

МЕНДЕЛѢЕВЪ
•
ОСНОВЫ
ХИМИИ





Лавуазье (Lavoisier)

1743—1794.

Д. Менделѣевъ.

ОСНОВЫ
ХИМИИ.

7-е изданіе,
вновь исправленное и дополненное.



С.-ПЕТЕРБУРГЪ.
Типо-литографія М. П. Фроловой. Галерная улица, № 6.
1903.

Предисловіе къ 7-му изданію.

Книга эта написана въ 1868—1870 гг. для ознакомленія желающихъ не только съ первоначальными опытами и законами химіи, но и съ воззрѣніями этой науки на неизмѣнную сущность измѣняющагося вещества. Если самые факты, какъ видно даже по словопроизводству (отъ *factum est*), включаютъ человѣка, ихъ наблюдающаго, то тѣмъ неизбѣжнѣе участіе личныхъ воззрѣній излагающаго при передачѣ найденнаго по опытамъ, выведеннаго изъ нихъ и сложившагося міросозерцанія, составляющихъ сущность науки. А потому, при всемъ стремленіи къ объективности изложенія науки, въ немъ всегда и неизбѣжно будетъ содержаться сверхъ общепризнаннаго—немало субъективнаго, носящаго печать времени и мѣста. А такъ какъ научное произведеніе мыслимо лишь въ связи съ предшествующими и современными, то оно, подобно зеркалу, всегда яснѣе и крупнѣе отразитъ близкое и дастъ близкимъ возможность видѣть наибольшее количество предметовъ въ той сторонѣ, въ которую обращено, а иногда и того—кто устанавливаетъ самое зеркало. Хотя я старался сдѣлать свою книгу правильнымъ зеркаломъ, направленнымъ въ сторону познанія химическихъ превращеній и дѣйствующихъ въ нихъ элементовъ, но, невольно, близкое ко мнѣ—отразилось въ немъ наиболѣе рѣзко, освѣтилось ярче и придало всему видимому болѣе или менѣе свою, особую окраску. Этимъ опредѣляются главные особенности предлагаемаго сочиненія. Наблюденіямъ, опыту, химическимъ приемамъ и приложеніямъ къ жизни и промышленности—въ немъ отведено свое мѣсто, однако главной

темой сочиненія служатъ философскія начала нашей науки. Сперва науки, какъ и мосты, умѣли строить, опираясь только на немногіе глубокие устои и длинныя балки. Мнѣ желательно было показать, надъ изложеніемъ основъ химіи, что науки давно уже умѣютъ, какъ всячіе мосты, строить, опираясь на совокупность хорошо укрѣпленныхъ тонкихъ нитей, каждую изъ которыхъ легко разорвать, и этимъ способомъ проходить пропасти, казавшіяся непроходимыми. Сопоставляя прошлое науки съ ея настоящимъ и предстоящимъ, частности ея ограниченныхъ опытовъ съ ея стремленіемъ къ неограниченной или безконечной и вѣчной истинѣ и предостерегая отдаваться безотчетно самому привлекательному представленію, я старался развить въ читателѣ духъ пытливости, не довольствующійся простымъ созерцаніемъ, а возбуждающій и приучающій къ упорному труду, стремящійся мысль провѣрить опытомъ и заставляющій искать новыхъ нитей для построенія мостовъ чрезъ бездны еще неизвѣстнаго. Исторія показываетъ, что такимъ путемъ возможно избѣгнуть трехъ одинаково губительныхъ крайностей: утопій мечтательности, желающей произвести все изъ одного порыва своей мысли, ревнивой косности, самодовольствующейся обладаемымъ, и кичливаго скептицизма, ни на чемъ нерѣшающагося остановиться. А такъ какъ науки, подобныя химіи, обращающіяся какъ съ идеями, такъ и съ дѣйствительностію природы, и дающія прямую возможность провѣрки найденнаго и предполагаемаго, на каждомъ шагу указываютъ, что прошедшій трудъ уже далъ многое. Безъ чуда

невозможно идти впередъ „въ океанъ неизвѣстнаго“, и въ то же время по-казываютъ возможность узнавать новыя части этого неизвѣстнаго, то онѣ заставляютъ, уважая исторію, бросить классическое самообольщеніе и приняться за научный трудъ спокойныхъ и планомѣрныхъ изслѣдованій, дающій не только единственный способъ достигнуть внутренняго удовлетворенія, но и внѣшнія полезности — не для себя одного, а для всѣхъ людей [1].

[1] Химія, какъ и всякая наука, есть въ одно время и средство, и цѣль. Она есть средство для достиженія тѣхъ или другихъ практическихъ, въ общемъ смыслѣ этого слова, стремленій. Такъ, при содѣйствіи ея облегчается обладаніе веществомъ въ разныхъ его видахъ, она даетъ новую возможность пользоваться силами природы, указываетъ способы получения и свойства множества веществъ и т. п. Въ этомъ смыслѣ химія близка къ дѣламъ заводчика и мастера, роль ея служебная, она составляетъ средство для достиженія блага. Къ этому, уже почтенному, свойству присоединяется, однако, другое; въ химіи, какъ и въ каждой выработанной наукѣ, есть рядъ стремленій высшихъ, неограничиваемыхъ временными и частными цѣлями (хотя и приводящихъ къ нимъ и насколько имъ не противорѣчащихъ), и знакомство съ нею въ этомъ отношеніи, воодушевляющее ея приверженцевъ и дѣятелей, выражается прежде всего извѣстнымъ міросозерцаніемъ на предметъ ея изслѣдованій. Это міросозерцаніе составляетъ не изъ одного знанія главныхъ данныхъ науки, но только изъ совокупности общепринятыхъ, точныхъ выводовъ, но и изъ ряда гипотезъ, объясняющихъ, выражающихъ и вызывающихъ еще не точно извѣстныя отношенія и явленія. Въдѣ для того, чтобы сложилось стремленіе къ опыту, иногда совершенно напрасному, а иногда весьма полезному, необходимо требованіе мысли, направленіе ея въ область дѣйствительности; случайности мало дали и дадутъ точному аналію, которое прежде всего составляетъ „систему“. Въ этомъ послѣднемъ смыслѣ научное міросозерцаніе сильно мѣняется не только со временемъ, но и съ лицами, носить на себѣ печать творчества, даетъ пищу всѣмъ способностямъ, составляетъ важнѣйшую — высшую часть научнаго развитія. Въ томъ чистомъ наслажденіи, которое доставляетъ приближеніе къ поставленному гипотезою идеалу, въ этомъ порывѣ сорвать завѣсу съ скрытой истины и даже въ томъ разнорѣчій, которое въ этомъ отношеніи, существуетъ между разными дѣятелями, должно видѣть наиболее прочные залюги дальнѣйшихъ научныхъ успѣховъ. Зданіе науки требуетъ не только матеріала, но и плана, воздвигается трудомъ, необходимымъ какъ для заготовки матеріала, такъ и для кладки его, для выработки самаго плана, для гармоническаго сочетанія частей, для

Такимъ образомъ, первую, общую и важнѣйшую цѣль предлагаемаго сочиненія составляетъ желаніе направить жаждущихъ истины къ чистому источнику науки о силахъ, дѣйствующихъ при измѣненіи вещества — всюду въ природѣ. Жажда, столь жгучая въ эпоху возбужденія еще свѣжихъ русскихъ силъ, здѣсь можетъ утолиться, сомнѣнія, въ которыхъ погибъ классическій міръ, здѣсь замѣнятся увѣренностію въ томъ, что научный трудъ приводитъ хоть медленно, но вѣрно къ постиженію божеской правды, возвратитъ къ разумному благодущію и ука-

указанія путей, гдѣ можетъ быть добытъ наиболѣе полезный матеріалъ. Узнать, понять и охватить гармонію научнаго зданія съ его недостроенными частями — значитъ получить такое наслажденіе, какое даетъ только высшая красота и правда. Въ научной дѣятельности очень часто рабочій, архитекторъ и творецъ совпадаютъ, но нерѣдко есть и здѣсь, какъ въ жизни, разница между ними, иногда планъ предупреждаетъ, иногда слѣдуетъ за изготовленіемъ и скопленіемъ сырого матеріала, часто ломаютъ уже сложное, матеріалъ идетъ въ другое дѣло. Въ сооруженныхъ же частяхъ научнаго зданія одинаково привольно жить не только тѣмъ, кто творилъ, составляя подробности плана, готовилъ матеріалъ или вѣлъ кладку, но и всякому, кто захочетъ ознакомиться съ планомъ, чтобы не попасть въ подвалы и чердаки, гдѣ свалены ненужный хламъ.

Зная, какъ привольно, свободно и радостно живется въ научной области, невольно желаешь, чтобы въ нее пошли многіе, и это сказывается въ изложеніи. Поэтому невольно многія мѣста предлагаемаго сочиненія полны желаніемъ, чтобы химическое міросозерцаніе, какое я старался вызвать въ читателяхъ, побудило ихъ къ дальнѣйшему изученію науки и стало развиваться въ нихъ и посредствомъ ихъ, по мѣрѣ болѣе полнаго знакомства не только съ тѣмъ немногимъ, что изложено мною, но и съ тѣмъ многимъ, что имъ предстоитъ еще усвоить, чтобы сдѣлаться обладателями нашей науки и участниками ея дальнѣйшихъ успѣховъ. Наборъ на службу чистой наукѣ молодого поколѣнія пусть не страшитъ тѣхъ, кто понимаетъ настоятельную надобность родины въ практическихъ дѣятеляхъ въ области сельскаго хозяйства и всякихъ другихъ видовъ промышленности. Лишь тогда, когда узнаются истины сами по себѣ, въ ихъ абсолютной чистотѣ, онѣ могутъ самостоятельно прилагаться къ жизни, не будетъ одной слѣпой и завистливой подражательности. Призывая къ теоретическимъ химическимъ занятіямъ, я убѣжденъ, что зову людей къ болѣе полезному труду, къ навыку правильно обращаться съ природою, къ готовности и возможности слѣдаться практиками.

жетъ для порывовъ скромные, но твердые пути къ достиженію возможнаго общаго благосостоянія. Уже настало время, когда знаніе механики, физики и химіи стало такимъ же завѣтомъ образованія, какимъ за двѣсти лѣтъ было знаніе классиковъ. Народы, успѣвшіе въ тѣ времена въ изученіи классиковъ, опередили другихъ, такъ опередятъ современемъ тѣ, которые успѣютъ въ естествознаніи, ибо оно составляетъ силу и признакъ нашего времени. Если міръ явно охватывается видимымъ единствомъ, то причину этого нельзя не видѣть первѣе всего въ единствѣ началъ естествознанія, волей или неволей всюду становящагося однообразнымъ, прогрессивнымъ и, при полной частной свободѣ, обязательно слѣдующимъ дисциплинѣ постигнутыхъ и достигнутыхъ законовъ. А изъ всего естествознанія химія наиболѣе молода и общаеетъ, сверхъ того, что уже даетъ, еще многое, многое впереди. Склонить къ столь еще молодой наукѣ, какъ химія, даже завлечь въ нее сколь возможно больше свободныхъ русскихъ силъ, показывая имъ то, что здѣсь сдѣлано, кое-что изъ недодѣланнаго, и гдѣ можно способы двигаться впередъ — вотъ одна изъ главныхъ цѣлей этой книги. Расширяя понемногу малыя пяди земли, которая успѣли уже завоевать русскіе химики, выступающее поколѣніе поможетъ успѣхамъ родины, а отъ предстоящихъ завоеваній — выиграетъ общечеловѣческое, проиграютъ же только мракъ и суетнѣе. Постѣвъ научный взойдетъ для жатвы народной. Познавая безконечное, наука сама конца не имѣетъ и, будучи всемірной, — въ абстрактѣ, неизбежно въ изложеніи пріобрѣтаетъ народный характеръ, а въ подробностяхъ — даже болѣе или менѣе единоличныя отѣнки.

Увѣренный, что „чувства добрыя“ наукой возбуждаются, я знаю, однако, что длиненъ срокъ, что созрѣваніе желаннаго плода требуетъ, кромѣ многихъ усилій, еще времени, условій погоды и солнечныхъ лучей, а потому, не обольщаясь, попутно стараюсь достигнъ легче достижимыхъ цѣлей. Оттого-то, преслѣдуя главную, я задался второю цѣлю: доставить своею книгою рѣководство къ первоначаль-

ному ознакомленію съ химіею, чтобы удовлетворить потребности, несомнѣнно существующей въ средѣ учащихся и у тѣхъ, кому приходится прибѣгнуть къ химіи для того, чтобы почерпнуть въ ней или долю истины, или условія къ достиженію блага [2]. Поэтому,

[2] Рекомендую всѣмъ начинающимъ знакомство съ химіею по моей книгѣ, изучать сперва только то, что напечатано крупнымъ шрифтомъ, потому что въ немъ я старался сосредоточить всѣ главныя основанія, необходимыя для первоначальнаго ознакомленія съ химіею. Въ выноскахъ, напечатанныхъ мелкимъ шрифтомъ (рекомендую читать выноски только послѣ изучения основнаго текста) разбираются или нѣкоторыя подробности, казавшіяся мнѣ полезными, какъ примѣры достигнутаго изученія, или тѣ разнорѣчія въ существующихъ воззрѣніяхъ, которыя считаю необходимыми изложить для вступающихъ въ научную область, или, наконецъ, нѣкоторыя историческія и техническія подробности, которыя безъ ущерба дѣлу можно было вынести изъ основнаго текста. Не думаю достигнъ своимъ сочиненіемъ до полноты справочной книги, я однако старался, чтобы главныя моменты науки о химическихъ элементахъ были выражены въ ней поодѣ тѣмъ угломъ зрѣнія, который внушаетъ мнѣ долговременнымъ изученіемъ предмета и участіемъ въ его современному движенію. Личныя мои воззрѣнія, предположенія и сужденія нашии мѣсто также чаще всего въ выноскахъ, наизвѣстныхъ преимущественно для подробностей и справокъ. Но здѣсь, какъ и въ основному текстѣ, я старался избѣгать не только всего того, что считаю сомнительнымъ, но и тѣхъ подробностей, которыя входятъ какъ въ спеціальныя отрасли химіи (напр. въ аналитическую, органическую, физическую, теоретическую, физиологическую, агрономическую и техническую части химіи), такъ и въ отдѣльныя дисциплины естествознанія, во многомъ все тѣснѣе и тѣснѣе соприкасающіяся съ химіею, которая, по моему убѣжденію, должна занять въ естествознаніи мѣсто рядомъ съ механикою. Для этой послѣдней вещество есть система вѣсомыхъ точекъ, почти чуждыхъ индивидуальности и лишь состоящихъ въ извѣстномъ подвижномъ равновѣсіи. Для химіи же это цѣлый живой міръ съ безконечнымъ разнообразіемъ индивидуальностей какъ въ самыхъ элементахъ, такъ и въ ихъ сочетаніяхъ. Изучая общее однообразіе съ механической точки зрѣнія, я думаю, что высшей точки въ познаніи природы нельзя достигнъ, не принимая въ большое вниманіе индивидуальнаго, въ которомъ химія назначено отыскивать общіе, высшіе законы. Механика составляетъ классическую основу естественной философіи, химія же, какъ наука еще юная, уже стремится и должна въ будущемъ внести въ философію природы новыя, живыя стороны, тѣмъ болѣе что только для нея уже нѣтъ ни въ чемъ и нигдѣ мертваго покоя, всюду свое живое водѣвствіе царствуетъ, а оно неизбежно опре-

хотя основную цѣль этой книги составляет стремленіе выразить и охватить общія понятія о химическихъ элементахъ съ опредѣленной точки зрѣнія, тѣмъ не менѣе я все время старался держаться такого уровня изложенія, который сдѣлать бы „Основы химіи“ — совершенно доступными для лицъ, начинающихъ изученіе этого предмета. Этимъ сочетаніемъ требованій, часто между собою весьма разнорѣчивыхъ, опредѣляются многія стороны моего труда. Выходъ возможенъ только подъ однимъ условіемъ: въ освѣщеніи частностей не увлекаться кажущимся и всегда стремиться передать простую правду естественной дѣйствительности, извлекая ее изъ запаса громадной литературы предмета и изъ посильнаго личнаго опыта. Возобновляя изданія, я старался не только дополнять изложеніе всѣмъ существеннымъ, что стало вновь извѣстнымъ, но и проверять въ указанномъ смыслѣ прежнее изложеніе. Въ этомъ отношеніи предлагаемое, 7-ое, изданіе все вновь пройдено мною, и тѣ, кому захочется сличить это изданіе съ предшествующимъ, увидятъ, что добавленія и передѣлки стоили мѣстами не меньшаго труда, чѣмъ первоначальное составленіе сочиненія.

Сверхъ вышеуказаннаго, при изложеніи „Основъ химіи“ мнѣ желательно было показать въ элементарномъ руководствѣ осязательную пользу періодическаго закона, явившагося передо мною въ своей цѣлости именно въ 1869 г., когда я писалъ это сочиненіе. Но тогда единоличное убѣжденіе не позволяло ставить его столь твердо, какъ это можно сдѣлать нынѣ, послѣ

дѣлаетъ общее. Если микроскопы и телескопы расширяютъ кругозоръ и открываютъ жизни въ кажущейся неподвижности, то химія, открывая и стремясь постигнуть жизнь невидимаго міра атомовъ и частицъ въ ихъ послѣднихъ граняхъ дѣяемости, явно вноситъ въ пониманіе природы новыя важныя задачи. И я думаю, что ей роль, и теперь уже значительная, впродъ все болѣе и болѣе будетъ возрастать, то есть полагаю, что въ дальнѣйшемъ своемъ развитіи она, съ ее своеобразными началами, должна занять мѣсто рядомъ съ механикою — для возможнаго постиженія тайнъ природы. Но здѣсь еще нужны свои ясновидящіе Ньютоны. И я не желаю бы сомнѣваться ни въ томъ, что ихъ время близко, ни въ томъ, что въ средѣ ихъ будутъ имена русскихъ химиковъ.

того какъ труды многихъ химиковъ, оправдали многія его слѣдствія. Тотъ, для меня неожиданно-быстрый, успѣхъ, съ которымъ распространились въ нашей наукѣ понятія періодической зависимости элементовъ отъ ихъ атомнаго вѣса, а быть можетъ и та усидчивость, съ которою я собралъ въ этомъ сочиненіи по новому плану важнѣйшія свѣдѣнія объ элементахъ и ихъ взаимныхъ отношеніяхъ, объясняютъ причину того, что прошлыя изданія моего сочиненія были переведены на англійскій [3] и нѣмецкій [4] языки. Глубоко тронутый сочувственными отзывами англійскихъ и американскихъ собратовъ по наукѣ объ содержаніи моей книги, я приписываю ихъ болѣе всего закону періодичности, положенному въ основу моего изложенія, особенно той второй половины книги, гдѣ скопилось большое количество данныхъ, находящихъ особое, иногда совершенно неожиданное, освѣщеніе подъ угломъ зрѣнія, доставляемымъ періодическимъ закономъ. Такъ какъ все изложеніе этой книги подчинено указанному закону, а онъ схематически выражается въ таблицахъ элементовъ, располагающихся по рядамъ, группамъ и періодамъ, то такія таблицы помѣщаются вслѣдъ за этимъ предисловіемъ. Но мысль о томъ, что предлагаемая книга можетъ попасть въ руки не только начинающихъ, для которыхъ она писана, но и знатоковъ, желающихъ увидѣть отношеніе къ текущимъ вопросамъ науки уже составившагося ея поклонника — до чрезвычайности усложняетъ возобновленіе изданія, такъ какъ изъ громаднаго количества ежегодно вновь являющихся изслѣдованій надлежало (не умножая сильно объемъ книги, что важно для начинающихъ) выбрать все существен-

[3] Переводъ на англійскій языкъ сдѣланъ г. Каменскимъ, подъ редакціею А. J. Grenaeuay, съ 5-го изданія, и изданъ извѣстною фирмою Longmans, Green, and Co подъ названіемъ: The Principles of Chemistry by D. Mendeleeff, 1891, in 2 volumes (цѣна 36 шиллинговъ). Второе изданіе перевода сдѣлано тамъ же съ 6-го изданія.

[4] Нѣмецкій переводъ сдѣланъ Л. Явейномъ и А. Тилло, изданъ извѣстною фирмою К. Риккера, подъ названіемъ: Grundlagen der Chemie von D. Mendeleeff, 1891 (цѣна 24 марки).

нѣйшее и высказать свое къ нему отношеніе [5]. Слѣдя пристально, со времени Берцелюса, Либиха, Дюма и Жерара, за всѣми крупными успѣхами химическихъ знаній, видя передъ глазами торжество многого, сперва незамѣтнаго, и паденіе немалого числа обольстительнаго, невольно приобретаешь склонность анализировать вновь выступающее, и это стремишься передать читателямъ „Основы химіи“, если такой анализъ помогаетъ правильному — на мой взглядъ — пониманію и обобщенію химическихъ элементовъ. Внимательно вновь обрабатывая это изданіе, я не упускалъ изъ вида, что мнѣ уже едва-ли придется вырабатывать еще новое изданіе этой книги, а потому нынѣ о многомъ я высказываюсь опредѣленнѣе, чѣмъ въ предшествующихъ изданіяхъ. Будучи почти полстолѣтія хотя малымъ, но всеже дѣятельнымъ участникомъ въ разра-

[5] Простой, такъ сказать, сухой и безучастный пересказъ фактическихъ данныхъ и чужихъ мыслей, хотя бы вновь найденныхъ, столь важный для научныхъ сборниковъ и отчетовъ, совершенно не отвѣчаетъ духу моей книги, назначенной преимущественно для начинающихъ и для выраженія пѣлаго личнаго міровоззрѣнія на химическіе элементы. Лишь связь идей съ фактами и наблюденій съ направленіемъ мыслей, по моему мнѣнію, можетъ дѣйствовать въ надлежащую сторону, иначе дѣйствительность ускользаетъ, и намѣсто нея легко встанетъ фикція, что нерѣдко было, есть и будетъ и чего мнѣ всѣми силами хотѣлось избѣжать въ своемъ изложеніи. Имѣя болѣе всего я желаю возбудить пытливость, и если нерѣдко прибѣгаю къ выраженію своихъ личныхъ мнѣній, то стремлюсь при этомъ не скрывать ни того, что направляетъ мысль въ другія стороны, ни тѣхъ воззрѣній, съ существомъ которыхъ не могу согласиться. Таковы, напримѣръ, мысли, признающія „электролитическую диссоціацію“ въ солеобразныхъ растворахъ, сложное химическое элементовъ изъ единой первичной матеріи и т. п. Стараясь кратко, но возможно точно и объективно передать наблюденные факты, я стремлюсь, насколько умѣю, освѣтить ихъ мыслию и сгруппировать въ отчетливые и реальные образы, открывающіе перспективы для будущихъ научныхъ изслѣдованій. Ничего — изъ того, что мнѣ стало известнымъ и что я считалъ достовѣрнымъ и поучительнымъ — я старался не обходить умолчаніемъ, хотя бы то противорѣчило моимъ воззрѣніямъ. Немало поработавши надъ собраніемъ введенныхъ частей, я однако далеко отъ мысли, что достигъ всей возможной полноты собранія поучительнѣйшаго въ ученіи о химическихъ элементахъ.

боткѣ химіи, я желалъ, чтобы въ моей книгѣ остались слѣды того, какъ убѣжденный послѣдователь Жерара глядитъ на основныя задачи ученія о химич. элементахъ въ началѣ XX вѣка. Въ видѣ примѣра укажу на то, что чѣмъ болѣе мнѣ приходилось думать о природѣ химическихъ элементовъ, тѣмъ сильнѣе я отклонялся какъ отъ классическаго понятія о первичной матеріи, такъ и отъ надежды достигъ желаемого изученіемъ электрическихъ и свѣтовыхъ явленій, и каждый разъ настоятельнѣе и яснѣе сознавалъ, что ранѣе того или сперва должно получить болѣе реальное, чѣмъ нынѣ, представленіе о „массѣ“ и объ „эфирѣ“ [6].

[6] Реально глядя на несомнѣнно существующій и все проникающій „эфиръ“ и невольно спрашивая, изъ чего состоитъ масса этого эфира, я никакъ не могу допустить мысли — о томъ, что его атомы или вещество содержатъ лишь саму „первичную матерію“, изъ которой сложены всякіе атомы, потому что, будь это такъ, должно было бы ждать не только случаевъ появленія и исчезанія „массы“ вещества, но и превращенія однихъ элементовъ въ другіе, а все, что знаемъ, заставляетъ это отвергать, хотя тысячекратно — отъ спиритовъ до Емменса (превращеніе серебра въ золото, 1897) и Фиттика (превращеніе фосфора въ мышьякъ, 1900) — пытались и пытаются утверждать и доказывать противное. Отрицать же въ „эфирѣ“ присутствіе матеріи, своихъ „атомовъ“ и массы, кажется, никто, конечно — кромѣ метафизиковъ, не рѣшался, и едва-ли когда рѣшится. Признавая же материальность и массу „эфира“, мнѣ кажется прежде всего необходимымъ допустить, что его вещество лишено силы химическаго воздѣйствія на другія вещества. Еще недавно такая мысль могла бы показаться лишненною реализма. Но нынѣ, когда въ аргонѣ и его аналогахъ нашли примѣръ совсѣмъ не реагирующихъ веществъ, въ указанномъ соображеніи должно видѣть полную возможность. Кромѣ допустимости, легкое вещество лишено хим. силы, повидимому, неизбежно должно существовать и предвидѣться. Мало того: располагая элементы по группамъ и рядамъ (Предисл., стр. X) періодической системы и видя, что, кромѣ группъ I—VIII для аналоговъ аргона должно признать нулевую группу, можно полагать, что есть и нулевой рядъ элементовъ, болѣе легкихъ, чѣмъ водородъ, и даже въ рядѣ водорода элементъ нулевой группы (это не короній-ли, или не одинъ-ли изъ вулканическихъ газовъ, спектры которыхъ наблюдаены Nasini, Anderlini и Salvadori, въ 1898 г.). Элементъ же нулеваго ряда и нулевой группы долженъ быть во много разъ легче водорода по вѣсу атома; назовемъ этотъ вѣсъ σ . Это долженъ быть нескжимаемый газъ, и его плотность по отношенію къ водороду — при оди-

Возвратъ къ электрохимизму, столь явный у послѣдователей гипотезы объ „электролитической диссоціаціи“, и признаніе распада атомовъ на „электроны“ — на мой взглядъ — только усложняютъ, и ничуть не выясняютъ дѣло, столь реальное — со временъ Лавуазье — какъ химическое превращеніе веществъ, приведшее къ признанію элементарныхъ, вѣсомыхъ и неизмѣняющихся атомовъ простыхъ тѣлъ. Въ опредѣленіи массы нашлось средство разобраться и овладѣть химическими превращеніями веществъ, дойти до атомовъ, и масса же атомовъ, по періодическому закону, оказалась вліяющею на всѣ ихъ коренныя химическія свойства. Слѣдовательно, химія въ своихъ началахъ твердо встала на реальную почву Галилея, Ньютона и Лавуазье, и чтобъ идти далѣе въ познаніи самихъ атомовъ, неизбѣжно выяснить опытнымъ путемъ исходныя понятія о массѣ, о притяженіи и объ „эфирѣ“, иначе реализмъ опять самъ откроетъ двери метафизическимъ и метахимическимъ представленіямъ, подобнымъ флогистону и разнымъ мистическимъ бреднямъ. Съ своей стороны, я стараюсь остаться вѣрнымъ завѣтамъ реализма Ньютона и Лавуазье и глубоко желалъ бы внушить такую же склонность молодымъ русскимъ читателямъ, для которыхъ и писалъ эту книгу.

Въ этомъ, 7-мъ, изданіи я не счи-

талъ необходимымъ измѣнить ни одной существенной черты начального труда, но дополнилъ изложеніе передачею многихъ вновь найденныхъ частныхъ. Въ этомъ отношеніи незамѣнимую мнѣ помощь оказалъ мой дорогой другъ, профессоръ Пражскаго Университета Богуславъ Францевичъ Браунеръ, описавъ „Элементы рѣдкихъ земель“ (стр. 519—530) въ чрезвычайно полной, хотя и краткой статьѣ, составленной по моей просьбѣ. Тутъ скопилось за послѣдніе годы очень много новаго, и надо быть такимъ знатокомъ „рѣдкихъ земель“, каковъ Б. Ф. Браунеръ, чтобъ разобратъ въ этомъ сложномъ, трудномъ и еще едва-ли сколько либо законченнымъ предметѣ, въ которомъ провѣрка затруднена не только своеобразностію и сходственностію многихъ начальныхъ отношеній, но и трудностями въ полученіи сырого природнаго матеріала. Профессоръ же Браунеръ самъ много внесъ въ исторію этого предмета, и его статья полна самостоятельности и глубокаго интереса. Приношу ему за нее глубокую благодарность и полагаю, что русскіе химики извлекутъ большую пользу изъ этой статьи славянскаго ученаго. Глубоко признателенъ также В. Д. Сапожникову, который коррективировалъ все это изданіе и составилъ къ нему указатели, облегчающіе отысканіе подробностей, разбѣянныхъ въ этомъ сочиненіи.

С.-Петербургъ
27-го ноября 1902 г.

Д. Менделѣевъ.

наковыхъ условіяхъ — должна быть $= d/2$, т. е. въ его частицъ будетъ одинъ атомъ, какъ у гелія, аргона и т. п. Чрезвычайно малая плотность газа, т. е. чрезвычайная быстрота собственнаго движенія его частицъ — при ничтожномъ вѣсѣ ихъ, равно какъ и положеніе въ нулевой группѣ, должны вліять на то, что газъ этотъ вездѣ проникнетъ, будетъ наполнять вселенную, но ни къ чему прочно не прижмется — для согласнаго движенія въ хи-

мическомъ соединеніи, т. е. онъ нигдѣ не скопится. Такія же воображаемыя свойства должно имѣть и вещество „эфира“. Стараюсь придать понятію объ „эфирѣ“ химическую, а потому и реальную возможность, согласованную съ чисто-реальнымъ періодическимъ закономъ, я полагаю, что посылно служу единству естествознанія, составляющему залогъ его силы.

ПЕРИОДЫ ХИМИЧЕСКИХЪ ЭЛЕМЕНТОВЪ.

считая атомный вѣсъ кислорода 0 = 16.

Газообр. водо-родныхъ соед.	Высшіе солеобр. окислы.	Группы.	Высшіе солеобразн. окислы.		Группы.		Элементы четныхъ рядовъ.							
			R ² O	I	R ² O	II	K=39,1	Rb=85,4	Cs=132,9	—	—	—	—	
			RO	II	Ca=40,1	II	Sr=87,6	Ba=137,4	—	Rd=224 ¹⁾	—	—	—	—
			R ² O ³	III	Sc=44,1	III	Y=89,0	La=139	Yb=173	—	—	—	—	—
			RO ²	IV	Ti=48,1	IV	Zr=90,6	Ce=140 ²⁾	—	Th=232	—	—	—	—
			R ² O ⁵	V	V=51,4	V	Nb=94,0	—	Ta=183	—	—	—	—	—
			RO ³	VI	Cr=52,1	VI	Mo=96,0	—	W=184	U=239	—	—	—	—
			R ² O ⁷	VII	Mn=55,0	VII	?=99 ³⁾	—	—	—	—	—	—	—
				VIII			{ Fe=55,9	Ru=101,7	—	Os=191	—	—	—	—
							{ Co=59	Rh=103,0	—	Jr=193	—	—	—	—
							{ Ni=59 ⁴⁾	Pd=106,5	—	Pt=194,9	—	—	—	—
			R ² O	I	H=1,008	Li=7,03	Na=23,05	Cu=63,6	Ag=107,9	—	Au=197,2	—	—	—
			RO	II	Be=9,1	Mg=24,3	Zn=65,4	Cd=112,4	—	Hg=200,0	—	—	—	—
			R ² O ³	III	B=11,0	Al=27,0	Ga=70,0	In=114,0	—	Tl=204,1	—	—	—	—
RH ⁴	RO ²	IV		IV	C=12,0	Si=28,4	Ge=72,3	Sn=119,0	—	Pb=206,9	—	—	—	—
RH ²	R ² O ⁵	V		V	N=14,04	P=31,0	As=75,0	Sb=120,0	—	Bi=208	—	—	—	—
RH ²	RO ⁵	VI		VI	O=16,00	S=32,06	Se=79	Te=127 ⁵⁾	—	—	—	—	—	
RH	R ² O ⁷	VII		VII	F=19,0	Cl=35,45	Br=79,95	J=127	—	—	—	—	—	
0	0	0 ¹⁾	He=4,0	Ne=19,9	Ar=38 ²⁾	Kr=81,8	Xe=128	—	—	—	—	—	—	

Элементы нечетныхъ рядовъ.

Д. Менделѣевъ.
1869—1902

¹⁾ Для гелія, аргона и аналогическихъ имъ газовъ, судя по ихъ плотности (стр. 179—183), вѣсъ атома болѣе, чѣмъ для галогидовъ, и меньше, чѣмъ для щелочныхъ металловъ, а соединеній неизвѣстно.

²⁾ Плотность аргона указываетъ на вѣсъ атома 39,9, но судя по тому, что сказано въ предшествующей выноскѣ, должно думать, что атомный вѣсъ Ar болѣе, чѣмъ Cl, но меньше, чѣмъ K, т. е. около 38.

³⁾ Для Ni находится атомный вѣсъ 58,7, но такъ какъ этотъ металлъ, судя по свойствамъ, долженъ слѣдовать за Co = 59, то у него должно ждать атомнаго вѣса не меньшаго, а большаго, чѣмъ для Co, а потому для Co и Ni при дальнѣйшемъ изслѣдованіи можно ждать нѣкотораго (небольшаго) измѣненія величины атомнаго вѣса.

⁴⁾ Можно ждать открытій металла, сходнаго съ Mn (экамарганецъ), съ атомнымъ вѣсомъ около 99.

⁵⁾ Судя по свойствамъ и по періодической системѣ, теллуръ долженъ имѣть атомный вѣсъ меньшій, чѣмъ іодъ, а опытъ даетъ до-

нынѣ обратное: для теллура отъ 126,4 (Штейнеръ) до 127,9 (Мегнеръ), въ среднемъ 127,7, а для іода немного меньше, а именно по Стасу 126,96, а по Леденбургу 126,98. Оба числа близки къ 127, а потому можно полагать, что либо атомный вѣсъ іода при дальнѣйшемъ изслѣдованіи окажется болѣе 127 (это возможно, т. к. іодъ сушили CaCl², а это можетъ вводить хлоръ), или для теллура — получится число меньше 127.

⁶⁾ Между Ce = 140 и Ta = 183 недостаетъ цѣлаго большаго періода, но рядъ рѣдкихъ элементовъ (изученіе ихъ не полно), напр. Pr = 140,5, Nd = 143,6, Gd = 156, Er = 166, Yb = 173 и др., представляетъ, по современнымъ свѣдѣніямъ, вѣсъ атома какъ разъ выполняющій этотъ промежутокъ, а потому въ указанномъ мѣстѣ періодическая система элементовъ представляетъ своего рода разрывъ, требующій новыхъ изысканій.

⁷⁾ По изслѣдованіямъ Г-жи Кюри (1902) радій (стр. 675) (одинъ изъ радиоактивныхъ элементовъ) сходенъ съ баріемъ и имѣетъ атомный вѣсъ отъ 223 до 225.

Періодическая система элементовъ, по группамъ и рядамъ.

Ряды.	ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВЪ:											
	0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			
1	—	Водородъ. H 1,008	—	—	—	—	—	—	—			
2	Гелий. He 4,0	Литій. Li 7,03	Бериллія. Be 9,1	Боръ. B 11,0	Углеродъ. C 12,0	Азотъ. N 14,04	Кислородъ. O 16,00	Фторъ. F 19,0				
3	Неонъ. Ne 19,9	Натрій. Na 23,05	Магній. Mg 24,3	Алюминій. Al 27,0	Кремній. Si 28,4	Фосфоръ. P 31,0	Сѣра. S 32,06	Хлоръ. Cl 35,45				
4	Аргонъ. Ar 38	Калий. K 39,1	Кальцій. Ca 40,1	Скандій. Sc 44,1	Титанъ. Ti 48,1	Ванадій. V 51,4	Хромъ. Cr 52,1	Марганецъ. Mn 55,0	Железо. Fe 55,9	Кобальтъ. Co 59	Никкель. Ni 59	(Cu)
5		Мѣдь. Cu 63,6	Цинкъ. Zn 65,4	Галлій. Ga 70,0	Германій. Ge 72,3	Мышьякъ. As 75	Селенъ. Se 79	Бромъ. Br 79,95				
6	Криptonъ. Kr 81,8	Рубидій. Rb 85,4	Стронцій. Sr 87,6	Иттрий. Y 89,0	Цирконій. Zr 90,6	Ніобій. Nb 94,0	Молибденъ. Mo 96,0		Рутеній. Ru 101,7	Родій. Rh 103,0	Палладій. Pd 106,5	(Ag)
7		Серебро. Ag 107,9	Кадмій. Cd 112,4	Индій. In 114,0	Оловъ. Sn 119,0	Сурьма. Sb 120,0	Теллуръ. Te 127	Иодъ. I 127				
8	Ксенонъ. Xe 128	Цезій. Cs 132,9	Барій. Ba 137,4	Лантанъ. La 139	Церій. Ce 140							
9												
10				Иттербій. Yb 173		Танталъ. Ta 183	Вольфрамъ. W 184		Осмій. Os 191	Иридій. Ir 193	Платина. Pt 194,9	(Au)
11		Золото. Au 197,2	Ртуть. Hg 200,0	Талій. Tl 204,1	Свинець. Pb 206,9	Висмутъ. Bi 208						
12			Радій. Rd 224		Торій. Th 232		Уранъ. U 239					

Высшіе солеобразные окислы:

R | R²O | RO | R²O³ | RO² | R²O⁵ | RO³ | R²O⁷ | RO⁴

Высшія газообразныя водородныя соединенія:

RH⁴ | RH³ | RH² | RH

ОГЛАВЛЕНИЕ.

[Цифры, поставленные въ скобки, относятся къ мелкому шрифту].

Портрет Лавуазье.	СТРАН.
Предисловіе къ 7-му изданію.	III
Періоды химическихъ элементовъ	IX
Періодическая система элементовъ по группамъ и рядамъ	X
Оглавленіе	XI
Введеніе.	I

Предметъ химіи 1. Изученіе природы [1]. Химическія превращенія 3. Вѣчность вещества 5; объяснительные для того примѣры 6 и простѣйшіе химическіе приборы [7]. Граница превращеній 11. Гипотеза флогистона 13. Опыты и выводы Лавуазье 13. Простыя вещества 15. Металлы и металлоиды 17. Перечень простыхъ тѣлъ 18. Химическое сродство 19. Вѣчность силъ 21. Химическія равновѣсія 23. Условія реакцій 24. Диссоціація 25. Контактныя явленія [28].

Глава 1. О водѣ и ея соединеніяхъ	28
---	----

Вода въ природѣ 28. Влажность воздуха и другихъ газовъ [29]. Законъ упругостей [29]. Атмосферная и рѣчная вода [30]. Бактеріологическія изслѣдованія [31]. Вода источниковъ [31]. Морская вода [32]. Жесткость воды [34]. Дистиллированная вода 34. Свойства воды 35. Метрическая система мѣръ и вѣсовъ [35]. Упругость водяного пара [38]. Гигроскопическая вода 40. Растворы 42. Диффузія растворовъ 43. Кристаллоиды и коллоиды [44]. Диализъ [45]. Осмотическое давленіе [45]. Коэффициентъ растворимости 47. Абсорбціометръ Бунзена [48]. Теплота растворенія 52. Охладительныя смѣси [53]. Растворимость газовъ 54. Законъ Генри-Дальтона 55. Кинетическая теорія газовъ [57]. Законъ парціального давленія 57. Растворимость твердыхъ тѣлъ 61. Выдѣленіе льда изъ растворовъ [63]. Депрессія [64]. Выдѣленіе кристалловъ растворенныхъ веществъ 67. Кристаллизационная вода 67. Пересыщенные растворы 68. Эмульсія [69]. Криогидраты 69. Определенные растворы 71. Дымшія кислоты 72. Кристаллогидраты 72. Гидраты 77.

Глава 2. О составѣ воды и водорода.	79
---	----

Синтезъ воды 80. Анализъ воды 80. Диссоціація воды 83. Полученіе водорода 84. Правило наибольшей-работы [85]. Собираніе газовъ [88]. Свойства водорода 91. Законы Бойля-Мариотта и Гей-Люссака, отступленія отъ нихъ [93]. Постоянные газы [94]. Температура абсолютнаго нульвія, критическое состояніе [95]. Сжиженіе газовъ [96]. Сжиженіе водорода [98]. Уравненіе состоянія [100]. Окклюзія 101. Реакція водорода 102. Водородное огниво [103]. Восстановленіе 105. Составъ воды 105.

Глава 3. Кислородъ и главные виды его солеобразныхъ соединеній.	108
---	-----

Распространеніе кислорода 108. Дыханіе 109. Полученіе кислорода 110. Атмослизъ [112]. Свойства кислорода 117. Горѣніе 118. Эвліометръ 121. Температура воспламененія гремучаго газа 121. Скорость распространенія взрыва [122]. Калориметры [123]. Термохимія [123]. Горѣніе гремучаго газа 125. Пламя 126. Окисленіе 129. Окислы 131. Кислоты 132. Реакція на лакмусъ 132. Индикаторы [132]. Щелочи 133. Нейтрализація 134. Соли 135. Электролизъ солей 137. Двойныя разложенія 138. Виды солей 139. Эквиваленты, дуализмъ, электрохимическая гипотеза, водородная теорія кислотъ [139]. Унитарное ученіе [141]. Соли въ природѣ 141.

Глава 4. Озонъ и перекись водорода. Законъ Дальтона. 142

Образование озона 142. Тихій разрядъ, озонизаторы 144. Свойства озона 145. Озонометрическая бумажка [145]. Изомерія 146. Сжижение озона 148. Озонъ въ природѣ 148. Перекись водорода 150. Дѣйствіе ея на хромовую кислоту [150]. Свойства перекиси водорода 151. Водяной остатокъ 154. Законъ кратныхъ отношеній 155. Атомическое ученіе 157. Ученія Демокрита, Босковича [157]. Частича или молекула 159. Вихревая гипотеза [159]. Обь атмосферѣ луны въ связи съ атомическимъ ученіемъ [160]. Законъ павъ 161.

Глава 5. Азотъ и воздухъ. 162

Азотъ въ природѣ 162. Полученіе азота 164. Свойства азота 165. Горѣніе азота 166. Амміакъ 167. Ассимилируемый азотъ [167]. Атмосферный воздухъ 168. Анализъ воздуха 169. Составныя части воздуха 171. Вѣсъ кубической мѣры воздуха 174. Напряженіе силы тяжести на землѣ 174. Понятіе о вѣсѣ и массѣ [174]. Сжижение воздуха 175. Аппаратъ проф. Линде 176. Свойства жидкаго воздуха и значеніе для практики 178. Аргонъ 178 Его полученіе и свойства 179. Аналоги аргона: гелій, неонъ, криптонъ и ксенонъ 182. Другія составныя части воздуха 183. Атмосферная пыль 184. Значеніе составныхъ частей воздуха 185. Измѣненіе состава воздуха 186. Вентиляція [187]. Дезинфекція [187].

Глава 6. Водородныя и кислородныя соединенія азота 188

Амміакъ 189. Реактивъ Несслера [189]. Полученіе амміака 189. Нашатырь 190. Свойства амміака и его сжиженіе 191. Ледяная машина Карре [191]. Горѣніе амміака 193. Нашатырный спиртъ 194. Щелочность растворовъ амміака и его соли 194. Аммоній 196. Натрій-аммоній [196]. Амальгама аммонія 196. Соединенія съ солями 197. Законъ замѣшней 199. Примѣненія амміака [199] Гидроксиламинъ 200. Гидразинъ [202]. Надъазотная кислота [203]. Переходъ амміака въ азотную кислоту и обратно 204. Азотисто-водородная кислота 205. Окислы азота 206. Азотная кислота 207. Вытѣсненіе кислотъ кислотами [208]. Соли азотной кислоты 210. Азотно-амміачная соль [211]. Нитро-соединенія 211. Окисленіе азотною кислотою 214. Азотный ангидридъ 216. Азотноватый ангидридъ и двуокись азота 216. Азотистые ангидридъ и кислота 218. Окись азота 220. Дѣйствіе окиси азота на сѣрнистый газъ 222. Полученіе сѣрной кислоты въ свинцовыхъ камерахъ 224. Закись азота 225. Азотноватистая кислота [225]. Приборъ Натерера 227.

Глава 7. Частицы и атомы. Законы Гей-Люссака и Авогадро-Жерара . . 228

Объемы реагирующихъ газовъ 228. Способы опредѣленія плотности паровъ [229]. Первый законъ Гей-Люссака 231. Второй законъ Гей-Люссака 233. Реакція соединенія, разложенія и замѣшней 234. Законъ Авогадро-Жерара 235. Нормальная плотности паровъ 238. Аномральныя плотности паровъ и объясненіе уклоненій отъ нихъ 239. Частицы и атомы 243. Общая формула для газовъ 246. Живая сила частицъ паровъ и газовъ 247. Скорость звука въ газахъ [247]. Скрытая теплота испаренія частичныхъ количествъ 247. Вліяніе частичнаго вѣса на свойства растворовъ 248. Осмотическое давленіе 249. Криоскопическій способъ (Рауля) для опредѣленія вѣса частицъ 250. Зависимость повышенія температуры кипѣнія растворовъ отъ частичнаго вѣса 251. Вѣсъ частицы въ жидкомъ состояніи [252]. Гипотеза элементаритической диссоціаціи [253]. Показатель преломленія въ связи съ частичнымъ составомъ [255].

Глава 8. Углеродъ и углеводороды. 257

Углеродъ въ природѣ 257. Дерево [257]. Сухая перегонка [258] Дымъ 259. Древесный уголь [260]. Перегноя, торфъ, бурые угли [261]. Каменные угли [261]. Антрацитъ, коксъ [262]. Сажа 263. Свойства древеснаго угля 263. Поглощительная способность [263]. Углеродистые металлы [264]. Графитъ и алмазь 265. Электрическая печь [267]. Углеводороды 269. Вязкость жидкостей [269]. Законъ четныхъ павъ и законъ предѣла 270. Теплоты горѣнія различныхъ веществъ 272. Болотный газъ 272. Свѣтильный газъ [273]. Папальная трубка [274]. Лампа Деви 275. Приложение закона замѣшней къ выраженію состава углеводородовъ 276. Изомерія углеводородовъ 277. Этиленъ 279. Ацетиленъ 281. Нефть 282. Гипотеза ея происхожденія въ природѣ [284].

Глава 9. Соединенія углерода съ кислородомъ и азотомъ 286

Углекислый газъ 286. Дыханіе животныхъ 287. Приготовленіе углекислаго газа 289. Жидкій и твердый угольный ангидридъ 290. Кислотность 292. Основность кислотъ [292]. Мѣра средства кислотъ и основаній [293]. Соли угле-

кислоты 294. Диссоціація углекислаго газа 295. Надугольная кислота [296]. Органическія кислоты 296. Карбоксиль 297. Окись углерода 298. Генераторный газ [298]. Способъ холодной и горячей трубки 300. Водной газъ 301. Свойства окиси углерода 302. Синеродистыя соединенія, какъ нитрилы 304. Синеродъ или цианъ 304. Кислая и средняя углеаммиачныя соли 305. Карбиновая кислота 305. Мочевина 306. Циановая кислота 306. Синеродистый водородъ и его соли 308. Синеродный газъ 310. Парацѣанъ 310.

Глава 10. Хлористый натрій. Ученіе Бертолле. Хлористый водородъ. 311

Органогены 311. Атомность элементовъ, формы соединеній 311. Хлористый натрій 312. Извлеченіе изъ морской воды 313. Каменная соль 314. Самоосажденная соль 315. Градированіе 316. Кристаллы поваренной соли 317. Растворы поваренной соли 318. Двойныя разложенія поваренной соли 319. Дѣйствіе сѣрной кислоты на поваренную соль 320. Ученіе Бертолле 321. Вліяніе массы 323. Предѣлы обмѣннаго разложенія 324. Реакціи кислотъ и оснований [327]. Изслѣдованія Густавсона [328]. Хлористый водородъ и соляная кислота 331. Техническій приемъ полученія и поглощенія хлористаго водорода 332. Свойства хлористаго водорода 333. Водяные его растворы 334. Хлористые металлы 335. Нашатырь 336.

Глава 11. Галоиды: хлоръ, бромъ, іодъ и фторъ 337

Полученіе хлора 338. Свойства хлора 340. Фотохимія 341. Царская водка 342. Хлорангидриды 343. Вѣленіе тканей 344. Металепсія 345. Хлороформъ 345. Хлористый углеродъ 346. Хлористый азотъ 348. Вѣдильная известь 349. Окись хлора 350. Хлористая кислота [352]. Хлорноватая кислота и бертоллегова соль 352. Двуокись хлора 354. Хлорная кислота 354. Общія свойства галоидовъ 356. Фторъ 357. Фтористый углеродъ [358]. Фтористый водородъ 358. Гравированіе на стеклѣ [359]. Бромъ 360. Іодъ 362. Диссоціація іодистаго водорода [365]. Бромистый и іодистый водородъ 366. Іодистый азотъ 368. Іодноватая кислота 369. Іодозоединенія [369]. Бромноватая кислота [369]. Іодная кислота 370. Одно- и трех-хлористый іодъ 370.

Глава 12. Натрій. 371

Средняя сѣрнонатровая соль (сульфатъ) 371. Растворы сѣрнонатровой соли 373. Кислая и пиросѣрнонатровая соль 375. Сода 376. Методическое выщелачиваніе [377]. Способъ Леблана 377. Аммиачный способъ добыванія соды 379. Двуугленатровая соль 380. Ёдкій натръ 381. Мыло [382]. Реакція ёдкаго натра 383. Металлическій натрій 385. Амальгамы натрія 387. Углеродистый натрій [388]. Водородистый натрій 389. Амидъ натрія [389]. Недокись, окись и перекись натрія 390. Натрій-этилъ [390].

Глава 13. Калій, рубидій, цезій и литій. Спектральныя изслѣдованія. 392

Калій въ природѣ 392. Поглодительная способность почвъ 394. Поташъ 395. Сѣрнокаліевая соль [396]. Бромистый и іодистый калій [397]. Ёдкое кали, синеродистый калій 397. Калийная селитра 398. Селитрянница 399. Чилийская селитра 400. Порохъ 401. Металлическій калій 402. Сплавы K+Na [403]. Окрашиваніе пламени 403. Спектральныя изслѣдованія 404. Обращенный спектръ 406. Длины волнъ спектровъ многихъ простыхъ тѣлъ 407. Спектръ поглощенія 408. Законъ Кирхгофа 409. Спектры свѣтилъ 410. Спектръ соединеній 411. Спектръ опредѣляется частицами 412. Литій 414. Рубидій и цезій 415. Щелочные металлы 416.

Глава 14. Эквивалентность и теплоемкость металловъ. Магній, кальцій, стронцій, барій и бериллій. 418

Эквивалентность металловъ 418. Законъ Дюлонга и Пти 420. Измѣненіе теплоемкости съ переменною температурою [421]. Теплоемкость газовъ, жидкостей и твердыхъ тѣлъ [423]. Отношеніе обѣихъ теплоемкостей для газовъ [424]. Магній и кальцій 425. Распространеніе ихъ въ природѣ 426. Металлическій магній 427. Магнезія 429. Двойныя аммиачно-магнезіальныя соли 430. Диффузія двойныхъ солей [430]. Сѣрномagneзіальная соль 432. Основныя соли магнія 433. Хлористый магній 433. Металлическій кальцій 434. Известь 435. Цементъ [436]. Перекись кальція 437. Диссоціація углеизвестьковой соли 437. Гипсъ 439. Хлористый кальцій 440. Барій и стронцій и ихъ соли 441. Окись барія и ёдкій баритъ 442. Перекись барія 443. Металлическій барій и стронцій 443. Бериллій 444. Металлическій бериллій 445. Азотистые и водородистые щелочно-земельные металлы 445. Ихъ углеродистыя соединенія [446].

Глава 15. Сходство элементовъ и періодическій законъ 446

Изоморфизмъ 430. Твердые растворы [448]. Изоморфныя смѣси 449. Соотношеніе состава изоморфовъ 450. Законъ Гау [451]. Гомеоморфизмъ [451]. Гемиморфизмъ, параморфизмъ [452]. Морфотропія [453]. Немногочисленность простыхъ формъ соединеній 453. Формы или составъ солеобразныхъ окисловъ 454. Недокиси 454. Перекиси 456. Предѣльные формы 457. Періодическая законность въ отношеніи состава или формъ соединеній элементовъ съ ихъ атомнымъ вѣсомъ 458. Большіе и малые періоды 459. Нулевая группа [459]. Различныя способы выраженія періодической законности [461]. Соответствіе между элементами и сложными углеродистыми радикалами [462]. Періодичность кислородныхъ, водородныхъ и металлоорганическихъ соединеній элементовъ 463. Мѣста элементовъ по группамъ и рядамъ 464. Предугадываніе свойствъ неизвѣстныхъ элементовъ 464. Оправданіе этого способа при открытіи галлія и германія 465. Примѣненіе періодическаго закона къ опредѣленію атомныхъ вѣсовъ элементовъ 466. Скачки въ вѣсахъ атомовъ 466. Свойства элементовъ составляютъ функцію ихъ массы 467. Химическія свойства 468. Распространенность въ природѣ 468. Температуры плавленія 470. Термохимическія свойства [470]. Сплавы [472]. Объемы атомовъ металловъ 473. Удѣльные объемы 474. Кажущіяся отступленія отъ періодическаго закона [476]. Таблица, выражающая законъ періодичности 477.

Глава 16. Цинкъ, кадмій и ртуть 479

Цинковый купоросъ, окисъ цинка, хлористый цинкъ 479. Хлорокисъ цинка. [480]. Металлическій цинкъ 482. Дѣйствіе кислотъ на цинкъ 483. Цинковая пыль 484. Кадмій 485. Его соли 485. Ртуть 486. Ртуть въ природѣ 486. Очищеніе ртути [487]. Соединенія ртути 488. Окислы ртути 489. Каломель, сулема 490. Основныя соли ртути [490]. Двуокисная и синеродистая ртуть [491]. Азотистая ртуть 491. Ртутнотергунная соль [491]. Амміачно-ртутныя соединенія 492. Амальгамы 493. Экакадмій [494].

Глава 17. Боръ, алюминій и сходные съ ними металлы III группы . . . 494

Боръ 494. Борный ангидридъ 494. Бора 495. Улетучиваніе борнаго ангидрида съ водою [496]. Борная кислота и ея соли 497. Свободный боръ 498. Азотистый боръ 499. Фтористый боръ 500. Борофтористоводородная кислота 500. Фосфористый боръ [500]. Хлористый боръ 501. Алюминій 501. Глина 501. Каолинъ 502. Отмучиваніе [503]. Составъ почвы [503]. Глиноземъ 505. Гидрогель и гидрозоль глинозема 506. Глиноземныя лаки [507]. Плотность пара хлористаго алюминія [509]. Сѣрноглиноземная соль и квасцы 510. Хлористый алюминій 511. Фтористый алюминій [511]. Ультрамаринъ [511]. Металлическій алюминій 512. Алюминіевая бронза 515. Углеродистый алюминій [515]. Магнелій 516. Галлій, индій, таллій 516.—Элементы рѣдкихъ земель (статья проф. *Б. Браунера*). Открытіе рѣдкихъ земель 519. Нахожденіе рѣдкихъ земель въ природѣ и атомный составъ рѣдкихъ земель 520. Характерныя свойства и реакціи 522. Способы различенія рѣдкихъ земель: 1) Методъ опредѣленія атомныхъ вѣсовъ 523; 2) Свѣтящіе спектры электрическихъ искръ 523; 3) Спектры поглощенія 523; 4) Спектры свѣченія по способу, Леккока де Буабодрана 523; 5) Спектры фосфоресценціи, и спектры катоднаго свѣченія 523; 6) Спектръ лучеиспусканія раскаленныхъ земель 524. Обработка минераловъ для полученія рѣдкихъ земель 524. Способы раздѣленія рѣдкихъ земель: А) Отдѣленіе церія 524; В) Отдѣленіе остальныхъ рѣдкихъ земель типа RX^3 другъ отъ друга 525. Скандій, иттрий, лантанъ 526. Церій 527. Празеодимъ 528. Неодимъ, самарій, европій, гадолиній, тербій 529. Ербій, гольмій, тулій, диспрозіи и иттербій 530. Техническое примѣненіе рѣдкихъ земель и ихъ положеніе въ періодической системѣ элементовъ 530.

Глава 18. Кремній и другіе элементы IV группы 531

Полимерность кремнезема 531. Свободный кремній 532. Силикаты [532]. Водородистый кремній 533. Кремнехлороформъ [534]. Хлористый кремній 534. Кремнезавелевая кислота [534]. Кремневый эфиръ [535]. Бромистый и иодистый кремній [535]. Фтористый кремній 535. Кремнефтористоводородная кислота 536. Карборундъ 537. Гидраты кремнезема [537]. Кремнеземъ 537. Растворимое стекло 540. Трепель 540. Растворимый кремнеземъ 541. Исслѣдованія Грема 542. Соли кремнезема 544. Полевые шпаты 547. Цеолиты 548. Портландскій цементъ [548]. Обыкновенное стекло [549]. Германій 550. Олово 551. Луженіе 552. Сплавы олова 552. Соединенія олова 553. Закисъ и окисъ олова 554. Оловянная и металлооливая кислота 555. Хлорное олово 556. Фторное и двуфтористое олово [556]. Щелочныя соединенія окиси олова 556. Надъ-оловянная окисъ 557. Свинецъ 557. Свицовый сахаръ [559]. Окисъ свинца 560.

Соли свинца 560. Свинцовыя бѣдила 561. Сурикъ 562. Свинцовокалиевая соль 563. Двуокись свинца 563. Четыреххлористый свинецъ 564. Титанъ и его соединенія 564. Цирконій 566. Торій 567.

Глава 19. Фосфоръ и другіе элементы V группы 568

Фосфоръ въ природѣ 568. Добываніе фосфора 569. Желтый фосфоръ 570. Красный фосфоръ 571. Термохимическія данныя для фосфора [571]. Фосфорныя спички [572]. Металлическій фосфоръ [573]. Фосфористые металлы 574. Соединенія фосфора съ водородомъ 575. Фосфорный ангидридъ 576. Фосфористый ангидридъ [576]. Фосфорноватая кислота 577. Ортофосфорная кислота и ея соли 578. Недокись и закись фосфора [578]. Пирофосфорная кислота и метафосфорная кислота 583. Фосфористая кислота 584. Фосфорноватистая кислота 585. Галодангидриды фосфора 585. Фосгенъ 587. Способъ полученія кислотныхъ хлорангидридовъ 587. Амидныя и нитрильныя соединенія фосфора 588. Мышьякъ 589. Хлорокись мышьяка [591]. Галоидныя соединенія мышьяка [591]. Мышьяковая кислота [591]. Мышьяковый ангидридъ [592]. Мышьяковистый водородъ 592. Приборъ Марча 592. Мышьяковистый ангидридъ 593. Соединенія мышьяковистаго ангидрида 594. Сурьма 595. Окись сурьмы 596. Метасурьмяная кислота 597. Сурьмянистый водородъ и галоидныя соединенія сурьмы [597]. Висмутъ 598. Пятиокись висмута и пировисмутовая кислота [598]. Окись висмута и различныя соли 599. Сплавы 600. Ванадій, ніобій и танталъ 600. Хлорокись ванадія 601. Ванадіевый ангидридъ 602. Ніобій и танталъ и ихъ соединенія 603.

Глава 20. Сѣра, селенъ и теллуръ 605

Сѣра въ природѣ 605. Сѣрный цвѣтъ и черенковая сѣра 607. Видоизмѣненія сѣры 608. Частица сѣры 610. Сѣроводородъ 611. Свойства сѣроводорода 612. Сѣрнистые металлы 614. Сѣрнистыя соединенія фосфора [614]. Многосѣрнистыя соединенія водорода 617. Сѣрнистый газъ 621. Соли сѣрнистой кислоты 622. Водородосѣрнистая кислота 624. Нитросѣрныя соли 624. Сульфозаотистыя соли [624]. Камерные кристаллы, нитросѣрная кислота 625. Сѣрноватистая кислота и ея соли 626. Сѣрный ангидридъ 627. Дымящая сѣрная и пиросѣрная кислота 628. Хлористый пиросульфуриль [629]. Сѣрная кислота 629. Контактный способъ производства сѣрной кислоты 631. Гидраты сѣрной кислоты 633. Замерзаніе растворовъ сѣрной кислоты [633]. Удельный вѣсъ растворовъ сѣрной кислоты 635. Соли сѣрной кислоты 637. Сульфокислоты 638. Перекись сѣры и надсѣрная кислота 639. Тоновыя кислоты 642. Сѣрнистый углеродъ 644. Тюугольные соли 647. Тююфосгенъ [647]. Розановая кислота и ея соли 647. Сѣроокись углерода [648]. Соединенія сѣры съ хлоромъ 648. Хлористый тиониль 649. Хлорангидриды сѣрной кислоты 650. Фторосѣрнистый фосфоръ [650]. Шестифтористая сѣра 650. Амиды и нитрилы кислотъ сѣры [651]. Азотистая сѣра и пятисѣрнистый азотъ [652]. Селенъ и теллуръ и ихъ соединенія 652.

Глава 21. Хромъ, молибденъ, вольфрамы, уранъ и марганецъ 656

Хромъ въ природѣ 656. Двуххромокалиевая соль 656. Амміачныя соли хромоовой кислоты [658]. Желтая хромоовая соль и хромоовый ангидридъ 658. Шестифтористый хромъ [658]. Хлористый хромиль, соль Пелиго [659]. Надхромовый ангидридъ 660. Хромоовыя квасцы [661]. Зеленое и фиолетовое видоизмѣненіе солей окиси хрома [661]. Окись хрома 662. Хлорный хромъ [662]. Соли закиси хрома 663. Металлическій хромъ 665. Молибденъ и вольфрамы и ихъ соединенія 665. Комплексныя кислоты [666]. Вольфрамовая бронза [668]. Кремневольфрамовая кислота [668]. Гидрозоли вольфрамовой кислоты [669]. Надмолибденовая и надвольфрамовая кислота 670. Уранъ и его соединенія 671. Радиоактивныя вещества [674]. Марганецъ 676. Соли закиси марганца 678. Закись марганца [679]. Окись марганца [679]. Двуокись марганца [680]. Четыреххлористый марганецъ [680] Металлическій марганецъ 680. Ферроманганъ [680]. Марганцовокалиевая с.ль 681. Азотистый марганецъ [681]. Марганцово-калиевая соль 682. Марганцовый ангидридъ, трехокись марганца и марганцовая кислота [683]. Скорости химическихъ превращеній 684.

Глава 22. Желѣзо, кобальтъ и никкель 685

Желѣзо въ природѣ 685. Обработка рудъ желѣза 688. Доменное производство 690. Чугунъ 692. Пудлингованіе [693]. Свойства желѣза и стали [693]. Кричный способъ, цементованіе, бессемерованіе, томасированіе, способъ Мартена [694]. Химически чистое желѣзо 694. Рывалленіе 697. Отношеніе желѣза къ кислотамъ 698. Желѣзная амальгама 698. Желѣзный купоросъ [698]. Хлористое желѣзо [699]. Закись желѣза 699. Магнитная окись [700]. Окись же-

лѣза и ея гидраты 701. Хлорная и азотнокислая соль окиси желѣза 702. Ортофосфорно-желѣзная соль [703]. Желѣзные квасцы [704]. Желѣзная кислота 705. Соединенія желѣза съ окисью углерода [705]. Синеродистыя соединенія желѣза 706. Азотистое желѣзо [706]. Нитропруссиды и нитросѣрнистыя соединенія [709]. Никкель и кобальтъ 711. Соли никкеля и кобальта 712. Кобальтаки [715]. Окись кобальта 717. Окись никкеля 718. Двуокись кобальта 719. Сплавы никкеля, Invar 719. Соединенія никкеля съ окисью углерода 720.

Глава 23. Платиновые металлы 721

Характеристика 721. Осмистый иридій [723]. Платина 724. Нашатырная платина 725. Металлическая платина 726. Платиновая чернь [726]. Растворимая платина [726]. Хлорная платина 727. Двойныя соли 727. Двухлористая платина 728. Окись платины и ея гидратъ [728]. Палладій хлористый и иоди-стый [728], металлическій и водородистый [729]. Родій [729]. Полоторная окись иридія [730]. Рутеновый и осмовый ангидридъ [730]. Рутеній и осмій [731]. Платино-синеродистая кислота и ея соли 732, [733]. Двусинеродистая платина [733]. Рутеново-синеродистая кислота [734]. Двойныя роданистыя и хлористыя соединенія платины [735]. Соединенія съ окисью углерода [735]. Хлороплатинофосфорная кислота [735]. Двойныя соли, образованныя сѣрнистой [735] и азотистой кислотами [736]. Платиново-амміачныя соединенія 736.

Глава 24. Мѣдь, серебро и золото 740

Мѣдь въ природѣ 741. Извлеченіе мѣди изъ рудъ 743. Металлическая мѣдь 744. Аллотропическая мѣдь [745]. Окислы мѣди 746. Полухлористая мѣдь 747. Одноиодистая, фтористая и цианистая мѣдь [748]. Водородистая мѣдь [748]. Окись мѣди 748. Амміачныя соединенія окиси мѣди 748. Азотистая и фосфористая мѣдь [749]. Основныя соли мѣди 749. Правило фазъ [749]. Азотно-мѣдная соль [750]. Мѣдный купоросъ 750. Углемѣдная соль [750]. Кристаллическія формы солей $R^2M(SO^4)^2 \cdot nH^2O$ [751]. Сплавы мѣди 752. Серебро 753. Проба серебра [753]. Капелированіе въ муфель [753]. Трейбованіе 754. Химически чистое серебро 755. Амальгамация [755]. Коллоидальный растворъ серебра 756. Поглощеніе кислорода серебромъ [756]. Окислы серебра 758. Гремучее серебро [760]. Азотносеребряная соль 760. Вытѣсненіе металловъ металлами [760]. Галогидныя соли серебра 762. Полухлористое серебро и фото-соли [764]. Синеродистое серебро [766]. Серебреніе [766]. Исслѣдованія Стаса 767. Гипотеза Проута 770. Золото въ природѣ 773. Отдѣленіе серебра отъ золота 775. Чистое золото 776. Хлорное золото 777. Кассіевъ пурпуръ [777]. Золотокаліевая соль 778. Хлористое золото 778. Синеродистое соединеніе золота и калия 778. Соль Фодро и Желіса [778].

Указатель по авторамъ.

Указатель по предметамъ.

Замѣченныя опечатки.



ВВЕДЕНИЕ.

Начавъ со времени Галилея († 1642) и Ньютона († 1727) быстро развиваться, изученіе [1] вѣшняго міра выдѣлило химію, какъ особую отрасль естественной философіи, не только вслѣдствіе умноженія числа наблюденій и опытовъ, относящихся до пре-

[1] Изучать значить: а) не только какъ-либо изображать или просто описывать, но и узнавать отношеніе изучаемаго къ тому, что извѣстно или изъ опыта и сознанія обычной жизненной обстановки, или изъ предшествующаго изученія, то-есть опредѣлять и выражать качество неизвѣстнаго при помощи извѣстнаго; б) измѣрять все то, что можетъ, подлежать измѣренію, показывать численное отношеніе изучаемаго къ извѣстному, къ категоріямъ времени и пространства, къ температурѣ, массѣ и т. п.; в) опредѣлять мѣсто изучаемаго въ системѣ извѣстнаго, пользуясь какъ качественными, такъ и количественными свѣдѣніями; г) находить по измѣреннымъ величинамъ эмпирическую (опытную, видимую) зависимость (функцию, „законъ“, какъ говорятъ иногда) перемѣнныхъ величинъ, напримѣръ, состава отъ свойствъ, температуры отъ времени, свойствъ отъ массы (вѣса) и т. п.; д) составлять гипотезы или предположенія о причинной связи между изучаемымъ и его отношеніемъ къ извѣстному или къ категоріямъ времени, пространства и т. п.; е) проверять логическія слѣдствія гипотезъ опытомъ и ж) составлять теорію изучаемаго, то-есть выводить изучаемое, какъ прямое слѣдствіе извѣстнаго и тѣхъ условий, среди которыхъ оно существуетъ. Очевидно, что изучать что-либо возможно лишь тогда, когда нѣчто уже признается за исходное, несомнѣнное, готовое въ сознаніи. Таковымъ должно признать, напр., число, время, пространство, вещество, форму, движеніе, массу. Изъ этого слѣдуетъ, что при изученіи чего-либо всегда останется нѣчто признаннымъ безъ изученія или допущеннымъ, какъ извѣстное и признаваемое. Аксиомы геометріи могутъ служить тому примѣромъ. Такъ, въ биологическихъ наукахъ необходимо признать способность организмовъ къ размноженію,

вращенія веществъ, но и потому особенно, что сверхъ тяготѣнія, сѣтленія, теплоты, свѣта и электричества, стало необходимымъ признавать во всѣхъ малѣйшихъ частяхъ всякихъ веществъ и тѣлъ природы особыя внутреннія силы, явно дѣйствующія при

какъ понятіе нынѣ по существу неизвѣстное. Такъ, при изученіи химіи понятіе о элементахъ нынѣ должно признать почти безъ всякаго дальнѣйшаго его анализа. Наблюдая, изображая и описывая видимое и подлежащее прямому наблюденію — при помощи органовъ чувствъ, мы можемъ, изучая, надѣяться, что сперва явятся гипотезы, а потомъ и теоріи того, что нынѣ приходится положить въ основу изучаемаго. Мысль древнихъ народовъ хотѣла сразу схватить самыя основныя категоріи изученія, а всѣ успѣхи новѣйшихъ знаній опираются на выше указанный способъ изученія, безъ опредѣленія „начала всѣхъ началъ“. Иля такимъ индуктивнымъ путемъ, *точнымъ путемъ* уже успѣли узнать съ несомнѣнностію многое изъ міра невидимаго, прямо не ощущаемаго органами (напр. частичное движеніе всѣхъ тѣлъ, составъ небесныхъ свѣтилъ, пути ихъ движенія, необходимость существованія веществъ, по опыту еще неизвѣстныхъ и т. п.), узанное успѣли проверить и имъ воспользовались для увеличенія средствъ человѣческой жизни, а потому существуетъ увѣренность въ томъ, что *индуктивный путь изученія* составляетъ способъ познанія болѣе усовершенствованный, чѣмъ тотъ одинъ дедуктивный путь (отъ немногаго допущеннаго какъ несомнѣнное, ко всему многому видимому и наблюдаемому), которымъ древняя мысль хотѣла охватить міръ. Изучая міръ путемъ индукціи (отъ многога наблюдаемаго къ немногому проверенному и несомнѣнному, подвергаемому уже затѣмъ дедуктивной обработкѣ), новая наука отказалась прямо познать *истину* саму по себѣ, а чрезъ *правду* старается и успѣваетъ медленнымъ и труднымъ путемъ изученія доходить до истинныхъ выводовъ, границы которыхъ не видно ни въ природѣ вѣтшней, ни во внутреннемъ сознаніи.

превращеніяхъ однихъ веществъ въ другія, а въ обычныхъ условіяхъ сокрытыя и потому прямо не сознаваемые и долго не признававшіяся. Ближайшій предметъ химіи составляетъ изученіе однородныхъ веществъ [2], изъ сложенія которыхъ составлены всё тѣла міра, превращеній ихъ другъ въ

[2] Веществомъ или матеріею называютъ то, что, наполняя пространство, имѣетъ вѣсъ, то-есть представляетъ массу, притягиваемая землею и другими массами матеріи, то — изъ чего состоитъ тѣла природы и съ тѣмъ совершаются движенія и явленія природы. Рассматривая и изслѣдуя разными способами предметы, встрѣчаемые въ природѣ и производимые искусствомъ, легко замѣтить, что одни изъ нихъ однородны во всѣхъ частяхъ, а другіе состоятъ изъ смѣси нѣсколькихъ однородныхъ веществъ. Легче всего это замѣтить на тѣлахъ твердыхъ. Металлы, употребляемые въ практикѣ (напр. золото, желѣзо, мѣдь), должны отличаться однородностію, иначе они становятся хрупкими и негодными для многихъ издѣлій. Однородное вещество представляетъ во всѣхъ частяхъ одинаковыя свойства. Раздробивши однородное тѣло, получимъ части, сходныя между собою по свойствамъ, хотя различныя по формѣ. Стекло, хорошіе сорта сахара, мрамора, соли и т. п., представляютъ примѣры однородныхъ тѣлъ. Но примѣры неоднородныхъ тѣлъ гораздо обыкновеннѣе въ природѣ и искусствѣ. Такъ, большая часть камней не однородна. Въ порфирахъ часто видны вкрапленные въ темной массѣ болѣе свѣтлыя куски минерала, называемого полевымъ шпатомъ. Въ обыкновенномъ красномъ буромъ гранитѣ можно отличить большіе куски полевого шпата, смѣшанные съ полупрозрачнымъ кварцемъ и съ гибкими пластинками слюды. Растенія и животныя явно не представляютъ однородности. Такъ, листья составлены изъ кожицы, волоконъ и мякоти, соковъ, зеленого красящаго вещества и др. Изъ неоднородныхъ произведеній искусства можно указать на порохъ, который дѣлаютъ, смѣшивая свѣру, селитру и уголь. Многие изъ жидкостей также не однородны, какъ о томъ можно судить съ помощью микроскопа. Капля крови представляетъ подъ микроскопомъ безцвѣтную жидкость, въ которой плаваютъ красныя крупинки, незамѣтныя для простаго глаза по своей малой величинѣ. Эта-то крупинка и придаетъ крови свойственный ей цвѣтъ. Молоко есть также прозрачная жидкость, въ которой плаваютъ микроскопическія капельки масла, всплывающія наверхъ, когда получаютъ сливки. Изъ всякаго неоднороднаго тѣла можно извлечь тѣ однородныя вещества, изъ которыхъ оно составлено. Такъ, изъ порфира, разбивши его на куски, можно отобрать полевой шпатъ. Такъ, изъ золотыхъ росышей извлекаютъ золото, отмывая родимъ песка и глины.

Химія занимается только однородными тѣлами, встрѣчающимися въ природѣ или извле-

друга [3] и явленій [4], сопровождающихъ такія превращенія. Всякія химическія измѣненія, называемыя реак-

каемыми изъ однородныхъ веществъ природы и искусства. Различныя смѣси, находящіяся въ природѣ, составляютъ предметъ другихъ естественныхъ наукъ: геологіи, ботаники, зоологіи, анатоміи и др. Можно изучать вещества только по ихъ свойствамъ или отношеніямъ къ нашимъ органамъ и къ другимъ веществамъ и тѣламъ, но само по себѣ вещество недоступно нашему пониманію, такъ какъ въ его природѣ лежитъ нѣчто самобытное, чуждое нашему сознанію и духу. Если нынѣ вещество представляется состоящимъ изъ отдѣльныхъ движущихся атомовъ, связанныхъ между собою особыми силами, то это, по моему мнѣнію, есть только схема (способъ или приемъ, облегчающій изученіе), ведущая свое начало отъ строенія видимаго (звѣзднаго, солнечнаго) міра, который реально составленъ изъ отдѣльныхъ звѣздъ — какъ солнце, изъ планетъ, ихъ спутниковъ, метеоритовъ и эфирнаго пространства, способнаго передавать свѣтъ и др. виды энергіи и движеній, связанныхъ между собою въ гармоническое цѣлое. Есть своя захватывающая прелесть въ мысли о томъ, что малѣйшее въ природѣ такъ же построено, какъ величайшее, но отсюда далеко до увѣренности въ томъ, что это такъ и есть на дѣлѣ. Однако изъ того, что мы не понимаемъ вещества самого по себѣ, не слѣдуетъ, что изученіе вещества намъ непосильно, если стоять на пути индуктивнаго знанія (Закономъ Веруламскимъ освѣщеннаго), какъ видно изъ того, что люди, постепенно изучая вещество, имъ овладѣваютъ, точнѣе и точнѣе дѣлаютъ въ отношеніи къ нему предсказанія, оправдываемыя дѣйствительностію, шире и чаще пользуются имъ для своихъ потребностей, и нѣтъ повода видѣть гдѣ либо грань познанію и обладанію веществомъ.

[3] Тѣлами должно называть вещества, ограниченные поверхностями или имѣющія формы. Земля, какъ часть солнечной системы, есть тѣло. Кристаллы, растенія, домъ — суть тѣла. Очевидно, что понятіе о веществахъ общіе понятія о тѣлахъ. Химія занимается не тѣлами, а веществами. Однако, въ обычномъ изложеніи слова «тѣло» и «вещество» очень часто смѣшиваются. Такъ, говорятъ о химическихъ простыхъ и сложныхъ тѣлахъ, тогда какъ слѣдовало бы здѣсь употреблять слово «вещество».

[4] Явленіемъ должно называть все то, что совершается во времени съ веществами и тѣлами. Явленія сами по себѣ составляютъ основный предметъ изученія физики. Движеніе есть первичный, наиболѣе удобопонятный родъ явленій, а потому всякія явленія стремятся уразумѣть съ такою же очевидностію, какъ движенія. Поэтому механика, изучающая движенія, составляетъ основную науку естествознанія, и всё другія стремятся сводить изучаемыя ими явленія на механическія. Астрономія первая заняла такое мѣсто и успѣла во многомъ свести астрономическія явленія

ціями [5], совершаются не иначе, какъ при полномъ тѣснѣйшемъ прикосновеніи дѣйствующихъ веществъ [6], и опредѣляются силами, свойственными малѣйшимъ, невидимымъ частицамъ (молекуламъ) вещества.

къ чисто механическимъ. А потому при современномъ состояніи знаній неизбѣжно необходимо признавать отдѣльныя категоріи: движенія и вещества, а такъ какъ веществами ближе занимается химія, то ее вмѣстѣ съ механикою, изучающею движенія, должно положить въ основу естествознанія.

[5] Отъ слова реакція происходитъ и слово реагировать. Оно значитъ — дѣйствовать или измѣняться химически.

[6] Если явленіе происходитъ при замѣтныхъ, видимыхъ, измѣримыхъ разстояніяхъ (напр., магнитное притяженіе, тяготѣніе), то оно не относится къ химическимъ. Эти послѣднія совершаются на неизмѣримо малыхъ — для глаза и микроскопа — разстояніяхъ, то-есть принадлежатъ къ числу типическихъ молекулярныхъ явленій. Еще Ньютонъ призналъ однако невозможность яснаго пониманія вліянія тѣлъ другъ на друга (напр. притяженія) безъ воздѣйствія среды, между ними находящейся. Этого держатся и понынѣ. Поэтому, „пустоты“ полной не допускаютъ въ современной наукѣ, и все, такъ называемое, пустое или безвоздушное пространство предполагается наполненнымъ „эфиромъ“, признаннымъ первоначально средою, передающею свѣтовые колебанія, а затѣмъ служащее для пониманія какъ притяженія на разстояніяхъ, такъ и магнитныхъ и электрическихъ явленій. Не входя въ эту область понятій, болѣе или менѣе гипотетическихъ (подобно понятію о простыхъ тѣлахъ и химическихъ элементахъ), считая не излишнимъ указать на то, что химическія ученія обоснованы помимо гипотезы объ эфирѣ и что, судя по всему нынѣ известному, чрезъ „эфиръ“ химическое воздѣйствіе не совершается, такъ какъ происходитъ только при непосредственномъ прикосновеніи. Изъ этого, имѣ кажется, можно заключить, что въ химизмѣ веществъ есть своего рода простота или элементарность, а потому я полагаю, что при помощи химіи можно ждать выясненія во всемъ міровоззрѣніи оуществѣ. Въ указанномъ смыслѣ химическія явленія для пониманія реальнѣе физическихъ и механическихъ. Принимая же во вниманіе относительную молодость этой части естествознанія и обособленность явленій, ею изучаемыхъ, должно — на мой взглядъ — полагать, что область химическихъ обобщеній будетъ быстро возрастать, подобно тому какъ нынѣ ея приложенія быстро возрастаютъ въ отношеніи къ промышленности. Въ этомъ должно искать причину увлекательности химіи, а особенно физико-химическихъ изслѣдованій. Если въ астрономіи пріобрѣтаетъ наибольшую реальность безконечно-большое, то въ химіи — безконечно-малое, а наука отъ конечнаго и временнаго стремится къ безконечному и вѣчному.

Должно отличать три главныхъ рода химическихъ превращеній:

1) *Соединеніе* есть такая реакція, при которой изъ двухъ веществъ происходитъ одно или, вообще, изъ даннаго числа — меньшее ихъ число. Такъ, изъ желѣза и сѣры, при нагрѣваніи [7], происходитъ новое вещество — сѣрнистое желѣзо. Въ немъ невидимы, даже при сильнѣйшемъ увеличеніи, части составляющихъ веществъ. Желѣзо до реакціи можно извлечь изъ смѣси магнитомъ, а сѣру маслянистыми жидкостями [8], вообще ихъ можно механически отдѣлать другъ отъ друга, пока не произошло соединеніе, а послѣ него — оба вещества проникаютъ другъ друга и уже не раздѣлимы и не различимы. Чаще всего реакціи прямого соединенія сопровождаются выдѣленіемъ тепла и обычные случаи горѣнія, развивающаго тепло, состоятъ въ соединеніи горючаго вещества съ частию (кислородомъ) воздуха, чрезъ что происходятъ газы и пары, содержащіяся въ пламени и дымѣ.

2) Реакцію *разложенія* составляютъ случаи обратныя соединенія, то-есть такіе, при которыхъ одно вещество даетъ два или, вообще, данное число веществъ — большее ихъ число. Такъ, при накаливаніи дерева (равно какъ и каменнаго угля, многихъ раститель-

[7] Можно для этого кусокъ желѣза накалить въ жару кузнечнаго горна и этимъ раскаленнымъ кускомъ прикасаться къ куску сѣры, тогда сѣрнистое желѣзо получается сплавленное, жидкое, и соединеніе сопровождается видимымъ, еще большимъ накаливаніемъ. Можно прямо брать тонкія, мелкія желѣзныя опилки, смѣшивать ихъ съ порошкомъ сѣры въ пропорціи на 5 частей желѣза около 3 частей сѣры, смѣсь вложить въ трубку, напр. въ стеклянную, и нѣкоторую часть ея накалить. Соединеніе не начинается безъ этого, а разъ начавшись съ одною частию смѣси, происходитъ со всею массою, потому что первая накаленная часть, образуя сѣрнистое желѣзо, развиваетъ жаръ, достаточный для накаливанія сосѣднихъ частей смѣси до температуры, потребной для начала реакціи. Получающееся повышеніе тепла при этомъ таково, что можетъ размягчить стекло.

[8] Сѣра растворяется во многихъ жидкихъ маслахъ, но въ маломъ количествѣ. Она хорошо растворима въ сѣрнистомъ углеродѣ и нѣкоторыхъ другихъ жидкостяхъ. Желѣзо въ сѣрнистомъ углеродѣ нерастворимо, а потому можно отмыть сѣру отъ желѣза — пока они не соединились химически.

ныхъ и животныхъ веществъ) безъ доступа воздуха получается горючій газъ, водянистая жидкость, смола или деготь и уголь. Подобнымъ образомъ въ большомъ видѣ на заводахъ готовятся деготь, свѣтильный газъ и уголь [9]. Известковые камни, напр. обыкновенный плитнякъ, мѣль и мраморъ, при накаливаніи разлагаются, оставляя известъ и образуя особый газъ, называемый углекислымъ. Подобное этому разложеніе, но при температурѣ гораздо меньшей, выдерживаемой тонкимъ стекломъ, происходитъ съ зеленою углемѣдною солью, входящею въ составъ малахита. Этотъ примѣръ разложеній будетъ описанъ вслѣдъ за симъ подробнѣе. Если при обычныхъ реакціяхъ соединенія выделяется тепло, то реакціи разложенія обыкновенно поглощаютъ теплоту.

3) Третій родъ химическихъ реакцій, когда число веществъ дѣйствующихъ равно числу происходящихъ, состоитъ какъ бы изъ совокупности разложенія и соединенія. Если даны, напримѣръ, тѣла *A* и *B* и изъ нихъ происходятъ тѣла *C* и *D*, то, представивъ, что *A* разлагается на *D* и *E* и что *E* съ *B*, соединяясь, даетъ *C*, получимъ реакцію, въ которой было взято два тѣла *A* или *DE* и *B*, а произошло два другихъ *C* или *EB* и *D*. Подобныя реакціи можно называть вообще *перемѣщеніями*, а въ частности, когда 2 вещества даютъ 2 новыхъ—реакцію называютъ *замѣщеніемъ* или *двойнымъ разложеніемъ* [10]. Такъ, если взять

[9] Разложенія этого рода называются „сухою перегонкою“ въ виду того, что здѣсь, какъ при перегонкѣ, совершается нагрѣваніе и выделяются пары, стужающіеся при охлажденіи въ жидкости. Вообще же разложеніе, поглощая теплоту, представляетъ подобіе физическому переходу жидкости въ паръ. Девиэль уподобляетъ полное разложеніе кнѣпю, а частное разложеніе, когда часть вещества не разлагается въ присутствіи своихъ продуктовъ разложенія, (или диссоціацію) сравнилъ съ испареніемъ.

[10] Реакція перемѣщенія можетъ совершаться въ нѣкоторыхъ случаяхъ и съ однимъ веществомъ, то есть оно само по себѣ можетъ превратиться въ новое *изомерное* вещество. Такъ, напримѣръ, твердая желтая сѣра, нагрѣтая до 250° и затѣмъ вылитая въ холодную воду, даетъ по охлажденіи мягкое бурое видоизмѣненіе. Случай изомеріи показываетъ возможность перемѣшенія внутри тѣла и за-

водный растворъ синяго или мѣднаго купороса и въ него погрузить желѣзо, то образуется или выделяется мѣдь, а въ растворѣ получается желѣзный (или зеленый) купоросъ, который тѣмъ только и отличается отъ мѣднаго купороса, что въ немъ желѣзо замѣстило мѣдь. Подобнымъ способомъ желѣзо можно покрывать мѣдью, мѣдь серебромъ, и такими реакціями весьма часто пользуются на практикѣ.

Большинство химическихъ превращеній, совершающихся въ природѣ и въ заводскихъ производствахъ, очень сложно, потому что состоитъ изъ совокупности многихъ отдѣльныхъ, одновременно совершающихся соединеній, разложеній и замѣщеній. Въ этой естественной сложности химическихъ явленій должно видѣть первую причину того, что долгое время, цѣлые вѣка, хотя знали многія химическія превращенія и пользовались ими [11], однако не имѣли научныхъ химическихъ свѣдѣній, то-есть не изучали химическихъ измѣненій, не могли ихъ предугадывать и управлять ими по желанію. Другую причину поздняго развитія химическихъ знаний составляетъ участіе газообразныхъ веществъ, особенно воздуха, во многихъ реакціяхъ. Правильное понятіе о вѣсомости воздуха и вообще о газахъ, какъ особомъ упругомъ и во всѣ стороны разсѣвающимся состояніи веществъ, получилось лишь въ XVI и XVII-мъ столѣтіяхъ, и только послѣ этого могла возродиться наука о превращеніи веществъ. До того времени, безъ понятія о невидимомъ, а однако вѣсомомъ газообразномъ и парообразномъ состояніи веществъ, нельзя было возникнуть сколько либо основательнымъ химическимъ свѣдѣніямъ, потому что между дѣйствующими и происходящими тѣлами пропускали газы. Такъ, подъ впечатлѣніемъ замѣчаемыхъ нами явленій, легко можно

взять отъ иного сложенія тѣхъ же началъ; это подобно тому, что изъ даннаго числа шаровъ можно сложить фигуры и формы различнаго вида.

[11] Такъ, напр., сокъ винограда, заключающій сахаристое начало (глюкозу), давно научились превращать въ вино и въ уксусъ; руды, находимыя въ земной корѣ—въ металлы.

составить себѣ понятіе о томъ, что вещество будто бы творится и пропадаетъ: сгораютъ цѣлыя массы дерева и отъ нихъ остается только малое количество угля и пепла; изъ зерна, вѣсъ котораго весьма незначителенъ, мало по малу вырастаетъ большое дерево. Въ одномъ случаѣ вещество, повидимому, пропадаетъ, въ другомъ творится. Этотъ выводъ получается потому, что упускается изъ виду образование или поглощеніе газовъ, невидимыхъ для глаза. Когда горитъ дерево, съ нимъ происходитъ химическое превращеніе въ газообразные продукты, уходящіе въ видѣ дыма. Вещество дерева не пропадаетъ, оно, вслѣдствіе химическаго процесса, только превращается въ газообразное. Весьма простые опыты могутъ подтвердить это. Собирая дымъ, можно замѣтить, что онъ содержитъ газы, вполне отличающіеся отъ воздуха, газы, неспособные поддерживать ни горѣнія, ни дыханія. Эти газы можно взвѣсить и тогда увидѣть, что они имѣютъ большой вѣсъ, чѣмъ вѣсъ взятаго дерева. Это увеличеніе вѣса зависитъ отъ того, что, при горѣнія, составныя части дерева соединяются съ частию воздуха, какъ желѣзо, ржавѣя, увеличивается въ вѣсѣ. При горѣнія пороха вещество его не пропадаетъ, а только превращается въ пороховые газы и дымъ. Точно также, при ростѣ дерева, зерно не само изъ себя увеличивается въ массѣ, оно растетъ только потому, что поглощаетъ газы воздуха, а своими корнями изъ земли, поглощаетъ воду, вмѣстѣ съ веществами, въ ней растворенными. Изъ этихъ поглощенныхъ газовъ и жидкостей образуются сложными химическими процессами, направляемыми силами, дѣйствующими въ живыхъ организмахъ, соки растений и твердыя тѣла, придающія имъ форму. Въ газѣ, не содержащемъ питательныхъ частей воздуха, растеніе не увеличивается, но умираетъ. Если влажные предметы сохнутъ, уменьшаются въ вѣсѣ, если вода испаряется, то мы знаемъ, что она не пропадаетъ, но опять возвращается изъ атмосферы въ видѣ дождя, росы и снѣга. Если вода всасывается въ землю, то она и тамъ не на вѣчно исчезаетъ, а, скопившись гдѣ нибудь подъ землей, вы-

текаетъ изъ нея въ видѣ ключей. Такимъ образомъ вещество, претерпѣвая различныя физическія и химическія превращенія, только перемѣняетъ мѣсто и форму, но не пропадаетъ и не творится. Оно остается въ томъ же количествѣ, въ какомъ было прежде; словомъ, вещество для насъ вѣчно. Эта простая и первая химическая истина трудно поддавалась изученію, но лишь только была уяснена, она стала быстро распространяться и теперь кажется намъ столь естественною и простою, какъ многія истины, дознанныя вѣками. Вѣчность или сохраненность общаго количества вещества подозрѣвали уже нѣкоторые философы древней Греціи и ученые XVII столѣтія, напр., Мариоттъ, но они не постарались ясно выразить его и приложить къ научнымъ цѣлямъ. Опыты, посредствомъ которыхъ былъ постигнутъ этотъ простой законъ, сдѣланы были въ послѣдней половинѣ XVIII столѣтія основателемъ современной химіи, французскимъ академикомъ и главнымъ фермеромъ **Лавуазье** [11 bis]. Многія изъ изслѣдованій этого ученаго были произведены съ помощью вѣсовъ, единственнаго прибора, по которому возможно прямо и точно судить о количествѣ вещества. Взвѣшивая каждый разъ всѣ вещества и даже приборы, употребленные для опыта, и взвѣшивая потомъ вещества, получающіяся послѣ химическихъ превращеній, Лавуазье нашелъ, что сумма вѣса происшедшихъ тѣлъ каждый разъ равна суммѣ вѣса взятыхъ тѣлъ или, другими словами: **вещество не творится**

[11 bis] Портретъ Лавуазье помѣщенъ вначалѣ этой книги, потому что основателемъ современной научной химіи должно считать этого химика, непоколебимо установившаго основной законъ нашей науки. Вскорѣ послѣ смерти Ньютона, 26 августа (новаго стиля) 1743 года родился Лавуазье, имя котораго въ естествознаніи должно стоять въ преемственной связи съ именами Галилея и Ньютона. Конецъ жизни Лавуазье совпадаетъ со временемъ жестокаго террора французской революціи. Лавуазье, вмѣстѣ съ 27-ю другими главными фермерами, былъ гильотинированъ 8 мая 1794 г. (19 флореала II-го года республики) въ Парижѣ, но его труды и мысли сдѣлали его бессмертными. Ему воздвигнуть въ 1900 г. памятникъ въ Парижѣ на международную подписку, въ которой и русскіе люди, съ Царемъ во главѣ, приняли видное участіе.

и не пропадетъ, или *матерія вѣчна*, или масса (вѣсъ) вещества въ природѣ сохраняется, то есть остается постоянно. Эти послѣднія выраженія конечно заключаютъ въ себѣ гипотезу, но посредствомъ ихъ краткою фразою замѣняется слѣдующій длинный періодъ: при всѣхъ нашихъ опытахъ и во всѣхъ изученныхъ явленіяхъ природы ни разу не удалось замѣтить, чтобы вѣсъ происшедшихъ веществъ былъ больше или меньше (на сколько позволяетъ точность взвѣшивания [12]) вѣса взятыхъ тѣлъ, а такъ какъ вѣсъ пропорционаленъ массѣ [12 bis] или количеству вещества, то изъ вышесказаннаго слѣдуетъ, что ни разу не удалось замѣтить исчезанія вещества

[12] Къ числу наиболѣе точныхъ изслѣдованій, показывающихъ, что при химическихъ превращеніяхъ вѣсъ вещества сохраняется, относятся опредѣленія бельгійскаго ученаго (Паса, подробнѣ изложенныя въ 24-ой главѣ (трап серебрѣ), такъ какъ онъ точно взвѣшивалъ (производя всѣ необходимыя поправки) дѣйствующихъ и происходящихъ вещества. Ландольтъ (1893), производя нѣкоторыя реакціи въ запаянныхъ стеклянныхъ трубкахъ съ двумя внизъ направленными (какъ въ буквѣ П) вѣтвями и взвѣшивая эти трубки до реакціи (когда реагирующие растворы находились въ двухъ отдѣльныхъ вѣтвяхъ трубки) и послѣ нея (т. е. послѣ смѣшанія растворовъ чрезъ безбалъваніе содержимаго), нашелъ также или полное сохраненіе вѣса, или столь ничтожное его измѣненіе (напр. 0.2 миллиграмма), что его можно приписать неизбежнымъ погрѣшностямъ взвѣшиваній. Въ настоящее время можно взвѣшивать гири, подобныя платиноиридовымъ (какъ русской прототипъ фунта) съ точностію до стомиллионныхъ долей ихъ вѣса, какъ это дѣлается въ Главной Палатѣ мѣръ и вѣсовъ, но такая высокая (высшая, чѣмъ въ какихъ либо иныхъ относителныхъ, но непосредственныхъ измѣреніяхъ) точность достижима только при соблюденіи множества предосторожностей и только для тѣлъ такой твердости и неизмѣнимости, какъ платиноиридовая гиря. Въ обычныхъ же химическихъ изслѣдованіяхъ, особенно когда взвѣшиваютъ стеклянные сосуды и жидкости или газы, едва достижима увѣренность въ миллионныхъ доляхъ (напр. при килограммѣ — въ миллиграммахъ), потому что разнаго рода поправки на взвѣшиваніе (приведеніе къ пустотѣ), стирание поверхности и др. болѣе или менѣе вліяютъ на результатъ.

[12 bis] Самое понятіе о массѣ вещества явилось въ точномъ видѣ только съ Галилеемъ (умершимъ въ 1642-мъ г.) и особенно съ Ньютономъ (род. 1643 г., умеръ 1727 г.) въ славную эпоху развитія началъ индуктивныхъ знаній, обласанныхъ Бэкономъ и Декарту своими философскими основами.

или появленія новаго его количества. Указанный законъ придаетъ точность всѣмъ химическимъ изслѣдованіямъ, потому что, на основаніи его, можно составить уравненіе для каждой реакціи. Если чрезъ А, В, С и т. д. означимъ вѣсъ взятыхъ, а чрезъ М, N, O и т. д. вѣсъ происходящихъ, то:



А потому, если вѣсъ одного изъ дѣйствующихъ или происходящихъ веществъ неизвѣстенъ, то изъ уравненія можно найти этотъ неизвѣстный вѣсъ. Прилагая законъ вѣчности вещества и производя взвѣшиванія, химикъ всегда можетъ не упустить изъ виду ни одного изъ дѣйствующихъ и происходящихъ тѣлъ. Сдѣлавши подобное упущеніе, изслѣдователь тотчасъ замѣтитъ это, потому что тогда сумма вѣса взятыхъ веществъ не будетъ равна суммѣ вѣса происшедшихъ. Приступая къ изученію химіи, нужно вполне освоиться съ тою простою истиною, которая выражается этимъ закономъ. Поэтому приведемъ нѣсколько примѣровъ, уясняющихъ приложеніе закона вѣчности вещества:

1) Всякому извѣстно, что желѣзо во влажномъ воздухѣ ржавѣетъ [13] и что, накаленное на воздухѣ, оно покрывается окалиною (окисломъ), которая, какъ ржавчина, представляетъ землистое вещество, подобное желѣзнымъ рудамъ, встрѣчающимся въ землѣ и служащимъ для добычи желѣза. Взвѣшивая желѣзо до и послѣ образованія окалины или ржавчины, можно убѣдиться въ томъ, что вѣсъ металла при этомъ увеличивается [14]. Легко

[13] Покрываетъ желѣзо глазурю (стекловатымъ сплавомъ), лакомъ, окалиною (вороненіе), другими нержавеющейми металлами (напр. никелемъ), слоемъ парафина и т. п. веществами, устраняють доступъ воздуха и влаги и тѣмъ предохраняють отъ ржавленія.

[14] Опытъ этого рода можно легко сдѣлать, взявъ самыя мелкія (не ржавыя) желѣзные опилки (обыкновенныя опилки слѣдуетъ вымыть эфиромъ, для удаленія слѣдовъ масла, высушить и просѣять сквозь мелкое сито, употребляя только мельчайшій порошокъ). Онѣ способны прямо горѣть на воздухѣ (окисляясь, давая окалину), особенно тогда, когда ихъ подвѣсить (притянуть) къ магниту. Сплошной кусокъ желѣза не горитъ, а рыхлый порошокъ горитъ подобно труту, т. е. бѣтъ—накали-

убѣдиться и въ томъ, что это увеличеніе вѣса происходитъ, какъ показали Лавуазье, насчетъ той части воздуха, которая называется кислородомъ и которая служитъ для горѣнія. Дѣйствительно, въ безвоздушномъ пространствѣ и въ газѣхъ, не содержащихъ кислорода воздуха, напр. въ водородѣ и азотѣ, ни ржавленія, ни образованія окалина не происходитъ. Если бы взвѣшивание не производилось, можно было бы совершенно упустить изъ вида участіе кислорода воздуха при переходѣ желѣза въ землѣстыя вещества, ему отвѣчающія, что до Лавуазье и упустили изъ вида, почему и не понимали явленій, подобныхъ описанному. При помощи закона вѣчности вещества очевидно изъ прибыли вѣса, что окалина сложнѣе желѣза и что при ея образованіи происходитъ реакція соединенія. На это химическое превращеніе можно было смотрѣть совершенно неправильно, считая, напримеръ, окалину болѣе простымъ тѣломъ, чѣмъ желѣзо, и объясняя образованіе окалина удаленіемъ чего-либо изъ желѣза. Такъ въ самомъ дѣлѣ глядѣли до Лавуазье, считая желѣзо содержащимъ особое неизвѣстное вещество, названное флогистономъ, а окалину лишенною этого воображаемаго вещества.

2) Продажный зеленый порошокъ углемѣдной соли, равно какъ и общеизвѣстный зеленый камень, называемый малахитомъ и употребляемый для украшенія и (какъ руда) для добыванія мѣди, при накаливаніи превращаются въ черное вещество, называемое окисью

вазя. Поэтому сперва на одно плечо (выше чашки) довольно чувствительныхъ вѣсовъ прикрѣпляютъ подковообразный магнитъ (опустивъ полюсы внизъ) и, прикладывая къ нему желѣзныя опилки (на листѣ бумаги), заставляютъ пристѣть къ магниту опилки въ видѣ бороды или бахромы. Подъ опилками должна быть чашка вѣсовъ для того, чтобы упавшіе случайно опилки не убавляли вѣса, а дѣйствовали на плечо вѣсовъ. Когда опилки повѣшены, кладутъ на другую чашку вѣсовъ уравнивающій грузъ (песокъ, гири). Тогда опилки зажигаютъ, подное пламя свѣчи, лучины, или лампы. Опилки загораются и сами продолжаютъ горѣть, образуя окалину. Когда горѣніе кончится, тогда ясно будетъ, что желѣзо прибыло въ вѣсѣ. Именно изъ $5\frac{1}{2}$ частей опилокъ образуется при полномъ сгораніи около $7\frac{1}{2}$ частей (по вѣсу) окалина.

мѣди [15]. Она же образуется при накаливаніи металлической мѣди на воздухѣ, то-есть составляетъ окалину или окисель мѣди. Вѣсъ остающагося чернаго окисла мѣди меньше вѣса взятой углемѣдной соли, а потому заключаемъ, что происходящая реакція есть разложеніе и что при ней нѣчто выдѣляется изъ взятой зеленой углемѣдной соли. Дѣйствительно, запирая плотною пробкою отверстие сосуда, въ которомъ производится нагрѣваніе, и пропуская черезъ пробку газоотводную трубку [16],

[15] Удобнѣе всего для опыта брать углемѣдную соль, которую можно получить самому въ видѣ зеленого порошка, прибавляя къ раствору мѣднаго купороса — раствора соды. Образующійся осадокъ слѣдуетъ собрать на цѣдилку (какъ описано въ 4-мъ примѣрѣ), промыть на ней же водою и высушить. Углемѣдная соль разлагается на окисль мѣди и углекислый газъ при столь невысокой температурѣ, что разложеніе идетъ въ стеклянныхъ сосудахъ, при нагрѣваніи на лампѣ. Для этого можно взять тонкостѣнную стеклянную трубку, запаянную съ одного конца и называемую пробирнымъ цилиндромъ (рисун.) или сосудъ



Пробирный стеклянный цилиндръ, запечатый пробкою, сквозь которую проходитъ газоотводная трубка. Для добычанія газовъ, напр. при разложеніи углемѣдной соли.



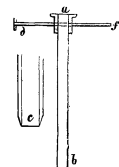
реторты, употребляемая для нагрѣваній, разложеній и перегонки. Первая тубуллатная, т. е. съ горлышкомъ въ верхней части; другія простыя. Верхнее отверстие (тубултусъ) или горлышко назначено для алмазнаго жала костей, для вставленія пробки съ термометромъ и для проведенія въ реторту газа, въ случаѣ надобности. Вытянутую шейку реторты, при добываніи газовъ, заправляютъ латкою мягкою пробкою, въ которой пробуривается отверстие для плотнаго вставленія газоотводной трубки.

называемый реторкою (рисун.). Опытъ располагаютъ подобно тому, какъ описано въ 3-мъ примѣрѣ, собирая углекислый газъ въ водной ваннѣ, употребленіе которой далѣе объясняется.

[16] Газоотводныя трубки обыкновенно берутъ стеклянныя, приточенныя на заводахъ. Онѣ при незначительности диаметра и толщины стѣнокъ легко гнутся, разогрѣванъ мѣсто, назначенное для сгиба, на огнѣ (въ пламени газа или спиртовой лампы). Такія тонкія стеклянныя трубки легко дѣлать въ опредѣленномъ мѣстѣ на части или рѣзать, проводя черту напилькомъ и затѣмъ ломая или разрывая трубку. Эти свойства стеклянныхъ

а ея конец погружая въ воду, можно замѣтить, что при накаливании углемѣдной соли образуется газъ, выходящій по газопроводной трубкѣ чрезъ воду пузырьками. Газъ этотъ легко собрать, какъ будетъ далѣе объяснено, и тогда можно убѣдиться, что онъ совершенно ясно отличается отъ воздуха; такъ, напримѣръ, горящая лучина въ немъ тухнетъ, какъ погруженная въ воду. Если бы взвѣшивание не убѣдило въ выдѣленіи вещества, то легко было бы упустить образование газа, потому что онъ прозраченъ и безцвѣтенъ, какъ воздухъ. Выдѣляющійся углекислый газъ можно взвѣситься [17] и убѣдиться, что сумма въ-

трубокъ, ихъ непроницаемость, возможность видѣть чрезъ ихъ стѣнки внутрь, твердость ихъ и правильность цилиндрической ихъ формы придають многи удобства опытамъ съ газами. Газопроводныя трубки изъ стекла соединяютъ герметически (непроницаемо для газовъ) съ сосудами, вставляя ихъ въ отверстие мягкой плотной пробки съ отверстиемъ, имѣющимъ диаметръ одинаковый съ газопроводною трубкою. Нажатіе пробки въ отверстіи сосуда, при правильности самой пробки и пробурованнаго въ ней отверстія — уплотняетъ еще болѣе пробку и дѣлаетъ соединеніе герметическимъ. Иногда для этой цѣли, равно какъ для того, чтобы газы не дѣйствовали на пробку, берутъ пробки предварительно вываренныя въ расплавленномъ парафинѣ или же употребляютъ каучуковые пробки.



Пробочный буравъ. Состоитъ изъ полонъ латуныяной трубки аb, нижняя часть которой представлена сѣкча въ естественную величину (с). Верхній конецъ бурова имѣетъ поперечное отверстие, въ которое вставляется стальная проволока дf, служащая рукояткой. Этия приборазъ вырѣзаются въ пробкахъ круглыя отверстія для вставки стеклянныхъ газопроводныхъ трубокъ.

пшиванія могутъ служить лишь вѣсы значительной чувствительности, то есть такія, которые при значительной нагрузкѣ могутъ показывать малое измѣненіе вѣса, напр., при 1000 граммахъ нагрузки ихъ тысячныя части (миллиграммы). Для взвѣшивания газовъ можно брать стеклянные шары съ плотнымъ (хорошо запирающимъ, что слѣдуетъ проверять опытомъ) краномъ. Изъ такого сосуда сперва должно выкачать воздухъ воздушнымъ (напр., ртутнымъ) насосомъ и, заперевъ кранъ, взвѣсить пустой сосудъ. Если въ пустой шаръ

совъ черной окиси мѣди и углекислага газа равна вѣсу взятой углемѣдной соли [18].

3) Подобнымъ же образомъ, но при нагреваніи нѣсколько болѣе и медленнѣе, разлагается, съ образованіемъ особаго газа—кислорода, красная ртутная окись, образующаяся, какъ окалина ртути, при ея нагреваніи на воздухѣ. Для этого берется стеклянная реторта [19] съ окисью ртути; горлышко реторты вставляется при помощи плотной пробки въ одно отверстие стекляннаго шарика, въ другое отверстие котораго чрезъ плотную пробку вставляется газоотводная труб-

впустить взвѣшиваемый газъ, то вѣсъ прибудетъ, и такимъ образомъ можно узнать вѣсъ взятаго объема газа. Но при этомъ требуется, чтобы воздухъ въ вѣсахъ сохранилъ первоначальную температуру и упругость, потому что шаръ, взвѣшиваемый въ воздухѣ, теряетъ въ своемъ вѣсѣ (по законамъ гидростатики) и эта потеря при перемѣнѣ плотности наружнаго воздуха будетъ измѣняться. Поэтому слѣдуетъ при всѣхъ взвѣшиваніяхъ знать объемъ вытѣсненнаго воздуха и его вѣсъ, наблюдая температуру, упругость и влажность воздуха, какъ отчасти объяснено будетъ далѣе и что подробно разъясняется въ физикѣ. По сложности всѣхъ этихъ операций массу газа чаще всего опредѣляютъ, измѣряя объемъ газа и зная плотность его или вѣсъ единицы объема.

[18] Взвѣшиваемая углемѣдная соль должна быть суха, иначе кромѣ окиси мѣди и углекислага газа при разложеніи получится еще вода. Въ малахитѣ она содержится въ его составѣ, а потому должна быть принята во вниманіе. Воду, происходящую при разложеніи, можно всю собрать, поглощая сѣрною кислотою или хлористымъ кальциемъ, какъ будетъ описано далѣе. А для сушенія соли слѣдуетъ ее или нагревать при температурѣ около 100° до постояннаго вѣса, или оставить подъ колоколомъ воздушнаго насоса надъ сѣрною кислотою, что будетъ также описано далѣе. Такъ какъ вода встрѣчается почти всюду и многими тѣлами поглощается изъ влаги воздуха, то возможность ея присутствія никогда не слѣдуетъ опускать изъ вида при опредѣленіи вѣса.

[19] Такъ какъ разложеніе красной ртутной окиси требуетъ такой высокой температуры, близкой къ красному каленію, что обычное (легкоплавкое) стекло при ней размягчается, то для опыта слѣдуетъ брать реторту (или пробирный цилиндръ) изъ тугоплавкаго стекла, могущаго безъ размягченія выдерживать подобныя температуры. По указанной причинѣ слѣдуетъ въ этомъ опытѣ брать лампу, дающую сильный жаръ и большое пламя, могущее охватить все дно реторты, а эту послѣднюю слѣдуетъ, для удобства опыта, брать возможно малаго размѣра.

ка, изогнутая книзу, какъ показано на прилагаемомъ здѣсь рисункѣ (см. стр. 10). Открытый конецъ газоотводной трубки погружается въ сосудъ съ водою, называемый ванною [20]. Если въ ре-

[20] Ванны для газовъ, конечно, можно дѣлать изъ любого матеріала (металла, фарфора, глины и т. п.), но берутъ обыкновенно стеклянную ванну, какъ изображено и на фигурѣ, для того, чтобы можно было чрезъ стекло видѣть совершающееся внутри. По этой причинѣ, равно какъ и по удобству держать въ чистотѣ и обращаться съ нимъ, равно какъ

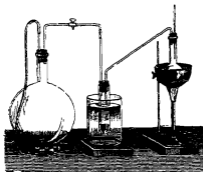


Рис. А.—Приборъ для перегонки (изъ колбы, нагреваемой въ масляной ваннѣ), подъ уменьшеннымъ давленіемъ, жидкостей, разлагающихся при температурѣ кипяченія подъ обыкновеннымъ давленіемъ. Приборъ для перегонки соединяетъ съ большимъ шаромъ, изъ котораго выкачиваютъ воздухъ, жидкость нагреваютъ, а приемникъ охлаждають.

и въслѣдствіе того, что на стекло не дѣйствуетъ множество веществъ, измѣняющихъ другіе матеріалы (напр. металлы), при химическихъ изслѣдованіяхъ предпочитаютъ стеклянные вещи какимъ-либо другимъ. Въ стеклѣ можно нагревать безъ всякаго опасенія, соблюдая два основныхъ условія: во-первыхъ,



Рис. В.—Перегонка въ изогнутой ретортѣ, горло которой вставлено прямо въ приемникъ, охлаждаемый струей воды,—при нагреваніи на угольной жаровнѣ.

стеклянные сосуды, назначенные для нагреванія, напр., реторты, пробирныя цилиндры, колбы (см. рис. при 4-мъ примѣрѣ), стаканы, шары и т. п., должны быть сдѣланы изъ тонкаго (при томъ чистаго) стекла, иначе они лопаются отъ плохой теплопроводности стекла; во вторыхъ, нагреваніе стеклянныхъ сосудовъ должно происходить, окружая ихъ жид-

костю или пескомъ (какъ указано для примѣра на рисункѣ А), что называется „нагрѣвать въ ваннѣ“, или же въ токъ горячихъ газовъ (рис. В), выделяемыхъ горящими углями (не касаясь самыхъ углей), или въ пламени не коптящей лампы. Обыкновенная свѣча или лампа даетъ копоть, если въ нее внести холодный предметъ. Копоть мѣшаетъ передачу тепла и стеклянные сосуды, покрытые ею, часто лопаются. А потому берутъ или лампы со спиртомъ, горящими безъ копоти, или прикрѣпляютъ газовыя горѣлки особаго устройства (рис. С), въ кото-

рыхъ свѣтильный газъ предварительно смѣшивается съ воздухомъ и горитъ блѣднымъ, не свѣтящимся и не коптящимъ пламенемъ. Впрочемъ, если обычныя лампы (напр., керосиновыя или бензиновыя) сами по себѣ не коптятъ, то, помѣщая стеклянный сосудъ выше пламени, въ токъ горячихъ газовъ, можно безопасно пользоваться ими для прямого нагреванія стеклянныхъ сосудовъ. Во всякомъ случаѣ нагреваніе стекла должно производиться вначалѣ очень осторожно, лишь постепенно повышая температуру.

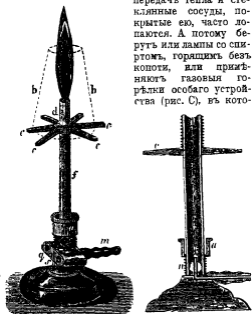
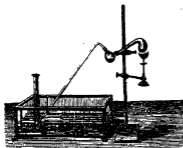


Рис. С.—Разрѣзъ и общій видъ газовой горѣлки (Бунзена) для нагреванія. Газъ входитъ по резиновой трубкѣ, надѣваемой на трубку *m*, и чрезъ тонкое отверстіе *g* входитъ въ трубку *df*. Воздухъ входитъ чрезъ отверстіе *h*, и въ *df* смѣшивается съ газомъ, съѣмъ зажигается по-верху трубки. Отверстія *g* служатъ для укрѣпленія лампы на поддерживающей ваннѣ. Нижняя часть *a*, можно уменьшать при токъ воздуха. На завѣлочку *e* ставится конусъ *bb*, для того, чтобы пламя не колебалось. Натуральная величина, прикрѣпо, въ 2 раза больше, чѣмъ на рисункѣ.

рыхъ свѣтильный газъ предварительно смѣшивается съ воздухомъ и горитъ блѣднымъ, не свѣтящимся и не коптящимъ пламенемъ. Впрочемъ, если обычныя лампы (напр., керосиновыя или бензиновыя) сами по себѣ не коптятъ, то, помѣщая стеклянный сосудъ выше пламени, въ токъ горячихъ газовъ, можно безопасно пользоваться ими для прямого нагреванія стеклянныхъ сосудовъ. Во всякомъ случаѣ нагреваніе стекла должно производиться вначалѣ очень осторожно, лишь постепенно повышая температуру.

особый газъ, называемый кислородомъ. Выдѣляющійся газъ легко собрать. Для этого берутъ сосудъ (обыкновенно цилиндръ, какъ видно на нашей фигурѣ), его наполняютъ до самаго верха водою и, заткнувъ отверстие, опрокидываютъ его и опускаютъ закрытое отверстие въ воду. Тогда открываютъ запертое отверстие цилиндра. Онъ останется при этомъ наполненнымъ водою, то-есть вода въ



Приборъ для разложенія красной ртутной окиси.
Описание его въ текстѣ. 1/2.

немъ будетъ стоять выше, чѣмъ въ окружающемъ сосудѣ, что зависитъ отъ давления воздуха на воду. Открытое нижнее отверстие такого цилиндра ставятъ (подъ водою) надъ концомъ газотводной трубки [21], и пузырьки выходящаго газа будутъ попадать въ цилиндръ. Такъ можно собирать газы. Когда въ цилиндрѣ накопится достаточное количество газа, можно ясно показать, что это не воздухъ, а другой, особый газъ, отличающійся способностью сильно поддерживать горѣніе. Чтобы видѣть это, закроемъ отверстие цилиндра подъ водою и, вынувъ цилиндръ, перевернемъ его отверстиемъ вверхъ и опустимъ въ него тлѣющую лучину. Известно, что тлѣющая лучина сама собою гаснетъ въ воздухѣ, а въ томъ газѣ, который отдѣляется изъ красной ртутной окиси, она ярко и сильно загорается, что и показываетъ способность этого газа

сильно поддерживать горѣніе и даетъ возможность отличать этотъ газъ отъ воздуха. При накаливаніи красной ртутной окиси замѣчается, кромѣ образованія кислорода, появленіе металлической ртути, которая, при накаливаніи, превращается въ паръ и осаждается на холодныхъ частяхъ реторты (и въ шарикѣ, укрѣпленномъ между ретортою и газопроводною трубкою) въ видѣ зеркальнаго слоя, или въ видѣ капелекъ. Итакъ, изъ красной ртутной окиси, при накаливаніи, получаются два тѣла — ртуть и кислородъ. Здѣсь изъ одного тѣла произошло два новыхъ, то-есть произошло разложеніе. До времени Лавуазье уже умѣли собирать и изучать газы, но только онъ показалъ ихъ истинную роль въ ходѣ многихъ химическихъ превращеній, которыя или понимались до него неправильно (какъ объяснится далѣе), или вовсе не объяснялись, а только наблюдались въ ихъ видимыхъ явленіяхъ. Для исторіи химіи во времена Лавуазье особую важность имѣетъ именно опытъ съ красною ртутною окисью, потому что тотъ кислородный газъ, который здѣсь выдѣляется, содержится въ воздухѣ и играетъ огромную роль въ природѣ, особенно при дыханіи животныхъ, при горѣніи тѣлъ въ воздухѣ и при образованіи изъ металловъ ржавчинъ и окалинъ (известей, какъ говорили въ то время), то-есть землястыхъ веществъ, подобныхъ рудамъ, изъ коихъ извлекаются металлы.

4) Чтобы показать еще однимъ опытомъ примѣръ химическихъ превращеній и примѣнимость закона сохраненія вещества, возьмемъ поваренную соль и ляписъ, которымъ, какъ известно, прижигаютъ раны. Оба эти вещества растворяются въ водѣ. Возьмемъ прозрачные растворы каждаго изъ этихъ веществъ и смѣшаемъ ихъ между собою. При этомъ смѣшеніи тотчасъ замѣтимъ образованіе твердаго бѣлаго вещества, которое садится на дно сосуда и неспособно растворяться въ водѣ. Это выдѣлившееся вещество легко отдѣлится отъ раствора процѣживаніемъ. Для этого берутъ стеклянную воронку и въ нее кладутъ кружокъ неклееной бумаги,

[21] Чтобы не держать цилиндръ рукою, открытый конецъ его расширяютъ (и шлифуютъ, чтобы можно было плотно запереть шлифованною пластинкою) и ставятъ на особое стекло, помещаемое въ ваннѣ ниже поверхности воды. Такое стекло, видимое на рисункѣ, называется мостикомъ. Въ немъ дѣлаются отверстия и конецъ газотводной трубки устанавливается подъ одно изъ нихъ, а надъ нимъ ставится цилиндръ, служащій для сбора газа.

сложенный крестъ на крестъ и расплавленный въ воронкѣ такъ, чтобы въ ней получилась бумажная внутренняя поверхность или бумажный конусъ, въ который и вливаютъ мутную жидкость, полученную смѣшеніемъ растворовъ ляписа и поваренной соли. Тогда чрезъ бумагу (цѣдилку, фильтр) пройдетъ прозрачный растворъ, а на бумагѣ останется висѣвшій въ жидкости порошокъ. Его можно высушить



Способъ процеживания, т. е. отдѣленія твердыхъ порошковыхъ тѣлъ отъ жидкости съ ними смѣшанной. Изъ чашки (стакана или другого сосуда) мутную жидкость вливаютъ въ воронку, въ которую вложенъ конусъ пропускной бумаги. Порошокъ остается на бумагѣ или цѣдилкѣ, а жидкость проходитъ чрезъ бумагу. Чтобы при вливаніи не было брызганья и капель, льютъ по стеклянной палочкѣ.

творимыя въ водѣ—ляписъ и поваренная соль, а черезъ замѣщеніе произошло два новыхъ, одно нерастворимое въ водѣ и другое, остающееся въ растворѣ. Взятая вода служила лишь для того, чтобы превратить дѣйствующія вещества въ жидкое и удобоподвижное состояніе. Если ляписъ и соль высушить [22] и взвѣсить и если взять около 58½ граммовъ [23] соли и 170

грам. ляписа, то получится 143½ грам. нерастворимаго хлористаго серебра и 85 грам. растворимой азотно-натровой соли. Сумма вѣсовъ дѣйствующихъ и происходящихъ тѣлъ окажется одинаковою и равною 228½ грам., какъ и слѣдуетъ по закону вѣчности вещества.

Узнавъ вышеуказанный законъ, невольно рождается вопросъ: существуетъ ли граница для разнородныхъ химическихъ превращеній или же они безграничны, то-есть можно-ли изъ даннаго вещества получить равное ему количество всякихъ другихъ веществъ? Другими словами, существуетъ ли вѣчно, некончающееся превращеніе одной матеріи во всѣ другія, или же кругъ этихъ превращеній ограниченъ? Это второй существеннѣйшій вопросъ химіи, вопросъ о качествѣ вещества, вопросъ, очевидно, болѣе сложный, чѣмъ вопросъ о количествѣ. Простой взглядъ на дѣло не можетъ этого рѣшить. Въ самомъ дѣлѣ, видя какъ изъ воздуха и элементовъ почвы образуются разнообразныя вещества растений, какъ желѣзо превращаютъ въ краски, напр., въ чернила, берлинскую лазурь и т. п., можно подумать, что нѣтъ конца качественнымъ измѣненіямъ веществъ. Съ другой стороны, ежедневный опытъ привелъ къ сознанию того, что изъ камня нельзя сдѣлать питательнаго вещества, изъ мѣди—золота и т. п. Поэтому опредѣленнаго отвѣта нужно ждать отъ изученія. Вопросъ этотъ рѣшался въ разныя времена различно. Наиболѣе когда-то распространенное въ этомъ отношеніи мнѣніе утверждало, что все видимое состоитъ изъ четырехъ стихій: воздуха, воды, земли и огня. Оно ведетъ свое начало еще изъ Азіи, оттуда оно перешло къ

ваніе точно только въ предѣлѣ чувствительности вѣсовъ) и гирь, служащихъ для взвѣшиванія, не только по причинѣ затрудненій отъ поправки взвѣшиванія на вѣсъ воздуха, вытѣсняемаго сосудами и взвѣшиваемыми тѣлами и гириями, но также и отъ гигроскопической способности многихъ тѣлъ (и сосудовъ) поглощать влагу воздуха, и отъ затрудненія ничего не потерять при многихъ операціяхъ (процеживаніи, испареніи, сушеніи и т. п.), потребныхъ для получения окончательнаго вѣдова. Всѣ эти обстоятельства принимаются во вниманіе при точнѣйшихъ изслѣдованіяхъ.

[22] Высушивание необходимо для удаленія воды, могущей содержаться во взятыхъ количествахъ (см. 18 выноски).

[23] Точные вѣса дѣйствующихъ и происходящихъ веществъ наблюдаются съ величайшимъ трудомъ по причинѣ не только возможныхъ погрѣшностей вѣсовъ (всякое взвѣши-

Грекамъ, и съ особенною полнотою изложено было Эмпедокломъ, жившимъ за 460 лѣтъ до Р. X. Такое понятіе не было выводомъ изъ точныхъ изслѣдованій, а основывалось по-видимому на различіи тѣлъ газобразныхъ (какъ воздухъ), жидкихъ (какъ вода) и твердыхъ (какъ земля) и на признаніи ихъ измѣненій, совершаемыхъ огнемъ, т. е. жаромъ. Арабскіе ученые стали опытнымъ путемъ идти къ разрѣшенію вышепредложеннаго вопроса. Черезъ Испанію они внесли въ Европу любовь къ изслѣдованіямъ вопросовъ подобнаго рода и съ того времени является много адептовъ этой науки, считавшейся таинственною и названною Алхиміей. Алхимики, не имѣя еще ни одного строгаго закона, какъ исходнаго пункта для своихъ изслѣдованій, весьма различно рѣшали вопросъ о превращеніяхъ веществъ. Важная заслуга ихъ состояла въ томъ, что они дѣлали множество опытовъ, открыли многія новыя превращенія, и всѣмъ извѣстно, какъ нѣкоторые изъ нихъ рѣшили основной вопросъ химіи. Ихъ воззрѣніе можетъ быть выражено признаніемъ безконечнаго превращенія вещества, потому что они отыскивали философскій камень, способный все превращать въ золото и алмазы и могущій молодить старое тѣло. Подобная гипотеза очень рѣзко была отвергнута впоследствии, но не должно думать, что мнѣніе алхимиковъ вытекало только изъ ихъ воображенія. Первые химическіе опыты могли привести къ подобному мнѣнію. Они брали, напр., блестящій металлическій камень, называемый свинцовымъ блескомъ, и получали изъ него свинецъ. Они видѣли, что изъ одного металлическаго тѣла, непригоднаго къ употребленію, получается другое металлическое вещество, болѣе тягучее и цѣнное, употребляющееся въ практикѣ. Далѣе они брали этотъ свинецъ и изъ него получали серебро, еще болѣе цѣнное. Изъ этого они и могли заключить, что цѣлымъ рядомъ превращеній можно облагородить металлы, то-есть получить болѣе и болѣе драгоценныя изъ нихъ. Получивши изъ свинца серебро, они стремились только

къ полученію изъ него золота. Неполнота ихъ изслѣдованія опредѣляется тѣмъ, что они рѣдко взвѣшивали и вообще мало обращали вниманія на количества, а качественныя опредѣленія очень часто субъективны и условны. Взвѣшивая, они узнали бы, что вѣсъ свинца гораздо меньше вѣса свинцоваго блеска, а вѣсъ серебра ничтоженъ въ сравненіи съ вѣсомъ употребленнаго свинца. Если бы они подробно изучили полученіе серебра изъ свинца (и понинѣ главную массу серебра добываютъ изъ природнаго свинца), то убѣдились бы, что свинецъ не превращается въ серебро, а только содержитъ нѣкоторую его долю, и выдѣливши разъ, уже не можетъ болѣе, ни при какихъ операціяхъ, давать серебро. Серебро, извлеченное ими изъ свинца, было въ свинцѣ, а не получилось чрезъ химическое измѣненіе свинца. Нынѣ это хорошо извѣстно изъ опыта, но первый взглядъ на предметъ совершенно естественно можетъ быть ошибочнымъ [24]. Путь, которому слѣдовали алхимики въ изученіи, никогда не можетъ привести къ полному успѣху, потому что они не ставили себѣ простыхъ и ясныхъ вопросовъ, разрѣшивъ которые могли бы идти далѣе. Оттого они не успѣли открыть ни одного точнаго закона, но алхимики оставили отъ себя въ наслѣдство химіи много новыхъ опытныхъ данныхъ. Особенно много изу-

[24] Мало того: въ большинствѣ случаевъ первое сужденіе о множествѣ предметовъ, не повторяющихся въ ежедневномъ опытѣ съ различными видоизмѣненіями, а всегда въ одномъ видѣ или всего только однажды, или немного разъ, обыкновенно бываетъ невѣрно. Такъ, ежедневная видимость восхождения и заката солнца и звѣздъ даетъ невѣрное сужденіе о томъ, что сводъ небесный движется, а мы съ землею остаемся неподвижными. Эта видимая правда далека отъ истины и ей даже противоположна. Точно также повседневный опытъ заключаетъ, что желѣзо не горюче, а между тѣмъ оно горитъ не только въ видѣ опилокъ (см. выш. 14), но и въ видѣ проволоки, какъ увидимъ далѣе. Въ обычной жизни мы судимъ часто съ перваго раза совершенно вѣрно лишь по той причинѣ, что ежедневный опытъ научилъ насъ вѣрному сужденію. Конечно, опытъ самъ по себѣ не даетъ истины, но онъ даетъ возможность устранять ложныя представленія, а истинныя подтверждаетъ во вѣхъ ихъ слѣдствіяхъ.

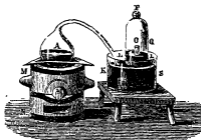
чали они превращеній, свойственныхъ металламъ, и долго оттого химія сосредоточивалась надъ изученіемъ металлическихъ веществъ. Изучая многочисленныя химическія явленія, алхимики часто пользовались двумя химическими превращеніями, одинъ видъ которыхъ называется нынѣ восстановленіемъ, а другой окисленіемъ. Ржавленіе металловъ и вообще переходъ ихъ изъ металлическаго состоянія въ землистое называется окисленіемъ; а обратное получение металла изъ землистаго вещества называется восстановленіемъ. Весьма многіе металлы окисляются черезъ одно накаливаніе на воздухѣ и вновь восстанавливаются черезъ накаливаніе съ углемъ, напр., желѣзо, свинецъ и олово. Въ землѣ находятся многіе такіе окисленные металлы. Это есть одинъ изъ видовъ металлическихъ рудъ. Изъ такихъ рудъ, какъ изъ ржавчины или окалины, при накаливаніи съ углемъ, получаютъ металлы, напр., олово, желѣзо, мѣдь. Эти превращенія изучались алхимиками. Итакъ, извѣстно было два превращенія: окисленіе металловъ и восстановленіе полученныхъ окисловъ въ металлы. Объясненіе этихъ двухъ химическихъ явленій послужило поводомъ къ открытію важнѣйшихъ химическихъ законовъ. Первую гипотезу для объясненія ихъ дали Бехеръ и особенно Сталь, врачъ прусскаго короля, въ *Fundamenta chemiae* 1723 года. По его мнѣнію, всѣ тѣла состоятъ изъ невѣсимаго огневого вещества, называемаго флогистономъ (*materia aut principium ignis non ipse ignis*) и изъ другого элемента, имѣющаго особыя свойства для каждаго вещества. Чѣмъ болѣе способно тѣло къ окисленію или горѣнію, тѣмъ предполагалось въ немъ болѣе флогистона, а въ углѣ содержаніе его считалось весьма большимъ. При окисленіи и горѣніи выдѣляется флогистонъ, а при восстановленіи онъ поглощается или входитъ въ соединеніе. Уголь восстанавливаетъ землистыя вещества именно потому, что онъ богатъ флогистономъ, онъ отдаетъ имъ часть своего флогистона. Итакъ Сталь предполагалъ, что металлы суть тѣла сложныя, состоя-

ція изъ флогистона и землистаго вещества или окисла. Гипотеза Сталя отличается весьма большою простотою и потому, между прочимъ, нашла себѣ множество поклонниковъ [25].

Лавуазье, съ помощью вѣсовъ, доказалъ, что каждое ржавленіе метал-

[25] Правда, что Сталю былъ извѣстенъ фактъ, прямо опровергавшій его гипотезу. Извѣстно было уже (по опытамъ Гегера и особенно Рея, 1630), что при окисленіи металлы увеличиваются въ вѣсѣ, а по предположенію Сталя они должны были бы уменьшаться тогда въ вѣсѣ, потому что при окисленіи выдѣляется флогистонъ. Вотъ что говорить объ этомъ Сталь: „Мнѣ хорошо извѣстно, что при окисленіи (превращеніи въ известь) металлы увеличиваются въ вѣсѣ. Это не только не опровергаетъ моей теоріи, но, напротивъ, поддерживаетъ ее, потому что флогистонъ легче воздуха и, соединяясь съ тѣломъ, стремится поднять его, уменьшаетъ его вѣсъ; слѣдовательно, тѣло, потерявшее флогистонъ, должно быть тяжелѣе“. Это мнѣніе, какъ видно, основано на смутномъ пониманіи флогистона, потому что его первоначально опредѣляли какъ тѣло невѣсимое. Возникновеніе понятія о невѣсимомъ флогистонѣ отвѣчаетъ обычаю и манеръ прошлыхъ столѣтій, когда для объясненія множества явленій прибѣгали къ невѣсимымъ жидкостямъ. Теплоту, свѣтъ, магнетизмъ и электричество объясняли особыми невѣсимыми жидкостями. Въ этомъ смыслѣ ученіе Сталя отвѣчаетъ вполне духу его времени. Если на теплоту нынѣ смотрятъ, какъ на движеніе, энергію, то и флогистонъ должно разсматривать въ этомъ смыслѣ. Дѣйствительно, при горѣніи, напр., угля выдѣляются теплота и энергія, а не присоединяются, хотя кислородъ присоединяется къ углю. Слѣдовательно ученіе Сталя заключаетъ въ себѣ, въ сущности, представленіе о выдѣленіи энергіи, но при этомъ упущено, что все явленіе есть только слѣдствіе происходящаго соединенія. Въ отношеніи къ исторіи химіи, предшествовавшей Лавуазье, кромѣ того, слѣдуетъ рекомендовать сочиненіе: *Expériences et observations sur différentes espèces d'air* (Ouvrage traduit par Gibelin de l'Anglais) de M. J. Priestley, также Car. Guil. Scheele, *Opuscula chimica et physica*. Lips. 1788—1789, два тома. Въ этихъ капитальныхъ сочиненіяхъ англійскаго и скандинавскаго химиковъ видно состояніе свѣдѣній до распространенія идей Лавуазье и изложено много важныхъ наблюденій, легшихъ въ основу современной химіи. Для исторіи флогистона весьма интересна статья Radwell въ *Philosophical Magazine* 1868 г., гдѣ доказывается, что идея флогистона принадлежала еще древнимъ, что *Basilus Valentinus* (1394—1415), въ *Circus triumphalis Antimonii*. *Paracelsus* (1493—1541) въ своемъ сочиненіи de rerum natura, *Glauber* (1604—1668) и особенно John Joachim *Becher* (1625—1682) въ своемъ произведеніи „*Physica subtterranea*“ признавали флогистонъ, только названіе ему придавали иное.

ловъ или окисленіе и горѣніе сопровождается увеличеніемъ вѣса на счетъ воздуха. Онъ принялъ по этому естественное предположеніе, что тяжелѣйшее тѣло болѣе сложно, чѣмъ легчайшее [26]. Вотъ знаменитый опытъ, сдѣланный Лавуазье въ 1774 году и положившій несомнѣнное основаніе мнѣнію, во многомъ противоположному ученію Сталя. Лавуазье налилъ въ стеклянную реторту А 4 унца чистой ртути. Горло реторты изгибалось, какъ показано на фигурѣ, и было погружено въ сосудъ КS, также наполненный ртутью. Выдающийся конецъ О реторты былъ покрытъ стекляннымъ колоколомъ



Приборъ Лавуазье, служившій для опредѣленія состава воздуха и причины увеличенія въ вѣсѣ металловъ при прокаливаніи.

FG. Передъ опытомъ былъ опредѣленъ вѣсъ всей взятой ртути и весь объемъ воздуха, оставшагося въ приборѣ, то-есть въ верхнихъ частяхъ реторты и подъ колоколомъ. Здѣсь именно было весьма важно опредѣлить

[26] Англичанинъ Мауовъ (въ 1666) за цѣлое столѣтіе раньше Лавуазье понялъ правильно нѣкоторыя явленія окисленія, но не умѣлъ ни развить своего взгляда съ ясностію, ни сдѣлать ученіе свое общимъ достояніемъ, ни выразить его въ поучительныхъ опытахъ, а потому и не можетъ быть считаемъ за основателя современныхъ химическихъ свѣдѣній, какъ Лавуазье. Наука есть достояніе общее, а потому справедливость требуетъ не тому отдать наибольшую научную славу, кто первый высказалъ извѣстную истину, а тому, кто умѣлъ убѣдить въ ней другихъ, показали ея достовѣрность и свѣдѣла ея общимъ благомъ. Но научныя открытія рѣдко дѣлаются сразу, обыкновенно первые провозвѣстники не успеваютъ убѣдить въ истинѣ найденнаго, время вызываетъ истиннаго провозвѣстника, обладающаго всеми средствами для проведенія истины во всеобщее сознаніе; однако не должно забывать, что онъ можетъ являться только благодаря труду многихъ и накопившейся суммѣ данныхъ. Таковъ Лавуазье, таковы и всѣ другіе великіе носители истины.

количество воздуха, чтобы узнать, какую роль играетъ онъ при окисленіи ртути: по мнѣнію Сталя, при окисленіи ртути, флогистонъ выдѣляется въ воздухъ, а Лавуазье считалъ, что ртуть, окисляясь, поглощаетъ часть воздуха, а потому слѣдовало узнать, увеличивается или уменьшается количество воздуха при окисленіи металла. Поэтому-то и важно было измѣрить объемъ воздуха до и послѣ опыта. Чтобы достигнуть этого измѣренія, нужно было знать всю емкость реторты, объемъ влитой въ нее ртути, объемъ колокола до той черты, до которой находился въ немъ воздухъ, а также температуру и давленіе воздуха во время его измѣренія. Сочетая всѣ эти данныя, можно было узнать, каковъ объемъ воздуха, оставленнаго въ приборѣ и разобщеннаго отъ остальнаго воздуха. Приготовивъ такимъ образомъ приборъ, Лавуазье нагрѣвалъ въ теченіе двѣнадцати дней реторту съ ртутью до температуры, близкой къ кипѣнію этой послѣдней. При этомъ ртуть покрылась множествомъ красныхъ чешуекъ, то-есть окислилась или превратилась въ землю (свою известь). Это была та красная ртутная окись, о которой (примѣръ 3-й) было говорено выше. По истеченіи двѣнадцати дней, приборъ былъ охлажденъ и тогда можно было замѣтить, что объемъ воздуха во время опыта уменьшился, что и послужило къ опроверженію мнѣнія нѣмецкаго ученаго. Изъ 50 куб. дюймовъ взятаго воздуха осталось только 42. Опытъ Лавуазье привелъ еще къ другимъ не менѣе важнымъ заключеніямъ. Вѣсъ взятаго воздуха уменьшился на столько, на сколько увеличился вѣсъ ртути при окисленіи, то-есть часть воздуха не уничтожилась, а только соединилась со ртутью. Эта часть воздуха можетъ быть вновь выдѣлена изъ красной окиси ртути и имѣеть, какъ мы видѣли (примѣръ 3-й), другія свойства, чѣмъ воздухъ. Ее называли кислородомъ. Та же часть воздуха, которая осталась въ приборѣ и не соединилась со ртутью, не окисляетъ металловъ и вовсе неспособна поддерживать ни горѣнія, ни дыханія, такъ что зажженная лучина тотчасъ гаснетъ при погруженіи въ газъ, остав-

пийся въ колоколѣ: „она гаснетъ въ оставшемся газѣ, какъ при погруженіи въ воду“ — пишетъ Лавуазье въ своемъ мемуарѣ. Этотъ газъ называютъ азотомъ. Итакъ, воздухъ не есть простое тѣло, а состоитъ изъ двухъ газовъ — кислорода и азота, слѣдовательно, мнѣніе о томъ, что воздухъ есть элементарное вещество, несправедливо. При горѣніи и окисленіи металловъ поглощается кислородъ воздуха. Земли, происходящія чрезъ окисленіе металловъ, суть тѣла, составленныя изъ кислорода и металловъ. Смѣшавши кислородъ съ азотомъ, вновь получимъ такой же воздухъ, какой имѣли прежде. Прямымъ опытомъ было доказано также, что при возстановленіи окисла углемъ кислородъ, заключающійся въ окислѣ, переходитъ къ углю и даетъ тотъ самый газъ, который получается при горѣніи угля въ воздухѣ. Слѣдовательно, и этотъ газъ есть также тѣло сложное, составленное изъ угля и кислорода, какъ окислы изъ металловъ и кислорода.

Многочисленные примѣры соединенія и разложенія тѣлъ показываютъ, что большинство тѣлъ, съ которыми приходится имѣть дѣло, суть тѣла сложныя, составленныя изъ нѣсколькихъ другихъ тѣлъ. Накаливая мѣлъ (какъ углемѣдную соль во 2-мъ примѣрѣ), мы получаемъ известъ и тотъ углекислый газъ, который происходитъ при горѣніи угля. Приводя въ прикосновеніе известъ съ этимъ газомъ (и водою), при обыкновенной температурѣ, вновь получаемъ сложное углеизвестковое вещество, подобное мѣлу; слѣдовательно мѣлъ есть тѣло сложное; но и тѣ вещества, изъ которыхъ его можно получить, также не суть вещества простыя, потому что углекислый газъ образуется чрезъ соединеніе угля съ кислородомъ, а известъ происходитъ чрезъ окисленіе особаго металла, называемаго кальціемъ. Раздробляя такимъ образомъ вещества на ихъ составныя части, доходятъ, наконецъ, до такихъ, которыя уже никакими возможными способами нельзя раздѣлить на два или нѣсколько другихъ или изъ чего либо составить. Такія вещества могутъ только соединяться между собою или дѣйствовать на другія тѣла.

Такія вещества, которыя не могутъ быть ни составлены изъ чего либо, ни разложены на какія либо другія, называются **простыми**. Итакъ всѣ однородныя вещества могутъ быть раздѣлены на простыя и сложныя. Это понятіе введено въ науку и удерживается въ ней со времени того же Лавуазье. Число простыхъ тѣлъ весьма невелико сравнительно съ числомъ образуемыхъ ими сложныхъ тѣлъ. Въ настоящее время съ положительною несомнѣнностію извѣстно около семидесяти пяти простыхъ тѣлъ. Нѣкоторыя изъ нихъ весьма рѣдко встрѣчаются въ природѣ или находятся въ незначительномъ количествѣ; число же простыхъ тѣлъ, съ соединеніями которыхъ мы обыкновенно обращаемся въ обществѣ, не болѣе 25-ти.

Простыя тѣла неспособны превращаться другъ въ друга, по крайней мѣрѣ до сихъ поръ незамѣчено ни одного случая подобнаго превращенія, а потому, въ настоящее время, невозможно превратить одинъ металлъ въ другой и до сихъ поръ, не смотря на массу усилій — не отыскалось ни одного факта, который бы сколько-нибудь оправдывалъ мысль о сложности несомнѣнно извѣстныхъ простыхъ тѣлъ [27], такихъ, какъ напр. кислородъ, желѣзо, сѣра и т. п. Слѣдовательно, простыя тѣла по понятію о нихъ неспособны къ реакціямъ разложенія [28]. Поэтому, какъ слѣдствіе изъ за-

[27] Многіе древніе философы принимали одну первичную матерію. Это отражается до нашего времени въ постоянномъ стремленіи уменьшать число простыхъ тѣлъ, напримѣръ, доказать, что въ бромѣ содержится хлоръ, или что хлоръ содержитъ кислородъ. Множествомъ путей старались, опытно и умозрительно, доказать сложность простыхъ тѣлъ. Всѣ труды до сихъ поръ были напрасны и увѣренность въ томъ, что первичная матерія не столь однородна, какъ хотѣлось бы уму въ его первоначальномъ порывѣ скорого обобщенія — укрѣпляется изъ года въ годъ.

[28] Самую слабую сторону понятія о простыхъ тѣлахъ составляетъ отрицательность опредѣляющихъ признаковъ, данныхъ Лавуазье, и съ тѣхъ поръ господствующихъ въ наукѣ. Они не *разлагаются*, они другъ въ друга не *переходятъ*. На это должно замѣтить, что простыя тѣла составляютъ крайнюю грань нашихъ познаній о веществѣ, а въ крайнихъ предѣлахъ познаваемое всегда трудно опредѣляемо съ положительной стороны. При-

кона вѣчности вещества и изъ понятія о простомъ тѣлѣ, можно вывести, что количество каждаго простого тѣла при всѣхъ химическихъ превращеніяхъ остается постояннымъ. Слѣдовательно, уравненіе, выражающее законъ вѣчности вещества, приобретаетъ новое, еще болѣе важное значеніе. Если мы знаемъ количества простыхъ тѣлъ, находящихся въ дѣйствующихъ тѣлахъ, если изъ этихъ тѣлъ, путемъ химическаго измѣненія, произойдетъ рядъ новыхъ сложныхъ тѣлъ, то въ нихъ можетъ содержаться только то же самое количество каждаго изъ простыхъ тѣлъ, какое было въ дѣйствующихъ тѣлахъ. Сущность химическихъ превращеній сводится на изученіе того, съ чѣмъ и какъ соединено каждое простое тѣло до и послѣ превращенія.

Чтобы имѣть возможность уравненіями выражать различныя химическія превращенія, условились обозначать каждое простое тѣло одною или двумя начальными буквами латинскаго наименованія простыхъ тѣлъ. Такъ, напр., черезъ *O* обозначаютъ кислородъ, который называется по латыни *Oxygenium*, чрезъ *N* означаютъ азотъ — *Nitrogenium*, *Hg* — ртуть, *Hydrargyrum*, *Fe* — желѣзо, *Ferrum* и т. д., для каждаго простого тѣла, какъ видно будетъ изъ таблицы, приведенной далѣе. Сложное тѣло означаютъ, ставя вмѣстѣ рядомъ тѣ буквы, которыми обозначаются простыя тѣла, изъ которыхъ оно состоитъ. Напр., чрезъ *HgO* означаютъ красную ртутную окись, что показываетъ, что она составлена изъ кислорода и ртути. Кроме того, знаку каждаго простого тѣла соответствуетъ извѣстное относительное вѣсовое его количество, называемое паемъ или вѣсомъ атома, такъ что химическая формула сложнаго тѣла означаетъ не только качество простыхъ тѣлъ, изъ которыхъ состоитъ сложное тѣло, но и количественное содержаніе каждаго простого тѣла. Всякій химическій процессъ можетъ быть выраженъ уравне-

ніемъ, составленнымъ изъ формулъ, соответствующихъ тѣмъ тѣламъ, которыя дѣйствуютъ и происходятъ. Вѣсовое количество простыхъ тѣлъ въ каждомъ химическомъ уравненіи должно быть равно въ обихъ частяхъ уравненія, потому что никакое простое тѣло ни вновь не образуется, ни пропадаетъ при химическихъ превращеніяхъ.

На слѣдующей страницѣ перечислены болѣе или менѣе хорошо извѣстныя простыя тѣла и приведены знаки, имъ соответствующіе, а въ предисловіи дана таблица простыхъ тѣлъ, ихъ знаки и паи или вѣса атомовъ, соответствующіе знаку простого тѣла, въ дальнѣйшемъ же изложеніи мы увидимъ основанія для сужденія объ атомномъ вѣсѣ простыхъ тѣлъ. Теперь замѣтимъ только, что сложное тѣло, содержащее простыя тѣла *A* и *B*, обозначается формулою A^mB^n , гдѣ *m* и *n* суть коэффициенты или множители, съ которыми въ составъ тѣла входятъ паи простыхъ тѣлъ. Если паи тѣла *A* означимъ чрезъ *a*, тѣла *B* чрезъ *b*, то составъ тѣла A^mB^n выразится такъ: въ немъ содержится *ma* тѣла *A* и *nb* тѣла *B*, слѣдовательно въ 100 частяхъ нашего сложнаго тѣла содержится простого тѣла *A* процентныхъ вѣсовыхъ частей $\frac{ma}{ma+nb}$, а другого простого тѣла $\frac{nb}{ma+nb}$. Ясно, что при помощи формулы мы знаемъ относительное содержаніе каждаго простого тѣла и слѣдовательно, если данъ реальный вѣсъ сложнаго тѣла, изъ его формулы будетъ виденъ реальный вѣсъ и простыхъ тѣлъ, въ немъ содержащихся. Напр., формула *NaCl* поваренной соли показываетъ (такъ какъ *Na* = 23 и *Cl* = 35,5), что въ 100 частяхъ ея 39,3 процентовъ натрія и 60,7 хлора.

Вышеуказаннымъ ясно ограничивается представленіе о химическихъ превращеніяхъ: изъ тѣлъ даннаго качества можно получить не всѣ возможныя тѣла, а только такія, которыя содержатъ тѣ же самыя простыя тѣла. Но и при этомъ первомъ ограниченіи, все-таки число могущихъ образоваться разнообразныхъ соединеній безконечно велико. Изученію и описанію подчи-

томъ для простыхъ тѣлъ несомнѣнно (изъ данныхъ спектральнаго анализа), что они распространены до отдаленнѣйшихъ отъ насъ свѣтилъ и что они выдерживаютъ, не разлагаясь, самыя высокія температуры, какихъ можно достичь.

нено только сравнительно ограниченное число соединений. Каждый, приступающий къ работамъ, легко можетъ открыть новыя, еще не полученные сложныя вещества; многія изъ такихъ вновь получаемыхъ тѣлъ уже предугадываются наукой. Она состоитъ въ постиженіи того однообразія, которое кроется въ этомъ множествѣ сложныхъ тѣлъ; ея цѣль — понять тѣ законы, которые управляютъ ихъ образованіемъ и свойствами. Послѣ установленія понятія о простыхъ тѣлахъ ближайшаго цѣлью химіи стало опредѣленіе свойствъ сложныхъ тѣлъ на основаніи опредѣленія количества и качества простыхъ тѣлъ, въ нихъ входящихъ, изученіе самыхъ простыхъ тѣлъ, опредѣленіе того, какія и съ какими свойствами сложныя тѣла могутъ быть образованы каждымъ простымъ тѣломъ, и въ постиженіи того, въ чемъ состоитъ и какова связь простыхъ тѣлъ въ разныхъ сложныхъ веществахъ. Простое тѣло при этомъ служитъ исходомъ, какъ первичное понятіе, къ которому сводятся всѣ остальные. Если мы утверждаемъ, что такое-то простое тѣло входитъ въ составъ даннаго сложнаго тѣла, если мы говоримъ, что въ красной ртутной окиси заключается кислородъ, то мы этимъ не хотимъ сказать, что кислородъ, какъ газообразное вещество, заключается въ окиси ртути, а только желаемъ выразить тѣ превращенія, къ которымъ способна красная ртутная окись, т. е. хотимъ сказать, что изъ красной ртутной окиси можно получить ртуть и кислородъ и что она можетъ отдавать ихъ различнымъ другимъ тѣламъ, словомъ — хотимъ выразить только тѣ превращенія, къ какимъ способна окись ртути. Выражаясь кратко, мы можемъ сказать, что **составъ** сложнаго тѣла есть выраженіе тѣхъ превращеній, къ которымъ оно способно. Въ этомъ отношеніи полезно сдѣлать ясное различіе между понятіемъ о простомъ тѣлѣ, какъ объ *отдѣльномъ* однородномъ *веществѣ*, и о немъ же, какъ о *вещественной части* или *элементѣ* сложныхъ веществъ. Въ красной ртутной окиси содержится не два простыхъ тѣла — металлъ и газъ, а два элемента: ртуть и кислородъ, дающихъ въ отдѣльности металлъ и кисло-

родный газъ. Не ртуть, какъ металлъ, и не кислородъ въ своемъ газообразномъ видѣ содержатся въ красной ртутной окиси: въ ней содержится только вещество этихъ простыхъ тѣлъ, какъ въ водяномъ парѣ содержится только вещество льда, но не самый ледъ, или какъ въ хлѣбѣ содержится вещество зерна, но не самое зерно. О существованіи элемента можно сдѣлать предположеніе, не зная самого простого тѣла, а изучивъ только его соединенія и зная, что они даютъ, во всевозможныхъ обстоятельствахъ, вещества не тождественныя съ другими, намъ извѣстными соединеніями. Такъ, напримеръ, въ отдѣльности долго не знали фтора, а между тѣмъ должны были признать его за элементъ, потому что были извѣстны его соединенія съ другими простыми тѣлами и опредѣлено различіе этихъ соединеній отъ всѣхъ другихъ сходственныхъ сложныхъ тѣлъ. Чтобы еще яснѣе уразумѣть различіе понятій о простомъ тѣлѣ и **элементѣ** (или радикалѣ, какъ говорилъ Лавуазье), необходимо замѣтить, что сложныя тѣла также образуютъ новыя, еще сложнѣйшія соединенія. Изъ этихъ новыхъ соединеній нерѣдко первоначальное сложное тѣло можетъ быть извлечено совершенно тѣми же способами, какими и простыя тѣла извлекаются изъ своихъ соответственныхъ соединеній. Притомъ многія простыя тѣла существуютъ въ различныхъ видоизмѣненіяхъ, а простой элементъ есть нѣчто, измѣненію не подлежащее. Такъ, углеродъ является въ видѣ угля, графита и алмаза, которые суть различныя тѣла, притомъ простыя, а элементъ ихъ одинъ. Тотъ же углеродъ содержится и въ углекисломъ газѣ, но въ немъ нѣтъ ни угля, ни графита, ни алмаза.

Многія простыя тѣла, хотя и не всѣ, имѣютъ особый блескъ, непрозрачность, ковкость, большую тепло- и электропроводность, какія свойственны металламъ и ихъ взаимнымъ между собою соединеніямъ, называемымъ сплавами. Но далеко не всѣ простыя тѣла суть **металлы**. Простыя тѣла, не имѣющія физическихъ признаковъ, свойственныхъ металламъ, называютъ **металлоидами**. Въ рѣзкихъ примѣрахъ оба разряда

простыхъ тѣлъ ясно различаются, а во многихъ частныхъ случаяхъ различіе не рѣзко, а потому и не можетъ служить основой для точнаго дѣленія простыхъ тѣлъ на двѣ группы.

Во всякомъ случаѣ, понятіе объ элементахъ и простыхъ тѣлахъ составляетъ основу химическихъ знаній, и если мы приводимъ здѣсь, съ самаго начала, списокъ простыхъ тѣлъ, то этимъ хотимъ обозначить состояніе современныхъ свѣдѣній объ этомъ предметѣ. Всего признается до сихъ поръ, около 80-ти простыхъ тѣлъ, но нѣ-

которыя изъ нихъ (около 6-ти) столь рѣдко встрѣчаются въ природѣ и были получены въ такихъ малыхъ количествахъ, что свѣдѣнія о нихъ иногда недостаточны и не полны. Въ общераспространенныхъ тѣлахъ природы содержится весьма малое число простыхъ тѣлъ. Изученіе этихъ послѣднихъ совершеннѣе, чѣмъ другихъ, уже потому, что опыты и наблюденія надъ ними могли производиться большимъ числомъ изслѣдователей. Распространеннѣйшія въ природѣ простыя тѣла суть:

Водородъ,	H.	Въ водѣ, въ организмахъ.
Углеродъ,	C.	Въ организмахъ, каменныхъ углей, известнякахъ.
Азотъ,	N.	Въ воздухѣ, въ организмахъ.
Кислородъ,	O.	Въ воздухѣ, водѣ, землѣ. Масса его наибольшая.
Натрій,	Na.	Въ обыкновенной (поваренной) соли, во многихъ камняхъ.
Магній,	Mg.	Въ морской водѣ, во многихъ камняхъ.
Алюминій,	Al.	Въ камняхъ, глинѣ.
Кремній,	Si.	Въ пескѣ, глинѣ, камняхъ.
Фосфоръ,	P.	Въ костяхъ, золѣ растений, почвѣ.
Сѣра,	S.	Въ колчеданахъ, гипсѣ, морской водѣ.
Хлоръ,	Cl.	Въ обыкновенной (поваренной) соли, въ морской водѣ.
Калій,	K.	Въ камняхъ, золѣ растений, селитрѣ.
Кальцій,	Ca.	Въ известнякахъ, гипсѣ, въ организмахъ.
Желѣзо.	Fe.	Въ почвѣ, желѣзныхъ рудахъ, въ организмахъ.

Кромѣ того, слѣдующія простыя тѣла, или ихъ соединенія хотя не очень распространены въ природѣ, но примѣняются въ общежитіи или техникѣ:

Литій,	Li.	Въ медицинѣ Li^2CO^3 , въ фотографіи $LiBr$.
Боръ,	B.	Бура $B^4Na^2O^7$, борная кислота BH^3O^3 .
Фторъ,	F.	Плавленый шпатель CaF^2 , плавиковая кислота HF .
Хромъ,	Cr.	Хромовый ангидридъ CrO^3 , хромпикъ $K^2Cr^2O^7$.
Марганецъ,	Mn.	Перекись марганца MnO^2 , хамелеонъ $MnKO^4$.
Кобальтъ,	Co.	Въ смальтѣ и синихъ стеклахъ.
Никкель,	Ni.	Имъ покрываютъ другіе металлы (никкелируютъ).
Мѣдь,	Cu.	Всѣмъ извѣстный красный металлъ.
Цинкъ,	Zn.	Употребляется въ листахъ, гальв. элементахъ, латуни и т. п.
Мышьякъ,	As.	Бѣлый мышьякъ (ядъ) As^2O^3 .
Бромъ,	Br.	Бурая, летучая жидкость. Бромистый натрій $NaBr$.
Стронцій,	Sr.	Въ бенгальскихъ огняхъ SrN^2O^6 .
Серебро,	Ag.	Всѣмъ извѣстный бѣлый металлъ.
Кадмій,	Cd.	Бѣлый металлъ. Желтая краска CdS .
Олово,	Sn.	Всѣмъ извѣстный металлъ.
Сурьма,	Sb.	Въ сплавахъ, напр. въ типографскомъ шрифтѣ.
Іодъ,	I.	Въ медицинѣ и фотографіи: свободный іодъ и KI .
Барій,	Ba.	Въ подмѣси къ бѣлиламъ и въ тяжеломъ шпатель $BaSO^4$.
Платина,	Pt.	} Общеизвѣстные металлы.
Золото,	Au.	
Ртуть,	Hg.	
Свинецъ,	Pb.	
Висмутъ.	Bi.	Въ медицинѣ, въ легкоплавкихъ сплавахъ.

Менѣе примѣнимы, но хорошо извѣстны и хотя въ небольшихъ количествахъ, однако довольно часто встрѣчаются въ природѣ соединения слѣдующихъ простыхъ тѣлъ:

Бериллій,	Be.	Молибденъ,	Mo.	Иридій,	Ir.
Титанъ,	Ti.	Палладій,	Pd.	Талій,	Tl.
Ванадій,	V.	Церій,	Ce.	Торій,	Th.
Селенъ,	Se.	Вольфрамъ,	W.	Уранъ,	U.
Цирконій,	Zr.	Осмій,	Os.		

Еще рѣже встрѣчаются въ природѣ, въ практикѣ же примѣненія не имѣютъ, но изслѣдованы съ нѣкоторою полнотою соединения слѣдующихъ элементовъ:

Скандій,	Sc.	Рутеній,	Ru.	Неодимъ,	Nd.
Галлій,	Ga.	Родій,	Rh.	Празеодимъ,	Pr.
Германій,	Ge.	Индій,	In.	Самарій,	Sm.
Рубидій,	Rb.	Теллуръ,	Te.	Иттербій,	Yb.
Иттрий,	Y.	Цезій,	Cs.	Ербій,	Er.
Ниобій,	Nb.	Лантанъ,	La.	Танталъ,	Ta.

Особую группу простыхъ тѣлъ образуютъ затѣмъ газообразныя вещества, открытыя Рамзаемъ, входящія въ небольшомъ количествѣ въ составъ воздуха и отличающіяся отъ всѣхъ другихъ тѣмъ, что до сихъ поръ не удается получить ни одного ихъ соединения съ другими элементами: Гелій He, Неонъ Ne, Аргонъ Ar, Криптонъ Kr и Ксенонъ Xe. Затѣмъ есть нѣкоторое основаніе признавать самостоятельность металловъ: Актинія, Полонія и Радія (открыты г-жею Кюри), входящихъ въ составъ, такъ называемыхъ, радиоактивныхъ соединений, составляющихъ небольшую подгруппу природныхъ соединений урана и торія.

Сверхъ этихъ 77, между простыми тѣлами считаются: гадолиній, тербій, тулій, гольмій, каролиній и нѣсколько другихъ. Но ихъ свойства и соединенія, по великой рѣдкости въ природѣ, еще мало извѣстны и даже самостоятельность [29] нѣкоторыхъ изъ нихъ окончательно не установлена.

Присутствіе многихъ обыкновеннѣйшихъ на землѣ простыхъ тѣлъ (напр. H, Na, Mg, Fe) съ несомнѣнностью доказано на отдаленныхъ отъ насъ свѣтилахъ, посредствомъ изслѣдованія ихъ свѣта. Это убѣждаетъ въ томъ, что та форма вещества, которая проявляется на землѣ въ видѣ простыхъ тѣлъ, имѣетъ

далекое распространеніе во вселенной. А отчего въ природѣ масса однихъ простыхъ тѣлъ больше чѣмъ другихъ [29 bis], мы еще не знаемъ.

Способность каждаго простого тѣла соединяться съ другими элементами и образовывать съ ними сложныя тѣла, большей или меньшей степени прочности, склонныя давать новыя, еще сложнѣйшія соединения, составляетъ основной характеръ каждаго элемента. Такъ, напр., сѣра соединяется легко и съ металлами, и съ кислородомъ, и съ хлоромъ, и съ углеродомъ, серебро же и золото трудно вступаютъ въ соединения, и многія происходящія изъ нихъ соединенія не прочны, легко разлагаются при накаливаніи. Причину или силу, побуждающую вещества къ химическимъ измѣненіямъ, должно считать въ то же время причиною, удерживающею разнородные элементы въ соединенія и придающею образовавшимся веществамъ извѣстную степень прочности. Эту причину или силу называютъ **сродствомъ** (affinitas, affinité, Verwandtschaft) или хими-

[29 bis] Кларкъ въ Америкѣ сдѣлалъ приблизительный расчетъ содержанія различныхъ элементовъ въ земной корѣ (до глубины 15 километровъ) и нашелъ, что главную массу (около 50%) составляетъ кислородъ, затѣмъ слѣдуетъ кремній (около 25%), Al, Fe и т. д., а количество водорода менѣе 1%, углерода едва составляетъ 0,21%, азота же менѣе 0,03%, относительная же масса такихъ металловъ, какъ Cu, Ni, Au—ничтожно мало. Во всей массѣ земли, судя по ея плотности, надо думать (см. гл. 8), большой процентъ составляетъ желѣзо.

[29] О такихъ еще спорныхъ и сомнительныхъ простыхъ тѣлахъ почти не можетъ быть рѣчи въ краткомъ общемъ руководствѣ химіи.

ческимъ средствомъ [30]. Такъ какъ силу эту должно разсматривать, исключительно, какъ притягательную, подобно тяготѣнію, то многіе, напримѣръ Бергманъ въ концѣ XVIII-го столѣтія и Вертолле въ началѣ XIX-го столѣтія, полагали, что средство по существу быть можетъ тождественно со всемірнымъ тяготѣніемъ, и все ихъ различіе зависитъ только отъ того, что послѣднее дѣйствуетъ на замѣтныхъ разстояніяхъ, тогда какъ средство проявляется лишь при малѣйшихъ разстояніяхъ. Но химическое средство невозможно вполнѣ отождествить со всеобщимъ притяженіемъ, ибо послѣднее зависитъ только отъ массы и разстояній, а не отъ качества вещества, отъ котораго сильно зависитъ средство. Нельзя его вполнѣ отождествлять также со сдѣбленіемъ, придающимъ однороднымъ твердымъ тѣламъ ихъ кристаллическую форму, упругость, твердость, вязкость и т. п. свойства, а въ жидкостяхъ опредѣляющимъ ихъ поверхность, каплеобразованіе, поднятіе въ капиллярныхъ трубкахъ и т. п. свойства, потому что средство дѣйствуетъ между разнородными веществами, а сдѣбленіе — между однородными, хотя оба дѣйствуютъ только на незамѣтно малыхъ разстояніяхъ (при прикосновеніи) и имѣютъ много общаго. Химическую силу, заставляющую проникать одно вещество въ другое, нельзя вполнѣ отождествлять даже съ тѣми притягательными силами, которыя заставляютъ прилипать или удерживаютъ разнородныя тѣла другъ около друга, напр. двѣ плоско полированные поверхности твердыхъ тѣлъ, или заставляютъ жидкости смачивать твердыя тѣла и прилипать къ ихъ поверхности, или газы и пары сгущаются на поверхности твердыхъ тѣлъ. Смѣшенія этихъ силъ съ хими-

ческими не должно дѣлать потому, что при дѣйствіи послѣднихъ одно тѣло проникается другимъ и образуется новое, чего не происходитъ при сдѣбленіи. Но очевидно, что силы, опредѣляющія сдѣбленіе разнородныхъ тѣлъ, представляютъ переходъ отъ механическихъ силъ къ химическимъ, потому что дѣйствуютъ только при полномъ прикосновеніи. Долгое время, особенно въ первой половинѣ XIX-го столѣтія, отождествляли химическое притяженіе и химическія силы съ электрическими. Тѣсная связь ихъ, конечно, существуетъ, такъ какъ при химическихъ взаимодействіяхъ электричество развивается, и оно съ своей стороны способно рѣзко вліять на химическіе процессы, напр. при дѣйствіи гальваническаго тока сложныя тѣла разлагаются. Но точно такая же связь химическихъ явленій съ теплотными (при химич. явленіяхъ теплота развивается и теплотою тѣла могутъ разлагаться) показываетъ только единство силъ природы, способность однѣхъ силъ производить другія, превращаться въ нихъ и ихъ видоизмѣнять. А потому, отождествленіе химическихъ силъ съ электрическими не могло устоять при опытной провѣркѣ [31]. Такъ какъ изъ

[31] Особенно убѣдительно были случаи, такъ называемой, металенсіи (Дюма, гл. 11-я) Хлоръ, соединяясь съ водородомъ, даетъ очень прочное тѣло — хлористый водородъ, который, подъ вліяніемъ гальваническаго тока распадается на хлоръ и водородъ, такъ что на положительномъ полюсѣ является хлоръ, на отрицательномъ водородъ. Поэтому электрохимики заключали, что водородъ электроположительное, хлоръ электроотрицательное тѣло и своими противоположными электрическими зарядами они удерживаются другъ около друга. Въ явленіяхъ металенсіи оказалось, что хлоръ можетъ становиться на мѣсто водорода (и обратно), не только не измѣняя первоначальной группировки остальныхъ элементовъ, но и сохраняя ихъ главныя химическія свойства. Такъ, при замѣтѣ въ уксусной кислотѣ водорода хлоромъ, ея способность давать соли не измѣняется. Замѣтимъ при этомъ, что объясненіе причины химическихъ явленій электричествомъ имѣетъ тѣхъ недостатковъ, что одно, мало извѣстное, объясняется другимъ на столько же неяснымъ, какъ первое. Весьма поучительно замѣтить, что вмѣстѣ съ электрохимизмомъ возродилось и держится представленіе, объясняющее гальваническій токъ перенесеніемъ по проводникамъ химическаго дѣйствія, то-есть здѣсь химизмомъ объясняется

[30] Слово это, введенное въ химию, если не ошибаюсь Глауберомъ, основывается на томъ мнѣніи древнихъ философовъ, что соединеніе, сліяніе можетъ происходить только тогда, когда соединяющіяся имѣютъ нѣчто общее, среднее. Какъ во всемъ или многомъ другомъ, рядомъ съ этимъ мнѣніемъ съ древности живетъ и развивается до нашего времени — представленіе прямо этому противоположное, считающее сліяніе зависящимъ отъ противоположности, отъ полярнаго различія, отъ стремленія дополнить недостающее.

всѣхъ молекулярныхъ явленій природы съ наибольшимъ (относительнымъ) совершенствомъ и полнотою нынѣ извѣстны лишь теплотныя явленія, а именно они сведены на простѣйшія, основныя механическія понятія (энергіи, равновѣсій, движеній), могущія, со времени Ньютона, подлежать и строгому математическому анализу, то совершенно естественно стремленіе, особенно выразившееся въ послѣднія десятилѣтія, — привести химическія понятія въ строгое соотношеніе съ изученными явленіями теплоты, однако безъ всякаго отождествленія химическихъ явленій съ теплотными. Природа химическихъ силъ такъ же сокрыта понинѣ для насъ, какъ и природа всеобщаго тяготѣнія, но какъ безъ знанія этой послѣдней, прилагая механическія понятія, астрономическія явленія стали подлежать точному обобщенію и подробному предсказанію множества частныхъ, такъ безъ знанія природы химическаго сродства, — при посредствѣ успѣховъ механической теоріи теплоты, есть надежда достигъ въ изученіи химіи значительнаго успѣха. Но понинѣ эта часть химическихъ свѣдѣній еще не совершенно разработана, а потому, составляя текущую задачу науки, она подробнѣе развивается въ особой части химіи, называемой или теоретическою, или физическою химіею, а лучше всего обозначаемой названіемъ: *химическая механика*. Такъ какъ въ этой области химіи предполагаются уже извѣстными не только разнообразныя однородныя вещества, донинѣ полученныя, химическія превращенія, съ ними совершающіяся, и явленія (теплотныя и всякія другія), ихъ сопровождающія, то приступать къ химической механикѣ возможно только послѣ знакомства съ основными химическими понятіями и веществами,

что составляетъ главнѣйшую цѣль нашего сочиненія [32].

Такъ какъ химическія измѣненія вещества происходятъ отъ внутреннихъ силъ имъ свойственныхъ, такъ какъ химическія явленія состоятъ непременно въ движеніи матеріальныхъ частей и такъ какъ изученіе механическихъ и физическихъ явленій утверждаетъ **законъ вѣчности силъ** или сохраненія энергіи, то въ веществахъ (а въ частности въ элементахъ) неизбежно признать запасъ **химической энергіи** или невидимаго движенія, побуждающаго вступать въ реакціи. Если при реакціи выдѣляется теплота, значить часть химической энергіи можетъ переходить въ теплотную [33]; если при реакціи поглощается [34] теплота, то она можетъ (скрывается) частью переходить въ химическую энергію. Запасъ силы или энергіи къ образо-

[32] Все, что изъ химической механики считая возможнымъ и полезнымъ сообщить въ этомъ начальномъ руководствѣ для ознакомленія съ химіею, состоитъ изъ немногихъ общихъ понятій и нѣсколько частныхъ примѣровъ, особенно относящихся къ газамъ и равновѣснымъ системамъ, проявляющимся при диссоціаціи и переходѣ въ разныя состоянія (физическія и химическія). Но за послѣднія десятилѣтія, особенно вслѣдствіе трудовъ Гибса и Вант-Гоффа, эта область науки развилась на столько сильно, что составляетъ громадный отдѣлъ Физической (Теоретической) Химіи. Предлагаемое сочиненіе, развивая основныя химическія понятія и особенно — ученіе объ химическихъ элементахъ, служитъ лишь введеніемъ въ такія части химіи, какъ Органическая, Аналитическая, Физическая, Техническая и т. п. части нашей науки.

[33] Теорія тепла дала понятіе о запасѣ внутреннего движенія или энергіи, а потому съ нею стало необходимо признавать химическую энергію, но сколько либо отождествлять теплотную энергію съ химическою нѣтъ никакого основанія. Можно думать, но не утверждать съ увѣренностію, что теплотныя движенія отвѣчаютъ частицамъ, а химическія атомамъ, но такъ какъ частицы состоятъ изъ атомовъ, то движеніе однихъ переходитъ на другіе, а потому теплота сильно вліяетъ на реакцірованіе и она является или скрывается (поглощается) при реакціяхъ. Отношенія эти въ общихъ чертахъ очевидныя и едва ли подлежащія сомнѣнію въ частностяхъ представляють еще много сомнительнаго, именно потому, что всѣ виды молекулярныхъ и атомныхъ движеній способны переходить другъ въ друга.

[34] Реакціи, прямо (при обыкновенной или высокой температурѣ) совершающіяся между тѣлами, могутъ быть ясно раздѣлены на экзотермическія, сопровождающіяся выдѣленіемъ

электрическое явленіе. Связь очевидно велика, но оба рода явленій пока надо признать самостоятельными и составляющими виды молекулярныхъ (атомныхъ) движеній, природа которыхъ понинѣ еще не вполне постигнута. Тѣмъ не менѣе связь явленій обихъ категорій не только весьма поучительна сама по себѣ, но и расширяетъ приложимость общаго понятія объ единствѣ силъ природы, составляющаго приобрѣтеніе науки послѣднихъ десятилѣтій.

ванію новыхъ сложныхъ тѣлъ, послѣ нѣсколькихъ соединеній, совершившихся съ потерей теплоты, наконецъ можетъ уменьшиться до того, что получаютъ неэнергетическія сложныя тѣла, но они иногда могутъ соединиться съ энергетическимъ простымъ или сложнымъ тѣломъ и вновь дать сложнѣйшія тѣла, обладающія способностію къ химическимъ взаимодействіямъ. Изъ простыхъ тѣлъ: золоту, платинѣ и азоту присуща малая энергія; калию, хлору, кислороду — весьма значительная степень энергіи. Но и энергія проявляется не на всѣхъ тѣлахъ. Тѣла, несходственные между собою, если вступаютъ въ соединенія, то часто образуютъ вещества съ уменьшенной энергіею. Такъ, калий и сѣра легко горятъ на воздухѣ, если сперва накалены; но если они взаимно соединились, то происшедшее сложное тѣло, хотя и способно окисляться, не горитъ на воздухѣ, какъ его отдѣльныя составныя части. Часть энергіи калия и сѣры выдѣлилась при ихъ взаимномъ соединеніи въ видѣ теплоты. Какъ при переходѣ изъ одного состоянія въ другое поглощается или выдѣляется часть запаса теплоты, такъ при соединеніяхъ, разложеніяхъ и всякихъ химическихъ процессахъ происходитъ измѣненіе въ запасѣ химической энергіи, а вмѣстѣ съ тѣмъ происходитъ выдѣленіе и поглощеніе теплоты.

Для пониманія химическихъ явленій въ смыслѣ механическомъ, то-есть для изученія хода химическихъ явленій, особо важными должно считать въ настоящее время: 1) свѣдѣнія *стехиометріи* или той части химіи, которая изучаетъ вѣсовое и объемное количественное отношеніе между реагирующими веществами; 2) различіе разныхъ видовъ и классовъ химическаго взаимодействія; 3) изученіе измѣненія свойствъ отъ перемѣны состава; 4) изученіе явленій, сопровождающихъ химическія превращенія, и 5) обобщеніе условій, въ которыхъ происходятъ реакціи. Что касается до стехиометріи, то

теплоты, и на эндотермическія, сопровождающія поглощеніемъ теплоты. Въ послѣднемъ случаѣ очевидно необходимъ источникъ теплоты. Имъ служатъ или прямо окружающая среда, или же одновременно идущая другая реакція, или иные виды энергіи.

эта область химіи разработана съ большою полнотою и въ ней найдены законы (Дальтономъ, Авогадро - Жераромъ и др.), столь глубоко проникающіе во всѣ части химіи, что все современное ея состояніе можно характеризовать эпохою подробнаго ихъ примѣненія къ частнымъ случаямъ. Выраженіе количественнаго (вѣсового и объемнаго) состава тѣлъ нынѣ составляетъ важнѣйшую задачу химическихъ изслѣдованій, а потому все дальнѣйшее изложеніе предмета подчинено законамъ стехиометрическимъ. Даже самое значеніе реакцій соединенія, разложенія и перемѣщенія, какъ увидимъ далѣе, приобрѣло особый, новый характеръ подъ вліяніемъ развитія точныхъ понятій о количественныхъ отношеніяхъ тѣлъ, вступающихъ въ реакцію. Сверхъ того, въ этомъ смыслѣ родилось новое, до того не существовавшее, раздѣленіе сложныхъ тѣлъ на **опредѣленныя** и **неопредѣленныя соединенія**. Еще въ началѣ XIX столѣтія Бертолле не дѣлалъ этого различія. Но Пру показали, что множество сложныхъ тѣлъ содержатъ составныя части, изъ которыхъ они происходятъ или на которыя распадаются, въ совершенно точной, опредѣленной и неизмѣняющейся ни при какихъ условіяхъ пропорціи по вѣсу. Такъ, напр., красная ртутная окись содержитъ на 200 вѣсовыхъ частей ртути 16-ть частей кислорода, что и выражается химическою формулою HgO . Въ сплавѣ же мѣди съ серебромъ можно прибавить того или другого металла любое количество, какъ въ водяномъ растворѣ сахара можно измѣнять относительное содержаніе частей, и все же получить однородное цѣлое съ суммою самостоятельныхъ свойствъ. Въ этихъ послѣднихъ случаяхъ происходитъ, значитъ, неопредѣленное химическое соединеніе. Хотя въ природѣ и химической практикѣ (лабораторной и заводской) образованіе неопредѣленныхъ соединеній (напр. сплавовъ, растворовъ) играетъ столь же существенную роль, какъ и образованіе опредѣленныхъ химическихъ соединеній, но такъ какъ стехиометрическіе законы преимущественно примѣнялись до сихъ поръ къ послѣднимъ изъ нихъ, то и всѣ свѣдѣнія о

неопредѣленныхъ соединеніяхъ менѣе полны, и только въ послѣдніе годы вниманіе многихъ изслѣдователей обратилось въ эту область химіи [34 bis].

Для химической механики весьма важно отличать **обратимыя реакціи отъ необратимыхъ**. Вещества, могущія реагировать другъ на друга при данной температурѣ, даютъ такія тѣла, которыя при той же температурѣ или могутъ, или не могутъ давать первоначальныя вещества. Такъ, напримѣръ, соль растворяется въ водѣ при обыкновенной температурѣ, но получающійся растворъ можетъ распадаться при той же температурѣ, оставляя соль и выдѣляя воду испареніемъ. Сѣрный углеродъ происходитъ изъ сѣры и угля при такой температурѣ, при которой можетъ и обратно давать сѣру и уголь. Желѣзо выдѣляетъ при нѣкоторой температурѣ водородъ изъ воды, образуя окись желѣза, но она при

той же температурѣ съ водородомъ можетъ давать желѣзо и воду. Очевидно, что если тѣла *A* и *B* даютъ *C* и *D* и реакція обратима (то-есть *C* и *D* даютъ *A* и *B*), то, взявъ опредѣленную массу *A* и *B* или имъ соотвѣтственную массу *C* и *D*, мы получимъ въ обоихъ случаяхъ всѣ четыре тѣла, то есть наступитъ между реагирующими веществами **химическое равновѣсіе** (или распредѣленіе). Увеличивая массу одного изъ веществъ, получимъ новыя условія равновѣсія, такъ что обратимыя реакціи доставляютъ возможность изучать **вліяніе массы** на ходъ химическихъ превращеній. Примѣрами необратимыхъ химическихъ реакцій могутъ служить многія изъ тѣлъ, которыя происходятъ съ очень сложными соединеніями и смѣсями. Такъ, многія сложные вещества организмовъ (растений и животныхъ) въ жару распадаются, но ни при какой температурѣ сами между собою продукты распада не даютъ обратно первоначальнаго вещества. Порохъ, какъ смѣсь селитры, сѣры и угля, сгорая, даетъ газы и пороховой дымъ, которые ни при какой температурѣ обратно не даютъ начальныхъ веществъ. Чтобы ихъ получить, необходимо обходный путь—**соединенія по остаткамъ**. Если *A* прямо ни при какихъ условіяхъ не соединяется съ *B*, то это еще не значить, что они не могутъ дать соединенія *AB*. Часто *A* можно соединить съ *C*, а *B* съ *D* и если *C* имѣетъ большое сродство къ *D*, то взаимодействіе *AC* на *BD* даетъ не только *CD*, но и *AB*. Такъ какъ при образованіи *CD* вещества *A* и *B*—бывшія въ *AC* и *BD*, остаются въ особомъ состояніи выдѣленія, то предполагается, что ихъ взаимное соединеніе въ *AB* происходитъ именно потому, что они встрѣчаются въ этомъ **нововыдѣленномъ состояніи** „въ моментъ выдѣленія“ (in statu nascendi). Такъ, напримѣръ, хлоръ прямо не реагируетъ ни съ углемъ, ни съ графитомъ, ни съ алмазомъ, представляющими видоизмѣненія свободнаго углерода, а между тѣмъ соединенія хлора съ углеродомъ существуютъ и многія отличаются прочностію. Они получаются при дѣйствіи хлора на углеродистые водо-

[34 bis] Область неопредѣленныхъ химическихъ соединеній, особенно растворовъ и сплавовъ и тѣсная связь ихъ съ опредѣленными соединеніями глубоко занимала меня съ самаго начала моей научной дѣятельности (въ 50-хъ и 60-хъ годахъ XIX ст.), когда на этотъ предметъ мало устремлялось вниманія и работъ въ химіи; часть моихъ изслѣдованій была посвящена этимъ предметамъ (напр., „Удѣльные объемы“, 1856 г., „О соединеніи спирта съ водою“, 1865 г., „Изслѣдованіе водныхъ растворовъ...“ 1887 г. и др.); а потому предметы эти мнѣ особенно любимы. Но по самому смыслу предлагаемаго сочиненія, они только сопрягаются къ „Основамъ химіи“, какъ къ учебно-преимущественно объ элементахъ и какъ къ руководству для начинающихъ. Поэтому я разсматриваю растворы и сплавы только вскользь, попутно и преимущественно въ выносахъ, хотя съ эпохи, опредѣляемой трудами Вантъ-Гоффа и Гибса, нѣмѣе отдается много химическихъ силъ и вниманія. Изученію этихъ предметовъ отводится много мѣста въ недавно родившейся физической и теоретической химіи, куда я и долженъ отсылать моихъ читателей. При томъ, по моему мнѣнію, состояніе современныхъ знаній въ области неопредѣленныхъ соединеній еще недостигло той степени полноты и общности, чтобы оказывать вліяніе на общія химическія воззрѣнія (а это, по моему убѣжденію, со временемъ будетъ достигнуто), а потому для начинающихъ изученіе химіи будетъ лучше, если они приступятъ къ этимъ предметамъ только послѣ того, какъ познакомятся съ общою или, такъ называемою, неорганическою химіей. Въ своей книгѣ я поэтому воздерживаюсь отъ усложненія, которое должно было бы родиться, еслибы я развилъ свои воззрѣнія сюда относящіяся въ подробностяхъ.

роды, какъ остатки отъ прямого реактированія хлора на водородъ. Хлоръ отнимаетъ водородъ и освобожденный углеродъ въ моментъ выдѣленія вступаетъ въ соединенія съ частию хлора, такъ что хлоръ въ результатѣ оказывается соединеннымъ съ водородомъ и углеродомъ.

Что касается до явленій, сопровождающихъ взаимодѣйствіе тѣлъ, то всего важнѣе для химической механики то обстоятельство, что при химическихъ процессахъ не только происходитъ механическое перемѣщеніе (движеніе частей), теплота, свѣтъ, электрическое напряженіе и гальваническій токъ, но всѣ эти дѣятели сами способны измѣнять химическія превращенія. Такая взаимность или обратимость зависитъ, конечно, отъ того, что всѣ явленія природы составляютъ только различные виды и формы движеній видимыхъ и невидимыхъ (молекулярныхъ). Сперва звукъ, а потомъ свѣтъ оказались по существу колебательными движеніями, какъ развиваетъ и доказываетъ съ несомнѣнностію физика. Затѣмъ связь теплоты съ механическимъ движеніемъ и работою перестала быть предположеніемъ, а стала несомнѣнною, и механическій эквивалентъ теплоты (425 килограмметровъ механической работы отвѣчаютъ одной килограммовой единицѣ теплоты или калоріи) даетъ механическую мѣру теплотныхъ явленій. Извѣстно, что механическими способами получается какъ статическое, такъ и динамическое электричество (напр. въ динамо-машинахъ Грамма и др.) и наоборотъ: токомъ (въ электродвигательныхъ машинахъ) можно производить механическое движеніе. Такъ, пропуская токъ чрезъ проводники машины Грамма, можно заставить ее вращаться, а производя ея вращеніе—получить токъ, то-есть демонстрировать обратимость электричества въ механическое движеніе. Поэтому, химическая механика должна почерпнуть въ связи химическихъ явленій съ физическими и механическими основныя черты своего развитія. Но стройной теоріи и даже удовлетворительной гипотезы предметъ этотъ, по своей сложности и сравнительной новосте, еще не получилъ, а потому въ дальнѣй-

шемъ изложеніи мы избѣгаемъ оставившись надъ нимъ, оставляя эту область Физической Химіи, какъ особой части нашей науки.

Химическое измѣненіе въ извѣстномъ направленіи совершается не только по причинѣ различія массъ, состава тѣлъ и распредѣленія въ нихъ частей и средствъ, или химической энергіи, но и подъ влияніемъ **условій**, въ которыхъ находятся вещества. Для того, чтобы между тѣлами, могущими реагировать, произошла извѣстная химическая реакція, нужны часто многія условія, иногда весьма отличающіяся отъ обыкновенныхъ условій, среди которыхъ находятся тѣла въ природѣ. Такъ, на примѣръ, для горѣнія угля необходимо не только присутствіе воздуха и именно кислорода, въ немъ находящагося, но сверхъ того необходимо, чтобы уголь былъ накаленъ, т. е. нагрѣтъ до значительнаго жара. Накаленная часть угля загорается, т. е. соединяется съ кислородомъ воздуха, и при этомъ отдѣляется теплота, которая служитъ для накаливанія другихъ частей угля, которыя потому только и горятъ, что предварительно накалены. Подобно тому, какъ горѣніе угля обуславливается его накаливаніемъ, такъ точно и каждая химическая реакція идетъ только при извѣстныхъ физическихъ, механическихъ и проч. условіяхъ. Главнѣйшія условія, оказывающія влияние на ходъ химическихъ реакцій, суть слѣдующія:

а) *Степень нагрѣванія.* Химическія реакція соединенія идутъ только въ нѣкоторыхъ опредѣленныхъ предѣлахъ температуръ, а внѣ этихъ температуръ не совершаются. Можно привести, какъ примѣръ, не только то, что горѣніе, какъ указано выше, начинается и идетъ только при накаливаніи, но даже и то, что соединенія хлора или поваренной соли съ водою происходятъ только при температурахъ ниже 0°. При высшихъ температурахъ образованіе этихъ соединений не совершается, а образованныя соединенія вполнѣ или частию разрушаются на составныя части. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ—при ходѣ реакцій соединенія—это можно объяснить тѣмъ, что тогда одно изъ реагирующихъ

тѣлъ превращается изъ твердаго состоянія въ жидкое или парообразное. Превращеніе въ жидкость способствуетъ ходу реакціи потому, что помогаетъ полному прикосновенію частицъ, дѣйствующихъ другъ на друга. Другая причина, которой должно приписать значеніе для объясненія вліянія нагрѣванія на возбужденіе реакцій, состоитъ въ томъ, что физическое сдѣленіе или внутренняя связь однородныхъ частицъ при нагрѣваніи уменьшается, и такимъ образомъ легче совершается разъединеніе частей взятыхъ тѣлъ и превращеніе ихъ въ новыя соединенія. Въ томъ же случаѣ, когда реакція требуетъ поглощенія тепла, какъ при разложеніи, потребность нагрѣванія сама собою очевидна. На основаніи совокупности данныхъ о дѣйствіи высокой температуры, нынѣ можно утверждать, что всѣ сложныя тѣла, при болѣе или менѣе сильномъ жарѣ, разлагаются. Примѣры подобнаго разложенія мы уже видѣли, описывая разложеніе красной ртутной окиси на ртуть и кислородъ и разложеніе дерева подъ вліяніемъ жара. Многія тѣла разлагаются при незначительномъ жарѣ, напр., та гремячая ртутная соль, которая кладется въ пистоны или ружейные капсулы, разлагается уже при нагрѣваніи нѣсколько выше 120° . Множество тѣлъ, составляющихъ ткани животныхъ и растений, разлагаются уже при температурѣ 200° . Съ другой стороны, при очень низкихъ температурахъ не совершается никакихъ химическихъ реакцій. Мы видимъ это надъ растеніями, прекращающими свои химическіе процессы при зимнемъ холодѣ. Рауль Пикте (1892), пользуясь очень низкими (до -200° Ц) температурами, получающимися при кипѣніи сжиженныхъ газовъ (см. гл. 2), подтвердилъ, что при температурахъ ниже -120° не совершается даже такихъ реакцій, какъ между сѣрною кислотой и ѣдкимъ натромъ или металлическимъ натріемъ, и даже окрашиваніе лакмуса кислотами начинается лишь при температурахъ выше -80° . Такимъ образомъ, каждая химическая реакція требуетъ для своего хода нѣкоторыхъ температурныхъ граней, и на солнцѣ, гдѣ тем-

пературы очень высоки, или на лунѣ, гдѣ онѣ очень низки, безъ сомнѣнія, множество наблюдаемыхъ нами, на землѣ, химическихъ превращеній не могутъ совершаться.

Вліяніе нагрѣванія на обратимыя химическія реакціи особо поучительно. Если, напр., нагрѣвать сложное тѣло, способное обратно происходить изъ своихъ продуктовъ разложенія, и дойти до нѣкоторой температуры, когда начинается разложеніе, то оно не сразу оканчивается ни по времени, ни по количеству, для опредѣленной массы вещества, заключеннаго въ опредѣленный объемъ. Только нѣкоторая доля вещества разлагается, другая же часть остается неизмѣнною; если температура возвышается — количество разложеннаго вещества увеличивается, и затѣмъ каждой опредѣленной температурѣ отвѣчаетъ при данномъ объемѣ свое отношеніе между разложеннымъ и нетронутымъ веществомъ, пока температура не дойдетъ до той, при которой сложное тѣло вполне распадается. Это неполное разложеніе подъ вліяніемъ температуры — называется *диссоціаціей*. Можно отличить температуры начала и конца диссоціаціи. Если при данной температурѣ диссоціація совершается, но одинъ или всѣ продукты распада не остаются въ прикосновеніи со сложнымъ, неразложившимся тѣломъ, тогда разложеніе дойдетъ до конца. Такъ известковый камень въ жару печи при ея топкѣ весь разлагается на известь и углекислый газъ, потому что послѣдній можетъ удалиться. Если же замкнуть нѣкоторую массу того же камня въ опредѣленный объемъ, напримѣръ, положить въ ружейный стволъ, а потомъ его заклепать и накалить, то углекислый газъ удалиться не можетъ, и тогда при каждой температурѣ, высшей чѣмъ начальная диссоціаціонная, разложится только нѣкоторая доля камня. Разложеніе прекратится, когда выдѣлившійся углекислый газъ будетъ представлять наибольшее *диссоціаціонное давленіе*, отвѣчающее данной температурѣ. Если давленіе увеличить прибавкой газа, начнется вновь соединеніе; при уменьшеніи давленія — будетъ идти разложеніе. Разложеніе при этомъ совер-

шенно подобно испаренію: если паръ не удаляется, его давленіе достигаетъ наибольшаго, отвѣчающаго температурѣ, и испареніе прекратится. Если тогда паровъ прибавить, они сгустятся въ жидкость, если ихъ убавить, т. е. убавить давленіе, сохраняя температуру — испареніе произойдетъ. Эти понятія о диссоціаціи, введенныя въ науку Генрихомъ Сентъ-Клеръ-Девиллемъ, мы будемъ неоднократно развивать впослѣдствіи. Замѣтимъ еще, что разъединенныя составныя части вещества тѣмъ легче соединяются, чѣмъ ближе ихъ температура къ температурѣ начала диссоціаціи, т. е., что температура начала диссоціаціи близка къ температурѣ начала реакціи. Въ нѣкоторыхъ же случаяхъ существуетъ совершенно опредѣленная температура химическаго превращенія, которую прямо можно опредѣлить (и уподобить), какъ температуры плавленія или кипѣнія: выше нея происходитъ, напримѣръ, распаденіе сложнаго тѣла, а ниже — соединеніе или образованіе этого сложнаго тѣла, что можно наблюдать не только съ помощію термометра, но и съ быстрому измѣненію объема (дилатометромъ), наступающему при такой *переходной температурѣ*. Такъ; природный гипсъ или двухводная сѣрнокальцевая соль ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) при 107° распадается совершенно (въ замкнутомъ пространствѣ — иначе вода улетитъ въ видѣ пара) въ жидкую кашу, содержащую $\frac{3}{4}$ бывшей воды въ жидкомъ видѣ и полуводную сѣрноизвестковую соль ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$), а при низшихъ температурахъ вновь происходитъ двухводная соль.

б) *Вліяніе гальваническаго тока* и электричества вообще на ходъ химическихъ превращеній весьма подобно вліянію теплоты. Большинство сложныхъ тѣлъ, проводящихъ гальванической токъ, при дѣйствіи его разлагаются. А вблизи тѣхъ условий, при которыхъ происходитъ разложеніе, обыкновенно совершаются и соединенія, а потому отъ дѣйствія электричества часто наступаетъ соединеніе. Совершенно какъ для нагрѣванія. Электричество нужно считать также особымъ видомъ частичнаго движенія, какъ и теплоту, и все то, что отно-

сится къ вліянію теплоты, относится и къ вліяніямъ, производимымъ дѣйствіемъ тока, только здѣсь раздѣленія тѣла на составныя части можно достигнуть иногда съ большимъ удобствомъ, потому что оно совершается при обыкновенной температурѣ. Самыя прочныя тѣла могутъ быть этимъ путемъ разложены, и здѣсь замѣчается та важная особенность, что составныя части являются на различныхъ полюсахъ или электродахъ, чрезъ которые проходитъ токъ въ тѣло. Вещества, являющіяся на положительномъ полюсѣ (анодѣ), носятъ названіе электроотрицательныхъ, а тѣ, которые являются (какъ напр. металлы) на катодѣ, то-есть на отрицательномъ полюсѣ, носятъ названіе электроположительныхъ. Къ разряду первыхъ принадлежатъ тѣла не металлическія, въ большинствѣ по крайней мѣрѣ случаевъ, какъ-то: хлоръ, кислородъ и т. п., а также кислоты и сходственныя съ ними тѣла. На отрицательномъ же полюсѣ являются металлы, водородъ и сходственныя съ нимъ продукты разложенія или іоны. Разложеніе сложныхъ тѣлъ посредствомъ гальваническаго тока послужило въ исторіи химіи къ открытіямъ весьма важнымъ. Многія простыя тѣла были получены этимъ путемъ. Въ особенности знаменито полученіе металловъ калия и натрія, соединенія которыхъ съ кислородомъ Лавуазье и химики его времени разлагать не умѣли. Англичанинъ Деви показалъ, что эти вещества разлагаются гальваническимъ токомъ, и на отрицательномъ полюсѣ получаютъ металлы, заключающіеся въ этихъ соединеніяхъ, а именно: калий и натрій. Въ послѣднее время, когда динамо-машины дали возможность удобно получать гальванической токъ, сожигая топливо, или пользуясь водяными и др. двигателями, этотъ приемъ Деви стало удобнымъ и выгоднымъ примѣнить къ заводскому полученію металловъ, напр. На изъ сплавленнаго NaHO , хлора изъ растворовъ поваренной соли и т. п.

с) *Дѣйствіемъ свѣта* нѣкоторыя малопостоянныя соединенія также разлагаются. На этомъ свойствѣ нѣкоторыхъ веществъ (напр. солей серебра) основана фотографія. Механическая работа

тѣхъ колебаній, которыя опредѣляютъ свѣтовые явленія, весьма невелика и потому только нѣкоторыя, вообще непрочныя, тѣла могутъ разлагаться свѣтомъ, по крайней мѣрѣ, въ обыкновенныхъ условіяхъ. Но есть виды химическихъ явленій, опредѣляемые свѣтомъ, составляющие еще неразрѣшенную задачу химіи. Это именно явленія, происходящія въ растеніяхъ подѣ влияніемъ свѣта. Здѣсь совершаются разложенія и соединенія весьма разнообразныя, нерѣдко невоспроизведенныя еще искусственными способами. Такъ, напримѣръ, углекислый газъ, столь прочный относительно дѣйствія тока и тепла, разлагается въ растеніяхъ, подѣ влияніемъ свѣта, выдѣляя кислородъ. Хлоръ соединяется съ водородомъ не только подѣ влияніемъ тепла, но и подѣ влияніемъ свѣта, показывая, что и соединенія, точно также какъ разложенія, могутъ возбуждаться дѣйствіемъ свѣта.

d) *Механическія вліянія* оказываютъ, какъ и вліянія предыдущихъ родовъ, свое дѣйствіе какъ на ходъ химическихъ соединеній, такъ и на ходъ химическихъ разложеній. Многія вещества разлагаются отъ одного тренія или удара. Таково, напр., соединеніе, называемое іодистымъ азотомъ, заключающее въ себѣ азотъ, іодъ и водородъ; такова и гремучертутная соль, которая отъ удара въ ружейныхъ капсюляхъ (пистонахъ) разлагается. Механическое треніе заставляетъ сѣру сгорать насчетъ кислорода, заключающагося въ бертолетовой соли. Давленіе также вліяетъ какъ на физическое, такъ и на химическое состояніе реагирующихъ веществъ и опредѣляетъ, вмѣстѣ съ температурою, состояніе веществъ, особенно ясно проявляющееся тогда, когда вещество находится въ упруго-газообразномъ видѣ, такъ какъ тогда отъ переменъ давленія сильно измѣняются объемы, а слѣдовательно и число точекъ встрѣчи разнородныхъ веществъ. Такъ, сжатый водородный газъ энергичнѣе дѣйствуетъ на іодъ и на растворы многихъ солей—при соответственныхъ условіяхъ температуры.

e) Вліяніе *времени* на теченіе реакцій сказывается не только въ томъ, что для проникновенія тѣлъ другъ дру-

гомъ—ради возможности химическаго между ними воздѣйствія—необходимо механическое перемѣщеніе, которое можетъ совершаться лишь съ опредѣленною скоростію (такъ, горвіе твердаго вещества въ воздухѣ, совершаясь на поверхности, опредѣляется ея возобновленіемъ и притокомъ воздуха, что совершается лишь съ ограниченою скоростію), но и въ томъ, что, послѣ полнаго прикосновенія, внутреннее перемѣщеніе, опредѣляющее химическія реакціи, требуетъ своего времени, или совершается лишь съ опредѣленною скоростію. Общеизвѣстенъ примѣръ, такъ называемаго, вылѣживанія или старости винограднаго вина, содѣйствующей появленію въ винѣ особаго „букета“ или ароматическихъ началъ. Они происходятъ изъ кислотъ и спирта, содержащихся въ свѣжемъ (молодомъ) винѣ въ отдѣленномъ видѣ, а при сохраненіи вина дающихъ чрезъ взаимодѣйствіе (двойное разложеніе) воду и ароматическія сложныя эфиры. Реакція эта, протекая при обыкновен. темпер. медленно и принадлежа къ числу обратимыхъ (т. е. сложныя эфиры + вода способны давать спиртъ и кислоту), идетъ съ явно ограниченою скоростію, величина которой зависитъ отъ температуры и др. условій. Такихъ реакцій, медленно идущихъ, много, но большинство наиболѣе рѣзкихъ химическихъ превращеній (съ которыми прежде всего и должно познакомиться при началѣ изученія химіи) течетъ столь быстро, что при ихъ обсужденіи обыкновенно время не принимается во вниманіе [35].

f) Кромѣ различныхъ обстоятельствъ, изложенныхъ выше, ходу химическихъ реакцій благоприятствуетъ или препятствуетъ то *состояніе прикосновенія*, въ какомъ находятся дѣйствующія тѣла. Увеличить число точекъ прикосновенія—значитъ, при прочихъ равныхъ условіяхъ, увеличить напряженность хода реакцій. Достаточно указать хотя бы на одинъ тотъ примѣръ, что слѣдная кислота не поглащаетъ маслороднаго газа при обыкновенныхъ усло-

[35] Скорость реакцірованія разсматривается подробнѣе также въ физической Химіи и въ нашемъ изложеніи мы касаемся этого предмета лишь очень кратко.

вяхъ прикосновенія, но при продолжительномъ взбалтываніи такое поглощеніе происходитъ, потому что число прикасающихся точекъ увеличивается весьма значительно. Когда заставляютъ дѣйствовать твердыя тѣла другъ на друга, то для полнаго и скорѣйшаго ихъ взаимодѣйствія необходимо сколь возможно мелко перемѣшать ихъ между собою, превративъ въ возможно мелкій порошокъ. Бельгійскій химикъ Спрингъ показалъ, что порошки твердыхъ тѣлъ, при обыкновенной температурѣ не реагирующихъ другъ на друга, могутъ подвергаться реакцированію при увеличенномъ давленіи. Такъ, *при давленіи* въ 6000 атмосферъ сѣра способна соединяться съ многими металлами при обыкновенной температурѣ, а порошки многихъ металловъ образуютъ сплавъ при обыкн. темп. [35 bis]. Очевидно, что здѣсь прежде всего должно признать увеличеніе точекъ или плоскостей прикосновенія, какъ причину наступающаго взаимодѣйствія, которое, безъ сомнѣнія, можетъ совершаться съ твердыми тѣлами, какъ съ жидкими или газообразными, потому что во всѣхъ состояніяхъ вещества, хотя въ разной мѣрѣ и формѣ, должно признать существованіе внутренняго движенія и подвижность частицъ, образующихъ самыя тѣла. Весьма важно обратить вниманіе на то, что внутреннее движеніе или состояніе частей въ частицахъ тѣлъ должно быть инымъ внутри

вещества и на его поверхности, потому что внутри тѣла со всѣхъ сторонъ на каждую частицу вещества дѣйствуютъ другія такія же частицы, а на поверхности тѣлъ—только съ одной стороны. Поэтому состояніе вещества на поверхностяхъ его прикосновенія съ другими тѣлами будетъ ими болѣе или менѣе измѣнено и можетъ быть такимъ, какъ при повышеніи температуры. Этимъ соображеніемъ объясняется многочисленный классъ **контактныхъ** химическихъ реакцій, то есть возникающихъ отъ присутствія (прикосновенія, катализа) въ которыхъ особыхъ тѣлъ. Особенно часто вліяютъ этимъ способомъ тѣла пористыя и порошковатыя и между ними болѣе всѣхъ губчатая платина и уголь. Такъ, сѣрнистый газъ не соединяется прямо съ кислородомъ, но отъ присутствія губчатой платины соединеніе происходитъ съ выдѣленіемъ теплоты [36].

Вышеизложенныя общія, вступительныя химическія понятія получаютъ свой настоящій смыслъ только при знакомствѣ съ химическими частностями, къ которымъ мы теперь и перейдемъ. Тѣмъ не менѣе неизбѣжно было съ самаго начала ознакомиться съ такими многообъемлющими началами, каковы законы сохраненія вещества и силы, потому что только при ихъ признаніи и только подъ ихъ вліяніемъ разборъ частностей можетъ быть удобоисполнимымъ и плодотворнымъ.

ГЛАВА ПЕРВАЯ.

О водѣ и ея соединеніяхъ.

Вода находится почти всюду въ природѣ и во всѣхъ трехъ состояніяхъ. Въ парахъ вода находится въ атмосферѣ всей земной поверхности. Сгущаясь,

пары воды даютъ снѣгъ, градъ, дождь, росу, туманы. Въ одномъ кубич. метрѣ (или въ 1000 литрахъ = 0,102958 кубич. саж.) воздуха можетъ нахо-

[35 bis] Въ 1888 г. Спрингъ показалъ, что смѣсь хорошо измельченныхъ сухихъ негигроскопическихъ солей: уксусно-натровой $C^2H^3NaO^2$ и азотно-калиевой KNO^3 даетъ, даже при обыкн. давленіи (при лежаніи въ сухой атмосферѣ), гигроскопическую массу, потому что образуются чрезъ замѣщеніе новыхъ ги-

гроскопическія соли: уксусно-калиевая $C^2H^3KO^2$ и азотно-натровая $NaNO^3$, и тѣмъ доказалъ, что вещества твердыя могутъ между собою реагировать.

[36] Контактныя явленія особо подробно рассмотрѣны въ сочиненіи проф. Д. П. Коновалова (1884 г.). Должно думать, по моему мнѣ-

даться, при 0° , только 4,8 грамма водяныхъ паровъ, при 20° около 17,0 гр., при 40° около 50,7 грамм., но въ обыкновенномъ воздухѣ содержится лишь около 60% указанного количества влаги. Меньшее содержание паровъ, чѣмъ 40% возможной влажности, ощущается, какъ сухость воздуха. Воздухъ же, содержащій болѣе 80% влаги, считается уже сырмъ [1]. Вода въ

нью, что на точкахъ прикосновенія тѣлъ измѣняется состояніе внутренняго движенія атомовъ въ частицахъ, а оно опредѣляетъ химическія реакціи; поэтому отъ контакта совершаются реакціи соединенія, разложенія и перемены. Д. П. Коноваловъ показалъ, что множество тѣлъ, при опредѣленномъ состояніи ихъ поверхности, дѣйствуютъ контактно, что напр., порошковатый кремнезѣмъ (назъ гидрата) дѣйствуетъ, разлагая нѣкоторые сложные эфиры, совершенно такъ же, какъ платина. Такъ какъ всѣ химическія реакціи совершаются только при полномъ прикосновеніи, то вѣроятно, что онѣ какъ бы подготовляются чрезъ тѣ измѣненія въ расположеніи атомовъ въ частицахъ, которыя наступаютъ при контактѣ. При этомъ роль контактныхъ вліяній значительно расширится. Этими вліяніями должно объяснить то, что смѣсь водорода съ кислородомъ даетъ воду (вырывается) при разныхъ температурахъ, смотря по тому, какое нагрѣтое тѣло передаетъ температуру газовой смѣси. Для химической механики вліянія этого рода должны имѣть большое значеніе, но они по сихъ поръ еще мало изучены. Не должно забывать, что контактъ, т. е. прикосновеніе, неизбѣженъ при всякомъ химическомъ воздѣйствіи.

[1] Въ химической практикѣ постоянно приходится обращаться съ газами и часто газы приходится собирать надъ водою; притомъ часть воды переходитъ въ паръ и смѣшивается съ газами, а потому химику весьма важно умѣть рассчитать количество влажности въ воздухѣ и другихъ газахъ. Представимъ цилиндръ, стоящій въ ртутной ваннѣ и наполненный сухимъ газомъ, объемъ котораго v , температура t° и давленіе или упругость h мм (h миллиметровъ ртутнаго столба при 0°). Введемъ въ цилиндръ воду въ такомъ количествѣ, чтобы часть воды осталась въ жидкомъ состояніи и, слѣдов., чтобы газъ былъ насыщенъ парами; тогда произойдетъ увеличеніе объема газа (но если взять много воды, то произойдетъ раствореніе газа въ ней и можетъ быть уменьшеніе объема газа). Предположимъ далѣе, что послѣ прибавленія воды темп. t° сохранилась та же; тогда давленіе и объемъ увеличатся. Чтобы наслѣдовать явленію, искусственно увеличимъ давленіе и доведемъ объемъ до первоначальнаго v . Тогда давленіе или упругость окажется большимъ, чѣмъ h , а именно будетъ $h + f$, значить отъ введенія водяныхъ паровъ упругость газа увеличилась. Наблюденія Дальтона, Гей-Люссака и Ренью показали, что это (f) увеличеніе равно тому наибольшему давленію, какое свойственно водянымъ парамъ при температурѣ наблюденія.

жидкомъ видѣ, падая, какъ дождь и снѣгъ, проникаетъ въ землю, собирается въ ручьи, озера, рѣки, моря и океаны. Изъ земли она впитывается

Изъ таблицы наблюденныхъ упругостей водяныхъ паровъ можно найти для каждой температуры соответственное наибольшее давленіе, f . Это выражается такъ: наибольшая упругость водяныхъ (и всякихъ другихъ) паровъ, насыщающихъ пространство, въ пустотѣ и въ какомъ-либо газѣ — одинакова. Это правило извѣстно подъ именемъ закона Дальтона. Итакъ, мы имѣемъ объемъ v сухого газа подъ давленіемъ h , а влажнаго, насыщеннаго паромъ, подъ давленіемъ $h + f$. Объемъ v сухого газа подъ давленіемъ $h + f$ займетъ, по закону Мариотта, объемъ $\frac{vh}{h+f}$, слѣдоват., объемъ, занимаемый парами воды, подъ давленіемъ $h + f$ равенъ $v - \frac{vh}{h+f}$, или $\frac{vf}{h+f}$. Итакъ

объемы сухого газа и влажности, въ него входящей при давленіи $h + f$, относятся между собою, какъ $h : f$. А потому, при давленіи H , если паръ насыщаетъ пространство, объемы сухого воздуха и влажности въ немъ заключающейся, относятся, какъ $(H - f) : f$, гдѣ f выражаетъ давленіе паровъ, находимое изъ таблицы. Такимъ образомъ, если измѣрять объемъ N газа, насыщеннаго парами, при давленіи H , то объемъ того же сухого газа, при томъ же давленіи, равенъ будетъ $N \frac{H-f}{H}$. По-

этому получается слѣдующее практическое правило: если измѣрять при давленіи H объемъ газа, насыщеннаго парами, то объемъ сухого газа, въ немъ находящагося, получимъ, если найдемъ объемъ, соответственный давленію H , уменьшенному на давленіе водянаго пара, соответствующее температурѣ наблюденія.

Предмудшія отношенія даютъ наибольшее количество воды, могущей содержаться въ газѣ, а степень влажности покажетъ, какая доля этого наибольшаго количества находится въ данномъ случаѣ, если паръ пространства не насыщаетъ. Поэтому, если приходится измѣрять объемы влажнаго газа, тогда или нужно вполне высушить газъ или же вполне насытить влагою, или узнать степень влажности. Первый и послѣдній способы мало удобны, а потому, обыкновенно, прибѣгаютъ ко второму способу. Для этого въ колоколь съ измѣряемымъ газомъ вводятъ воду, дожидаются нѣкоторое время, пока газъ насытится влагою, наблюдаютъ, чтобы часть жидкости осталась, и тогда опредѣляютъ объемъ влажнаго газа, покоему узнаютъ объемъ сухого газа.

Чтобы найти **вѣсъ паровъ** воды въ газѣ, необходимо знать вѣсъ кубической мѣры паровъ при 0° и 760 мм. Зная, что куб. сантим. воздуха при этомъ вѣситъ 0,001293 гр., а водяной паръ имѣетъ плотность 0,62, найдемъ, что куб. сантим. водянаго пара, при 0° и 760 мм, вѣситъ 0,0008. а при температурѣ t° и давленіи h вѣсъ будетъ $0,0008 \frac{h}{760} \frac{273}{273+t}$ гр. Мы уже знаемъ, что при температурѣ t° и

корнями растений, которыя въ свѣ-
жемъ видѣ содержатъ отъ 40 до 80 про-
центовъ воды по вѣсу. Почти таково
же содержаніе воды и въ животныхъ.

при давленіи h въ v куб. сант. газа содер-
жится $v \cdot \frac{f}{h}$ объемовъ водяного пара, насы-
щающаго пространство; слѣдовательно, вѣсъ
водяного пара, помѣщающагося въ v куб.
сант. газа, будетъ

$$r = 0,0008 \cdot \frac{f}{760} \cdot \frac{273}{273+t} \text{ граммовъ.}$$

Слѣдовательно, вѣсъ воды, заключающейся
въ одномъ объемѣ газа, зависитъ только отъ
температуры, но не отъ давленія (это и есть
законъ Дальтона). Изъ этого ясно, что, зная
вѣсъ паровъ p , помѣщающихся въ данномъ
объемѣ газа, легко узнать степень влажности
 $r = \frac{p}{v \cdot 0,0008} \cdot \frac{760}{f} \cdot \frac{273}{273+t}$. На этомъ осно-
вано весьма точное опредѣленіе степени влаж-
ности воздуха по вѣсу воды, въ данномъ его
объемѣ заключающейся. По предыдущей фор-
мулѣ легко вычислить число p граммовъ воды,
заключающейся при всякомъ давленіи въ 1
кубич. метрѣ газа, насыщеннаго парами, напр.
при 30° , $f = 31,5$ и $p = 29,84$ граммовъ.

Законы Марриота, Дальтона и Гей-Люссака,
примѣняемые выше для газовъ и паровъ, не
вполнѣ точны, хотя близки къ истинѣ. Въ
дѣйствительности, въ газѣ давленіе водяного
пара немного меньше, чѣмъ въ безвоздуш-
номъ пространствѣ, вѣсъ вмѣщающагося въ
немъ пара немного меньше того, который на-
ходится по закону Дальтона, какъ показали
опыты Ренью и др. Разность, однако, не пре-
вышаетъ 5% всего давленія паровъ. Это, хотя
небольшое, уменьшеніе упругости, происходящее
при смѣшеніи паровъ и газовъ, указываетъ,
что тогда уже есть, какъ бы, начало хими-
ческаго измѣненія. Въ сущности при этомъ
совершается, какъ при контактѣ (см. пред-
шеств. выноску), перемѣна въ движеніи ато-
мовъ въ частицахъ, а потому и измѣненіе
самого движенія частицъ.

Въ однообразномъ смѣшеніи воздуха и дру-
гихъ газовъ съ водянымъ паромъ, въ способ-
ности воды переходить въ паръ и давать
однообразное смѣшеніе съ воздухомъ, можно
видѣть примѣръ физическаго явленія, сходна-
го съ химическимъ, составляющаго пере-
ходъ отъ одного разряда явленій къ другому.
Между водою и сухимъ воздухомъ существуетъ
какъ бы средство, заставляющее воду насы-
щать воздухъ и въ немъ распредѣляться. Но
такая однородная смѣсь образуется незави-
симо (почти) отъ природы газа, въ которомъ
происходитъ испареніе; даже въ безвоздуш-
номъ пространствѣ явленіе совершается почти
также, какъ въ газѣ, а потому не свойство
газа, не отношеніе его къ водѣ, а свойство
самой воды заставляеть ее испаряться, слѣ-
довательно здѣсь еще нѣтъ ясно развитаго
химическаго средства. Нѣкоторая доля его
однако существуетъ, что видно изъ отступ-
ленія отъ закона Дальтона.

Въ твердомъ видѣ вода является какъ
снѣгъ, ледъ, или въ видѣ формъ про-
межуточныхъ между ними, какія за-
мѣчаются на горахъ, покрытыхъ вѣч-
ными снѣгами. Вода рѣкъ [2], источ-

[2] Падающая изъ атмосферы вода содер-
житъ въ своемъ растворѣ газы воздуха, азот-
ную кислоту, амміакъ, органическія соедине-
нія, соли натрія, магнія и кальція и механи-
ческую подмѣсь пыли и зародышей, носящихся
въ воздухѣ. Содержаніе этихъ и нѣкоторыхъ
другихъ составныхъ частей мало и весьма из-
мѣнчиво. Даже въ началѣ и концѣ дождя за-
мѣчаются измѣненія, нерѣдко весьма значи-
тельные. Такъ, напримѣръ, Буссенго опредѣ-
дилъ въ кубическомъ метрѣ первой части
дождя содержаніе 3,7 гр. амміака, а въ по-
слѣдней части того же дождя было только
0,64 гр., а среднимъ числомъ, въ каждомъ куб-
ическомъ метрѣ того же дождя содержалось.
1,47 гр. амміака. Въ теченіи круглага года
атмосфера доставляетъ одной десятинѣ земли
до 15 килограм. азота въ видѣ соединія его.
Маршанъ, въ одномъ куб. метрѣ снѣговой
воды, нашелъ 15,63, а въ дождевой 10,07 гр.
сѣрно-натровой соли. Смитъ показалъ, что
послѣ тридцати-часоваго дождя, шедшаго разъ
въ Манчестерѣ, въ одномъ куб. метрѣ дожде-
вой воды содержалось еще 34,3 гр. солей. Въ
дождевой водѣ нашли до 25 гр. органическихъ
веществъ въ одномъ кубич. метрѣ. Общее со-
держаніе твердыхъ веществъ въ такой водѣ
простирается до 50 гр. Въ дождевой водѣ
обыкновенно меньше углекислага газа, чѣмъ
въ проточной. Разсматривая питаніе растений,
необходимо имѣть въ виду вещества, прино-
симыя дождями въ почву.

Рѣчная вода, обыкновенно содержитъ въ
1000000 гр. отъ 50 до 1600 гр. солей. Содер-
жаніе твердыхъ веществъ въ нѣкоторыхъ из-
вѣстныхъ рѣкахъ, а именно въ одномъ куб
метрѣ или въ 1000000 гр., есть слѣдующее.
въ Донѣ 124, въ Лоарѣ 135, въ р. Св. Лав-
рентія 170, въ Ронѣ 182, въ Диѣврѣ 187, въ
Дунатѣ отъ 117 до 234, въ Рейнѣ отъ 158 до
317, въ Сенѣ отъ 190 до 432, въ Темзѣ, около
Лондона, отъ 400 до 450, въ верхнихъ ея ча-
стяхъ 387, а въ нижнихъ до 1617, въ Нилѣ
1580, въ Иорданѣ 1052 гр. Нева характе-
ризуется чрезвычайно малымъ содержаніемъ
твердыхъ подмѣсей. По изслѣдованіямъ проф.
Ю. К. Трапша, въ куб. метрѣ невской воды
находится 32 гр. негорючихъ и 23 гр. органи-
ческихъ веществъ, то-есть всего около 55 гр.
Это одна изъ самыхъ чистыхъ водъ, какія
только извѣстны въ рѣкахъ. Вода Фонтанки
содержитъ въ себѣ уже 36 гр. негорючихъ
и 25 гр. органическихъ веществъ, то-есть всего
61 гр.; Екатерининскій каналъ содержитъ 66 гр.;
вода Ладожскаго озера содержитъ 27 гр. не-
органическихъ и 20 органическихъ веществъ,
то-есть всего 47 гр. По анализамъ (1887) проф.
А. В. Пеля, въ невской водѣ: мути 1,6, органи-
ч. веществъ 22 гр., минеральныхъ всего
38 гр., изъ нихъ извести 13 гр., амміака 0,16,
азотной кислоты 0,7 гр., въ тоннѣ. Онъ же
опредѣлялъ въ куб. сант. воды Ладожскаго

никовъ [3], океановъ и морей, озеръ и колодцевъ содержитъ въ своемъ рас-

творѣ разнообразныя вещества, по преимуству соли, то-есть вещества, по-

озера 246 микроорганизмовъ, а въ невской водѣ близъ Николаевского моста 1550. Большинство рѣкъ содержитъ ихъ еще больше. Большое содержание примѣсей въ рѣчной водѣ, а въ особенности органическихъ, происшедшихъ отъ попадающихъ въ воду гниющихъ веществъ, дѣлаетъ воду многихъ рѣкъ непригодною къ употребленію.

Большая часть растворимыхъ веществъ въ рѣчной водѣ состоитъ изъ солей извести. 100 частей твердаго остатка содержитъ углекислостной соли въ водѣ Лоары 53%, въ водѣ Темзы около 50%, Эльбы 55%, Вислы 65%, точно также, какъ и Дуная, Рейна отъ 55% до 75%, Сены 75%, Роны отъ 82% до 94%. Въ 100 частяхъ солей заключается въ невской водѣ около 40% углекислостной соли. Содержаніе углекислостной соли въ проточной водѣ весьма понятно изъ того, что вода, содержащая въ своемъ растворѣ углекислый газъ, растворяетъ углекислостную соль, всюду находящуюся въ землѣ. Кромѣ углекислостныхъ солей, въ рѣчной водѣ содержатся: соли магнія, алюминія, натрія, калия, желѣза марганца, въ видѣ хлористыхъ металловъ и др. Содержаніе солей азотной кислоты доказано съ достовѣрностью почти во всѣхъ видахъ хорошо изслѣдованной рѣчной воды. Количество фосфорноуглекислостной соли не превышаетъ 0,4 гр. въ водѣ Днѣпра; въ донской водѣ не болѣе 5 гр. Въ водѣ Сены содержится около 15 гр. солей азотной кислоты, въ водѣ Роны около 8 гр. Содержаніе амміака гораздо меньше. Такъ, въ водѣ Рейна около 0,5 гр. въ юнѣ мѣсяцѣ, а въ октябрѣ только 0,2 гр. столько же и въ водѣ Сены. Это меньше, чѣмъ въ дождевой водѣ. Не смотря на это ничтожное количество, одинъ Рейнъ, рѣка еще не очень значительная, въ теченіе 24 часовъ уноситъ въ океанъ около 16 тоннъ (1 тонна=61 пуд.) амміака. Замѣчаемая разность въ содержаніи амміака въ дождевой и рѣчной водѣ зависитъ отъ того, что почва, чрезъ которую проходитъ дождевая вода, обладаетъ способностью удерживать амміакъ, какъ и многія другія вещества: фосфорную кислоту, соли калия и т. п.

Вода источниковъ, рѣкъ, колодцевъ и вообще тѣхъ мѣстъ, изъ которыхъ ее употребляютъ для питья, можетъ быть вредна для здоровья, если она содержитъ много остатковъ измѣненія организовъ, тѣмъ болѣе, что въ такой водѣ могутъ сильно развиваться низшіе микроорганизмы (бактеріи), служащіе часто носителями или причиною заразительныхъ болѣзней; напр. известны болѣзнетворныя (патогенныя) бактеріи, могущія своимъ размноженіемъ производить тифъ, сибирскую язву и холеру. Эта область изслѣдованій за послѣднія десятилѣтія, благодаря работамъ Пастера, Мечника, Коха и мн. др., весьма значительно двинулась впередъ. Есть возможность изслѣдовать число и свойства зародышей, находящихся въ водѣ. При бактериологическомъ изслѣдованіи ихъ готовятъ изъ воды, предварительно нѣсколько разъ (съ про-

межутками) нагрѣтой до 100° (стерилизованной, то-есть такой, въ которой убиты все бывшіе зародыши) и раствора клея (желатины, студня) студенистую среду, могущую давать возможность зародышамъ воды развиваться и размножаться. Къ такой студени прибавляютъ испытуемую воду въ опредѣленномъ маломъ количествѣ (иногда разбавляя стерилизованною водою, чтобы легче было счесть число зародышей), защищаютъ отъ пыли воздуха (въ немъ есть свои зародыши) и оставляютъ до того, когда разовьются цѣлыя семьи низшихъ организмовъ изъ каждаго зародыша. Эти семьи (колоніи) видны простымъ глазомъ (какъ пятна); ихъ можно считать, а изслѣдуя подъ микроскопомъ и размножая въ органикахъ, опредѣлять ихъ свойства по отношенію къ болѣзнетворности. Большинство бактерій безвредно для организмовъ, но есть, бесспорно, патогенныя бактеріи, присутствіе которыхъ составляетъ одну изъ причинъ заболѣваемости и распространенія нѣкоторыхъ болѣзней. Число бактерій въ одномъ куб. сантиметрѣ воды достигаетъ иногда до громадной цифры, въ сотни тысячъ и миллионы. Нѣкоторыя воды ключей и колодцевъ, а также рѣкъ, содержатъ мало бактерій вообще и лишены, въ обычныхъ условіяхъ (не загрязненныя подмѣсями), болѣзнетворныхъ бактерій. При кипяченіи воды жизнедѣятельность и способность къ размноженію у бактерій пропадаетъ, а потому отварная (кипяченая я остуженная) вода для питья безопасна, чѣмъ свѣжая. Лучшіе сорта свѣжей воды содержатъ не болѣе 300 бактерій въ куб. сантиметрѣ.

Содержаніе газовъ, растворенныхъ въ рѣчной водѣ, гораздо болѣе постоянно, чѣмъ твердыхъ составныхъ частей. Одинъ литръ или 1000 гр. воды содержитъ, обыкновенно, отъ 40 до 65 куб. сант. газа, измѣреннаго при нормальныхъ условіяхъ. Зимомъ содержаніе газовъ больше, чѣмъ лѣтомъ и осенью. Принимая, что въ литрѣ содержится 50 куб. сант. газа, можно считать, что они состоятъ, среднимъ числомъ, изъ 20 объемовъ азота, 20 объемовъ углекислаго газа (происходящаго, по всей вѣроятности, изъ почвы, частью изъ атмосферы) и изъ 10 объемовъ кислорода. При меньшемъ содержаніи, отношеніе измѣняется почти одинаково; въ большинствѣ случаевъ, однако, углекислый газъ преобладаетъ. Многія воды глубокихъ и быстрыхъ рѣкъ содержатъ меньше углекислаго газа, что показываетъ ихъ быстрое образованіе изъ атмосферной воды и то, что онѣ не успѣли, чрезъ долгое протеканіе, поглотить достаточно углекислаго газа. Такъ, напримѣръ, въ водѣ Рейна, близъ Страсбурга, Девиль нашель углекислоты 8, азота 16 и кислорода 7 куб. сант. въ литрѣ. По изслѣдованіямъ проф. М. Я. Капустина и его учениковъ, особенно важно для опредѣленія качества воды, какъ напитка — изученіе состава растворенныхъ газовъ, преимущественно кислорода.

[3] Вода источниковъ образуется изъ дождевой воды, проникшей чрезъ почву. Часть павшей

добыта обыкновенной поваренной соли и по своимъ физическимъ свойствамъ, и по своимъ главнымъ химическимъ превращеніямъ. Притомъ количество и качество солей въ разныхъ водахъ неодинаково.

Воды, конечно, испаряется непосредственно на поверхности земли и растительности, на ней находящейся. Исслѣдованія показали, что изъ 100 ч. падающей на землю воды только 36% ея утекаетъ въ море, остальные 64% испаряются, или протекаютъ далеко подъ землю. Протекая подъ землею, по непроницаемымъ для воды пластамъ, вода вытекаетъ во многихъ мѣстахъ на поверхность въ видѣ ключей и источниковъ, температура которыхъ опредѣляется глубиною, по какой протекаетъ такая вода. Глубоко проникающіе подъ землю источники могутъ нагреваться весьма значительно и отъ того являются нерѣдко теплые минеральные источники, съ температурою до 30° и выше. Если ключевая вода содержитъ такія вещества, которыя придаютъ ей особый вкусъ, и особенно если эти вещества находятся только въ ничтожномъ количествѣ въ проточной водѣ, тогда ключевая вода носитъ название **минеральной**. Многія изъ такихъ водъ употребляются для излеченія болѣзней. Минеральные воды раздѣляются, смотря по составнымъ частямъ, въ нихъ находящимся, на солёныя воды, содержащія нерѣдко большое ко-

личество поваренной соли, на щелочныя воды, содержащія угленатровую соль, горькія воды, содержащія магнезію, желѣзистыя воды, содержащія въ растворѣ углекислѣистую соль, газовыя воды, богатыя углекислымъ газомъ, и на сѣрныя воды, содержащія сѣроводородъ. Сѣрныя воды узнаются по запаху гнилыхъ яицъ и потому, что даютъ съ солями свинца черный осадокъ; отъ нихъ серебряныя вещи чернѣютъ. Газовыя углекислыя воды, содержащія углекислый газъ въ избыткѣ, на воздухѣ кипятъ, имѣютъ острый вкусъ, красятъ лакмусовую бумажку въ слабокрасный цвѣтъ. Солёныя воды оставляютъ при испареніи большой остатокъ твердыхъ веществъ, растворимыхъ въ водѣ имѣющихъ солёный вкусъ. Желѣзныя воды имѣютъ вкусъ чернилъ и окрашиваются чернымъ цвѣтомъ отъ настоя чернильныхъ орѣшковъ; оставаясь на воздухѣ, онѣ выдѣляютъ обыкновенно желѣзистый осадокъ бурого цвѣта. Обыкновенно характеръ минеральныхъ водъ смѣшанный. Въ прилагаемой таблицѣ приведенъ анализъ нѣкоторыхъ минеральныхъ источниковъ, извѣстныхъ своимъ особыми свойствами. Количество веществъ, выражено въ миллионныхъ доляхъ по вѣсу.

	Известковыхъ солей.	Жаприсатаго натрия.	Сѣрнонатровой соли.	Угленатровой соли.	Углекислѣистой соли.	Йодистого и бромистаго натрія.	Другихъ солей галія.	Солей магаліа.	Кремнистома.	Углекисл. газа.	Сѣрнистаго водорода.	Всего твердыхъ составн. частей.
I. 1928	—	152	—	—	—	—	24	448	152	1300	80	2609
II. 816	386	1239	—	26	9	—	43	257	46	1485	—	2812
III. 1085	1430	1105	—	—	—	4	90	187	65	1326	11	3950
IV. 343	3783	16	3431	—	—	—	14	251	112	2883	—	7950
V. 3406	15049	—	—	—	17	2	—	1587	229	—	76	20290
VI. 352	3145	—	95	1	35	50	260	11	20	—	—	3970
VII. 308	1036	2583	1261	4	40	120	208	40	—	—	—	5451
VIII. 1726	9480	—	—	—	26	—	1	209	50	2740	—	4070
IX. 551	2040	1150	999	30	—	—	—	45	45	2268	—	5031
X. 285	558	279	3813	7	—	—	—	45	45	2268	—	5031
XI. 340	910	солей сѣрножелѣзныхъ и сѣрноглиноземной:	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
							1020	940	190	2550	330	{кислоты сѣр-ной и соляной.
							1660					

I. Сергіевскія сѣрныя воды, Самарск. губерніи, Бугурусланскаго уѣзда (темп. 8° II.), анализъ Клауса. II. Желѣзноводская вода источника № 10, близъ Пятигорска на Кавказѣ, по анализу Фрише (темп. 22° 5). III. Александровскій щелочносѣрный источникъ въ Пятигорскѣ (темп. 46° 5), среднее изъ анализовъ Германа, Зинина и Фрише. IV. Источникъ № 17, въ Эссентукахъ, на Кавказѣ (темп. 21° 6), по анализу Фрише. V. Солёная вода Старой-Руссы, Новгородской губерніи, анализъ Нелюбина. VI. Вода петербургскаго артезианскаго колодца, что на фабрикѣ государственныхъ бумагъ, анализъ Струве. VII. Шпрудель, въ Карлсбадѣ, въ Богеміи, анализъ Берцеліуса. VIII. Крейцнахскій источникъ (Eisenquelle) въ прусскихъ Рейнскихъ провинціяхъ (темп. 8° 8), анализъ Бауера. IX. Зельтерская газовая вода

(eau de Seltz) въ Нассау, анализъ Генри. X. Вода Виши, во Франціи, анализъ Вертье и Пюви. XI. Источникъ Parato de Ruiz въ Новой Гренадѣ, анализъ Леви, вода отличается свободными кислотами.

[4] Морская вода содержитъ нелетучихъ соляныхъ составныхъ частей больше, чѣмъ виды обыкновенныхъ прѣсныхъ водъ. Это объясняется тѣмъ, что притекающія въ море воды оставляютъ свои соляныя части въ морской водѣ, тогда какъ съ поверхности ея удаляется большое количество паровъ, не содержащихъ солей. Даже удѣльный вѣсъ морской воды весьма значительно отличается отъ вѣса чистой воды. Онъ обыкновенно близокъ къ 1,02, но въ этомъ отношеніи, равно какъ и относительно содержанія солей, морская вода, изъ разныхъ морей и съ разной глубины, пред-

горько-соленокъ и увеличиваетъ ея удѣльный вѣсъ. Прѣсная вода содержитъ подобныя же соли, но въ сравнительно маломъ количествѣ (до 0,1%). Присутствіе ихъ легко доказать простымъ выпариваніемъ: вода улетучивается въ видѣ паровъ, а соли остаются. Оттого то внутри самоваровъ, паровыхъ котловъ и т. п. сосудовъ, въ которыхъ испаряютъ воду, современемъ осѣдаетъ на стѣнкѣ твердая кора (накипь), состоящая изъ солей, бывшихъ въ водѣ. Онѣ содержатся въ текучей водѣ, потому что эта вода образуется чрезъ собраніе дождевой воды, просачивающейся чрезъ землю. При этомъ просачиваніи, вода растворяетъ нѣкоторыя землистыя части. Такъ, вода, просачивающаяся и текущая чрезъ солончаковую или чрезъ известковую землю, пропитывается солью или содержитъ известъ (жестка). Дождевая и снѣговая вода гораздо болѣе чисты, чѣмъ рѣчная и ключевая. Но все же, проходя въ воздухѣ, дождевая и снѣговая вода успѣваютъ захватывать пыль, носящуюся въ немъ, и растворяютъ

ставляетъ довольно замѣчательныя различія. Достаточно, напр., указать, что въ одномъ куб. метрѣ воды содержится твердыхъ составныхъ частей, въ граммахъ, слѣдующія количества: въ венеціанскихъ лагунахъ 19122, въ ливорской гавани 24312, въ Средиземномъ морѣ, около Сетта 37655, въ Атлантическомъ океанѣ отъ 32585 до 35695, въ Тихомъ океанѣ отъ 35233 до 34708. Въ закрытыхъ моряхъ, не сообщаемыхъ или весьма далеко сообщаемыхъ съ океаномъ, различіе нѣрѣдко еще больше. Такъ, въ Каспійскомъ морѣ 6300 гр., въ Черномъ морѣ около 17700, также и въ Балтійскомъ. Въ водѣ океановъ и морей содержится болѣе всего поваренной соли, а именно въ одномъ куб. метрѣ отъ 25000 до 31000 гр. поваренной соли, хлористаго магнезія отъ 2600 до 600 гр., сѣрномагнезіальной соли отъ 1200 до 7000 гр., сѣрноизвестковой соли отъ 1500 до 600 гр., хлористаго калия отъ 10 до 700 гр. Весьма замѣчательно малое содержаніе въ морской водѣ органическихъ веществъ и солей фосфорной кислоты. Въ морской водѣ (составъ которой отчасти разсматривается въ гл. 10), кромѣ общезвѣстныхъ солей, нашли нѣкоторое, иногда ничтожно малое количество, разнообразнѣйшихъ элементовъ, даже серебро и золото, а такъ какъ масса воды океановъ громадна, то и эти «слѣды» рѣдкихъ веществъ представляютъ большія количества, такъ что со временемъ можно надѣяться найти средства извлекать даже золото изъ морской воды, куда при помощи рѣкъ попадаетъ множество продуктовъ измѣненій, совершающихся на земной поверхности.

въ себѣ воздухъ, который находится въ растворѣ во всякой водѣ. Растворенные въ водѣ газы воздуха отчасти выдѣляются изъ холодной воды при ея нагрѣваніи въ видѣ пузырьковъ, и въ отварной, то-есть прокипявшей, водѣ ихъ уже не содержится.

Въ общежитіи чистою водою называютъ такую, которая: 1) не только не содержитъ мути или висящихъ, на глазъ видимыхъ, нерастворенныхъ частей, отъ которыхъ вода освобождается процѣживаніемъ чрезъ уголь, песокъ и ноздреватыя (природные или искусственные) камни, 2) но и представляетъ чистый, свѣжій вкусъ. Онъ зависитъ 3) отъ отсутствія замѣтныхъ для вкуса, какихъ либо (особенно разлагающихся) органическихъ веществъ, 4) отъ содержанія растворенныхъ газовъ воздуха [5] и 5) отъ присутствія минеральныхъ веществъ, въ количествѣ примѣрно до 300 граммовъ на тонну (на 1000 килогр. или на 1 куб. метрѣ воды) и не болѣе 100 граммовъ органическихъ ве-

[5] Вкусъ воды весьма значительно зависитъ отъ содержанія въ ней растворенныхъ газовъ. При кипяченіи, изъ воды выдѣляются газы, и всякій знаетъ, что отварная вода имѣетъ, даже послѣ охлажденія, пока она еще не успѣла поглотивъ изъ воздуха газообразныхъ веществъ, совершенно особый вкусъ, чѣмъ свѣжая, содержащая значительное количество газовъ. Растворенные газы, особенно кислородъ и углекислота, важны и для здоровья. Въ этомъ отношеніи очень поучителенъ слѣдующій примѣръ: гренадскій артезіанскій колодезь въ Парижѣ, въ первое время своего открытія, давалъ воду, отъ которой животныя и люди страдали. Оказалось, что эта вода не содержитъ въ себѣ кислорода и вообще газообразныхъ веществъ содержитъ мало. Лишь только ее заставили протекать каскадомъ, она, во время своего паденія, успѣвала поглощать воздухъ и тогда сдѣлалась совершенно годною къ употребленію. Для дальнихъ морскихъ путешествій на пароходахъ иногда не берутъ или берутъ только малое количество прѣсной воды, потому что она при сохраненіи портится, тухнетъ, органическія вещества ея измѣняются. Прѣсную воду можно получить на корабляхъ непосредственно черезъ перегонку морской воды. Перегонная вода не содержитъ болѣе морскихъ солей и потому годится для непосредственнаго употребленія, но она весьма невкусна. Чтобы сдѣлать ее болѣе пригодною къ употребленію, къ ней прибавляютъ нѣкоторыхъ солей, обыкновенно въ прѣсной водѣ заключающихся, и ее заставляютъ протекать тонкою струей, чтобы она насытилась составными частями воздуха, то-есть поглотила бы газы.

щество [6]. Такая вода пригодна для питья и всякихъ обычныхъ практическихъ примѣненій, но она, очевидно, не составляетъ въ химическомъ смыслѣ чистой воды. Такая **химически чистая вода** необходима не только для научныхъ цѣлей, какъ самостоятельное вещество, обладающее суммою всегда одинаковыхъ, опредѣленныхъ свойствъ, но и для многихъ практическихъ цѣлей, напр. для фотографовъ, для составленія лекарствъ, потому что отъ подмѣсей естественныхъ водъ измѣняются многія свойства растворимыхъ въ ней веществъ. Обычный способъ очищенія воды состоитъ въ ея перегонкѣ, потому что твердыя растворенныя въ водѣ вещества при этомъ въ паръ не переходятъ, а газы улетучиваются при кипѣнii. Такую **перегонную или дистиллированную воду** готовятъ въ аптекахъ и лабораторіяхъ, кипятя воду въ закрытыхъ металлическихъ котлахъ или кубахъ и заставляя происходящій паръ входить въ холодильникъ, то-есть въ трубы (лучше всего оловянные или, по крайней мѣрѣ, луженныя, потому что на олово вода

и ея подмѣси не дѣйствуютъ), окружаемая холодною водою, гдѣ водяной паръ, охлаждаясь, сгущается въ воду, которую и собираютъ [7]. Такая вода,

Содержаніе одного грамма въ литрѣ (или 1000 гр. въ куб. метрѣ) какихъ бы то ни было веществъ уже дѣлаетъ воду мало пригодною и даже вредною для питья, все равно органическія вещества или минеральныя въ ней преобладаютъ. Содержаніе 1% хлористыхъ металловъ дѣлаетъ воду совершенно ясно-соленою и такая вода производитъ жажду, вмѣсто того, чтобы утолять ее. Большое содержаніе солей азотной кислоты случается всегда только въ водѣ весьма нечистой и обыкновенно вредно, потому что показываетъ на присутствіе измѣняющихся животныхъ веществъ.

[7] Въ маломъ видѣ, въ лабораторіяхъ можно перегонять воду (или вообще производить пе-

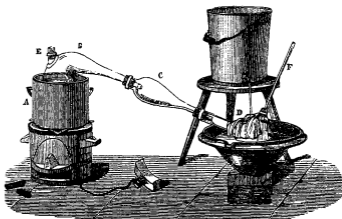


Рис. А.—Перегонка въ тубулатной ретортѣ В, поставленной въ котелокъ (ванну) А съ пескомъ, масломъ и т. п. На горло реторты надѣтъ конусъ С, называемый алкожежъ, плотно входящій въ прижимъ D, тубулулу котораго соединяетъ съ трубкой F, назначенной для выхода воздуха.

[6] **Жесткою водою** называется такая, которая содержитъ много минеральныхъ составныхъ частей и преимущественно много солей извести. Такая вода, вслѣдствіе содержанія извести, не даетъ пѣны съ мыломъ, не развариваетъ овощей и даетъ много накипи. Она, при значительной мѣрѣ жесткости, положительно вредна для питья, что видно изъ многихъ примѣровъ большихъ городовъ, показавшихъ, что, послѣ проведенія вмѣсто жесткой воды мягкой, смертность уменьшается.

Одно изъ средствъ для очищенія гнилой воды, содержащей органическія подмѣси и вредной, составляетъ минеральный хамелеонъ (марганцово-каліевая или марганцово-натровая соль). Растворъ этого вещества, даже при очень большомъ разбавленіи, краснаго цвѣта. Будучи прибавленъ къ тухлой водѣ, минеральный хамелеонъ разрушаетъ многія органическія вещества, окисляя ихъ. Прибавляется къ водѣ въ такомъ количествѣ, чтобы сообщать ей чуть замѣтный розовый оттѣнокъ. Особенно полезно прибавлять немного хамелеона къ нечистой водѣ во время эпидемій.

регонку) въ стеклянныхъ ретортахъ (рис. А) или колбахъ (рис. В), нагревая или на угльяхъ, какъ изображено на прилагаемомъ рисункѣ А,

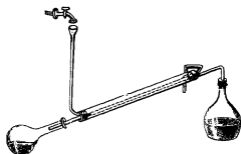


Рис. В.—Перегонка жидкости въ стеклянной колбѣ. Въ горло колбы вставлена пробка, чрезъ которую проходитъ трубка, идущая въ холодильникъ. Перегонная и охлаждаемая жидкость собирается въ колбу, служащую приемникомъ.

или лампы. На рисункѣ В изображены главныя части обычного стекляннаго лабораторнаго прибора, служащаго для перегонки. Пары,

оставаясь на воздухѣ, все-таки современемъ поглощаетъ газы воздуха и пыль, въ немъ находящуюся. Сверхъ того, при перегонкѣ воды, кромѣ воздуха, остается въ ней и нѣкоторое количество улетучивающихся подмѣсей (особенно органическихъ), а стѣнки перегонныхъ снарядовъ отчасти разбѣдаются водою и часть, хотя малая, вещества ихъ дѣлаетъ воду не вполне чистою: при ея выпариваніи получается остатокъ [8]. Между тѣмъ для нѣкоторыхъ физическихъ и химическихъ изслѣдованій требуется совершенно чистая вода. Для полученія ея къ дистиллированной водѣ прибавляютъ краснаго раствора минеральнаго хамелеона (марганцовокаліевой соли) до тѣхъ поръ, пока не сообщится слабо-розовый отливъ ея всей водѣ. При этомъ разрушаются (переходятъ въ газы и нелетучія вещества) органическія вещества, находящіяся въ водѣ. Излишекъ хамелеона не вредитъ, потому что при слѣдующей перегонкѣ онъ остается въ перегонномъ снарядѣ. Новую перегонку должно тогда производить въ платиновой ретортѣ съ платиновымъ же пріемникомъ. Платина есть металлъ, нисколько не измѣняющійся ни отъ воздуха, ни водою, а потому отъ него ничего не переходитъ въ воду. Полученная въ пріемникѣ вода содержитъ еще воздухъ. Ее нужно прокипятить въ теченіе долгаго времени и охладить послѣ того въ безвоздушномъ пространствѣ, подъ колоколомъ воздушнаго насоса. Хранится такая вода въ запаянныхъ сосудахъ — безъ доступа воздуха. Чистая вода при выпариваніи не даетъ никакого остатка и не измѣняется нисколько, какъ бы долго ее ни хранили, т. е. въ ней не развивается современемъ плѣсень, какъ въ

выходящіе изъ колбы (она видна направо), проходятъ въ тонкую стеклянную трубку, окруженную другою болѣе широко охлаждаемою водою, чрезъ что пары сгущаются и стекаютъ въ пріемникъ (онъ виднѣнъ слѣва).

[8] Одинъ изъ первыхъ мемуаровъ Лавуазье (1770 года) относился къ этому вопросу. Онъ изслѣдовалъ полученіе землистаго остатка при перегонкѣ воды, чтобы рѣшить, возможно ли, какъ утверждали, превратить воду въ землю, и нашелъ, что получаемый остатокъ происходитъ отъ дѣйствія воды на стѣнки сосуда, а не отъ воды. Это онъ доказалъ прямыми вѣзвѣшаваніями.

водѣ, разъ перегнанной или нечистой; она, при нагрѣваніи, не даетъ пузырьковъ газа, отъ капли раствора хамелеона пріобрѣтаетъ его цвѣтъ.

Очищенная вышеописанными способами вода имѣетъ постоянныя физическія и химическія свойства. Только для такой воды вѣсъ одного литра въ пустотѣ равенъ одному килограмму при 4° Ц., т. е. удѣльный вѣсъ только такой чистой воды равенъ 1 при 4° Ц. [9]. Вода въ твердомъ состояніи обра-

[9] Принявъ, какъ общепринято, уд. вѣсъ воды при наибольшей ея плотности, т. е. при 4°, за 1, наблюденія показываютъ слѣдующіе уд. вѣса воды:

при	0°	0,99987	при	20°	0,99823
"	+ 10°	0,99973	"	30°	0,99568
"	15°	0,99913	"	100°	0,95859

Руководясь совокупностію лучшихъ изъ существующихъ данныхъ, измѣненіе удѣльнаго вѣса S_t съ перемѣною темпер.

t (опредѣленной по водородному термометру) можетъ быть выражено (Менделѣевъ 1896) отъ -5° до $+40^\circ$ Ц. формулою:

$$S_t = 1 - \frac{(t - 4)^2}{118932 + 1366,75t - 4,13t^2}$$

Опредѣляя температуры ртутнымъ термометромъ, показанія котораго между 0° и 100° немного выше чѣмъ водороднаго (напр. при 20° около 0°, 11Ц.), получаютъ при данной t немного большіе уд. вѣса.

Вода при 4° служитъ средствомъ для перехода отъ мѣръ длины къ мѣрамъ вѣса и объема. Въ наукѣ общепринята метрическая, десятичная система мѣръ вѣса и объемовъ. Исходомъ служитъ метръ (онъ немного меньше полусаженн = 0,46869 саж.), раздѣляемый на дециметры (= 0,1 метра), сантиметры (0,01 м.), миллиметры (= 0,001 м., см. рисунокъ) и микроны (= миллионная доля метра). Кубическій дециметръ очень близокъ къ литру, служащему для измѣренія объемовъ, а вѣсъ литра воды при 4° въ безвоздушномъ пространствѣ совершенно точно = килограмму. Платиноиридные образцы килограмма и метра установлены международнымъ соглашеніемъ и въ вѣренныя копи ихъ (прототипы) распределены во многихъ странахъ, чтобы достигъ единообразія мѣръ и вѣса. Въ Россіи закономъ 1899 г. метрическія единицы допущены ко всеобщему употребленію — наравнѣ съ русскими единицами (фунтъ = 0,40951241 килограмма, аршинъ = 0,711200 метра) — при взаимномъ соглашеніи договаривающихся сторонъ. Килограммъ ра-

Дециметръ или 100 миллиметровъ, въ настоящую величину.

зуютъ кристаллы гексагональной системы [10], что можно видѣть въ формѣ

вѣнь тысячѣ граммовъ. Онъ подраздѣляется на дециграммы, сантиграммы и миллиграммы (они = 0,001 грамма). Великія удобства доставляются этою системою особенно потому, что она десятичная, какъ система счисления, и потому, что она общепринята въ наукѣ и международныхъ отношеніяхъ. *Всѣ мѣры, приводимыя въ этой книгѣ, суть метрическія.* Чаще всего въ наукахъ приняты за единицу: длины—сантиметръ, вѣса—граммъ, времени—секунда, температуры—градусы стоградуснаго водороднаго термометра.

Достоверныя опредѣленія показываютъ, что въ безвоздушномъ пространствѣ вѣсъ куб. дециметра воды при 4° примѣрно на 1 дециграммъ менѣе килограмма. Въ обычныхъ опредѣленіяхъ можно принимать однако вѣсъ куб. дециметра равнымъ килограмму. Поэтому литръ (точнѣе опредѣляемый по вѣсу вѣщающей воды) равенъ около 1000,1 куб. дециметра.

[10] Такъ какъ твердыя тѣла часто являются въ самостоятельныхъ, правильныхъ кристал-



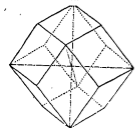
Друга (собрание или шетка) естественныхъ кристалловъ горнаго хрустала въ $\frac{1}{4}$ натуральной величинѣ.



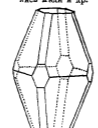
Кусокъ известковаго (исландскаго) шпата — отбитый мѣхлосомъ, чтобы видѣть листопрохождение.



Примѣръ формы правильной системы. Комбинація октаэдра съ кубомъ. Преобладаетъ верхній. Классы, плавленнаго шпата, закисъ ифал и др.



Гратаокрадръ или двѣнадцатиградничъ правильной системы. Грваты.



Стрикоинниелевая соль, ромбической системы. Комбинація пирамиды втораго рода, правыи втораго рода и гориллат. пинакоида.

лическихъ формахъ или отдѣлностяхъ, занимающихъ, судя по слабости или листопрохож-

ствѣжинокъ, которыя обыкновенно суть правильные звѣздчатые сростки мно-

денію (отъ него слѣда дѣлится на пластинки, а шпаты на куски, ограниченные плоскостями, наклоненными другъ къ другу подъ определенными для каждаго тѣла углами), отъ неодинаковости притяженія (сдѣленія, упругости) по разнымъ направленіямъ, между собою пересѣкающимся подъ определенными углами, то опредѣленіе кристаллическихъ формъ составляетъ одинъ изъ важныхъ вѣдѣний признаковъ, характеризующихъ отдѣльныя, определенные химическія соединенія. Поэтому начала кристаллографіи, составляющей осо-



Ромбической системы, комбинація приемы, вертикальнаго пинакоида и двухъ пирамидъ: главнаго (большаго пинакоида) и таковой, у которой вертикальная ось = $\frac{1}{2}$ оси первой пирамиды. Форма безводнаго стримонадроваго соли. Углы пирамиды въ горна. ребръ 122° 43'.



Геометрическая форма кристалловъ горнаго хрустала. Призна и пирамиды гексагональной системы.



Кристаллическая форма шпатовъ, одноклинобѣрной системы. Комбинація горнаго пинакоида и приемы, вертикальной приемы и др. форма.

бую науку, непременно должны быть знакомы тому, кто желаетъ работать въ научной химіи. Въ нашемъ сочиненіи приходится говорить о кристаллическихъ формахъ,

немногіе примѣры которыхъ здѣсь приведены въ видѣ рисунковъ.

Но твердыя тѣла являются не только въ кристаллическомъ видѣ, представляющемъ не одинаковость сдѣленія и упругости по разнымъ направленіямъ и этимъ (а также и оптическими, электр. и др. свойствами) рѣзко отличающемся отъ жидкостей (однородно сложенныхъ по вѣсьмъ направленіямъ или изотропныхъ), но и въ изотропно-аморфномъ (безформенномъ) состояніи—безъ всякаго различія сложенія по направленіямъ, лучшимъ примѣромъ чему служитъ обыкновенное стекло. И когда тѣла твердыя образуются застываніемъ изъ жидкостей (т. е. изъ расплавленнаго состоянія), чаще всего большинство тѣлъ принимаетъ аморфный видъ, переходящій въ кристаллическій или отъ воедѣйствія другихъ тѣлъ (особенно кристалловъ того же или сходнаго вещества), или при определенныхъ условіяхъ температуры и давленія. Предметъ этотъ, особенно послѣ новыхъ изслѣдованій Юрьевскаго (Дерптскаго) профессора Таммана (1890—1902 гг.), пріобрѣтаетъ большой интересъ не только съ физико-механической, но и съ химической стороны, но въ нашемъ изложеніи

гихъ кристалловъ, а также по формѣ полурастаявшаго, разсыпавшагося льда, плывущаго весною по рѣкѣ. Но ледъ можетъ являться, какъ и множество твердыхъ тѣлъ, также и въ аморфномъ (некристаллическомъ) видѣ. Температуры, при которыхъ вода переходитъ изъ одного состоянія въ другое, суть постоянныя точки термометровъ, а именно температура тающего льда принимается за 0° , а температуру паровъ, выходящихъ изъ воды, кипящей при нормальномъ давленіи барометра (а именно въ 760 миллиметровъ, измѣренныхъ при 0° и при широтѣ мѣста 45° , на уровнѣ океана) принимаемою равною 100° , по Цельзію, а потому для характеристики воды, какъ опредѣленнаго химическаго соединенія, служить между прочимъ то, что она плавится при 0° и кипитъ при 100° . Въсь литра воды при $4^{\circ} = 1000$ гр., при $0^{\circ} = 999,87$, въсь литра льда при 0° меньше, а именно $= 916$ гр. (коэф. куб. расширенія льда 0,000152, по опредѣл. Винценна 1902), въсь той же куб. мѣры водяного пара при $760^{\text{мм}}$ и при 100° только 0,60 гр.; плотность паровъ, по отношенію къ воздуху $= 0,62$, по отношенію къ водороду $= 9$.

Эти данныя составляютъ краткую характеристику физическихъ свойствъ воды, какъ отдѣльнаго вещества. Для этой же цѣли можно прибавить, что вода есть жидкость легкоподвижная, безцвѣтная, прозрачная, не имѣющая ни запаха, ни вкуса, и т. п.; но эти свойства здѣсь нѣтъ нужды указывать, потому что воду всякій знаетъ, а при описаніи неизвѣстныхъ веществъ эти признаки указываются. Скрытое ея тепло испаренія $= 538$. плавленія $= 79$ единицамъ теплоты [11]. Большое ко-

личество тепла, содержащееся въ водяныхъ парахъ и даже въ жидкой водѣ (по-

ровъ. Измѣненіе сдѣленія съ температурою происходитъ очень равномерно, такъ что при 50° поднятіе равно 13,9 миллиметрамъ, то-есть средней величины поднятія при 0° и 100° . Эта равномерность не нарушается, даже приближаясь въ точкѣ замерзанія, и даетъ поводъ думать, что при повышеніи температуры сдѣленіе будетъ измѣняться столь же правильно или почти также, какъ и при обыкновенныхъ температурахъ, то-есть при нѣк. высокой температурѣ, по опыту эта темпер. близка къ 370° , поднятія воды уже не должно быть; слѣдовательно сдѣленія при этой температурѣ въ частицахъ воды уже не будетъ, и она доитигаеетъ особаго — критическаго состоянія, которое далѣе разсматривается. Только нѣкоторые растворы (нашатыря, хлористаго литія) и притомъ при большомъ избыткѣ воды поднимаются въ капиллярныхъ трубкахъ выше, чѣмъ чистая вода. Большое сдѣленіе воды, безъ сомнѣнія, опредѣляетъ многія ея свойства, какъ физическія, такъ и химическія.

Количество тепла, потребное для нагрѣванія одной вѣсовой части воды на 1° (Ц.), называется *единицею теплоты*, или калоріею (calorie); слѣдовательно, *теплоемкость жидкой воды* принимается равною единицѣ. Измѣненіе этой теплоемкости при нагрѣваніи незначительно, по сравненію съ тѣмъ измѣненіемъ, которое представляетъ теплоемкость другихъ жидкостей. Если при 0° теплоемкость $= 1$, то при $20^{\circ} = 0,993$, при $100^{\circ} = 1,073$. Теплоемкость воды больше, чѣмъ въсьхъ другихъ извѣстныхъ жидкостей: такъ, напр., спиртъ при 0° имѣетъ теплоемкость 0,55, т. е. количество тепла, нагрѣвающее воду на 1° , нагрѣваетъ почти вдвое данный въсь спирта; теплоемкость скипидара при 0° равна 0,41; эфира 0,53; уксусной кислоты 0,5274; ртути 0,033. Это значитъ, что вода есть лучшій поглотитель тепла. Такое свойство ея имѣетъ важное значеніе въ природѣ и практикѣ: вода препятствуетъ скорому охлажденію и нагрѣванію, умѣрляетъ холодъ и жаръ. Теплоемкость льда и водяного пара гораздо меньше, чѣмъ воды, а именно льда 0,504, паровъ 0,48. При увеличеніи давленія на 1 атмосферу сжатіе воды равняется 0,000047; ртути 0,00000352; эфира 0,00012 при 0° . Прибавленіе къ водѣ различныхъ веществъ обыкновенно уменьшаетъ сжимаемость и сдѣленіе одновременно. Сжимаемость другихъ жидкостей съ нагрѣваніемъ возрастаетъ, а для воды до 53° уменьшается, хотя потомъ также возрастаетъ.

Расширеніе воды при нагрѣваніи [9] представляетъ также много особенностей, не повторяющихся для другихъ жидкостей. При низшихъ температурахъ коэффициентъ расширенія воды весьма малъ, сравнительно съ другими жидкостями; при 4° онъ доходитъ даже до 0; а при 100° онъ равенъ 0,0008; ниже 4° онъ отрицательный; т. е. вода при охлажденіи тогда расширяется, а не сжимается. При переходѣ въ твердое состояніе удѣльный въсь воды еще уменьшается; при 0° кубическій сантиметръ воды вѣситъ 0,99987 гр.; а ледъ при

Основъ Химіи, имѣя въ виду преимущественно характеристику химич. элементовъ, мы не можемъ вѣдать въ эту интереснѣйшую часть Физико-Химіи.

[11] Вода изъ въсьхъ извѣстныхъ жидкостей представляетъ наибольшее сдѣленіе частицъ. Дѣйствительно она поднимается въ волосныхъ трубкахъ выше другихъ жидкостей, а именно, напримеръ, въ два съ половиною раза выше спирта, почти въ три раза выше, чѣмъ эфиръ, гораздо выше, чѣмъ купоросное масло, и т. д. Въ трубкѣ, имѣющей радиусъ въ одинъ миллиметръ, при 0° , вода поднимается на 15,3 миллиметра, считая отъ уровня жидкости до $\frac{1}{2}$ высоты мениска, при 100° на 12,5 миллимет-

тому что ея теплоемкость болѣе, чѣмъ др. веществъ) ведетъ къ тому, что

той же температурѣ, около 0,916. Образовавшаяся ледъ, однако, при охлажденіи сжимается, какъ и большинство другихъ тѣлъ. Такимъ образомъ 100 объемовъ льда происходятъ изъ 92 объемовъ воды, т. е. вода при замерзаніи весьма значительно расширяется, что опредѣляетъ множество явленій въ природѣ. При повышеніи давленія температура замерзанія у воды понижается ($0^{\circ},007$ на каждую атмосферу), потому что она при этомъ расширяется (Томсонъ), тогда какъ тѣла, при застываніи сжимающіяся, повышаютъ температуру плавленія, напр. парафинъ при 1 атм. 46° , при 100 атм. 49° .

Изъ сказаннаго видно, что при очень сильныхъ давленіяхъ, плотности воды и льда, изъ нея образующагося, будутъ приравняться и достигать того, что ледъ будетъ тонуть въ водѣ, что и слѣдуетъ изъ опытовъ Таммана, подробно изучающаго (1890—1902) вліяніе температуры и давленія на образование аморфныхъ и кристаллическихъ твердыхъ тѣлъ изъ жидкостей.

Когда жидкая вода превращается въ парь, то сѣпленіе ея частицъ должно быть нарушено, такъ какъ частицы удаляются другъ отъ друга на такое разстояніе, при которомъ уже взаимное притяженіе оказываетъ лишь ничтожное вліяніе. Такъ какъ сѣпленіе частицъ воды, при различныхъ температурахъ, неодинаково, то уже по этому одному количеству тепла, расходующагося на продолженіе этого сѣпленія, или скрытаго тепла испаренія, при разныхъ температурахъ, будетъ неодинаково. Количество тепла, которое расходуется на превращеніе одной вѣсовой части воды, при разныхъ температурахъ, въ парь, опредѣлено было Ренью, Гриффитсомъ (1895) и др. съ большою тщательностью. Измѣренія показали, что 1 вѣсовая часть воды, взятая при 0° , переходя въ парь, имѣющей температуру t° , расходуетъ $640 + (t - 100)0,6$ единицъ тепла, напр. при $100^{\circ} - 640$; $200^{\circ} - 700$ калорий. Но въ этомъ количествѣ заключаются также и количество тепла, потребное для нагреванія воды отъ 0° до t° , т. е. кромѣ скрытой теплоты испаренія — еще та теплота, которая идетъ на нагреваніе воды въ жидкомъ состояніи до температуры t° . Вычитая эту теплоту, получимъ, что скрытое тепло испаренія воды при 0° равно 598; при 100° 538, при 200° около 478. Изъ этого можно заключить, что при нѣкоторой температурѣ не потребуются тепла для перевода воды въ парь этой же температуры. При этой температурѣ вода должна переходить въ парь, не смотря на давленіе (см. гл. 2-я; темп. абсолютнаго кипѣнія воды около 365°). Необходимо и здѣсь замѣтить, что вода, представляя большее сѣпленіе, требуетъ для перехода въ парь большаго количества тепла, чѣмъ другія жидкости.

Но не все то количество тепла, которое расходуется на превращеніе воды въ парь, идетъ на продолженіе сѣпленія, т. е. на внутреннюю работу, совершающуюся въ жидкости: часть этого тепла требуется для механическаго пе-

регриванія воды и водяные пары употребляютъ для нагреванія [12].

редвиженія водяныхъ частицъ; въ самомъ дѣлѣ, водяной парь при 100° занимаетъ объемъ въ 1650 разъ болѣе, чѣмъ вода при томъ же давленіи, слѣдовательно, часть теплоты или работы идетъ на поднятіе водяныхъ частицъ, на преодоленіе давленія или на внѣшнюю работу, которую можно употребить съ пользою въ паровыхъ машинахъ. Чтобы опредѣлить эту работу, рассмотримъ измѣненія наибольшаго давленія или упругости водяного пара, при разныхъ температурахъ. Наблюденія Ренью въ этомъ отношеніи, какъ и во всѣхъ предыдущихъ, заслуживаютъ, по своей обширности и точности, наибольшаго вниманія. Давленіе или упругость водяного пара при разныхъ температурахъ выражено въ прилагаемой таблицѣ въ миллиметрахъ ртутнаго столба, имѣющаго температуру 0° :

Температура.	Упругость.	Температура.	Упругость.
— 20°	0,9	70°	233,3
— 10°	2,1	90°	525,4
0	4,6	100°	760,0
+ 10°	9,1	105°	906,4
15	12,7	110°	1075,4
20	17,4	115°	1269,4
25	23,5	120°	1491,3
30	31,5	150°	3581
50	92,0	200°	11680

Эта таблица показываетъ температуры кипѣнія воды при различныхъ давленіяхъ. Такъ, на высотѣ Монблана, гдѣ среднее давленіе около 424мм, вода кипитъ при $84^{\circ},4$. Такъ, при давленіи въ пять атмосферъ (или при давленіи въ пять разъ болѣе, чѣмъ обыкновенное, т. е. $5.760 = 3800$ мм) температура воды будетъ 152° . Такъ какъ на поверхность одного квадратнаго сантиметра, столбъ ртути, въ 10мм, давитъ тяжестью 13,596 гр., то давленіе атмосферы, равное 760мм, соответствуетъ давленію 1033,28 грамма. Это значитъ, что если мы возьмемъ цилиндръ, имѣющей въ разрывѣ 1 кв. сант., имѣющій въ него воду и закроемъ поршнемъ, имѣющимъ вѣсъ 1033 грамма, то, нагревая въ пустотѣ, до 100° паровъ не будетъ образоваться, потому что парь не можетъ преодолѣть этого давленія; а если при 100° мы передадимъ каждой вѣсовой единицѣ воды 538 единицъ тепла, то вся вода превратится въ парь, имѣющей ту же температуру. Спрашивается теперь: на какую же высоту поднимется поршень въ этихъ условіяхъ, т. е. другими словами: какой объемъ займетъ водяной парь при извѣстномъ давленіи? Для этого нужно знать вѣсъ одного кубическаго сантиметра водяного пара при разныхъ температурахъ. Наблюденія показали, что плотность водяного пара, по отношенію къ воздуху при той же t и томъ же давленіи; = 0,62. Парь, насыщающій пространство, при разныхъ температурахъ имѣетъ различную плотность; но это различіе не велико, а именно въ среднемъ плотность его равняется по отношенію къ воздуху 0,64. Одинъ кубическій сантиметръ воздуха, при 0° и 760мм, вѣситъ 0,001293 грамма, при 100° и томъ же

Химическія реакціи, которымъ подвергается вода и при которыхъ она

давленія онъ будетъ вѣсить $\frac{0,001293}{1,368}$, то

есть около 0,000946, а слѣдовательно, 1 куб. сантим. водяного пара, имѣющаго плотность 0,54, будетъ вѣсить при 100° 0,000605 грамма; слѣдовательно, 1 граммъ воды займетъ объемъ около 1653 к. с. слѣдовательно, въ цилиндрѣ, имѣющемъ сѣченіе 1 квадрат. сантим. и въ которомъ вода занимала высоту одного сантиметра, по превращеніи въ паръ, поршень поднимается на высоту 1653 сантиметровъ. Такъ какъ поршень вѣситъ 1033 грамма, то **внѣшняя работа пара**, то есть та, которую проанедеетъ вода, превратившись въ паръ, при 100°, будетъ состоять въ поднятіи поршня, имѣющаго вѣсъ 1033 грамма, на 1653 сантим. или работу 17,07 килограммометровъ, т. е. въ состояніи поднять 17 килограммовъ на высоту одного метра, или одинъ килограммъ на 17 метровъ. Одинъ же граммъ воды требуетъ для превращенія въ паръ 538 граммовыхъ единицъ тепла или (въ килограммахъ) 0,538 калорій, т. е. количество тепла, поглощаемое при испареніи одного грамма воды, равно тому количеству тепла, которое въ состояніи нагрѣтъ 1 килограммъ воды на 0°,538. Каждая же единица тепла, какъ узнали изъ опыта, въ состояніи произвести работу 425 килограммометровъ. слѣдовательно, испаряющаяся вода въ количествѣ одного грамма расходуетъ работу $425 \times 0,538$ (почти) 227 килограммометрамъ. **Внѣшней ея работы** получается только 17 килограммометровъ, слѣдовательно, на преодоленіе внутренняго сѣпленія водяныхъ частицъ расходуютъ 210 килограммометровъ, а потому около 92% расходимаго тепла (или работы) идетъ на преодоленіе внутренняго сѣпленія.

Работа, потребная для преодоленія внутренняго сѣпленія при переходѣ въ паръ, уменьшается съ возвышеніемъ t , что связано съ уменьшеніемъ сѣпленія при нагрѣваніи; т. е. измѣненія, совершающіяся при этомъ, сходственны съ тѣми, которыя замѣчаются въ измѣненіи высотъ воды въ капиллярныхъ трубкахъ. Очевидно, значитъ, что количество внѣшней работы, или, какъ выражаются, полезной работы, которое можетъ доставить вода своимъ испареніемъ, весьма не велико сравнительно съ тѣмъ количествомъ, которое расходуетъ на превращеніе ея въ паръ.

Изъ предшественнаго разсмотрѣнія видно, что даже при физической перемѣнѣ состоянія наибольшая часть совершающейся работы идетъ на невидимую внутреннюю работу (преодоленіе сѣпленія), химическое же сѣпленіе или средство, очевидно, составляетъ громадную внутреннюю работу.

[12] Если требуется нагрѣть значительную массу жидкости въ различныхъ сосудахъ, то было бы весьма дорого устранивать всѣ сосуда металлическіе и подъ всякимъ толку для нагрѣванія. А такой случай на заводахъ встрѣчается на каждомъ шагѣ. Въ этихъ случаяхъ употребляютъ одинъ паровикъ и изъ него проводятъ водяной паръ въ жидкость, или вообще въ сосудъ, который требуется нагрѣть.

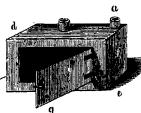
образуется, столь многочисленны, и столь тѣсно связаны съ реакціями многихъ другихъ веществъ, что нѣтъ возможности въ началѣ изложенія химіи говорить о большинствѣ этихъ реакцій. Впослѣдствіи мы познакоимся съ многими изъ нихъ, а теперь упомянемъ о нѣкоторыхъ соединеніяхъ, образуемыхъ водою. Для того, чтобы ясно видѣть природу разныхъ видовъ соединеній, образуемыхъ водою, мы начнемъ со слабѣйшихъ, опредѣляемыхъ чисто механическими, внѣшними свойствами дѣйствующихъ веществъ.

Вода механически притягивается многими тѣлами, пристаеь къ ихъ поверхности, какъ пыль пристаеь къ предметамъ, какъ гладкое стекло пристаеь къ другому. Такое притяженіе воды называется смачиваніемъ, пропатываніемъ и поглощеніемъ воды. Такъ, вода пропитываетъ землю, песокъ и глину и не вытекаетъ изъ нихъ, помѣщаясь между ихъ кусками, точно также вода всасывается губкой, сукномъ, волосомъ, бумагой и т. п. предметами; но сало и вообще жирныя поверхности водою не увлажняются. При такомъ притяженіи, вода сохраняетъ свои химическія и физическія свойства.

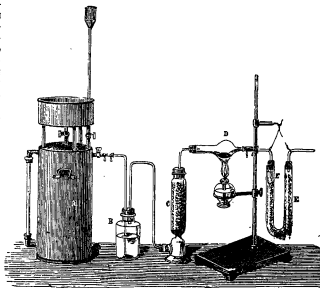
Водяной паръ, охлаждаясь и превращаясь въ жидкость, выдѣляетъ скрытую въ немъ теплоту, и такъ какъ она велика, то малымъ количествомъ образованнаго пара можно произвести значительное нагрѣваніе. Требуется, напримеръ, нагрѣть 1000 килограммовъ воды отъ 20° до 50°, на что необходимо, приблизительно, израсходовать 30000 единицъ тепла. Изъ паровика станемъ впускать паръ, нагрѣтый, напримеръ, до 100°, въ воду. Въ каждомъ килограммѣ воды при 50° закаличается около 50 единицъ тепла, а въ каждомъ килограммѣ водяного пара, при 100°, закаличается (64) единицы тепла; слѣдовательно, каждый килограммъ водяного пара, охладившись до 50°, передаетъ 590 единицъ тепла; слѣдовательно, 51 килограммъ водяного пара въ состояніи будетъ производить требуемое нагрѣваніе 1000 килограммовъ воды отъ 20° до 50°. Въ химической практикѣ весьма часто прибиваютъ воду для нагрѣванія. Для этого, обыкновенно, употребляютъ металлическіе сосуды, чашки или котелки, закрывающіеся кольцами, концентрически вкладывающимися другъ въ друга, и нагрѣваемые водяными ваннами. На эти кольца ставятся нагрѣваемые предметы, напр., стаканы и чашки съ жидкостями, колбы, реторты и т. д., а ванна съ водою нагрѣвается. Выдѣляющийся паръ нагрѣваетъ дно сосуда и тѣмъ производитъ желаемое повышеніе температуры.

Такъ, напримѣръ, высушиваніемъ можно удалить такую воду, что извѣстно изъ обыденныхъ опытовъ. Воду удержанную какъ-либо механически, напр. тканями можно удалить механическими же путями, треніемъ, давленіемъ, центробѣжною силою и т. п. Но предметы, называемые въ практикѣ сухими (потому что не смачиваютъ рукъ), часто содержатъ еще влажность, что можно доказать, нагрѣвая предметъ въ стеклянной трубкѣ, запаиванной съ одного конца. Положивъ въ такую трубку кусокъ бумаги, сухого чернозема и

[13] Чтобы высушить какое-либо вещество около 100° , то есть при температурѣ кипѣнія воды (при этой температурѣ гигроскопическая вода улетучивается), употребляютъ приборъ, изображенный на рисункѣ; онъ называется водою сушильною ванною и состоитъ изъ двойного мѣднаго ящика. Между наружнымъ и внутреннимъ ящикомъ наливается вода и ящикъ ставится на плиту или нагрѣвается какимъ-нибудь другимъ способомъ или между стѣнками пропускается паръ изъ паровика. Когда вода закипитъ, то внутри ящика, температура будетъ приблизительно равна



Сушильная мѣдная ванна. Въ пространствахъ между стѣнками вода. Она нагрѣвается, а внутри ставится высушиваемый предметъ. Около $\frac{1}{2}$ натуральной величины.



Опредѣленіе количества воды чрезъ высушиваніе въ струѣ сухого воздуха и поглощеніе выделившейся воды въ трубкѣ E. Въ $\frac{1}{2}$ натуральной величины.

температурѣ кипѣнія воды, т. е. 100° Ц. Во внутренней ящикѣ помещаютъ высушиваемое вещество и запираютъ дверцу *g*. Въ этой дверцѣ прорѣзано нѣсколько отверстій для входа воздуха, который уноситъ пары, выходящіе изъ высушиваемого тѣла, въ трубку на крышкѣ прибора. Часто однако сушеніе ведутъ въ мѣдныхъ шкафикахъ, прямо нагрѣваемыхъ горѣлкою. Здѣсь можно имѣть желаемую температуру, для опредѣленія которой чрезъ особое отверстіе вставляютъ термометръ.

Для прямого опредѣленія содержанія воды въ данномъ веществѣ, если оно при накаливаніи ничего не теряетъ кромѣ воды, помещаютъ вещество въ трубку D, предварительно взвѣсивъ пустую трубку и взвѣсившая потомъ ее съ тѣломъ, чрезъ что узнаемъ вѣсъ введеннаго вещества. Приборъ D соединяютъ, съ одной стороны, съ снарядомъ A, называемымъ

многіе тому подобные (особенно рыхлыя вещества) предметы и нагрѣвъ слегка то мѣсто трубки, гдѣ они помещены, можно замѣтить скопленіе паровъ въ холодныхъ частяхъ трубки. Въ тѣлахъ твердыхъ присутствіе такой втянутой или гигроскопической воды часто узнается чрезъ высушиваніе до 100° или чрезъ высушиваніе подъ колоколомъ воздушнаго насоса надъ веществами, химически притягивающими воду. Взвѣсившая вещество до высушиванія и послѣ высушиванія, легко опредѣлить количество гигроскопической воды чрезъ потерю [13]. Конечно, въ

газомеромъ и наполненнымъ воздухомъ, который, при открытіи крана, будетъ проходить.

изъ газометра сперва въ стеклянку B съ сѣрною кислотою, а потомъ чрезъ сосудъ C съ кусками пермзы, смоченной тоже сѣрною кислотою. Проходя чрезъ B и C, воздухъ высушивается, отдавая всю влажность сѣрной кислотѣ. Въ трубку D будетъ, значитъ, проходить сухой воздухъ. Выделяющаяся влага будетъ уноситься воздухомъ, проходящимъ чрезъ D. Такой влажный воздухъ переходитъ далѣе въ трубку E, изогнутую въ видѣ буквы U и наполненную кусками пермзы, смоченной сѣрною кислотою. Въ этой трубкѣ сѣрная кислота поглотитъ всю воду, выдѣленную тѣломъ. Итакъ, вся выдѣленная влага скопится въ сосудѣ E. Если его взвѣсить предъ опытомъ и послѣ него, то прибавъ вѣса покажетъ количество воды, удаленной изъ тѣла. Если улетала только вода (а не газъ), то убыль вѣса D будетъ равна прибаву вѣса E.

этомъ случаѣ должно быть осторожнымъ въ сужденіи о количествѣ воды, потому что потеря можетъ происходить иногда отъ разложенія самого взятаго вещества съ удаленіемъ газа или пара. Гигроскопичность тѣлъ, т. е. способность втягивать влажнѣсть, должно имѣть постоянно въ виду, когда производятъ точныя взвѣшиванія, иначе отъ присутствія влаги вѣсъ будетъ невѣренъ. Количество втянутой влаги зависитъ отъ степени влажности воздуха (то-есть отъ упругости находящихся въ немъ водяныхъ паровъ), въ которомъ помѣщено тѣло. Въ совершенно сухомъ воздухѣ и въ пустотѣ гигроскопическая вода удаляется, превращаясь въ паръ, поэтому, помѣщая въ высушенное пространство предметы, поглотившіе воду, можно ихъ вполне высушить. Нагрѣваніе этому помогаетъ, потому что увеличиваетъ упругость паровъ. Для сушенія газовъ чаще всего употребляютъ фосфорный ангидридъ (бѣлый порошокъ), жидкую сѣрную кислоту, твердый и пористый хлористый кальцій и бѣлый порошокатый прокаленный мѣдный купоросъ. Они втягиваютъ изъ воздуха и всякаго газа влажнѣсть, въ нихъ заключающуюся, въ значительномъ количествѣ, но не въ безграничномъ. Фосфорный ангидридъ и хлористый кальцій при этомъ распыляются, дѣлаются сырыми, сѣрная кислота становится изъ маслянистой густой жидкости болѣе подвижною, а прокаленный мѣдный купоросъ синѣетъ, послѣ чего эти вещества теряютъ часть своей способности удерживать воду и даже могутъ, при избыткѣ воды, отдавать ее воздуху. Порядкомъ, въ какомъ выше перечислили высушивающія вещества, согласенъ съ тѣмъ порядкомъ, въ какомъ стоятъ они по своей способности поглощать влажнѣсть. Воздухъ, высушенный хлористымъ кальціемъ, содержитъ еще часть влаги, которую можетъ отдавать сѣрной кислотѣ. Самое полное высушивание газовъ производится съ помощью фосфорнаго ангидрида. Изъ многихъ тѣлъ также удаляютъ влагу тѣмъ, что ихъ кладутъ подъ колоколъ (который, подобно колоколу воздушнаго насоса, долженъ закрываться герметически) въ чашку, поставленную

надъ или подъ сосудомъ, содержащимъ вещество, поглощающее воду [14]. Высушиваніе происходитъ при этомъ отъ того, что, напр., сѣрная кислота высушиваетъ сперва воздухъ колокола, втягивая въ себя его влагу, въ сухомъ воздухѣ высыхаетъ взятое тѣло и эту влагу опять поглощаетъ сѣрная кислота и т. д. Еще лучше идетъ такое высушиваніе подъ колоколомъ воздушнаго насоса, потому что тогда пары образуются быстро, чѣмъ въ колоколѣ съ воздухомъ.

Изъ сказаннаго очевидно, что переходъ влаги въ газы и поглощеніе гигроскопической влажности представляютъ большое сходство; но это еще не химическія соединенія съ водою. Вода не потеряла своихъ свойствъ, не образовала новыхъ веществъ, присоединившись въ видѣ гигроскопической воды [15].

Иной характеръ представляетъ притяженіе воды къ тѣламъ, растворяющимся въ ней. При раствореніи веществъ въ водѣ происходитъ особый родъ неопредѣленнаго соединенія, образуется новое однородное вещество изъ двухъ взятыхъ тѣлъ. Но и здѣсь

[14] Въмѣсто колокола часто сушеніе надъ сѣрною кислотою ведутъ въ эксикаторахъ, представляющихъ широкогорлую низкую банку, плотно запирающуюся притертою пробкою. На дно наливаютъ сѣрную кислоту, а надъ нею на стеклянной подставкѣ помѣщаютъ высушиваемое тѣло. Сбоку часто припаяваютъ трубку съ краномъ, чтобы можно было высушивать при уменьшенномъ давленіи, когда испареніе воды совершается быстро. Помѣщеніе осушающаго вещества (сѣрной к.) ниже сосуда съ высушиваемымъ тѣломъ въ эксикаторахъ обычнаго устройства имѣетъ тотъ недостатокъ, что влажный воздухъ, болѣе легкій, чѣмъ сухой, располагается въ верхнихъ частяхъ прибора, а не внизу. Гемпель (1891) устранилъ это неудобство устройствомъ такого эксикатора, въ которомъ поглотитель влаги находится выше высушиваемаго тѣла. Искусственное охлажденіе верхней части эксикатора, вызывающее внутри аппарата восходящія и нисходящія токи воздуха, которые и заставляютъ водяные пары подниматься къверху, — можетъ еще ускорить процессъ высушиванія.

[15] Шапплюзъ опредѣлялъ, однако, что при смачиваніи 1-го грамма угля водою выделяется болѣе 7 гр. ед. тепла, а при обмываніи сѣрнистымъ углеродомъ даже 24 ед. тепла. Глиноземъ, смоченный водою, развиваетъ 2½ калорій. Это указываетъ, что со стороны выделения тепла смачиваніе представляетъ уже переходъ къ соединеніямъ (экзотермическимъ), выделяющимъ теплоту при своемъ образованіи.

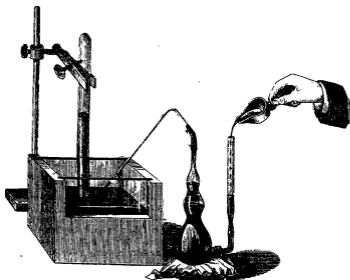
связь соединяющихся веществъ весьма не прочна. Вода, содержащая въ растворѣ различныя вещества, кипитъ при температурѣ, близкой къ своей температурѣ кипѣнія; отъ растворенія въ водѣ веществъ болѣе легкихъ, чѣмъ сама вода, получается растворъ, имѣющій меньшую плотность, чѣмъ вода, напримѣръ, при раствореніи спирта въ водѣ, а болѣе тяжелыя вещества, растворяясь въ водѣ, сообщаютъ ей болѣе, удѣльный вѣсъ. Такъ, соленая вода тяжелѣе прѣсной [16].

Водяные растворы представляютъ особый интересъ уже потому, что въ землѣ и въ водѣ, въ растеніяхъ и въ животнѣхъ, въ химической практикѣ и на заводахъ постоянно образуются

происходящихъ, такъ какъ вещества, перешедшія въ растворъ, представляютъ наилучшія условія для химическихъ превращеній, а именно: подвижность и возможное развѣдненіе частей. Твердое тѣло пріобрѣтаетъ въ растворѣ подвижность частей, газъ теряетъ упругость, и отъ того въ растворахъ не рѣдко совершаются такія реакціи, какія въ отдѣльномъ видѣ не идутъ. Притомъ, распредѣлившись въ водѣ, вещества очевидно разрыхляются, то есть удобообязаютъ газамъ. Все это заставляетъ обращать, при описаніи свойствъ тѣлъ, весьма большое вниманіе на отношеніе ихъ къ водѣ, какъ растворяющей жидкости, всюду встрѣчающейся.



Пипетка.



Способъ перевода газа въ цилиндръ со ртутью, погруженный открытымъ концомъ въ ртуть, налитую въ ванну (ванну) съ двумя стѣнными стѣнками. Направо виденъ сосудъ, содержащій газъ. Верхній конецъ его снабженъ трубкой, идущей чрезъ ртуть ванны подъ колоколь. Нижняя часть сосуда сообщается съ восходящей трубкой. Если въ нее налить ртуть, то давленіе газа въ приборѣ увеличится и онъ, чрезъ газопроводную трубку, перейдетъ въ цилиндръ и займетъ мѣсто въ верхней его части, гдѣ его можно измѣрить и привести въ прикосновеніе съ поглотителемъ, напр. растворомъ въ водѣ.

растворы и они играютъ важную роль въ химическихъ превращеніяхъ, всюду

[16] Но однако крѣпкая (одноводная $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$) уксусная кислота, имѣя уд. вѣсъ при 15° 1,055, отъ прибавки воды (вещества болѣе легкаго, уд. вѣсъ 0,999) становится не легче, а тяжелѣе, такъ что растворъ 80 ч. укс. кисл. и 20 ч. воды имѣетъ уд. вѣсъ 1,074; даже при равенствѣ вѣса укс. кисл. и воды ($50^\circ/0$) уд. вѣсъ 1,061 еще болѣе, чѣмъ у самой уксусной кислоты. Это показываетъ значительность происходящаго при раствореніи сжатія. Растворы и вообще жидкости, смѣшиваясь съ водою, дѣйствительно обыкновенно сжимаются.

тѣлъ, весьма большое вниманіе на отношеніе ихъ къ водѣ, какъ растворяющей жидкости, всюду встрѣчающейся.

Чтобы показать растворимость газовъ въ водѣ, должно взять газъ, представляющій большую растворимость, напр., аммиачный, и ввести его въ колоколь (или цилиндръ, какъ на прилож. рис.), сперва наполненный ртутью и стоящій въ ртутной ваннѣ. Если затѣмъ впустить въ цилиндръ воды, то ртуть будетъ подниматься, потому что вода растворяетъ аммиачный газъ. Если столбъ поднимаемой ртути ниже барометра и количество воды достаточно для растворенія газа, то весь газъ поглотится водою. Чтобы ввести въ цилиндръ, воду, употребляютъ стеклянную пипетку, изображенную на этой стр. Загнутый нижній конецъ ея вставляютъ въ воду и всасываютъ воздухъ изъ верхняго конца. Когда вода наполнитъ пипетку, верхній конецъ ея запираютъ пальцемъ, а нижній вводятъ въ ртуть ванны такъ, чтобы загнутый конецъ попалъ въ отверстіе цилиндра. Тогда, отъ вдуванія воздуха въ пи-

пипетку, ртуть поднимается, и газъ собирается въ верхней части цилиндра. Когда ртуть достигнетъ уровня барометра, пипетку вынимаютъ изъ ванны, и газъ вытѣсняется изъ цилиндра. Если газъ не поглотится водою, то ртуть поднимается, и газъ собирается въ верхней части цилиндра. Когда ртуть достигнетъ уровня барометра, пипетку вынимаютъ изъ ванны, и газъ вытѣсняется изъ цилиндра.

петку, вода изъ нея будетъ выходить въ цилиндръ и поднимется по своей легкости на поверхность ртути. Для такого газа, какъ аммиакъ, можно демонстрировать растворимость, наполнивъ стеклянку аммиакомъ, заткнуть ее пробкой съ трубкою и погрузивъ конецъ трубки въ воду. Когда часть воды взойдетъ въ стеклянку (чтобъ это случилось скоро, стеклянку предварительно можно нагрѣть), вода будетъ бить внутри стеклянки фонтаномъ. Въ подъемѣ ртути и въ образованіи фонтана, становится очевидною сила, дѣйствующая при раствореніи. Подобно тому, какъ для однороднаго смѣшенія (диффузіи) газовъ между собою, такъ и для растворенія требуется извѣстное время, зависящее не только отъ поверхности соприкасающихся веществъ, но и отъ ихъ природы. Это видно изъ опыта. Въ высокіе сосуды наливаютъ приготовленные уже растворы разныхъ веществъ, болѣе тяжелыхъ, чѣмъ вода, напр. соли и сахара. Поверхъ раствора въ каждый сосудъ наливаютъ чистую воду столь осторожно, чрезъ воронку, чтобы не возмутить нижняго слоя, и оставляютъ сосуды въ покоѣ. По различію въ показателяхъ преломленія будетъ видна граница воды и влитаго раствора. Несмотря на то, что взятые растворы тяжелѣе воды, спустя нѣкоторое время произойдетъ въ покоѣ полное смѣшеніе. Гей-Люссакъ убѣдился въ этомъ особымъ опытомъ, произведеннымъ въ подземельяхъ, находящихся подъ парижскою астрономическою обсерваторіею. Они извѣстны, какъ мѣсто, гдѣ сдѣлано много интересныхъ изслѣдованій, потому что, находясь глубоко въ землѣ, они имѣютъ весьма равномерную и постоянную температуру во весь годъ и не мѣняютъ ее въ сутки, а это нужно было въ опытѣ надъ диффузіею растворовъ для того, чтобы не могло родиться сомнѣнія въ ихъ результатѣ при дневной переменѣ температуры (опытъ длится нѣсколько мѣсяцевъ), вслѣдствіе которой должны въ жидкости происходить токи, могущіе перемишивать слои жидкости. Несмотря на эту равномерность температуры, растворенное тѣло, со временемъ, поднимается въ воду и равномерно распределяется въ ней, по-

казывая, что между водою и раствореннымъ тѣломъ есть свой специальный родъ притяженія или стремленія къ взаимному проникновенію, въ противность дѣйствию тяжести. Притомъ, это стремленіе или скорость диффузіи для соли и сахара, равно какъ и для разныхъ другихъ тѣлъ, весьма неодинаково [16 bis]. Слѣдовательно, при раствореніи дѣйствуетъ особая сила—какъ въ настоящихъ химическихъ соединеніяхъ, и раствореніе обусловливается особымъ родомъ движенія (химическою энергіею вещества), свойственнымъ растворяющемуся тѣлу и растворителю. Опыты, подобные вышеописанному, дѣлалъ Гремъ съ различными веществами и показали, что **скорость диффузіи растворовъ** [17] въ водѣ весьма неодинакова, то-есть, что равномерное распредѣленіе вещества въ растворяющей водѣ достигается при различныхъ растворахъ въ различное время. Гремъ сравнивалъ способность диффузіи съ летучестью. Есть тѣла легко диффундирующія и трудно, какъ есть болѣе или менѣе летучія тѣла. Въ стаканъ вливается 700 куб. сант. воды и потомъ на дно осторожно чрезъ си-

[16 bis] Гремъ въ студени желатины, а Де-Вриесъ въ студенистомъ кремнеземѣ (гл. 18), особенно употребилъ цвѣтные (окрашивающія) вещества, напр., $K^2Cr^2O^7$, весьма наглядно показали постепенность диффузіи. Проф. Умовъ для этой же цѣли употребилъ стеклянные шарики опредѣленного уд. вѣса, настольск наполненные воздухомъ, чтобы они были тяжелѣе воды, но легче тяжелой жидкости, взятой для диффузіи, и по положенію шариковъ судилъ о ходѣ диффузіи, такъ какъ зналъ уд. вѣсъ каждаго шарика, и его положеніе указывало плотность раствора, а слѣд. и содержаніе въ данномъ слои диффундирующаго вещества.

[17] Изслѣдованія Грема, Фикка, Нернста и друг. показали, что количество раствореннаго вещества, передающагося (восходящаго) отъ слоя къ слою въ вертикальномъ цилиндрическомъ сосудѣ, пропорціонально не только времени и величинѣ поперечнаго сѣченія цилиндра, но и содержанію раствореннаго въ слоѣ вещества, такъ что каждому растворенному веществу отвѣчаетъ свой коэффициентъ диффузіи. Причину диффузіи растворовъ должно считать, въ сущности, прежде всего такою же, какъ и причину диффузіи газовъ, то есть зависящую отъ движенія, свойственнаго частицамъ, но здѣсь, по всей вѣроятности, играютъ свою роль и тѣ чисто химическія, хотя и мало развитыя, силы, которыя влекутъ растворенныя вещества къ образованію неопредѣленныхъ соединеній съ водою.

фонъ (пишетку), вливается 100 куб. сант. раствора, содержащаго 10 граммовъ вещества. Получится два слоя. Спустя нѣсколько дней снимается последовательно, сверху внизъ, по 50 куб. с. раствора и производится испытаніе количества раствореннаго вещества въ разныхъ слояхъ. Такъ, поваренная соль, чрезъ 14 дней, дала слѣдующія вѣса (въ миллиграммахъ) соли въ разныхъ слояхъ, начиная сверху: 104, 120, 126, 198, 267, 340, 429, 535, 654, 766, 881, 991, 1090, 1187, а въ остаткѣ 2266, тогда какъ бѣлокъ въ то же время въ 7-ми верхнихъ слояхъ далъ лишь вѣсма малыя содержанія, а начиная съ 8-го слоя: 10, 15, 47, 113, 343, 855, 1892, а въ остаткѣ 6725 миллиграммовъ. Такимъ образомъ, диффузія раствора зависитъ отъ времени и природы вещества, что и можетъ служить не только для пониманія явленій растворенія, но и для отличія тѣлъ другъ отъ друга. Гремъ показалъ, что тѣла быстро диффундирующія въ водѣ, способны скоро проникать чрезъ перепонки и кристаллизоваться, а тѣла, медленно диффундирующія, обыкновенно не кристаллизуются. Ихъ называли **коллоидами**, то-есть подобными клею, они медленно проникаютъ чрезъ перепонки [18] и способны являться въ состояніи подобномъ студени, какъ объяснено будетъ надъ примѣромъ кремнезема (гл. 18).

[18] Скорость диффузіи, равно какъ и скорость проникновенія чрезъ перепонки или **діализа** (играющаго большую роль въ жизни организмовъ и въ техникахъ) измѣняется, судя по наблюденіямъ Грема, особенно рѣзко при переходѣ отъ такихъ кристаллизующихся веществъ, какъ большинство солей и кислотъ, къ веществамъ, способнымъ давать студени, подобныя тѣмъ, какія образуетъ обыкновенный клей (colla, желатина). Первые диффундируютъ въ растворахъ и чрезъ перепонки гораздо быстрее вторыхъ и Гремъ, поэтому, отличаетъ **кристаллоиды**, скоро диффундирующіе, отъ **коллоидовъ**, диффундирующихъ медленно. Разламывая (твердые) коллоиды на куски, мы замѣчаемъ въ нихъ отсутствіе спайности, т. е. пластинчатаго сложенія. Изломъ такихъ тѣлъ (раковинный) подобенъ излому кусковъ клея и стекла. Къ коллоидамъ относятся всѣ почти вещества, изъ которыхъ состоятъ тѣла животныхъ и растений; по этой-то причинѣ, по крайней мѣрѣ отчасти, растениямъ и животнымъ свойственны разнообразныя формы, не имѣющія ничего сходнаго съ кристаллическими формами большинства минеральныхъ тѣлъ. Въ

Когда раствореніе хотятъ ускорить, то вслѣдствіе вышесказаннаго необходимо производить перемишиваніе, взбал-

организмахъ, то-есть въ животныхъ и растенияхъ, коллоидныя твердыя тѣла, обыкновенно пропитанныя водою, принимаютъ особыя формы клѣтокъ, зернышекъ, волоконъ, слизистыхъ безформенныхъ массъ и тому подобныя, столь отличныя отъ формъ, принимаемыхъ кристаллическими тѣлами. Когда коллоиды выдѣляются изъ растворовъ или изъ расплавленнаго состоянія, то они представляютъ видъ однородный съ тою жидкостью, изъ которой образовались. Лучшимъ примѣромъ этого можетъ служить стекло. Коллоиды отличаются отъ кристаллоидовъ не только отсутствіемъ кристаллическихъ формъ, но и многими другими свойствами, позволяющими ясно различать оба эти рода твердыхъ тѣлъ, какъ это показалъ упомянутый англійскій ученый, Гремъ (Graham). Всѣ почти коллоиды способны, при тѣхъ или другихъ условіяхъ, переходить изъ состоянія растворимаго въ нерастворимое въ водѣ. Яснымъ примѣромъ этого можетъ служить яичный бѣлокъ (альбуминъ или бѣлковина) въ сыромъ растворимомъ и въ видѣ крутыхъ яицъ, то-есть, такъ называемый свернувшійся бѣлокъ, въ водѣ нерастворимый. Большинство коллоидовъ при этомъ переходѣ въ нерастворимый видъ въ присутствіи воды даютъ вещества студенистаго вида, который извѣстенъ каждому по свойствамъ крахмального клейстера, застывшаго клея, желе и студени. Рыбий или простой столярный (шубный и костяной) клей, размоченный въ холодной водѣ, разбухаетъ въ студени, нерастворимую въ водѣ. Если ее нагрѣть, то она расплывается, растворяется тогда въ водѣ, но послѣ остыванія снова дѣлается студенью, нерастворимую въ водѣ. Одно изъ свойствъ коллоидовъ, позволяющее отдѣлять ихъ отъ кристаллоидовъ, состоитъ въ томъ, что первые очень медленно проникаютъ чрезъ перепонки, тогда какъ вторые проникаютъ быстро. Чтобы убѣдиться въ этомъ, берутъ цилиндръ, открытій съ двухъ сторонъ, и нижнюю часть его обтягиваютъ пузыряремъ, родовой перепонкой (amplon), растительнымъ пергаментомъ (бумагою, обработанною въ теченіе 2—3 минутъ холодною смѣсью купороснаго масла съ $\frac{1}{2}$ объемомъ воды и быстро промытою) или другимъ перепончатымъ тѣломъ. (Всѣ такія тѣла представляютъ коллоиды въ нерастворимомъ видѣ). Обязать необходимо плотно и слѣдить, чтобы никакихъ отверстій не осталось. Такой сосудъ съ перепончатой оболочкой называется **діализаторомъ**, а самое раздѣленіе коллоидовъ отъ кристаллоидовъ помощью такой перепонки — **діализомъ**. Въ діализаторъ наливаютъ водный растворъ кристаллоида или коллоида или ихъ смѣсь, и опускаютъ діализаторъ въ сосудъ съ водою, такъ чтобы перепонка снизу была покрыта водою. Тогда, въ теченіе нѣкотораго времени, кристаллоиды переходятъ въ воду, проникаютъ перепонку, а коллоиды если и совершаютъ этотъ переходъ, то несравненно медленнѣе. Кристаллоидъ переходитъ въ воду, конечно, до тѣхъ

тываніе или тому подобное механическое движеніе. Но разъ произошелъ равномерный растворъ, сколько бы тяжело ни было растворенное тѣло, какъ бы долго ни сохранялся покой—равномерность сохраняется, что вновь указываетъ на присутствіе силы, удерживающей вмѣстѣ частицы раствореннаго тѣла и растворителя [19].

поръ, пока содержаніе его въ водѣ не будетъ одно и то же по обѣ стороны перепонки. Замѣняя вышнюю воду новою, можно выдѣлить изъ діализатора новое количество кри-



Діализаторъ. Приборъ для отдѣленія тѣлъ, просачивающихся черезъ перепонку, отъ тѣлъ непрочисающихся. Описание въ текстѣ.

сталлонда до конца. Въ то время, когда тѣла этого рода совершенно пройдутъ черезъ перепонку, коллоиды почти совершенно остаются въ діализаторѣ, а потому діализомъ можно раздѣлить тѣла этихъ двухъ родовъ, находящіяся вмѣстѣ въ растворѣ.

[19] Образованіе растворовъ можетъ рассматриваться съ двухъ сторонъ: физической и химической, и въ растворахъ виднѣе, чѣмъ гдѣ-либо, на сколько эти стороны естественнаго сближены между собою. Съ одной стороны растворы составляютъ особый видъ физико-механическаго проникновенія разнородныхъ тѣлъ и сопоставленія частицъ раствореннаго тѣла и растворителя, подобнаго тому сопоставленію, какое представляется въ однородныхъ тѣлахъ. Съ этой стороны диффузія растворовъ будетъ совершенно подобна диффузіи газовъ, съ тѣмъ только различіемъ, что строеніе и запасъ энергіи у газовъ иныя, чѣмъ у жидкостей, и треніе, сравнительно малое въ газахъ, значительно въ жидкостяхъ. Проникновеніе раствореннаго тѣла въ воду тогда уподобляется испаренію и растворенію паробразованію. Еще Гремъ ясно выражалъ это подобіе, а Голландскій (нынѣ въ Берлинѣ) ученый Ванъ-Гоффъ (I. H. Van't Hoff) разработалъ этотъ взглядъ на растворы съ большою подробностью, показавъ (въ мемуарѣ Шведской Академіи Наукъ: *Lois de l'équilibre chimique dans l'état dilué, gazeux ou dissous*. 1886), что въ разбавленныхъ растворахъ осмотическое давленіе слѣдуетъ тѣмъ же законамъ (Бойль-Мариотта, Гей-Люссака и Авогадро-Жерара), какъ въ газахъ. Осмотическое давленіе растворенныхъ въ водѣ веществъ опредѣляется при помощи перепонокъ, про-

При обсужденіи растворенія, кромѣ понятія о диффузіи, необходимо другое основное понятіе, а именно о насыщенныхъ растворахъ.

пускающихъ воду, но не пропускающихъ растворенныя въ ней вещества. Такимъ свойствомъ обладаютъ животныя протоплазматическія перепонки и склизистыя тѣла, покрытыя аморфными осадками, напр. такимъ, который получается отъ дѣйствія мѣднаго купороса на желѣзисто-синеродистый калий (Пфеферъ, Траубе). Если въ такомъ сосудѣ помѣстить однопроцентный растворъ сахара и, закрывъ его герметически, помѣстить въ воду, то вода (при 7°) проникая черезъ стѣнки увеличитъ давленіе на 50,5 сант. ртутнаго столба (= 0,664 атмосферы). Если же искусственно увеличить давленіе внутри сосуда, то вода изъ него будетъ выдѣляться черезъ стѣнки. Де-Вриесъ въ клѣткахъ растений нашелъ удобное средство опредѣлять изотоническіе растворы т. е. такіе, которые представляютъ одинаковое осмотическое давленіе. Для этого вырѣзывается, напр., часть мякоти листьевъ *Tradescantia discolor* и смачивается растворомъ данной соли, содержащимъ известное ея количество. Если осмотическое давленіе взятаго раствора менѣе, чѣмъ сока, содержащагося въ клѣткахъ, то они сожмутся, если же осмотическое давленіе будетъ болѣе, чѣмъ у сока, то клѣтки разбухаютъ; что легко наблюдается подъ микроскопомъ. Измѣняя содержаніе разныхъ солей въ растворѣ, можно найти для каждой такое, которое отвѣчаетъ началу разбуханія, и слѣдовательно при найденномъ содержаніи солей растворы ихъ будутъ имѣть одинаковое осмотическое давленіе. Такъ какъ оно возрастаетъ пропорціонально содержанію раствореннаго вещества на 100 ч. воды, то, зная осмотическое давленіе растворовъ какого-либо вещества, напр., сахара при разныхъ концентраціяхъ его растворовъ, и зная составъ изотоническихъ растворовъ по сравненію съ сахаромъ, мы будемъ знать осмотическое давленіе всѣхъ изслѣдованныхъ веществъ. Такимъ образомъ прямо или косвенно опредѣляемыя осмотическія давленія (наблюденія Пфефера и Де Вриеса) въ слабыхъ растворахъ оказались слѣдующими тѣмъ самымъ законамъ, какимъ слѣдуетъ давленіе газовъ: 1) при увеличеніи количества соли (въ данномъ объемѣ) въ два или n разъ давленіе возрастаетъ въ 2 или n разъ. Такъ, напр., если на 100 ч. воды въ растворѣ будетъ 1 ч. сахара, то осмотическое давленіе (по Пфеферу) = 53,5 сант. ртутн., если 2 ч. сахара = 101,6, если 4 ч. = 208,2 и т. д., что въ предѣлахъ точности опыта подтверждаетъ пропорціональность. 2) Различныя вещества при одинаковой крѣпости растворовъ показываютъ весьма неодинаковыя осмотическія давленія, какъ газы при одинаковомъ въсовомъ количествѣ въ одинаковомъ объемѣ показываютъ различную упругость. 3) Если для даннаго слабого раствора при 0° осмотическое давленіе равно p_0 , то при t° оно выше и равно $p_0(1 + 0,00367t)$, т. е. возрастаетъ съ температурою совершенно такъ,

Подобно тому, какъ влажный воздухъ можно разбавить какимъ угодно количествомъ сухого воздуха — растворяю-

какъ растётъ упругость газовъ. 4) Если въ слабыхъ растворахъ количества растворенныхъ веществъ, взятыхъ изъ числа не проводящихъ токъ (напр. сахаръ, ацетонъ и многія другія органическія вещества), будутъ относиться какъ ихъ частичные вѣса (выраженные формулами, см. гл. 7), то не только осмотическое давленіе будетъ одинаково, но и величина его опредѣлится тою упругостію, какую имѣли-бы пары названныхъ веществъ, когда бы они были вмѣщены въ пространство занятое растворомъ, подобно тому какъ упругость паровъ частичныхъ количествъ взятыхъ веществъ будетъ одинакова и опредѣляется законами Гей-Люссака, Мариотта и Авогадро-Жерара. Тѣ формулы (гл. 7, выноски 23 и 24), по которымъ опредѣляется газовое состояніе вещества, могутъ служить и въ этомъ случаѣ. Такъ, напр., осмотическое давленіе p въ сантиметр. ртутнаго столба однопроцентнаго раствора сахара можетъ быть вычислено по газовой формулѣ:

$$Mp = 6200s(273 + t),$$

гдѣ M есть частичный вѣсъ, s вѣсъ въ грамахъ куб. сантим. пара и t его температура. Для сахара $M = 342$ (потому что частичный составъ $C^{12}H^{22}O^{11}$). Удѣльный вѣсъ раствора сахара 1,003, откуда вѣсъ сахара s , вмѣщающагося въ 1% растворѣ = 0,01003 гр. Наблюденіе сдѣлано было при $t = 14^\circ$. Отсюда, по формулѣ, находимъ $p = 52,2$ сант. Опытъ же при 14° далъ 53,5 сант., т. е. очень близкое число. 5) Для растворовъ солей, кислотъ и тому подобныхъ веществъ, проводящихъ токъ, вычисляемое давленіе обыкновенно (но не всегда) въ опредѣленное или кратное число разъ меньше наблюдаемаго въ t разъ и это i для слабыхъ растворовъ $MgSO^4$ близко къ 1, для $CO^2 = 1$, для KCl , $NaCl$, KJ , KNO^3 болѣе 1 и приближается къ 2, для HCl , H^2SO^4 , $NaNO^2$, CaN^2O^6 и др. близко къ 2, для $BaCl^2$, $MgCl^2$, K^2CO^2 и др. отъ 2 до 3 и т. д. Должно однако замѣтить, что предшествующіе выводы приложимы (съ нѣкоторою степенью точности) только къ слабымъ растворамъ. Тѣмъ не менѣе найденное Вантъ-Гоффомъ численное соотношеніе между образованіемъ паровъ и переходомъ въ слабые растворы представляетъ весьма важное научное открытіе, долженствующее содѣйствовать пониманію природы растворовъ, а осмотическое ихъ давленіе составляетъ отнынѣ уже весьма важную сторону изученія растворовъ. Въ этомъ отношеніи необходимо указать на то, что проф. Коноваловъ (1891 г., а затѣмъ и другіе) нашелъ зависимость (а быть можетъ и достаточное объясненіе) осмотическаго давленія отъ разности упругости самой воды паровъ и водяныхъ растворовъ, что уже входитъ въ специальную область физической химіи (нѣкоторыя указанія см. въ выноскѣ 49 и слѣд.). Къ той же физической сторонѣ дѣла относятся одно изъ крайнихъ слѣдствій подобія осмотическаго давленія съ газовымъ, состоя-

щей жидкости можно взять неопредѣленно большое количество и все-таки послѣ смѣшенія получится равномер-

нее въ томъ, что концентрація равномернаго раствора измѣняется при мѣстнымъ его нагреваніи или охлажденіи. Соре (1881) дѣйствительно наблюдалъ, что растворъ мѣднаго купороса, содержащій при 20° 17 частей соли, послѣ долгаго нагреванія верхней части трубки до 80° , содержалъ въ ней только 14 ч. соли, т. е. внизу были болѣе богаты солью.

Разсматриваемую, очень подробно нынѣ разрабатываемую, сторону растворенія, можно назвать *физическою*. Другая сторона растворенія есть чисто *химическая*, потому что раствореніе происходитъ не со всякою парокъ тѣлъ, требуетъ между ними specialнаго, особаго притяженія или химическаго средства. Паръ или газъ проникаетъ во всякій другой, а соль, растворяющаяся въ водѣ, можетъ вовсе не растворяться въ спиртѣ и не растворяется нисколько во ртути. Считаая раствореніе проявленіемъ химическихъ силъ (и химической энергіи), должно признать, что они развиты здѣсь въ столь слабой мѣрѣ, что опредѣленныя соединенія (то есть составленныя по законамъ кратныхъ отношеній), образующіяся между водою и раствореннымъ тѣломъ, диссоціируютъ даже при обыкновенной температурѣ, образуя однородную (гомогенную) систему, то есть такую, въ которой какъ соединеніе, такъ и продукты, на которые оно распадается (вода и водное соединеніе), находятся въ жидкомъ видѣ. Главная трудность пониманія растворовъ зависитъ отъ того, что механической теоріи строенія жидкостей нынѣ не существуетъ въ такой мѣрѣ развитія, какую имѣетъ теорія газовъ, растворы же суть жидкости. Представленіе о растворахъ, какъ о жидкихъ диссоциированныхъ опредѣленныхъ химическихъ соединеніяхъ, опирается на то: 1) что существующія нѣкоторыя, несомнѣнно опредѣленныя твердыя, кристаллическія соединенія (напр. $H^2SO^4 \cdot H^2O$, или HCl_2H^2O , или $CaCl^2 \cdot 6H^2O$ и т. п.) плавятся при нѣкоторомъ повышеніи температуры и тогда образуютъ настоящіе растворы; 2) что сплавы металловъ въ жидкомъ видѣ суть настоящіе растворы, а при охлажденіи они даютъ часто совершенно явственными опредѣленныя кристаллическія соединенія, 3) что между растворителемъ и раствореннымъ тѣломъ, во множествѣ случаевъ, образуются несомнѣнно многія опредѣленныя соединенія, чему примѣромъ служатъ соединенія съ кристаллизационною водою, 4) что физическія свойства растворовъ, а особенно удѣльный ихъ вѣсъ (свойство очень точно наблюдаемое), измѣняются съ переменною состава именно такъ, какъ того требуетъ образованіе между водою и раствореннымъ въ ней тѣломъ одного или нѣсколькихъ опредѣленныхъ, но диссоциирующихъ, соединеній. Такъ, напр., прибавляя къ дымящей сѣрной кислотѣ воды, замѣчается уменьшеніе плотности, пока не достигается опредѣленный составъ H^2SO^4 или $SO^3 + H^2O$, а затѣмъ уд. вѣсъ возрастаетъ, хотя потомъ

ный растворъ. Но нельзя при известной температурѣ, въ известный объемъ воздуха, ввести болѣе опредѣленнаго количества водяного пара. Избытокъ, превышающій насыщенье, остается въ жидкомъ видѣ [20]. Таково же отношеніе воды къ раствореннымъ въ ней тѣламъ. Въ данномъ количествѣ воды, при известной температурѣ, нельзя растворить болѣе опредѣленнаго количества вещества: избытокъ не соединится съ водою. Какъ воздухъ или газъ насыщается паромъ, такъ вода насыщается раствореннымъ въ ней ве-

еществомъ. Если къ раствору, насыщенному даннымъ веществомъ, прибавить его избытокъ, то оно сохранитъ свое первоначальное состояніе, не распустится въ водѣ. Количество вещества (объемное ли, какъ для газовъ, или вѣсовое, какъ для твердыхъ и жидкихъ тѣлъ), способное насыщать 100 частей воды, называютъ **коэффициентомъ растворимости** или **растворимостію**. Въ 100 граммахъ воды при 15° можетъ раство-

рѣдѣнно много и все же получить равновѣрный растворъ, а раствореннаго тѣла можно взять только опредѣленную насыщениемъ пропорцію. Возьмемъ воду и обыкновенный (эфирный) эфиръ, входящій въ составъ гофманскихъ капель. Возболтавъ эфиръ въ водѣ, захватимъ, что часть прилитой жидкости растворяется въ водѣ. Если эфиръ взятъ будетъ столько, что онъ насытитъ воду, а часть его останется нерастворенною, то въ этой оставшейся части будетъ, какъ въ растворителѣ, распределяться вода и образоватъ также насыщенный растворъ воды во взятомъ эфирѣ. Такимъ образомъ, получится два насыщенныхъ раствора. Одинъ растворъ будетъ содержать эфиръ, растворенный въ водѣ, а другой будетъ содержать воду, растворенную въ эфирѣ. Эти два раствора расположатся въ двухъ слояхъ, но плотности; эфирный растворъ будетъ наверху. Если верхній эфирный растворъ слить, то къ нему можно прибавить любое количество эфира, значить въ этомъ растворѣ растворяющимъ веществомъ служитъ эфиръ. Если къ нему прибавить воды, вода больше не будетъ растворяться въ немъ, значить вода насыщаетъ эфиръ; здѣсь вода растворенное тѣло. Если поступить точно также съ нижнимъ слоемъ, то мы узнаемъ, что въ нижнемъ слоеъ вода служитъ растворителемъ, а эфиръ раствореннымъ тѣломъ. Употребляя различное количество эфира и воды, можно узнать степень растворимости эфира въ водѣ и воды въ эфирѣ: приблизительно, вода растворяетъ $\frac{1}{10}$ своего объема эфира, а эфиръ растворяетъ очень немного воды. По Шунке (1894) въ эфирномъ растворѣ на 100 гр. эфира при 10°—20° содержится 2,7 гр. воды, а въ водномъ слоеъ на 100 гр. воды 9,6 гр. эфира при 10° и 7,5 при 20°. Представимъ себѣ теперь, что прилитая жидкость будетъ въ значительной мѣрѣ растворять воду и вода въ значительной мѣрѣ растворять прилитую жидкость; тогда два слоя не существовали бы, потому что насыщенные растворы представляли бы сходство между собою, а потому они смѣшались бы во всѣхъ пропорціяхъ. Следовательно, случай смѣшенія жидкости во всѣхъ пропорціяхъ (напр. спиртъ и вода), безъ возможности опредѣлить насыщенье, представляеть такое явленіе, въ которомъ жидкости представляютъ значительные коэффициенты растворимости другъ въ другѣ, но какой коэффициентъ растворимости въ этомъ случаѣ существуетъ, сказать нельзя, потому что нельзя имѣть насыщеннаго раствора.

опять при дальнѣйшемъ разбавленіи водою падаетъ. Притомъ (Меидельвевъ, Изслѣдованіе водныхъ растворовъ по удѣльному вѣсу, 1887) приращене удѣльнаго вѣса (ds) съ возрастаніемъ (dp) процентнаго содержанія раствореннаго вещества, во всѣхъ хорошо известныхъ растворахъ, измѣняется въ зависимости отъ процентнаго содержанія раствореннаго вещества такъ, что получается почти прямолинейная зависимость (т. е. производная ds/dp приближенно = $A + Bp$) между предѣлами опредѣленныхъ соединений, которыя должно признать въ растворахъ. Такъ, напр., отъ H^2SO^4 до $H^2SO^4 + H^2O$ (эти оба тѣла существуютъ какъ опредѣленные соединенія въ отдаленности) частное $ds/dp = 0,0729 - 0,000749p$ (гдѣ p есть процентное содержаніе H^2SO^4). Для спирта C^2H^6O , водные растворы котораго изслѣдованы точнѣе всѣхъ другихъ, должно признать на таковомъ же основаніи опредѣленное соединеніе: $C^2H^6O + 3H^2O$ и др.

Два указанныя стороны растворенія и гипотезы, до сихъ поръ приложенныя къ рассмотрѣнію растворовъ, хотя имѣютъ отчасти различныя исходныя точки, но безъ всякаго сомнѣнія современемъ, по всей вѣроятности, приведутъ къ общей теоріи растворовъ, потому что одни общіе законы управляющіе какъ физическими, такъ и химическими явленіями, ибо лишь отъ свойствъ и движеній атомовъ, опредѣляющихъ химическія взаимодѣйствія, зависятъ свойства и движенія частицъ, составленныхъ изъ атомовъ и опредѣляющихъ физическія соотношенія. Подробности вопросовъ, касающихся теоріи растворовъ, должно нынѣ искать въ специальныхъ изслѣдованіяхъ и сочиненіяхъ по физической химіи, потому что этотъ предметъ составляетъ одинъ изъ интересовъ текущей эпохи развитія нашей науки. Разрабатывая преимущественно химическую сторону растворовъ, съ своей стороны, я считаю необходимымъ согласовать обѣ стороны дѣла, что кажется мнѣ нынѣ тѣмъ болѣе возможнымъ, что физическая сторона ограничивается лишь одними слабыми растворами, а химическая занимается преимущественно крепкими растворами (см. выш. 49 и гл. 7-ую).

[20]. Въ примѣрѣ ограниченаго растворенія жидкостей въ жидкостяхъ ясно видна **разность растворителя отъ раствореннаго тѣла**. Перваго (то есть растворителя) можно прибавить без-

рится не болѣе 35,86 граммовъ поваренной соли. Слѣдовательно, ея растворимость при 15° равна 35,86 [21].

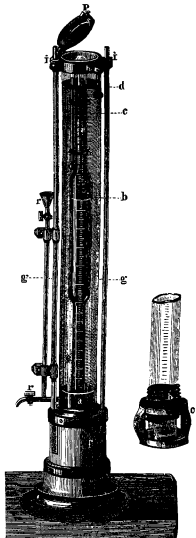
[21] Чтобы узнать растворимость или коэффициентъ ея поступаютъ различно. Или приготавливаютъ завѣдомо (то-есть съ явнымъ избыткомъ растворимаго тѣла) насыщенный при данной температурѣ растворъ и въ немъ опредѣляютъ количество воды (испареніемъ, сушеніемъ или др. способами) и раствореннаго тѣла. Или, какъ это дѣлается для газовъ, берутъ опредѣленные количества воды и растворяющагося тѣла и опредѣляютъ количество нераствореннаго остатка. Растворимость, значить, опредѣляется не иначе, какъ въ присутствіи избытка растворимаго вещества, т. е. отвѣчаетъ равновѣсію между растворомъ, взятымъ въ опредѣленномъ количествѣ (это одна „фаза“ или одно однородное вещество) и растворяющимся тѣломъ (другая „фаза“, какъ говорятъ нынѣ при разсмотрѣніи равновѣсій соприкасающихся веществъ). Теоретическую сторону предмета и разсмотрѣніе практическихъ приемовъ для опредѣленія растворимости веществъ въ водѣ и другихъ жидкостяхъ должно искать въ сочиненіяхъ по Физической Химіи, потому что предметы эти составляютъ въ настоящее время обширную отрасль нашей науки и не могутъ быть възвѣщены — съ надлежащею полнотою — въ нашемъ начальномъ руководствѣ, посвящаемомъ преимущественно ученію о химическихъ элементахъ.

Поэтому на приводимое далѣе описаніе способа опредѣленія растворимости газовъ должно смотрѣть какъ на отрывочный примѣръ, назначенный для предварительнаго ознакомленія начинающихъ съ методами сложнаго ученія о растворахъ.

Для опредѣленія растворимости газа въ водѣ, употребляется приборъ, изображенный на прилагаемомъ рисункѣ, называемый **абсорбциометромъ**. Онъ состоитъ изъ желѣзной оправы или подставки *f*, наверху которой положено каучуковое кольцо. На это кольцо ставится широкая стеклянная трубка, прижимаемая сверху кольцомъ *h* и винтами *ii*. Послѣ этого привинчиванія трубка плотно держится на подставкѣ. Въ нижнюю часть подставки проходитъ край *г*, сообщающійся съ воронкою *г*. Черезъ эту воронку можно приливать внутрь широкой трубы ртуть и потому краны этой воронки дѣлаются стальные (мѣдные разьѣдаются ртутью). На верхнемъ кольцѣ *h* находится крышка *p*, которая можетъ быть плотно наведена на широкую трубку и чрезъ это можетъ запираться послѣднюю совершенно герметически, при помощи резинового кольца. Трубку *гг* можно сдѣлать произвольно большой величины и чрезъ это, приливая ртуть въ воронку, можно увеличивать величину столба ртути, производящаго давленіе внутри прибора. Выпускная же чрезъ край *г* ртуть, можно уменьшить, по произволу, давленіе. Весь этотъ снарядъ служитъ для помѣщенія измѣрительной трубки *e*, содержащей ртуть, газъ и жидкость, служащую для растворенія. Эта трубка *e* снабжена дѣленіями на миллиметры для опредѣленія давленія, и притомъ

Весьма важно обратить вниманіе на **существованіе твердыхъ нерастворимыхъ тѣлъ природы**, потому что они обра-

она калибрована по емкости, такъ что можно легко судить, по уровню жидкости въ этой трубкѣ, о числѣ объемовъ, занимаемыхъ и газомъ, и жидкостью, служащею для растворенія. Всю эту трубку легко вынимать изъ



Абсорбциометръ Вулфа; приборъ для опредѣленія растворимости газовъ въ жидкостяхъ. Въ $\frac{1}{3}$ натур. величинѣ.

снаряда. Направо отъ фигуры изображена нижняя часть этой трубки, когда она вынута изъ прибора. Здѣсь видно, что на нижнемъ концѣ этой трубки находится винтовой наръзъ *b*, входящій въ гайку *a*. Нижняя поверхность гайки *a* покрыта каучукомъ такъ, что, навинчивая трубку, можно придавить нижній конецъ ея къ каучуку и тѣмъ совершенно герметически закрыть всю трубку,

зуютъ формы тѣлъ земной поверхности, растений и животныхъ. Воды такъ много на поверхности земли, что, будъ

верхній конецъ которой запаянъ. На гайкѣ *a* находятся выдающиеся полосы *cc*, а въ подножкѣ прибора *f* имѣются соответственные вырѣзки, такъ что когда завинченную внутреннюю трубку вставляютъ въ ножку *f*, выступы *c* прихватаются въ вырѣзки, находящіеся въ подножкѣ *f*. Это приспособленіе дѣлаютъ для того, чтобы дать возможность завинченную трубку поставить въ приборъ. Поставивъ на подножку завинченный приборъ, наставляютъ тогда внѣшнюю широкую трубку, наливають въ пространство между внутреннею и внѣшнею трубками ртуть и воду и тогда сообщаютъ внутреннюю часть трубки *e* съ ртутью, помещающеюся между внутреннею и наружною трубками. Такое сообщеніе дѣлается или посредствомъ повертыванія внутренней трубки *e*, или съ помощью ключа, вращающаго гайку *a* чрезъ две части *f*. Наполненіе газомъ и введеніе жидкости производятъ слѣдующимъ образомъ: внутреннюю трубку *e* вынимаютъ изъ прибора, наполняютъ ртутью и (работая въ ртутной ваннѣ) вводятъ газъ, назначаемый для поглощенія. Затѣмъ измѣряютъ объемъ вдуваемаго газа, наблюдая температуру и давленіе, подъ которыми находится газъ, и вычисляютъ, посредствомъ этихъ данныхъ, какой объемъ занимаетъ газъ при давленіи 760 миллиметровъ и при 0°, затѣмъ выпускаютъ опредѣленный объемъ воды. Для этого берутъ воду, прокипяченную и тѣмъ совершенно лишенную раствореннаго въ ней воздуха. Тогда трубку затворяютъ, винчивая ее и нажимая на каучуковую пластинку нижней ея край. Послѣ этого трубку *e* вставляютъ въ оправу *f*, наливаютъ между стѣнками ртуть и воду, отворяютъ затѣмъ внутреннюю трубку чрезъ повертываніе, запираютъ наружную трубку крышкою *p* и весь приборъ оставляютъ на нѣкоторое время, чтобы внутренней колоколь и газъ приняли температуру наружной воды, которую узнаютъ по термометру *k*, привязанному къ трубкѣ и помещенному въ воду. Затѣмъ вновь запираютъ внутреннюю трубку чрезъ повертываніе въ гайкѣ, запираютъ крышку *p* и весь приборъ взбалтываютъ для того, чтобы содержащаяся въ трубкѣ *e* газъ вполне насытилъ воду. Послѣ нѣсколькихъ взбалтываній, трубку опять открываютъ чрезъ повертываніе, оставляютъ на нѣкоторое время, запираютъ и снова взбалтываютъ, повторяя это до тѣхъ поръ, пока, послѣ новаго взбалтыванія, объемъ не будетъ уменьшаться, значитъ, насыщеніе произошло. Тогда наблюдаютъ температуру, высоту ртуты во внутренней трубкѣ и верхнюю поверхность воды въ ней же, а также и уровень ртуты и воды въ наружномъ сосудѣ. Всѣ эти данныя необходимы для того, чтобы вычислить то давленіе, подъ которымъ происходитъ раствореніе, и тотъ объемъ газа, который остался послѣ растворенія, а также и количество воды, служившей для растворенія. Измѣняя температуру наружной воды, можно узнать количество

поверхность тѣлъ образована растворимыми веществами, она измѣнялась

газа, растворяющагося при разныхъ температурахъ въ водѣ. Въ этомъ приборѣ Бунзенъ, Каріусъ и многіе другіе опредѣляли раствореніе разнообразныхъ газовъ въ водѣ, спиртѣ и нѣкоторыхъ другихъ жидкостяхъ. Если чрезъ опредѣленія подобнаго рода узнать, что *n* кубич. сантиметровъ воды, при давленіи *h*, растворяютъ *m* кубич. сантиметровъ даннаго газа, измѣреннаго при 0° и 760 миллиметрахъ, когда температура во время растворенія была *t*, то изъ этого наблюденія слѣдуетъ, что при этой температурѣ *t*, коэффициентъ растворенія газа въ 1 объемѣ жидкости будетъ равенъ $\frac{m}{n} \cdot \frac{760}{h}$. Эта формула очень

ясно понимается изъ того, что коэффициентомъ растворенія газовъ называется количество его (измѣренное по объему при 0° и 760 миллиметрахъ или по вѣсу), поглощающееся, при давленіи 760 миллиметровъ, одною, или 100, частями жидкости. Если *n* куб. сант. воды поглотили *m* куб. сант. газа, то 1 куб. сант. воды поглотитъ $\frac{m}{n}$. Если при давленіи *h* мм поглотилось $\frac{m}{n}$ куб. сант. газа, то при давленіи 760 мм поглотится, по закону измѣненія растворимости отъ давленія, такое количество, которое относится къ $\frac{m}{n} = 760 : h$.

При опредѣленіи объема или вѣса оставшагося газа необходимо принять во вниманіе его влажность (выносокъ 1). Л. Винклеръ (1888—1902) въ Вуда-Пенгѣ прижиль для опредѣленія растворимости газовъ наиболѣе совершенные приемы.

Растворимость многіхъ газовъ въ водѣ, выраженная въ объемахъ, приведена въ выноскѣ 30-ой. Здѣсь же приведемъ для нѣсколькихъ газовъ, жид. и тв. тѣлъ число граммовъ, насыщающее 100 граммовъ воды, то-есть вѣсовые коэффициенты растворимости подъ давл. 760 мм. для трехъ температуръ:

Жидк. тѣла жидк.	Газы.	При			
		0°.	20°.	100°.	
Жидк. тѣла жидк.	{	Кислородъ O ₂	$\frac{6}{1000}$	$\frac{4}{100}$	—
		Углекислый газъ CO ₂	$\frac{26}{1000}$	$\frac{10}{100}$	—
		Аммиакъ NH ₃	90,0	51,8	7,3
		Фенолъ C ⁶ H ⁶ O	4,9	5,2	∞
		Амил. спиртъ C ⁵ H ¹² O	4,4	2,9	—
		Сѣрная кислота H ² SO ⁴	∞	∞	∞
		Глиць CaSO ⁴ ·2H ² O	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{8}$
		Квасцы AlK ³ SO ⁴ ·12H ² O	3,3	15,4	357,5
		Глауб. соль безводн. Na ² SO ⁴	4,5	20	43
		Поваренная соль NaCl	35,7	36,0	39,7
Тверд. тѣла жидк.	{	Селитра KNO ₃	13,3	31,7	248,0

Иногда раствореніе столь ничтожно мало, что его можно принять за несуществующее. Такихъ тѣлъ много между твердыми и жидкими, а такой газъ, какъ кислородъ, хотя и растворяется, но въ столь малой вѣсовой пропорціи, что и ее можно было бы считать близкою къ нулю, если бы растворимость, даже столь малая, кислорода не играла большой роли въ природѣ (рыбы дышатъ этимъ въ водѣ раствореннымъ кислородомъ) и если бы малое вѣсовое количество газа не измѣрялось бы столь легко по объему. Знакъ ∞,

бы непрерывно, и прочныхъ формъ у горъ, у береговъ рѣкъ и морей, у растеній и животныхъ, у жилищъ и покрововъ людей не могло бы существовать [22].

Вещества, легко растворяющіяся въ водѣ, имѣютъ нѣкоторое съ нею подобіе. Такъ, соль и сахаръ во многихъ внѣшнихъ отношеніяхъ напоминаютъ ледъ. Металлы, не растворяясь въ водѣ, не имѣютъ и общихъ съ нею признаковъ, а за то они въ расплавленномъ видѣ растворяютъ другъ друга, образуя сплавы, подобно тому какъ горячія маслянистыя вещества растворяютъ другъ друга, напр. сало растворяется въ керосинѣ и деревянномъ (оливковомъ) маслѣ, хотя всѣ они нерастворимы въ водѣ. Изъ этого видно, что **сходство веществъ, дающихъ растворъ**, играетъ нѣкоторую роль. А такъ какъ водяные и всякіе растворы суть жидкости, то при раствореніи твердыхъ и газообразныхъ веществъ должно съ большою вѣроятностію принять, что они въ физическомъ отношеніи мѣняются, переходя въ жидкое состояніе. Этимъ соображеніемъ объясняются многія стороны растворенія, какъ, напр., измѣненіе растворимости съ температурою, выдѣленіе и поглощеніе тепла при образованіи растворовъ и т. п.

Растворимость, то есть количество вещества, потребное для насыщенія, **измѣняется съ температурою** и притомъ, при ея возрастаніи, для твердыхъ тѣлъ растворимость обыкновенно возрастаетъ, а для газовъ уменьшается, чего и должно ждать, потому что твердыя тѣла, при

стоящій въ предшествующей таблицѣ около сѣрной кислоты, показываетъ, что она смѣшивается съ водою во всѣхъ пропорціяхъ. Между жидкостями есть много такихъ.

[22] Подобно тому, какъ необходимо признать существованіе тѣлъ совершенно неразлагающихся (химически) при обыкновенной температурѣ, какъ есть при ней тѣла совершенно вѣтучія (напр. дерево, золото), хотя способныя разлагаться (дерево) или испаряться (золото) при повышенной температурѣ, такъ должно признать существованіе тѣлъ совершенно въ водѣ не растворяющихся. Должно замѣтить сверхъ того, что во множествѣ случаевъ вода, не растворяя веществъ, дѣйствуетъ на нихъ химически и даетъ растворимыя вещества. Такъ стекло и многія горныя породы, особенно взятыя въ порошокъ, химически измѣняются водою, но въ ней прямо не растворяются.

нагрѣваніи, а газы при охлажденіи приближаются къ жидкому или растворенному состоянію [23]. Для выраженія измѣненія растворимости съ температурою употребляется нерѣдко графическій способъ. На оси абсциссъ, или горизонтальной, откладываются температуры, восстанавливаемые же перпендикуляры (ординаты) опредѣляютъ свою величиною, условно, растворимость соли, выражая, на примѣръ, каждую вѣсовую часть соли, приходящейся на 100 ч. воды, однимъ дѣленіемъ, напр. миллиметромъ. Соединяя вершины перпендикуляровъ, получимъ кривую, выражающую растворимость. Для твердыхъ тѣлъ кривыя обыкновенно восходящія, т. е. удаляются отъ горизонтальной линіи по мѣрѣ возрастанія температуръ. Эти кривыя своимъ уклономъ ясно показываютъ степень быстроты возрастанія растворимости съ температурою. Назначивъ нѣсколько точекъ кривой, то есть сдѣлавъ опредѣленіе растворимости при нѣсколькихъ температурахъ, по изгибу и формѣ кривой, прямо изъ ея вида можно знать растворимость при промежуточныхъ температурахъ, то есть знать эмпирическій законъ растворимости [23 bis].

[23] Veilby (1883) бралъ твердый парафинъ, литръ котораго при 21° вѣсилъ 874 гр., а жидкій при температурѣ плавленія 38° = 783 гр., при 49° = 775 и при 60° = 767 гр., откуда вѣсъ литра жидкаго парафина былъ бы при 21° = 795,4 гр., если бы вещество это осталось при 21° жидкимъ. Растворяя въ смазочномъ маслѣ при 21° твердый парафинъ, Veilby нашелъ, что 795,8 гр. его при 21° занимаютъ объемъ литра, изъ чего и заключилъ, что въ растворѣ содержится жидкій парафинъ.

[23 bis] Гей-Люссакъ первый прибѣгалъ къ такому графическому (кривыми) выраженію растворимости и считалъ, согласно общераспространенному мнѣнію, что, соединяя стройною кривою вершины ординатъ, можно выразить все измѣненіе растворимости съ перемѣною температуръ. Въ настоящее время есть много поводовъ сомнѣваться въ справедливости такого допущенія, потому что несомнѣнно существованіе точекъ перелома кривыхъ (примѣръ Na^2SO^4 указанъ далѣе) и быть можетъ, разлагаясь въ известныя предѣлахъ температуръ, опредѣленные соединенія растворенныхъ тѣлъ съ водою, чаще чѣмъ думаютъ, даютъ такіе переломы кривыхъ, даже, быть можетъ, въ дѣйствительности вѣсто сплошной кривой, если не всегда, то нерѣдко растворимость должно выражать рядомъ прямыхъ или ломанною линіею.

Наблюдения показали, что растворимость некоторых солей, какъ, напр., поваренной, изменяется съ температурою сравнительно весьма мало, что для другихъ веществъ, при одинаковыхъ увеличеніяхъ температуры, растворимость увеличивается одинаково, такъ,

Современное учение о фазахъ (подробнѣе въ физической химіи, некоторыя указанія въ гл. 24-ой, выноскя 9 bis) вполне объясняетъ такіе переломы въ кривой растворимости, когда изъ раствореннаго вещества и воды могутъ образоваться кристаллы разнаго состава (разные кристаллогидраты) и разныхъ кристаллическихъ формъ (см. выноску 24-ю).

Растворимость азотнатриевой соли NaNO_3 , по опредѣленіямъ Дитта, выражается слѣдующими числами, на 100 ч. воды:

0°	4°	10°	15°	21°	29°	36°	51°	68°
66,7	71,0	76,3	80,6	85,7	92,9	99,4	113,6	125,1.

По моему мнѣнію (1881), эти данныя можно выразить прямою $67,5 + 0,87t$. По опытамъ Дитта видно, что такой же составъ представляютъ насыщенные растворы отъ 0° до—15°,7, и что при этой послѣдней температурѣ растворъ вполне застываетъ, какъ однородное тѣло и тогда составъ близокъ къ $\text{NaNO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Такимъ образомъ, эти данныя показываютъ, что растворимость NaNO_3 выражается какъ бы ломанною прямою линіею. Етаръ (1888) для многихъ сѣрножелезныхъ солей нашелъ подобное же явленіе (Брандесъ въ 1830 г. для MnSO_4 показалъ уменьшеніе растворимости передъ 100°). Вѣсовой процентъ (т. е. на 100 ч. раствора, а не воды) насыщенный для сѣрножелезистой соли FeSO_4 отъ—2° до +65° = $13,5 + 0,3784t$, то есть растворимость тогда возрастаетъ; отъ 65° до 98° растворимость не изменяется, а отъ 98° до 150° она падаетъ = $104,35 - 0,6685t$. Поэтому около +156° растворимость должна быть = 0 и опыты это подтверждаетъ. Замѣчу съ своей стороны, что формула Етара для 65° даетъ 38,1 $\frac{1}{10}$ %, для 92° = 38,8 $\frac{1}{10}$ % и это наибольшее количественное содержаніе соли въ растворѣ близко отъвѣчаетъ составу $\text{FeSO}_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, требующему 37,6 $\frac{1}{10}$ %. Изъ всего этого видно, что данныя для растворимости требуютъ новой обработки, которая должна имѣть въ виду всю шкалу растворимости — отъ образования цѣликомъ застывающихъ растворовъ (крио-гидратовъ, о которыхъ далѣе говорится) до выдѣленія солей изъ растворовъ, если такое совершается при повышеніи температуры (для MnSO_4 и CdSO_4 , по опытамъ Етара, выдѣленіе существуетъ вполне), или до образования постоянной растворимости (для K_2SO_4 отъ 163° до 220° растворимости, по Еттару, остается постоянною = 24,9 $\frac{1}{10}$ %).

Привожу выводы Етара (для $\frac{1}{10}$ соли на 100 ч. раствора) для нѣк. солей: KNO_3 до 70° = $24,0 + 0,7100t$, отъ 70° до 125°: $59,5 + 0,3727t$. отъ—125° до 338°: $80,0 + 0,0938t$; для NaNO_3 отъ 5° до 64°: $39,0 + 0,2825t$; отъ 64° до 313°: $58,5 + 0,1666t$; для NaCl отъ 0° до 250°: $25,8 + 0,0248t$. (См. гл. 12, вын. 4 и др.).

напр., для хлористаго калия, при 0°, для насыщенія требуется на 100 частей воды 29,2, при 20° — 34,7, при 40°—40,2, при 60°—45,7, т. е. на каждые 10° растворимость увеличивается на 2,75 вѣсовыхъ частей соли. Поэтому растворимость хлористаго калия въ водѣ можно выразить уравненіемъ прямой $\alpha = 29,2 + 0,275 t$, гдѣ α означаетъ растворимость при t° . Для другихъ солей нужны формулы болѣе сложныя. Напр., для селитры: $\alpha = 13,3 + 0,574 t + 0,01717 t^2 + 0,0000036 t^3$, которая показываетъ, что при $t = 0$ $\alpha = 13,3$, при $t = 10^\circ$ $\alpha = 20,8$, при $100^\circ = 246,0$.

Различнымъ измененіемъ растворимости съ повышеніемъ и пониженіемъ температуры очень часто пользуются, особенно въ заводской практикѣ, для отдѣленія другъ отъ друга смѣшанныхъ солей. Такъ, смѣсь хлористаго калия и хлористаго натрія (смѣсь эта встрѣчается въ природѣ, въ Стасфуртѣ) раздѣляется изъ насыщеннаго раствора, подвергая его попеременно кипяченію (испаренію) и охлажденію. По мѣрѣ убавленія воды кипяченіемъ, выдѣляется хлористый натрій, который и вынимаютъ, а при охлажденіи раствора выдѣляется хлористый калий, потому что растворимость этой соли сильно уменьшается съ пониженіемъ температуры. Подобнымъ же образомъ очищаютъ (литруютъ, рафинируютъ) селитру, сахаръ и многія растворимыя вещества.

Хотя въ большинствѣ случаевъ растворимость твердыхъ тѣлъ возрастаетъ съ температурою, но есть не мало твердыхъ веществъ, растворимость которыхъ, въ извѣстныхъ предѣлахъ температуръ, при нагреваніи падаетъ. Особенно поучительный примѣръ этого составляетъ глауберова или сѣрнонатровая соль. Если взять эту соль прокаленную (лишенную кристаллизационной воды), то въ 100 частяхъ воды ея растворимость изменяется съ температурою примѣрно слѣдующимъ образомъ: при 0° насыщаетъ 5 частей соли, при 20°—20 частей соли, при 33° болѣе 50 частей. Какъ видно, растворимость возрастаетъ съ температурою, но, начиная съ 33°, она уменьшается, а именно при температурѣ 40° растворится уже менѣе 50 частей соли, при 60° только

45 частей соли, при 100° около 43 частей соли на 100 частей воды. Это явленіе находится въ связи, во первыхъ, съ тѣмъ, что соль эта даетъ различныя соединенія съ водою, какъ будетъ дальше объяснено, во вторыхъ, съ тѣмъ, что при 33° соединеніе $\text{Na}^2\text{SO}^4 \cdot 10\text{H}^2\text{O}$, образующееся изъ раствора при низшихъ температурахъ, плавится и, въ третьихъ, съ тѣмъ, что при испареніи раствора выше 33° выдѣляется изъ него только безводная соль Na^2SO^4 , а при низшихъ температурахъ, безводная соль, не переходя въ растворъ, переводитъ воду въ твердое состояніе (см. гл. 12, вын. 8). Изъ этого примѣра видно, какъ сложно, въ сущности, такое на первый взглядъ простое явленіе, какъ переходъ въ растворъ [24]. Это же заключеніе вытекаетъ изъ всѣхъ свѣдѣній о растворахъ, напр., при разсмотрѣніи **теплоты растворенія**. Если

[24] Прежде всего должно замѣтить, что насыщеніе можно опредѣлять только въ отношеніи къ тому веществу, которое присутствуетъ при растворѣ, а не въ отношеніи къ тому, которое взято было для растворенія. Такъ, напримеръ, если данная соль является въ двухъ кристаллическихъ формахъ А и В (то есть диморфна), постоянныхъ въ данныхъ предѣлахъ температуры, то она имѣетъ различную для нихъ растворимость. Пусть А болѣе растворима чѣмъ В. Насытивъ воду тѣломъ В, солемъ насыщенный растворъ и вложимъ въ него А — раствореніе будетъ продолжаться, пока не получится насыщеніе. Если опять солемъ растворъ съ оставшагося въ избыткѣ количества А и бросимъ въ этотъ растворъ видоизмѣненіе В — тогда часть соли выдѣлится изъ раствора въ формѣ В, хотя тотъ же растворъ при высыханіи въ присутствіи избытка А даетъ это послѣднее. А такъ какъ многія безводныя соли даютъ, выдѣляясь изъ растворовъ, твердыя, нерѣдко диморфныя соединенія съ водою, то понятно, что совокупность явленій, опредѣляемыхъ насыщеніемъ, можетъ быть очень сложна (см. напр. гл. 14, выноска 50, для CaCl^2 ; гл. 22, выноска 23, для Fe^2Cl^6). Для примѣра укажемъ на растворимость (считая на безводную соль въ 100 воды) соды:

твердая фаза:	при 0°	при 20°
$\text{Na}^2\text{CO}^3 \cdot 10 \text{H}^2\text{O}$	7	22
$\text{Na}^2\text{CO}^3 \cdot 7 \text{H}^2\text{O}$ —квадр.	20	39
$\text{Na}^2\text{CO}^3 \cdot 7 \text{H}^2\text{O}$ —ромбоэдр.	31	46

Для самой безводной соды Na^2CO^3 растворимости дать нельзя, потому что она при указанныхъ температурахъ даетъ твердый кристаллогидратъ и введенная въ растворъ, въ избытокъ осаждастъ часть соли изъ раствора въ видѣ твердой фазы кристаллогидрата (см. гл. 12, вын. 8).

бы раствореніе состояло въ одномъ измѣненіи физическаго состоянія, то при газахъ развивалось бы, а при раствореніи твердыхъ тѣлъ поглощалось бы столько тепла, сколько отвѣчаетъ переѣмѣнѣ состоянія, въ дѣйствительности же при раствореніи газа всегда отдѣляется большее количество тепла, а для твердыхъ тѣлъ поглощается неѣе тепла, что зависитъ отъ того, что приемъ совершается актъ химическаго соединенія, сопровождающійся отдѣленіемъ теплоты. 17 граммовъ амміака (въсѣь этотъ отвѣчаетъ формулѣ его NH^3), переходя изъ газообразнаго состоянія въ жидкое, развиваютъ (скрытую теплоту) 4400 единицъ тепла, т. е. количество тепла, необходимое для нагрѣванія 4400 гр. воды на 1° . То же количество амміачнаго газа, растворяясь въ избыткѣ воды, развиваетъ вдвое болѣе, а именно 8800 единицъ тепла, показывая, что соединеніе съ водою сопровождается выдѣленіемъ 4400 ед. тепла. При томъ главная часть этой теплоты отдѣляется при раствореніи въ малыхъ количествахъ воды, такъ что 17 гр. NH^3 , растворяясь въ 18 гр. воды (въсѣь отвѣчающій ея составу H^2O), развиваютъ 7535 ед. тепла, а потому образованіе раствора $\text{NH}^3 + \text{H}^2\text{O}$, помимо переѣмѣны состоянія, развиваетъ 3135 ед. теплоты. Такъ какъ при раствореніи газовъ теплота сжиженія (физической переѣмѣны состоянія) и химическаго соединенія съ водою — обѣ положительны (+), то *при раствореніи газовъ въ водѣ — всегда замѣчается нагрѣваніе*. Не таково явленіе растворенія твердыхъ тѣлъ, потому что переходъ ихъ въ жидкое состояніе сопровождается поглощеніемъ (теплота отрицательная, —) тепла, а химическое соединеніе съ водою выдѣленіемъ (+) тепла; слѣдовательно, въ суммѣ можетъ быть или охлажденіе, когда положительная часть тепла (химическая) меньше отрицательной (физической) или наоборотъ выдѣленіе тепла. Такъ это и есть дѣйствительно. СѣрноватистонаТРОВАЯ соль (гипосульфидъ фотографовъ) $\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^5 \cdot 5\text{H}^2\text{O}$, въ количествѣ 124 гр., плавясь (при 48°), поглощаетъ 9700 ед. тепла, а растворяясь въ большемъ количествѣ воды (при обыкн. температурѣ), поглощаетъ 5700 ед. тепла,

что показывает, несмотря на охлаждение, замѣчаемое при растворении, выделение тепла (около +4000 ед. тепла) от акта химического соединения соли с водою [25]. Но во множествѣ случаевъ твердыя тѣла, растворяясь въ водѣ, несмотря на переходъ въ жидкое состояніе, развиваютъ теплоту, что указываетъ на столь значительное выделение (+) тепла при актѣ соединения съ водою, что оно превосходитъ поглощеніе (-) тепла, зависящее отъ перехода въ жидкій видъ. Такъ, напр., хлористый кальцій CaCl_2 и сѣрномагнезійальная соль MgSO_4 производятъ нагрѣваніе, напр. 60 гр. MgSO_4 выделяютъ около

[25] Скрытое тепло плавления опредѣляется при температурѣ плавленія, а раствореніе производится при обыкновенной, и надо думать, что при этой послѣдней скрытое тепло будетъ измѣняться, подобно тому, какъ оно измѣняется съ перемѣною температуры для скрытаго тепла испаренія (см. выноски 11). Сверхъ того при раствореніи происходитъ (дисгрегация) разъединеніе частей какъ растворителя, такъ и растворяющаго вещества, съ механической стороны подобное испаренію, а потому должнствующее расходовать много тепла. Поэтому (Персонъ) должно считать теплоту, проявляющуюся при раствореніи твердаго тѣла, состоящей изъ трехъ величинъ: 1) положительной—отъ происходящаго соединенія, 2) отрицательной—отъ перехода въ жидкость и 3) отрицательной—отъ дисгрегации. При раствореніи жидкостей въ жидкостяхъ вторая часть выпадаетъ, а потому, если отдѣляемое отъ соединенія тепло болѣе поглощаемого отъ дисгрегации, получится нагрѣваніе, а при обратномъ отношеніи охлажденіе. И действительно, сѣрная кислота, спиртъ и многія жидкости, растворяясь другъ въ другѣ, выделяютъ теплоту. Но раствореніе хлороформа въ сѣроуглеродѣ (Бюсси и Винье), или фенола (и анилина) въ водѣ (Алексѣевъ) ведетъ къ поглощенію тепла. При раствореніи небольшихъ количествъ воды въ искусной кислотѣ (Абашевъ), синильной кислотѣ (Бюсси и Винье) и амилловомъ спиртѣ (Алексѣевъ) происходитъ охлажденіе, но при обратномъ раствореніи (т. е. при избыткѣ воды)—нагрѣваніе. Соотношеніе между растворимостью твердыхъ тѣлъ, теплотою и температурою плавленія и растворенія изучалось многими и болѣе подробно Шредеромъ (1893), который принимаетъ, что при раствореніи твердаго тѣла въ такомъ растворителѣ, который на него химически не дѣйствуетъ, происходитъ весьма простой процессъ, мало отличающійся отъ явленія смѣшенія двухъ газовъ, не дѣйствующихъ химически другъ на друга; тогда примѣнимо слѣдующее соотношеніе между теплотою растворенія Q и теплотою плавленія p :
$$p \frac{p}{T_0} = \frac{Q}{T} = \text{konst.}, \text{ гдѣ } T_0$$
 и T суть абсолютныя (отъ -273°) температуры

10000 ед. тепла. Поэтому, при раствореніи въ водѣ твердыхъ и жидкихъ веществъ происходитъ или охлажденіе [26],

плавленія и насыщенія, какъ напр. для нафталина, величины теплоты растворенія, вычисленная и полученная на опытѣ, несомненно отличаются другъ отъ друга.

Наиболѣе полныя свѣдѣнія, но все еще далеко недостаточныя для рѣшенія массы вопросовъ, касающихся растворенія жидкостей въ жидкостяхъ, доставилъ В. Ф. Алексѣевъ (1883—1885). Онъ показалъ, что растворимость воды въ фенолѣ $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ и обратно ограничена до 70° , а выше еѣ жидкости вполне смѣшиваются во всѣхъ пропорціяхъ. Это видно изъ чиселъ, гдѣ p есть процентное содержаніе фенола, а t температура помутнѣнія раствора, то есть та, при которой получается насыщеніе:

$p = 7,12$	$10,20$	$15,31$	$26,15$	$28,55$	$36,70$
$t = 1^\circ$	45°	60°	67°	67°	67°
	$p = 48,86$	$61,15$	$71,97$		
	$t = 65^\circ$	53°	20°		

То же самое происходитъ и при раствореніи бензола, анилина и др. въ расплавленнй сѣрѣ. Для растворовъ вторичнаго бутиловаго спирта въ водѣ, Алексѣевъ около 107° нашелъ такое же полное смѣшеніе, при низкихъ же температурахъ растворимость не только ограничена, но и представляетъ между 50° и 70° наименьшую растворимость, какъ спирта въ отношеніи воды, такъ и наоборотъ, а при температурѣ 5° оба раствора представляютъ новыя измѣненія въ ходѣ растворимости, такъ что растворъ бут. спирта въ водѣ, насыщенный при темп. 5° — 40° , будетъ мутиться при нагрѣваніи до 60° . При раствореніи жидкостей въ жидкостяхъ Алексѣевъ замѣтилъ пониженіе температуры (поглощеніе тепла) и отсутствіе измѣненія теплоемкости (противу расчета, слѣзаннаго для смѣси) гораздо чаще, чѣмъ это было наблюдаемо до него.

[26] Охлажденіе, происходящее при раствореніи (равно какъ и при расширеніи газовъ, при испареніи жидкостей) твердыхъ тѣлъ, примѣняютъ для полученія холода. Особенно часто примѣняютъ для этой цѣли азотно-аммиачную соль NH_4NO_3 , которая на каждую вѣсовую часть поглощаетъ, растворяясь въ водѣ, около 77 единицъ тепла. Испаряя полученный растворъ, можно вновь получать тв. соль. На томъ же началѣ основывается примѣненіе различныхъ охлаждающихъ смѣсей, въ которыя, для полученія возможно низкихъ температуръ (безъ перемѣны давленія и безъ нагрѣванія, какъ въ другихъ средствахъ для полученія низкихъ температуръ), часто входить снѣгъ или толченый ледъ, чтобы воспользоваться скрытою теплотою его плавленія. Особенно часто въ лабораторіяхъ прибѣгаютъ къ смѣси 3 частей снѣга съ 1 частью обыкновен. соли, чрезъ что температура падаетъ отъ 0° до -21° Ц. Роданистый калий KCNS , смѣшанный съ водою ($\frac{1}{4}$ по вѣсу соли), даетъ еще большее пониженіе температуры. Смѣшанная 10 частей кристалл. хлористаго кальція $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ съ 7 част. снѣга, можно достигъ отъ 0° до -55° .

или *нагрѣваніе* [27], смотря по различію дѣйствующихъ средствъ. Когда они значительны, то-есть когда изъ происходящаго раствора вода выдѣляется съ трудомъ и только при возвышенной температурѣ, тогда при раствореніи, какъ при многихъ реакціяхъ прямого соединенія, выдѣляется много теплоты, а потому замѣчается значительное разогрѣваніе. Таково, напр., раствореніе въ водѣ сѣрной кислоты (купороснаго масла H^2SO^4), ѣдкаго натра ($NaHO$) и т. п. [28].

Раствореніе представляетъ обратимую реакцію, то-есть, при удаливъ изъ раствора воду, получается вновь первоначально взятое тѣло. Но необходимо имѣть въ виду, что удаленіе воды, взятой для растворенія, не всегда совершается съ одинаковою легкостью, потому что вода имѣетъ различную степень химическаго сродства съ растворяющимся веществомъ. Такъ, если растворъ сѣрной кислоты, во всѣхъ пропорціяхъ смѣшивающейся съ водою, нагрѣть, то потребуются весьма различная температура для удаленія воды. Когда ея много — при температурахъ немного превышающихъ 100° — вода уже выдѣляется, но при малой пропорціи воды наступаетъ такое отношеніе между нею и сѣрною кислотой, что уже при 120° , 150° , 200° и даже 300° вода еще удерживается сѣрною кислотой. Связь этого остаточнаго количества воды съ сѣрною кислотой, очевидно, больше связи ея съ избыткомъ воды. Сила, дѣйствующая въ растворахъ, слѣдовательно, имѣетъ разную напряженность, начи-

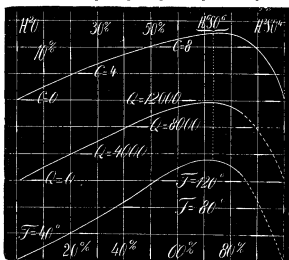
[27] Теплотой, развивающеюся при раствореніи и даже при разжиженіи раствора, также иногда пользуются въ практикѣ. Такъ, ѣдкій натръ ($NaHO$), растворяясь въ водѣ или взятый въ крѣпкомъ растворѣ, отъ прибавки воды развиваетъ такое количество тепла, что можетъ замѣнять топливо. Въ паровой котелѣ предварительно нагрѣтый до кипѣнія, вмѣщаютъ другой котелъ съ ѣдкимъ натромъ и заставляютъ образовавшійся паръ входить въ этотъ послѣдній, чрезъ что парообразование идетъ довольно долгое время безъ топки на счетъ развивающагося тепла. Этимъ воспользовался Нортонъ для уличныхъ бездымныхъ паровиковъ.

[28] На прилагаемомъ чертежѣ (нижняя кривая) даны температуры, получающіяся при

ная отъ столь слабого притяженія, при которомъ свойства воды, напр., ея способность испаряться, измѣнились очень мало, и кончая случаями сильнаго притяженія между водою и раствореннымъ или химически соединеннымъ съ нею тѣломъ.

Растворимость газовъ, обыкновенно измѣряемая объемами [29] газа (при 0° и при давленіи 760 мм.) на 100 объе-

смѣшеніи одноводной сѣрной кислоты H^2SO^4 съ различными количествами воды, причемъ относительное количество обоихъ веществъ выражено въ вѣсовыхъ процентахъ, отложенныхъ по горизонтальной оси. Наибольшее повышение температуры достигаетъ 149° . Оно отвѣчаетъ и наибольшему выдѣленію тепла (которое дано среднею кривою), отвѣчающему опредѣленному объему (100 куб. с.) происходящаго раствора. Верхнею кривою выражено



Кривыя, выражающія сжатіе, количество тепла и возрастаніе температуры при смѣшеніи сѣрной кислоты съ водою. По оси абсциссъ отложены вѣсовые проценты H^2SO^4 .

сжатіе, соответствующее также 100 объемамъ происходящаго раствора. Наибольшее сжатіе отвѣчаетъ, какъ и наибольшее повышение температуры, образованію тригидрата $H^2SO^4 \cdot 3H^2O$ ($=73,10\% H^2SO^4$), что, вѣроятно, въ подобномъ же видѣ повторяется и при другихъ растворахъ, хотя всѣ явленія (сжатіе, отдѣленіе тепла и повышение температуры) очень сложны и зависятъ отъ многихъ вліяній. Должно однако думать, судя по приведенному примѣру, что всѣ прочія вліянія дѣйствуютъ слабѣе химическаго притяженія, особенно тогда, когда оно столь значительно, какъ между H^2SO^4 и H^2O .

[29] Если измѣренъ объемъ газа v при давленіи h милл. ртути (при 0°) и при температурѣ t° Цельсія, то при 0° и 760 мм. давленія онъ будетъ по совокупности законовъ Бойля-Мариотта и Гей-Люссака равенъ произведенію: v на h , дѣленному на произведеніе 760 на $1 + \alpha t$, гдѣ α есть коэфф. расширенія

мовъ воды, измѣняется не только съ природою газа (также растворителя) и съ переменною температуры, но и съ переменною давленія, потому что газы сами значительно измѣняютъ свой объемъ съ давленіемъ. Какъ и можно ждать, 1) газы, которые легко сгущаются въ жидкость (при охлажденіи и сжатіи), болѣе растворимы, чѣмъ трудно сгущаемые. Такъ, въ 100 об. воды растворяется при 0° и 760^{мм} только 2 об. азота и водорода, 4 об. кислорода, 3 об. окиси углерода и т. д., ибо это суть газы трудно сжимаемые, а углекислаго газа растворяется 180 объемовъ, закиси азота 130, сѣрнистаго водорода 437 и т. д., ибо эти газы довольно легко сгущаются въ жидкости; 2) при нагрѣваніи растворимость газа уменьшается, что легко понять изъ предыдущаго—упругость газа становится больше, онъ удаляется отъ перехода въ жидкость. Такъ 100 об. воды растворяютъ при 0° 2,5 объема воздуха, а при 20° только 1,7 объема. По этой причинѣ холодная вода, внесенная въ теплую комнату, выдѣляетъ часть раствореннаго воздуха [30]; 3) количество растворяющагося газа измѣняется съ давленіемъ во столь-

ко разъ, во сколько измѣняется самое давленіе. Это правило называется **закономъ Генри-Дальтона** и приложимо къ тѣмъ газамъ, которые мало растворимы въ водѣ. Поэтому газъ, растворенный въ водѣ, выдѣляется изъ нея въ безвоздушномъ пространствѣ. А вода, насыщенная при нѣкоторомъ давленіи газомъ, выдѣляетъ часть его, если будетъ подвержена меньшему давленію. Такъ, многіе минеральные источники насыщаются подъ землею углекислымъ газомъ подъ сильнымъ давленіемъ находящагося надъ ними столба воды. Выходя изъ земли, вода такихъ ключей кипитъ и пѣнится, выдѣляя избытокъ раствореннаго газа. Тѣмъ же газомъ, подъ давленіемъ, насыщаются шипучія вина и воды. Они содержатъ газъ, пока находятся въ плотно закупоренныхъ сосудахъ. Когда открываютъ пробку и жидкости приходятъ въ соприкосновеніе съ воздухомъ, имѣющимъ меньшее давленіе, то часть газа, не могущая оставаться въ растворѣ, при меньшемъ давленіи, выдѣляется

при 0° и 760 мм.) по Бунзену, Л. Винклеру, Тимофѣеву и др.:

	1	2	3	4	5	
0°	4,82	2,35	2,15	179,7	3,54	
20°	3,10	1,54	1,83	90,1	2,32	
	6	7	8	9	10	11
0°	130,5	437,1	688,6	5,4	104960	7,38
20°	67,0	290,5	362,2	3,5	65400	4,71

1—кислородъ, 2—азотъ, 3—водородъ, 4—углекислый газъ, 5—окись углерода, 6—закись азота, 7—сѣрводородъ, 8—сѣрнистый газъ, 9—болотный газъ, 10—аммиакъ и 11—окись азота. Убыль растворимости для различныхъ газовъ различна; она тѣмъ больше, чѣмъ больше частичный вѣсъ газа. Вычисленіе показываетъ, что это уменьшеніе пропорционально (Винклеръ въ Будапестѣ) кубическому корню изъ частичнаго вѣса газовъ, какъ это видно изъ слѣдующаго сопоставленія:

Убыль раствор. на 20° въ проц.	Кубич. корень изъ част. вѣса.	Отношеніе убыли къ кубич. корню изъ част. вѣса.
H ² 15,32	1,259	12,17
N ² 34,33	3,037	11,30
CO 34,44	3,037	11,34
NO 36,24	3,107	11,66
O ² 36,53	3,173	11,51

Уменьшеніе коэффициентовъ поглощенія съ температурой должно быть связано съ измѣненіемъ физическихъ свойствъ воды. Винклеръ (1891) между прочимъ замѣтилъ нѣкоторое соотношеніе между внутреннимъ треніемъ и коэффициентами поглощенія при различныхъ температурахъ.

газовъ, равный 0,00367. Вѣсъ газа будетъ равенъ его объему, найденному для 0° и 760 мм., умноженному на плотность по отношенію къ воздуху и на вѣсъ одного объема воздуха при 0° и 760 мм., а вѣсъ литра воздуха при этихъ условіяхъ = 1,293 граммамъ. Если плотность газа дана по отношенію къ водороду, то раздѣляя ее на 14,4, получимъ плотность по отношенію къ воздуху. Если измѣренъ газъ, насыщенный водяными парами, то по правиламъ, приведеннымъ въ 1-й выноскѣ, найдется объемъ и вѣсъ сухого газа. Если давленіе определено высотой ртути, имѣющей температуру t , то, раздѣляя ее на $1 + 0,00018t$, получимъ высоту столба при 0°, если газъ находится въ трубкѣ, и въ ней выше уровня стоитъ жидкость, высота которой = H , а плотность ея равна D , то давленіе, подъ которымъ находится газъ, равно барометрическому безъ $\frac{HD}{13.59}$, гдѣ знаменатель есть плотность ртути.

Такими способами опредѣляютъ количество газа и наблюдаемый объемъ газовъ приводится къ нормальнымъ условіямъ или переводится въ вѣсовое количество. Физическая свѣдѣнія, касающіяся паровъ и газовъ, должны быть постоянно въ виду при обращеніи съ газами и при ихъ измѣреніи. Начинающимъ необходимо пообобрѣти полный навыкъ въ подобныхъ расчетахъ, касающихся газовъ.

[30] При давленіи 1 атмосферы 100 об. воды поглощаютъ объемовъ газа (измѣренныхъ

съ шипѣніемъ въ видѣ пѣны, какъ извѣстно каждому. Должно замѣтить, что законъ Генри-Дальтона принадлежитъ къ числу *приближенныхъ законовъ*, подобно законамъ газовъ (Гей-Люссака и Мариотта), то есть онъ выражаетъ только часть сложнаго явленія, или предѣлъ, къ которому стремится явленіе, или первый членъ строки, выражающей все явленіе. Усложненіе получается здѣсь отъ вліянія мѣры растворимости и мѣры сродства растворяющагося газа съ водою. Газы мало растворимы, напр., водородъ, кислородъ и азотъ, наиболѣе близко слѣдуютъ закону Генри-Дальтона. Углекислый газъ уже представляетъ явныя отклоненія (Вроблевскій, 1882 г.): при 0° куб. с. воды поглощаетъ 1,8 куб. с. при давл. 1 атмосферы; при 10 атм. 16 к. с. (а не 18, какъ бы слѣдовало по закону), при 20 атм. 26,6 куб. с. (вмѣсто 36), при 30 атм. 33,7 к. с. [31]. Однако поглощеніе углекислага газа водою и даже растворами солей (химически имъ не измѣняемыхъ и не дающихъ съ нимъ соединений), какъ показываютъ изслѣдованія И. М. Стѣчнова, при небольшихъ измѣненіяхъ давленій и обычныхъ температурахъ, очень близко слѣдуетъ закону Генри-Дальтона, такъ какъ химическая связь между этими газами и водою столь слаба, что распаденіе раствора съ выдѣленіемъ газа совершается при одномъ по-

ниженіи давленія [32]. Иной случай представится, если между водою и раствореннымъ газомъ дѣйствуетъ значительное сродство. Тогда возможно ждать даже такого явленія, что въ безвоздушномъ пространствѣ газъ не будетъ вполне выдѣляться изъ воды, какъ это должно быть съ газами, слѣдующими закону Генри-Дальтона. Примѣромъ могутъ служить два газа — амміакъ и хлористый водородъ. Первый выдѣляется при кипяченіи и пониженіи давленія, а второй нѣтъ, но оба ясно отступаютъ отъ закона.

Давленіе въ миллиметрахъ ртутн.	Амміакъ раствор. въ 100 гр. воды при 0°.	Хлорист. водородъ раствор. въ 100 гр. воды при 0°.
100	28,0 гр.	65,7 гр.
500	69,2 "	78,2 "
1,000	112,6 "	85,6 "
1,500	165,6 "	— "

Здѣсь видно, напр., что давленіе возросло для амміака въ 10 разъ, а растворимость только въ 4½ раза.

Можно привести не мало примѣровъ и такихъ случаевъ поглощенія газовъ жидкостями, которые ни въ какомъ отношеніи не согласуются, даже приближенно, съ закономъ Генри-Дальтона. Такъ, напр., углекислый газъ поглощается растворомъ ѣдкаго кали въ водѣ и изъ этого раствора уже не выдѣляется съ пониженіемъ давленія, если было достаточно ѣдкаго кали. Это случай болѣе тѣснаго химическаго соединенія. Менѣе развитое, но подобное же, явно химическое соотношеніе проявляется въ нѣкоторыхъ случаяхъ растворенія газовъ въ водѣ и примѣръ этого мы разберемъ далѣе въ растворѣ іодистаго водорода, предварительно же остановимся надъ примѣчательнымъ приложеніемъ закона Генри-Дальтона [33] къ случаю растворенія смѣси

[31] Числа эти показываютъ, что съ увеличеніемъ давленія здѣсь коэфф. растворимости уменьшается, хотя наступаетъ превращеніе углекислага газа въ жидкость. И дѣйствительно, сжиженный углекислый газъ не смѣшивается съ водою. Это показываетъ, во первыхъ, что раствореніе не состоитъ просто въ сжиженіи, а во вторыхъ, что раствореніе опредѣляется особымъ притяженіемъ воды къ растворяющемуся веществу. Вроблевскій считаетъ даже возможнымъ допустить, что растворенный газъ остается со своими свойствами газа. Это онъ выводитъ изъ своихъ опытовъ, показавшихъ, что скорости распространенія газовъ въ растворителѣ для газовъ различной плотности обратно пропорціональны квадратному корню изъ плотностей, какъ и скорости движенія газовыхъ частицъ (см. выноску 34). Сродство же воды Н²О къ углекислому газу СО² Вроблевскій показалъ тѣмъ, что при расширеніи влажной сжатой углекислоты (сжатой до 10 атм. при 0°) получить (при этомъ происходитъ отъ расширенія паденіе температуры) очень непрочное опредѣленное кристаллическое соединеніе СО²Н²О.

[32] Такъ какъ, по изслѣдованіямъ Роско и его сотрудниковъ, амміакъ представляетъ при низкихъ температурахъ значительныя отступленія отъ закона Генри-Дальтона, а при 100° уже малыя, то должно думать, что диссоциирующее вліяніе температуры скажется на всякихъ растворахъ газовъ, то-есть при возвышенныхъ температурахъ растворы всякихъ газовъ будутъ слѣдовать закону, а при пониженіи температуръ во всѣхъ случаяхъ будутъ являться отступленія.

[33] Проворональность между давленіемъ и количествомъ растворяющагося газа была указана Генри въ 1805 г., а Дальтонъ въ

двухъ газовъ, тѣмъ болѣе, что явленія, при этомъ происходящія, не могутъ быть предугаданы безъ яснаго представленія о природѣ газовъ [34].

1807 г. показали примѣнимость этого закона къ случаю газовой смѣси, введя то понятіе о парціальномъ давленіи, безъ котораго законъ Генри не могъ получить истиннаго смысла. Въ понятіи о распредѣленіи паровъ въ газахъ (выскаса 1-я) уже, въ сущности, дано понятіе о парціальномъ давленіи, потому что давленіе влажнаго воздуха равно суммѣ давленій сухого воздуха и водяного пара и признается, вслѣдъ за Дальтономъ, что испареніе въ сухой атмосферѣ совершается, какъ въ пустотѣ. Необходимо однако замѣтить, что объемъ смѣси двухъ газовъ (или паровъ) только приближенно равенъ суммѣ объемовъ составляющихъ (тоже, конечно, относится и къ давленіямъ), то-есть что *при смѣшеніи газовъ происходитъ перемена объема*, хотя и малая, но очевидная при точныхъ измѣреніяхъ. Браунъ (1888) показалъ, напримѣръ, что, смѣшивая въ равныхъ объемахъ свѣристый газъ (SO_2) съ углекислымъ (при равныхъ давленіяхъ 760 мм. и температурахъ) замѣчается уменьшеніе давленія на 3,9 миллиметра. Возможность при подобныхъ смѣшеніяхъ химическаго вѣдѣствія видна изъ того, что равные объемы SO_2 и CO_2 даютъ при -19° , по Пикте (1888), жидкость, представляющую слабое химическое соединеніе (по подобію) или растворъ, подобно тому, какъ соединяется SO_2 съ H_2O въ непрочное химическое вѣдѣсто.

[34] Начало общепринятой нынѣ *кинетической теоріи газовъ*, по которой частицы ихъ оживотворены быстрымъ поступательнымъ движеніемъ, очень давнее (Бернулли въ прошломъ столѣтіи и др. уже развивали подобное представленіе), но общепринятою она сдѣлалась послѣ признанія механической теоріи теплоты и развитія, сдѣланнаго Кренигомъ (1855), а особенно послѣ математической разработки Клаузиуса и Максвелла. Давленіе, упругость, диффузія, внутреннее треніе, законы Бойля-Мариотта и Гей-Люссака и Авогадро-Жерара не только объясняются (дедуцируются) кинетическою теоріею газовъ, но и выражаются съ полнымъ совершенствомъ; такъ, напр., величина внутреннего тренія различныхъ газовъ въ точности была предсказана Максвеллемъ, на основаніи приложенія теоріи вѣдѣрности къ столкновенію газовыхъ частицъ. Поэтому кинетическую теорію газовъ должно считать блестящимъ пробрѣтеніемъ послѣдней половины XIX-го столѣтія. Скорость поступательнаго движенія газовыхъ частицъ для газа, куб. сант. котораго вѣсятъ d граммовъ, выводится равною, по теоріи, квадратному корню изъ произведенія $3 \cdot p \cdot D \cdot g$, дѣленнаго на d , гдѣ p есть давленіе, при которомъ определено d , выраженное числомъ сантиметровъ ртутнаго столба, D есть граммовый вѣсъ куб. сант. ртуть ($D = 13,59$, $p = 76$, слѣд. нормальное давленіе = 1033 гр. на кв. сант.) и g напряженіе тяжести въ сантиметрахъ ($g = 980,5$ на уровнѣ моря при широтѣ 45° , = 981,93 въ Петербургѣ, вообще измѣняется

Законъ парціального давленія состоитъ въ томъ, что растворимость газовъ, находящихся въ смѣси съ другими, происходитъ подѣ влияніемъ не всего того давленія, которое имѣетъ газовая смѣсь, но подѣ влияніемъ той части давленія,

съ широтою и высокою мѣста). Отсюда при 0° скорость водорода = 1843, кислорода 461 метровъ въ секунду. Это скорости среднія, и (по Максвеллу и др.) надо думать, что отдѣльныя частицы имѣютъ скорости разныя, то-есть находятся какъ бы въ состояніи различнаго нагрѣванія, что весьма важно принять во вниманіе при рассмотрѣніи многихъ явленій, свойственныхъ вѣдѣству. Изъ указаннаго определенія скоростей очевидно, что различные газы, при одной и той же температурѣ и томъ же давленіи, обладаютъ средними скоростями, относящимися обратно пропорціоально квадратнымъ корнямъ изъ плотностей, что выводится прямымъ наблюденіемъ надъ истеченіемъ газовъ черезъ тонкія отверстія и черезъ пористыя стѣнки. Этою *различною скоростью истеченія* различныхъ газовъ пользуются очень часто въ химическихъ изслѣдованіяхъ (см. глав. 2 и 7), чтобы раздѣлять два газа, имѣющие неодинаковыя плотности и скорости. То же различіе скоростей истеченія определяетъ явленіе фонтана, приводимое въ слѣд. выноскѣ для демонстраціи существованія внутреннего движенія въ газахъ.

Если бы для нѣкоторой массы газа (совершеннаго), исполнѣ точно слѣдующаго законамъ Мариотта и Гей-Люссака, измѣнялись температура t и давленіе p , то всѣ измѣненія выражались бы равенствомъ $pv = C(1 + \alpha t)$ или, что все равно, $pv = RT$, гдѣ $T = t + 273$, а C и R постоянныя, измѣняющіяся не только съ переменною единицею, служащею для измѣренія, но и съ измѣненіемъ природы газа и его массы. Но такъ какъ существуютъ отступленія отъ обоихъ основныхъ газовыхъ законовъ (о чемъ сказано будетъ въ слѣдующей главѣ), и слѣдуетъ съ одной стороны принять нѣкоторое притяженіе между частицами газовъ, а съ другой, что газовыя частицы занимаютъ сами часть пространства, то для обычныхъ газовъ при сколько-либо значительныхъ измѣненіяхъ въ давленіяхъ и температурахъ, слѣдуетъ допустить формулу Ванъ-деръ Ваальса:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R(1 + \alpha t),$$

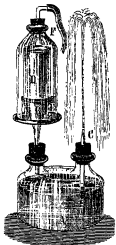
гдѣ α есть коэффициентъ расширенія газовъ. Формула Ванъ-деръ Ваальса имѣетъ особо важное значеніе для случая перехода газовъ въ жидкости, потому что основныя свойства газовъ и жидкостей одинаково хорошо, хотя лишь въ общихъ чертахъ, выражаются приведенною формулою. Развѣтіе вопросовъ, относящихся къ задѣтымъ здѣсь предметамъ, имѣющимъ особый интересъ для теоріи растворовъ, какъ жидкостей, должно искать въ мемуарахъ и сочиненіяхъ по теоретической и физической химіи. Малая часть предмета этого отчасти разсматривается въ выноскахъ слѣдующей главы.

которая приходится на данный газъ, сообразно объемному содержанию этого газа въ смѣси. Такъ, напр., если бы кислородъ и углекислый газъ были смѣшаны между собою въ равныхъ объемахъ и представляли бы общее давление 760 мм., то вода растворила бы каждого изъ этихъ газовъ столько, сколько бы растворилось, если бы каждый изъ этихъ газовъ, взятый въ отдѣльности, имѣлъ давление, равное $\frac{1}{2}$ атмосфернаго, а именно въ этомъ случаѣ, при 0°, одинъ куб. сант. воды растворилъ бы 0,90 к. сант. углекислага газа. Если давление газовой смѣси равно h и въ n объемахъ газовой смѣси находится a объемовъ данного газа, то его раствореніе будетъ происходить, какъ будто бы этотъ газъ растворился подъ давлениемъ $\frac{h \cdot a}{n}$. Та часть давления,

подъ влияніемъ которой происходитъ раствореніе, и называется парціальнымъ давлениемъ. Чтобы разобрать причину закона парціального давления, должно объяснить основныя свойства газовъ тѣмъ способомъ, какой нынѣ общепринятъ въ наукѣ. Газы упруги и разсѣваются во всѣ стороны. Все, что знаютъ о газахъ, заставляетъ думать, что причину этихъ основныхъ свойствъ газовъ служитъ быстрое поступательное движеніе во всѣ стороны, свойственное ихъ малѣйшимъ частицамъ [35]. Эти быстро движущіяся

частицы ударяются о преграды и тѣмъ производятъ на нихъ давленіе. Чѣмъ больше частицъ газа ударяетъ въ данное время о преграду, тѣмъ больше давленіе. Давленіе отдѣльнаго-ли газа

произойдетъ обратное: въ единицу времени выскочитъ будетъ болѣе газа, чѣмъ успеетъ вскочить, а потому въ цилиндрѣ давленіе будетъ уменьшаться. При этихъ соображеніяхъ, мы замѣнили понятіе о числѣ частицъ понятіемъ объ объемахъ. Мы узнаемъ далѣе, что въ равныхъ объемахъ различныхъ газовъ содержится одинаковое число частицъ (законъ Авогадро-Жерара) и слѣдовательно вмѣсто числа частицъ можно говорить о числѣ объемовъ. Запирая цилиндръ водою, можно видѣть повышеніе и пониженіе давленія внутри цилиндра и слѣдовательно сдѣлать опытъ нагляднымъ. Проме всего располагается онъ въ такомъ видѣ, какой данъ на прилагаемомъ рисункѣ. Въ одно горло двухгорловой (вульфовской) стклянки A чрезъ пробку вставляется воронка B , а въ другое горло трубка C , кончающаяся сверху тонкимъ отверстіемъ, внизу же опущенная въ жидкость, налитую въ стклянку до верха. Къ воронкѣ B примыкается (отверстіемъ внизъ) сухой пористый цилиндръ D , какой употребляется для гальваническихъ элементовъ. Примаска должна быть плотною. Для подобной цѣли, часто встрѣчающейся въ лабораторной практикѣ, можетъ служить (лучше чѣмъ сургучъ, легко отскакивающей отъ стекла и металловъ) легкоплавкая мастика, составленная чрезъ сплавленіе 100 частей канифоли и 25 частей воска и чрезъ



Частицы водорода входят въ поры цилиндра D скоро, чѣмъ выходятъ частицы воздуха, а потому получается давленіе, дающее фонтанъ.

[35] Хотя самое движеніе газовыхъ частицъ, признаваемое кинетическою теоріею газовъ, (пред. выноски) нѣтъ возможности видѣть, но можно сдѣлать очевиднымъ существованіе этого движенія, пользуясь разности скоростей, долженствующею принадлежать разнымъ газамъ, имѣющимъ, при равныхъ давленіяхъ, различную плотность. Частицы легчайшихъ газовъ должны быстрѣе двигаться, чѣмъ частицы болѣе тяжелыхъ газовъ, чтобы произвести то же давленіе. Поэтому, возьмемъ два газа: водородъ и воздухъ; первый легче втораго въ 14,4 раза, а потому частицы водорода должны двигаться почти въ 4 раза быстрѣе частицъ воздуха (точнѣе въ 3,8 раза). Слѣдовательно, если внутри скважистаго цилиндра находится воздухъ, а снаружи водородъ, то въ данное время внутри цилиндра успеетъ вскочить болѣе большой объемъ водорода, чѣмъ успеетъ выскочить воздуха, поэтому давленіе внутри цилиндра возрастетъ, пока не получится внутри и снаружи цилиндра газовая смѣсь (водорода и воздуха) одинаковой плотности. Если же снаружи цилиндра будетъ воздухъ, а внутри останется хоть сколько-нибудь водорода,

прибавку къ сплавленной массѣ 40 частей (все по вѣсу) прокаленной муміи или той красной краски, которую красятъ кровли. Эта мастика очень прочно пристаётъ къ стеклу, металламъ (сперва нѣсколько нагрѣтымъ) и во всякомъ случаѣ сухимъ) и т. п. предметамъ и въ описываемомъ опытѣ служитъ для закрѣпленія цилиндра D , въ воронкѣ B . Когда приборъ готовъ, тогда на цилиндръ D надѣваютъ колоколь E , въ который приводится (лучше всего изъ каучуковой подушки, предварительно наполненной водородомъ) чрезъ трубку F водородный газъ. Какъ только онъ наполнит колоколь, отъ увеличенія давленія въ цилиндрѣ и стклянкѣ, изъ трубки C начинается бить фонтанъ. Если послѣ этого колоколь E снять, то чрезъ трубку C входятъ пузырьки воздуха, вслѣдствіе уменьшенія да-

или газовой смѣси зависитъ отъ суммы давленій всѣхъ частицъ, отъ числа ударовъ въ единицу времени и на единицу поверхности и отъ массы и скорости (отъ живой силы) ударяющихся частицъ. Для преграды всѣ частицы (хотя различныя по природѣ) одинаковы, она испытываетъ давленіе отъ суммы ихъ живой силы. Для химическаго дѣйствія, подобнаго растворенію газовъ, напротивъ того, природа ударяющихся частицъ играетъ важнѣйшую роль. Ударяясь о жидкость, часть газа входитъ въ самую жидкость и удерживается въ ней до тѣхъ поръ, пока другія газовыя частицы ударяютъ объ жидкость, давятъ на нее, какъ говорятъ. Если общее давленіе газовой смѣси велико, отъ этого число ударовъ газа, входящаго въ смѣсь, не увеличивается. Для растворимости даннаго газа, для числа его ударовъ о поверхность жидкости будетъ все равно, будутъ-ли рядомъ съ нимъ ударять другія частицы газовъ, или ихъ вовсе не будетъ. Поэтому растворимость даннаго газа будетъ пропорціональна не всему давленію газовой смѣси, а той части его, которая приходится на данный отдѣльный газъ. Насыщеніе газа жидкостью зависитъ поэтому отъ того, что вошедшія въ жидкость частицы газовъ сами не остаются въ ней въ покоѣ, хотя и вступаютъ съ частицами жидкости въ согласный родъ движенія, а потому съ поверхности жидкости (какъ и ея пары, если жидкость летуча) выбрасываются. Если въ единицу времени одинаковое число частицъ газа проникаетъ (вскочить) въ жидкость и выйдетъ (или выскочить) изъ нея, наступитъ насыщеніе. Оно представляетъ случай подвижнаго равновѣсія, а не покоя. Поэтому, если давленіе уменьшать, число выходящихъ частицъ будетъ превосходить число входящихъ, и новое подвижное равновѣсіе наступитъ только при новомъ равенствѣ числа частицъ входящихъ и выходящихъ изъ жидкости.

вленія въ цилиндрѣ *D*. Эти видимыя движенія (фонтанъ и входъ пузырьковъ воздуха) жидкости произведены здѣсь невидимымъ движеніемъ, свойственнымъ всякимъ газамъ, то есть представляютъ ничто иное, какъ превращеніе одного рода движенія въ другой.

Такъ объясняются главныя черты растворенія, кромѣ того спеціальнаго (химическаго) притяженія (проникновенія и согласнаго движенія) газа къ жидкости, которое опредѣляетъ какъ мѣру растворимости, такъ и степень постоянства происходящихъ растворовъ.

Слѣдствія изъ закона парціальнаго давленія чрезвычайно многочисленны и важны. Всѣ жидкости въ природѣ находятся въ соприкосновеніи съ воздухомъ. Воздухъ, какъ мы увидимъ въ послѣдствіи подробнѣе, есть смѣсь между собою газовъ, преимущественно четырехъ: кислорода, азота, углекислаго газа и водяного пара. Въ 100 объемахъ сухого воздуха, приблизительно, содержится 78 объемовъ азота и около 21 объема кислорода; объемное количество углекислаго газа не превышаетъ 0,05. Въ обыкновенномъ случаѣ количество водяного пара гораздо значительнѣе, но измѣняется съ влажностью воздуха. Слѣдовательно, раствореніе азота въ жидкостяхъ, прикасающихся съ воздухомъ, будетъ происходить подъ парціальнымъ давленіемъ, равнымъ $\frac{78}{100}$ 760 мм., если атмосферное давленіе равно 760 мм., слѣдовательно, подъ давленіемъ около 600 мм. ртутнаго столба; раствореніе кислорода происходитъ подъ парціальнымъ давленіемъ около 160 мм.; раствореніе углекислаго газа только подъ давленіемъ весьма малымъ, менѣе чѣмъ 0,4 миллиметра. Потому, хотя азота въ воздухѣ и много, но такъ какъ растворимость кислорода въ водѣ въ два раза больше, чѣмъ растворимость азота (вѣдоска 30-я), то въ водѣ будетъ растворяться большее содержаніе кислорода, чѣмъ въ воздухѣ. Можно легко вычислить, какое именно количество каждаго изъ газовъ будетъ заключаться въ водѣ. Возьмемъ простѣйшій случай и вычислимъ, сколько при 0° и 760 мм. давленія будетъ растворяться кислорода и азота изъ воздуха, если въ немъ 21% кислорода и 79% азота. Подъ давленіемъ 760 мм. 1 к. с. воды растворяетъ 0,0235 к. с. азота, а подъ парціальнымъ давленіемъ 600 мм. растворяетъ 0,0235 $\frac{600}{760}$ или 0,0185 к. с.

кислорода $0,0482 \frac{160}{760}$ или $0,0102$ к. с., слѣдовательно, въ 100 куб. сант. воды будетъ содержаться при 0° всего $2,87$ к. сант. газовъ воздуха и 100 объемовъ ихъ будутъ содержать около 65% азота и 35% кислорода, т. е. около $\frac{1}{3}$ по объему кислорода, въ воздухѣ же его лишь около $\frac{1}{3}$ по объему [35 bis].

По закону парціального давленія какой бы газъ ни былъ растворенъ въ водѣ, въ атмосферѣ другого газа этотъ газъ выдѣляется изъ раствора. Это зависитъ отъ того, что въ безвоздушномъ пространствѣ газъ, растворенный въ водѣ, выдѣляется изъ нея, ибо давленіе ничтожно. Такою же пустою служитъ для газа, раствореннаго въ водѣ, атмосфера другого газа. Выдѣленіе происходитъ отъ того, что частицы раствореннаго газа не ударяются уже болѣе объ жидкость, не растворяются въ ней, а бывшія въ растворѣ по упругости своей выходятъ изъ жидкости [36]. По той же самой причинѣ, при кипяченіи газового раствора, можно выкипятить весь содер-

[35 bis] Что касается до углекислаго газа, содержащагося (раствореннаго) въ текучей водѣ рѣкъ, то его обыкновенно болѣе, чѣмъ слѣдуетъ по расчету на основаніи содержанія его въ воздухѣ. Это зависитъ отъ того, что въ водѣ происходитъ окисленіе многихъ органическихъ веществъ и дыханіе рыбъ и др. животныхъ, что развиваетъ углекислый газъ.

[36] Здѣсь можетъ быть собственно два случая: или атмосфера, окружающая растворъ, ограничена, или относительно весьма велика, то-есть безгранична, какъ, напр., воздушная атмосфера на поверхности земли. Если атмосфера другого газа, въ которую внесенъ газовый растворъ, ограничена (напр., закрытый сосудъ), то часть газа, содержащагося въ растворѣ, выдѣляется и такимъ образомъ переходитъ въ атмосферу, окружающую растворъ, и будетъ оказывать свое парціальное давленіе, подѣ влияніемъ котораго и останется часть газа въ растворѣ. Если же атмосфера, въ которую введенъ газовый растворъ, будетъ не только другая, но и безграничная, то растворенный газъ, выдѣляясь, будетъ распространяться въ этой безграничной атмосферѣ и будетъ, по своей ограниченности, оказывать въ безпредѣльной атмосферѣ безконечно малое давленіе. Слѣдовательно, подѣ этимъ безконечно малымъ давленіемъ газъ не можетъ оставаться въ растворѣ и выдѣлится вовсе изъ раствора. По этой причинѣ, вода, насыщенная газомъ, не содержащимся въ атмосферномъ воздухѣ, будучи выставлена на атмосферный воздухъ, совершенно лишается раствореннаго

газа. Изъ раствора испаряется и вода, и очевидно, что могутъ быть такіе случаи, въ которыхъ между количествомъ испаряющейся воды и количествомъ газа, выдѣляющимся изъ раствора, будетъ постоянное отношеніе, такъ что будетъ испаряться не газъ одинъ, а весь газовый растворъ. Подобный случай представляется въ растворахъ, не распадающихся при нагреваніи (напр. HCl , HJ), какъ далѣе рассматривается.

жащійся въ растворѣ газъ, по крайней мѣрѣ во многихъ случаяхъ, когда не происходитъ особо прочныхъ соединеній съ водою. Въ самомъ дѣлѣ, на поверхности кипящей жидкости будетъ водяной паръ и, слѣдовательно, давленіе, оказываемое на газъ, будетъ принадлежать водяному пару, парціальное же давленіе раствореннаго газа будетъ при этомъ весьма незначительно. По этой, а не по какой-нибудь другой причинѣ, газъ выдѣляется при кипяченіи жидкости изъ раствора. При температурѣ кипѣнія воды растворимость газовъ въ водѣ еще достаточно велика, чтобы оставалось значительное количество газа въ растворѣ. Растворенный въ жидкости газъ уносится вмѣстѣ съ парами воды; если кипяченіе продолжается долгое время, то газъ, наконецъ, весь выдѣляется [37].

газа. Изъ раствора испаряется и вода, и очевидно, что могутъ быть такіе случаи, въ которыхъ между количествомъ испаряющейся воды и количествомъ газа, выдѣляющимся изъ раствора, будетъ постоянное отношеніе, такъ что будетъ испаряться не газъ одинъ, а весь газовый растворъ. Подобный случай представляется въ растворахъ, не распадающихся при нагреваніи (напр. HCl , HJ), какъ далѣе рассматривается.

[37] Однако, въ тѣхъ случаяхъ, когда измѣненіе коэффициента растворимости съ температурою недостаточно велико и когда, при температурѣ кипѣнія, растворъ будетъ выдѣлять известное количество водяного пара и газа, можетъ получаться атмосфера, имѣющая такой же составъ, какъ и сама жидкость. Въ этомъ случаѣ въ такую атмосферу не будетъ переходить больше газа, чѣмъ находится въ жидкости, и потому такой газовый растворъ будетъ перегоняться безъ измѣненія. Растворъ будетъ представлять тогда жидкость, не измѣняющуюся при перегонкѣ, пока не измѣнится давленіе, подѣ которымъ эта перегонка совершается. Такъ, со всѣхъ сторонъ раствореніе представляется переходомъ отъ слабѣйшихъ средствъ къ случаямъ болѣе тѣснаго химическаго соединенія. Количество тепла, выдѣляемое при раствореніи равныхъ объемовъ различныхъ газовъ, находится въ явномъ соотноствіи съ этимъ различіемъ прочности и растворимости газовъ. 22,3 литра (при 760 мм. давленія), растворяясь въ большой массѣ воды, развиваютъ (граммовыхъ) единицъ тепла: углекислый газъ 5600, сѣрнистый 7700, аммиакъ 8800, хлористый водородъ 17400; иодистый водородъ 19400 един. тепла. Эти два послѣднихъ газа, которые кипяченіемъ изъ раствора не выдѣляются, развиваютъ, приблизительно, вдвое больше тепла, чѣмъ такіе газы, какъ аммиакъ, которые можно выкипятить изъ воды, а газы мало растворимые развиваютъ того меньше тепла.

Понятіе о парціальномъ давленіи газовъ, очевидно, должно быть прилагасемо не только къ образованію растворовъ, но и ко всѣмъ случаямъ химическаго дѣйствія газовъ. Особенно многочисленны его приложения въ физиологіи дыханія, потому что въ немъ дѣйствуетъ лишь кислородъ воздуха [38].

Растворимость твердыхъ тѣлъ въ водѣ, завися въ малой мѣрѣ отъ давленія, подъ которымъ совершается раствореніе (потому что твердыя и жидкія вещества мало сжимаемы), весьма часто сильно измѣняется съ температурою. Въ большинствѣ случаевъ, съ температурою растворимости твердыхъ тѣлъ въ водѣ увеличивается; увеличивается при этомъ также и быстрота растворенія. Эта послѣдняя опредѣляется степенью быстроты диффузіи полученнаго раствора въ остальной водѣ. Раствореніе твердаго тѣла въ водѣ, какъ и газа, будучи, съ одной стороны, физическимъ переходомъ въ жидкое состояніе, опредѣляется, съ другой стороны, химическимъ сродствомъ къ водѣ, что особенно ясно видно изъ того, что при раствореніи происходитъ сокращеніе объема, измѣненіе температуры кипѣнія воды, переѣна въ упрукости пара, въ температурѣ образованія льда и въ тому подобныхъ свойствахъ. Если бы раствореніе составляло чисто физиче-

ское явленіе, а не зависѣло отъ химическаго сродства, то оно, конечно, сопровождалось бы увеличеніемъ, а не уменьшеніемъ объема, потому что при плавленіи обыкновенно объемъ увеличивается (плотность уменьшается). А между тѣмъ сжатіе составляетъ обычное явленіе, сопровождающее раствореніе, происходитъ даже при разбавленіи растворовъ водою [39] и при раствореніи жидкостей въ водѣ [40], подобно тому какъ совершается при соединеніи тѣлъ, когда происходятъ очевидно химически-новыя вещества [41]. Происходящее при раствореніи

[39] Кремерсъ произвелъ это наблюденіе въ слѣдующемъ простомъ видѣ: берется узкогорлая стеклянка съ чертою на узкомъ мѣстѣ (какъ у литровыхъ колбъ, служащихъ для точнаго отмѣриванія литра), въ нее вливается нѣкоторое количество воды, потомъ вставляется до дна доходящая воронка съ тонкою трубкою, чрезъ нее осторожно вливается на дно раствора какой-либо соли и (вынувъ воронку), давъ придти жидкости (въ водяной ваннѣ) къ опредѣл. температурѣ, доливаютъ сверху воды до черты. Получаются два слоя: внизу тяжелый соляной растворъ, сверху вода. Стеклянку забальтываютъ (для ускоренія диффузіи) и замѣчаютъ, что объемъ становится меньше, если начальная температура сохраняется. Зная уд. вѣса растворовъ и воды, можно въ этомъ убѣдиться расчетомъ. Такъ, при 15° куб. сантиметръ 20-ти процентнаго раствора поваренной соли вѣситъ 1,1500 гр., слѣд. сто граммовъ занимаютъ объемъ 86,96 куб. сант. Такъ какъ уд. вѣсъ воды при 15° = 0,99916, то сто граммовъ воды занимаютъ объемъ 100,08 куб. сант. Сумма объемовъ = 187,04 куб. с. После смѣшенія происходитъ 200 гр. 10-ти процентнаго раствора. Его уд. вѣсъ 1,0725 (при 15° по отношенію опять къ водѣ при наиб. ея плотности), слѣд. 200 гр. займутъ объемъ 186,48 куб. с. Слѣд. сжатіе тогда равно 0,56 куб. с.

[40] Сжатія для случая растворенія сѣрной кислоты въ водѣ даны въ чертежѣ, помѣщенномъ въ выноскѣ [28]. Они доходятъ до 10,1 куб. с. на 100 куб. сант. образующагося раствора. При раствореніи 46 вѣсовыхъ частей безводнаго спирта въ 54 част. воды, происходитъ наибольшее сжатіе, а именно при 0° оно равно 4,15, при 15° оно равно 3,78, при 30° 3,50. Это значитъ, что если при 0° взять 46 вѣсовыхъ частей спирта на 54 вѣсовыхъ части воды, то въ отдѣльности объемъ этихъ веществъ будетъ равенъ 104,15, если послѣ смѣшенія объемъ будетъ равенъ 100.

[41] Въ дальнѣйшемъ изложеніи предметъ этотъ будетъ обсуждаться, и тогда мы увидимъ, что при реакціи соединенія (твердыхъ или жидкихъ тѣлъ) сжатіе весьма различно въ своей мѣрѣ и что есть реакціи присоединенія, хотя и очень рѣдкія, когда не происходитъ сжатія или совершается расширеніе. Точно тоже повторяется въ растворахъ.

[38] Изъ многочисленныхъ изслѣдованій, касающихся этого предмета, въ 3 главахъ упоминается о нѣкоторыхъ результатахъ Поля Бера, а здѣсь укажемъ, что проф. Сѣченовъ въ своихъ изслѣдованіяхъ о поглощеніи газовъ жидкостями подробно разсмотрѣлъ явленіе растворенія углекислаго газа въ растворахъ различныхъ солей и пришелъ ко многимъ важнымъ результатамъ, показывающимъ съ одной стороны, что при раствореніи CO_2 въ растворахъ солей, на которыя можетъ газъ дѣйствовать химически (напр. Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Na_2HPO_4), происходитъ не только увеличеніе растворимости, но явное отступленіе отъ закона Генри-Дальтона, а съ другой стороны, что растворы солей (напр. хлористые металлы, сѣрно- и азотнокислыя соли), не измѣняющихся углекислотою, меньше поглощаютъ ея (отъ конкуренціи уже растворенныхъ солей) и слѣдуютъ закону Генри-Дальтона, но все же несомнѣнно представляютъ прямые признаки химическаго дѣйствія между солью, водою и углекислотою. Сѣрная кислота (коэф. погл. 92 об. на 100) при разбавленіи водою поглощается меньше CO_2 до тѣхъ поръ, пока образуется гидратъ $\text{H}^+\text{SO}_4\text{H}^+\text{O}$ (тогда 66 об.), а далѣе до воды опять растворимость возрастаетъ.

сжатіе однако не велико, что зависитъ отъ малой сжимаемости твердыхъ и жидкихъ тѣлъ, и отъ незначительности сжимающей силы, дѣйствующей при раствореніи [42]. Измѣненіе объемовъ, происходящее при раствореніи твердыхъ и жидкихъ тѣлъ, или отвѣчающее ему измѣненіе удѣльныхъ вѣсовъ [43] и многихъ другихъ физическихъ свойствъ зависитъ отъ особенностей растворяющихся веществъ и воды, и во множествѣ случаевъ не пропорціонально количеству раствореннаго вещества [44], что и показы-

[42] Сжимаемость растворовъ поваренной соли, по Грасси, меньше чѣмъ воды. При 18° для воды сжатіе миллиона объемовъ = 48 об. на одну атмосферу давленія, для раствора съ 15% соли = 32, для раствора съ 24% соли = 26 об. Подобныя же опредѣленія сдѣланы Браунномъ (1887) для насыщенныхъ растворовъ нашатыря (38 об.), квасцовъ (46), поваренной соли (27) и сѣрнатровой соли при $+1^{\circ}$, когда сжимаемость воды = 47 на милл. Этого изслѣдователь показалъ, что вещества, растворяющіяся съ отдѣленіемъ тепла или съ увеличеніемъ объема (какъ напр. нашатырь), отчасти выдѣляются, при увеличеніи давленія, изъ своихъ насыщенныхъ растворовъ (опытъ съ нашатыремъ очень убѣдительно), а растворимость веществъ, растворяющихся со сжатіемъ и охлажденіемъ, отъ увеличенія давленія увеличивается, хотя и очень мало. Это послѣднее раньше того (1863) нацѣль Сорби для поваренной соли.

[43] Наиболѣе достовѣрныя свѣдѣнія объ измѣненіи удѣльнаго вѣса растворовъ съ переменію ихъ состава и температуры собраны и рассмотрѣны въ моемъ сочиненіи, упомянутомъ въ концѣ 19-ой выноски. Практическій (п. ч. при помощи уд. вѣса растворовъ опредѣляется содержаніе раствореннаго вещества, какъ въ заводской, такъ и въ лабораторной практикѣ) и теоретическій (п. ч. уд. вѣса наблюдаются точнѣе другихъ свойствъ и отъ измѣненія плотностей зависитъ измѣненіе многихъ другихъ свойствъ) интересъ этого предмета, также какъ и замѣченныя уже здѣсь правильности и законности, заставляютъ желать, чтобы эта область свѣдѣній о растворахъ восполнилась дальнѣйшими и возможно точнѣйшими новыми наблюденіями, собраніе которыхъ не представляетъ значительныхъ трудностей, хотя и требуетъ много времени и внимательности.

[44] Такъ какъ мѣра измѣненія многихъ свойствъ при образованіи растворовъ не велика, то при недостаточной точности наблюденій, въ первомъ грубомъ приближеніи, особенно же въ узкихъ предѣлахъ измѣненія состава (напр. лишь для слабыхъ растворовъ), можетъ представляться пропорціональность измѣненія свойствъ съ составомъ даже тамъ, гдѣ ея нѣтъ. Особенно поучителенъ въ этомъ отношеніи примѣръ Мишеля и Крафта, которые въ 1854 г. полагали, на основаніи своихъ на-

ваетъ существованіе между растворителемъ и раствореннымъ тѣломъ химическаго взаимодѣйствія того самаго рода, какой представляютъ всякіе другіе виды химическихъ отношеній [45].

блюденій, что приращеніе уд. вѣса растворовъ пропорціонально приращенію содержанія соли въ данномъ объемѣ, что справедливо лишь при опредѣленіи уд. вѣса съ точностію до нѣсколькихъ сотыхъ, а такая точность нынѣ недостаточна даже для заводскихъ опредѣленій. Точныя измѣренія не оправдываютъ ни этой пропорціональности, ни той, которую допускали во многихъ другихъ случаяхъ, напр. для вращательной (по отношенію къ плоскости поляризаціи) способности растворовъ, для ихъ капиллярности и т. п. Судя по тому, что найдено мною по отношенію къ уд. вѣсамъ растворовъ, я думаю, что во многихъ случаяхъ ближе будетъ къ истинѣ принять пропорціональность измѣненія свойствъ растворовъ, не по отношенію къ содержанію раствореннаго вещества, а по отношенію къ произведенію этого числа на содержаніе воды, тѣмъ болѣе, что многія химическія отношенія измѣняются именно пропорціонально произведенію дѣйствующихъ массъ, какъ это установлено механикою для многихъ изученныхъ ею явленій притяженія.

[45] Всѣ виды химическаго взаимодѣйствія можно признать при актѣ растворенія: 1) Происходить *соединенія* болѣе или менѣе прочныя и полныя (то-есть болѣе или менѣе диссоціированныя) между растворителемъ и раствореннымъ тѣломъ. Этого вида водѣйствія наиболѣе вѣроятны и чаще всего признаются. 2) Реакція *замѣщенія* или *двойного разложенія* между частицами. Такъ, можно представить, напр., что въ растворѣ нашатыря NH_4Cl происходитъ отъ дѣйствія воды H_2O — вѣдкій амміакъ NH_4HO и хлористый водородъ HCl , которые растворяются въ водѣ и въ тоже время тяготеютъ другъ къ другу. Такъ какъ растворы эти и многіе др. дѣйствительно представляютъ признаки (иногда несомнѣнные) подобныхъ двойныхъ разложеній (такъ растворы нашатыря выдѣляютъ нѣкоторое колич. амміака), то вѣроятно, что реакція эта встрѣчается чаще, чѣмъ общепринято. 3) Реакція *изомеріи* или *перемѣщенія*, вѣроятно, также встрѣчается при раствореніи, тѣмъ болѣе, что здѣсь разнородныя частицы приходятъ въ тѣсное соприкосновеніе и весьма вѣроятно, что атомы въ частицахъ подъ этимъ влияніемъ отчасти перестраиваются изъ своего начальнаго или отдѣльнаго состоянія. Особеннымъ наведеніемъ на такое предположеніе служатъ наблюденія надъ растворами тѣлъ, вращающихъ плоскость поляризаціи (а наблюденія этого рода очень чувствительны относительно атомнаго строенія частицъ), потому что они оказываютъ, напр. (Шнейдеръ, 1881), для лѣвой яблочной кислоты, что слабыя растворы вращаютъ плоскость поляризаціи вправо, а амміачныя соли при всѣхъ концентраціяхъ влѣво. 4) Реакція *разложенія* подъ влияніемъ растворенія не только сами по себѣ мыслимы, но и признаются въ послѣднее время Арреніусомъ, Оствальдомъ и др. осо-

Слабое развитіе химическихъ средствъ, дѣйствующихъ при раствореніи твердыхъ веществъ, становится очевиднымъ изъ тѣхъ многоразличныхъ способовъ, которыми **распадаются растворы**, выдѣляя изъ себя или свои составныя начала, или ихъ опредѣленные соединенія съ водою. Вода, содержащаяся въ растворахъ, выдѣляется изъ нихъ какъ въ видѣ паровъ, такъ, при охлажденіи, въ видѣ льда [46], но **упругость паровъ воды** [47], содержащейся въ растворѣ,

бенно на основаніи электролитическихъ опредѣленій. И если доля частицъ раствора находится въ разложеніи, другая доля можетъ находиться въ еще сложнѣйшемъ соединеніи, подобно тому (выноска 34), какъ быстрота движенія различныхъ газовыхъ частицъ можетъ быть далеко неодинаковою. Поэтому весьма вѣроятно, что, съ измѣненіемъ массы воды въ растворѣ, реакции должны измѣняться количественно и качественно, и станетъ понятна великая трудность твердаго рѣшенія вопроса о природѣ химическихъ отношеній, происходящихъ при раствореніи. А такъ какъ, сверхъ того, необходимо признать существованіе при раствореніи еще и физико-механическаго процесса, подобаго слиянію и проникновенію двухъ однородныхъ жидкихъ массъ другъ другу, то сложность задачи о природѣ растворовъ, нынѣ вставшей на очередь, выступить съ ясностію. Но сложный предметъ этотъ, уже обследованный съ разныхъ сторонъ, не умѣстно разбирать во всей его полнотѣ въ нашемъ краткомъ изложеніи Основъ Химіи, такъ какъ въ Физической Химіи онъ долженъ излагаться спеціально и съ надлежащею критикою, здѣсь необходимо (см. гл. 7, вын. 27 и др.).

[46] Выдѣляясь въ видѣ льда или пара, вода даетъ съ растворомъ гетерогенную систему (изъ веществъ въ различныхъ физическихъ состояніяхъ), подобную, напр., образованію осадка или летучаго вещества при реакціяхъ двойного разложенія.

[47] Если растворенное тѣло нелетуче (напр. соль, сахаръ) или мало летуче, то вся упругость выдѣляющихся паровъ принадлежитъ одной водѣ, если же испаряется растворъ летучаго тѣла, напр. газа или летучей жидкости, то водѣ принадлежитъ только часть давленія, а все наблюдаемое состоитъ изъ суммы давленія паровъ воды и раствореннаго вещества. Большинство изслѣдованій касается перваго случая, о которомъ сказано далѣе, а наблюденія Д. П. Коновалова (1881) относятся ко второму. Онъ показалъ, что при взаимной растворимости двухъ летучихъ жидкостей, когда образуется два слоя насыщенныхъ растворовъ (напр. эфира и воды, какъ въ выноскѣ 20), оба представляютъ одинаковую упругость (для указанного случая при $19^{\circ},8$ упругость обихъ равна 431 мил. ртутя). Далѣе онъ нашелъ, что для растворовъ, образующихся во всѣхъ пропорціяхъ, упругость бываетъ или болѣе (растворы спирта въ водѣ), или менѣе (растворы муравьиной кислоты) той, которая отвѣчаетъ

меньше, чѣмъ для самой воды и **температура образованія льда** изъ растворовъ ниже 0° . Притомъ, какъ уменьшеніе упругости, такъ и пониженіе температуры образованія льда для разбавленныхъ растворовъ происходитъ почти пропорціонально содержанию раствореннаго вещества [48]. Такъ, если на 100 гр. воды будетъ въ растворѣ 1, 5, 10 граммовъ обыкновенной соли (NaCl), то при 100° упругость растворовъ понижается на 4, 21 и 43 милл. ртутнаго столба — противу 760 мм. или упругости воды, а образованіе льда происходитъ при охлажденіи ниже 0° на $0^{\circ},58$; $2^{\circ},91$ и $6^{\circ},10$ градусовъ. Приведенныя [49] числа почти пропорціо-

прямолинейному (пропорціональному съ содержаніемъ) измѣненію отъ упругости воды до упругости раствореннаго вещества, такъ что упругость, напр., 70% раствора муравьиной кислоты при всѣхъ температурахъ менѣе упругости воды и самой муравьиной кислоты. Такимъ образомъ въ этомъ случаѣ никогда упругость раствора не равна суммѣ упругостей растворяющихся жидкостей, что показало уже Реньо, отличившій этотъ случай отъ того, когда испаряется смѣсь жидкостей, неспособныхъ растворять другъ друга. Изъ этого видно, что при раствореніи наступаетъ взаимодѣйствіе, уменьшающее упругость паровъ, свойственную отдѣльнымъ веществамъ, какъ и слѣдуетъ ждать, предполагая въ растворахъ образованіе соединений, потому что при этомъ упругость всегда уменьшается.

[48] Содержаніе это обыкновенно выражаютъ въсомъ раствореннаго вещества на 100 въ-совъ частей воды. Вѣроятно, что лучше было бы выражать его количествомъ вещества въ опредѣленномъ объемѣ раствора, напр., въ литрѣ, или отношеніемъ числа частицъ воды и раствореннаго вещества.

[49] Наблюденія надъ измѣненіемъ упругости пара растворовъ производились многими: наиболѣе извѣстны данныя Вольнера въ Германіи (1858—1860) и Таммана въ Россіи (1887). Также многочисленны наблюденія надъ температурою образованія льда изъ разныхъ растворовъ. Бладенъ (1788), Рюдорфъ (1861), Деконпе (1871) положили начало, а главный интересъ получилъ этотъ родъ изслѣдованій, благодаря работамъ Рауля во Франціи, начатымъ въ 1882 г. для водныхъ растворовъ и продолженнымъ затѣмъ для растворовъ въ различныхъ другихъ, легко замерзающихъ, жидкостяхъ, какъ напр. бензолъ C_6H_6 (плавл. $4^{\circ},96$), укусовая кислота $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ ($16^{\circ},75$) и др. Особый интересъ эти **микроскопическія** изслѣдованія Рауля надъ **депрессією** или пониженіемъ температуры замерзанія получили потому, что онъ взялъ для раствора многія хорошо извѣстныя углеродистыя соединенія и нашелъ простыя отношенія между частичнымъ въсомъ тѣла и температурою кристаллизаціи растворителя, что дало возможность примѣнить

нальны содержанію соли (1, 5 и 10 на 100 воды). Сверхъ того, наблюденія

родъ изслѣдованія къ изученію природы вещества. Съ примѣненіемъ этого способа мы встрѣтимся далѣе (см. также гл. 7), а теперь приведемъ лишь выводъ: при раствореніи въ 100 граммахъ растворителя сотой доли того частично-граммоаго вѣса, который отвѣчаетъ формулѣ (напр. $\text{NaCl} = 58,5$, $\text{C}^2\text{H}^4\text{O} = 46$ и т. п.), получается пониженіе для раствора ихъ въ водѣ близкое къ $0^\circ,185$, въ бензолѣ $0^\circ,49$, въ уксусной кислотѣ $0^\circ,39$ или вдвое большее. А такъ какъ для слабыхъ растворовъ депрессія (пониженіе) пропорціональна содержанію раствореннаго вещества, то изъ сказаннаго опредѣляется пониженіе для всѣхъ другихъ растворовъ. Такъ, напр., вѣсъ, отвѣчающій формулѣ ацетона $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}$, равенъ 58; растворъ въ 100 гр. воды при содержаніи 2,42, 6,22 и 12,35 гр. ацетона (по опрѣд. Бекмана) образуетъ ледъ при $-0^\circ,770$, $-1^\circ,930$ и $-3^\circ,820$, а эти числа показываютъ, что при содержаніи 0,58 гр. ацетона на 100 воды пониженіе температуры образованія льда будетъ $0^\circ,185$, $0^\circ,180$ и $0^\circ,179$. Должно замѣтить, что законъ пропорціональности (между пониженіемъ, содержаніемъ и составомъ) оказывается вообще лишь приближеннымъ и примѣнимъ только къ слабымъ растворамъ (Шиккерингъ, и др.).

Замѣтимъ, что теоретическій интересъ предмета усилился, когда открыта была связь между пониженіемъ упругости, пониженіемъ температуры образованія льда, осмотическимъ давленіемъ (Вантъ-Гофъ, выноска 19) и гальвано-проводности растворовъ, а потому, хотя подробности сюда относящіяся составляютъ предметъ болѣе специальныхъ курсовъ физической химіи, дополнимъ сказанное краткимъ замѣчаніемъ о способѣ криоскопическихъ наблюденій.

Для опредѣленія температуры образованія льда (или кристаллизаціи другихъ растворителей) приготавливаютъ растворъ опредѣленнаго состава; его вливаютъ въ цилиндрической сосудъ, окруженный другимъ подобнымъ такъ, чтобы между обоими остался воздухъ, оболочка котораго (какъ худой проводникъ) препятствуетъ быстрому переѣмамъ температуры (еще лучше, если между двумя стеклянными оболочками будетъ пусота и стѣнки обѣихъ будутъ посеребренны, чтобы передача тепла была очень медленна); внутрь раствора погружаютъ резервуаръ чувствительнаго (и проѣвѣннаго) термометра и загнутую платиновую проволоку, служащую для перемѣшиванія раствора, а затѣмъ все охлаждають (перемѣшывая и погруживъ въ холодильную смѣсь) до температуры начала образованія льда. Если температура сперва и опустится немного ниже, все же при началѣ образованія льда она становится постоянной. Давая жидкости чуть нагрѣться, опять охлаждая и замѣчая вновь постоянство, доходятъ до точнаго опредѣленія. Еще лучше брать большую массу раствора и вызывать образованіе льда, бросая въ растворъ, уже отчасти переохлажденный, маленькій кусочекъ льда, который лишь нечувствительно измѣнитъ составъ раствора. Наблюденіе должно производиться только при образованіи малѣйшаго коли-

показали, что отношеніе пониженія упругости къ упругости воды для раз-

чества кристалловъ, потому что иначе отъ ихъ выдѣленія составъ раствора измѣнится. Должно принимать всѣ предосторожности для устраненія доступа влаги внутрь прибора, потому что она также можетъ измѣнить составъ раствора или свойство (напр. при уксусной кислотѣ) растворителя.

По отношенію къ депрессіи слабыхъ водныхъ растворовъ извѣстно: 1) Депрессія возрастаетъ почти пропорціонально количеству раствореннаго вещества (числа даны далѣе всегда на 100 ч. воды), напр. для KCl , когда его содержаніе равно 1 ч., депрессія = $0^\circ,45$, при 2 ч. = $0^\circ,90$, при 10 ч. = $4^\circ,4$. 2) Чѣмъ выше частичный вѣсъ (раствореннаго вещества), выражаемый формулами (см. гл. 7) и означенный чрезъ M , тѣмъ, при прочихъ равныхъ условіяхъ, меньше депрессія d , а потому, если концентрацію раствора (вѣсовое колич. вѣш. на 100 воды) назовемъ чрезъ x , дробь M/dx или молекулярная депрессія для даннаго класса веществъ есть величина постоянная, напр., для метилового спирта въ водѣ 17,3, для ацетона около 18,0, для сахара около 18,5. 3) Вообще для веществъ, вод. растворы которыхъ тона не проводятъ, молекулярная депрессія около 18,5, а для растворимыхъ кислотъ, солей и т. п. веществъ, проводящихъ токъ, она въ i разъ болѣе, напр. для HCl , KJ , HNO_3 и KNO и т. п. около 36 (i близко къ 2), для буры около 66 и т. д., гдѣ i измѣняется сходственно съ тѣмъ измѣненіемъ, какое замѣчается для осмотического давленія (выноска 19). 4) Для различныхъ растворителей (вода, уксусная кислота, бензолъ и т. п.) получаются свои постоянныя величины молекул. депрессіи (находящіяся въ вѣкоторой отдаленной связи съ ихъ частичнымъ вѣсомъ), напр. для уксусной кислоты вмѣсто 19 (какъ для воды) получается около 39, для бензола около 49, для метилового спирта около 17 и т. д. 5) Если частичный вѣсъ M вещества неизвѣстенъ, то, опредѣляя его депрессію d при концентраціи x , для непродвающихся тона, или для тѣхъ извѣстной группы, можно изъ опыта опредѣлить M ; напр., такъ для перекиси водорода, тона не проводящей, найденъ частичный вѣсъ M близкій 34 т. е. равный H_2O_2 (см. гл. 7).

Подобныя же выводы найлены для уменьшенія упругости растворовъ (вын. 51) и для повышенія температуры ихъ кипѣнія и др. свойствъ растворенныхъ веществъ (гл. 7) и къ осмотическому давленію (вын. 19), и всездѣ замѣчается измѣничивость величины i съ переходомъ отъ растворовъ, непродвающихъ токъ, къ такимъ, которые его проводятъ, естественно было искать здѣсь причинной связи, которую Аррениусъ (1888), Оствальдъ и др. думаютъ найти въ предположеніи, что часть вещества электролитовъ при самомъ актѣ растворенія уже разлагается на іоны (напр. NaCl на Na и Cl) или на атомы тѣхъ отдѣльныхъ веществъ, которыя являются при электролизѣ, чѣмъ и думаютъ объяснить увеличеніе i для тѣхъ, проводящихъ токъ. Это предположеніе, извѣстное подъ названіемъ гипотезы „электро-

ныхъ температуръ въ данномъ растворѣ представляетъ также почти посто-

янную величину [50] и что для всякихъ (разбавленныхъ) растворовъ отношение

литической диссоціаціи*, мы не рассматриваемъ здѣсь не только по той причинѣ, что оно вполнѣ отвѣчаетъ спеціальной части—физической химіи и почти ничего не даетъ для пониманія химическихъ отношеній растворовъ (особенно ихъ перехода въ опредѣленные соединенія, ихъ реакцій и самаго ихъ образованія), но также и потому: 1) что всѣ предшествующія данныя (для постоянной депрессіи, осмотич. давл. и т. п.) относятся лишь къ слабымъ растворамъ, а къ крѣпкимъ не приложима; въ крѣпкихъ же растворахъ химическій интересъ не менѣе великъ, чѣмъ въ слабыхъ, и переходъ отъ первыхъ ко вторымъ послѣдователенъ и неизбеженъ; 2) потому что во всякомъ однородномъ тѣлѣ (хотя бы и нерастворенномъ и не электролитѣ) можно предполагать (Клаузиусъ) часть атомовъ переходящими отъ одной частицы къ другой (гл. 10, вын. 20), какъ бы диссоциированныхъ, но считать подобное явленіе свойственнымъ лишь растворамъ электролитовъ нѣтъ основаній; 3) потому что между раствореніемъ электролитовъ и непроводниковъ не замѣчается ни одной существенной черты различія, а по гипотезѣ Аррениуса должно бы ожидать; 4) потому что при актѣ растворенія всего вѣроятнѣе допустить образованіе новыхъ сложнѣйшихъ, но непрочныхъ и легко распадающихся, диссоциирующихъ соединеній, а не распадена, хотя бы и части взятаго вещества; 5) потому что съ принятіемъ гипотезы Аррениуса становится необходимымъ принять въ растворѣ свободные іоны, подобные атомамъ Cl или Na , происшедшими безъ видимой затраты энергіи, необходимой для ихъ разъединенія, и если при этомъ можно себѣ уяснить причину того, что тогда $i=2$, то вовсе непонятно, почему растворы MgSO_4 даютъ $i=1$, хотя растворъ проводитъ токъ; 6) потому что въ слабыхъ растворахъ приближенная пропорциональность депрессіи съ концентраціею можетъ быть признана при допущеніи образованія гидратовъ съ такимъ же правомъ, какъ и при допущеніи растворенія безводныхъ веществъ, а признавъ при раствореніи образованіе гидратовъ, протче допустить, что часть этихъ гидратовъ разлагается, чѣмъ принять разложеніе на іоны; 7) потому что лучшими проводниками тока являются растворы подобные сѣрнокислымъ, въ которыхъ необходимо признавъ образованіе ассоциированныхъ системъ или гидратовъ; 8) потому что въ соединеніи раствореннаго тѣла съ растворителемъ можно искать скорѣе всего причину электропроводности, какъ видно изъ того, что (Д. П. Коноваловъ) ни анилинъ, ни уксусная кислота въ отдѣльности не проводятъ тока, растворъ анилина въ водѣ проводитъ мало (здѣсь и средства очень малы), а растворъ анилина въ уксусной кислотѣ составляетъ хорошей электролитъ, въ которомъ непременно должны дѣйствовать химическія силы, влекушія анилинъ, подобно амміаку, къ соединенію съ уксусною и всякими другими кислотами, и 9) потому, наконецъ, что гипотезу электролитической диссоціаціи, въ томъ видѣ, какой

ей приданъ доньятъ Аррениусомъ и Оствальдомъ, я, вмѣстѣ со многими изъ современныхъ химиковъ, не могу признать отвѣчающею совокупности химическихъ свѣдѣній о растворахъ и диссоціаціи вообще. Гипотеза «электролитической диссоціаціи» (растворенныхъ электролитовъ—т. е. распадена ихъ при раствореніи на воображаемые іоны; по гипотезѣ эти іоны образуются и безъ тока), будучи, съ грѣхомъ полагая, приложена къ объясненію увеличенія i , но ничего не прибавляя къ пониманію вообще растворовъ, страдаетъ сверхъ того стремленіемъ проникнуть въ область обычныхъ химическихъ явленій, утверждая, что реакціонаніе происходитъ обычно лишь между свободными іонами, напр. при дѣйствіи раствора AgNO_3 на NaCl свободные іоны Ag , встрѣчая іоны Cl , даютъ AgCl . Такое воззрѣніе послѣдователи гипотезы приложили ко множеству явленій (напр. окрашиванію, распредѣленію и т. п.) и случаетъ реакціонанія. Съ своей стороны эту сторону дѣла я считаю еще менѣе удовлетворяющею и приложимою къ реальности, для показанія чего и приведу два (изъ числа многихъ) примѣра: 1) Ливенгъ (1900) показалъ, что спектръ поглощенія (см. гл. 13) растворовъ данной соли дидима остается неизмѣннымъ несмотря на измѣненіе колич. воды (крѣпости раствора), если проходящій лучъ свѣта встрѣчаетъ одинаковое колич. соли дидима (напр. если въ литрѣ взято A гр. соли и столбъ раствора длиною m см., а въ другомъ случаѣ— $2A$ гр. соли въ литрѣ, но вѣтъ столбъ раствора длиною въ $m/2$ см.). По объясненію же послѣдователей гипотезы, вопервыхъ, чѣмъ разбавленнѣе растворъ, тѣмъ свободныхъ іоновъ больше, а окрашиваніе растворовъ и образованіе спектра поглощенія опредѣляется этими свободными іонами. 2) Л. Каленбергъ (L. Kahlenberg, 1902) показалъ, что при смѣшеніи растворовъ—тока не проводящихъ (а потому, по гипотезѣ, и не содержащихъ свободныхъ іоновъ): сухой олеиновомѣдной соли CuX^2 (гдѣ $\text{X} = \text{C}^{18}\text{H}^{11}\text{O}^2$) въ сухомъ безводѣ съ бензолнымъ же растворомъ совершенно сухаго хлористаго водорода 2HCl , тотчасъ получается осадокъ хлористой меди CuCl^2 , п. ч. она въ бензолѣ нерастворима, а по гипотезѣ ал. диссоціаціи этого явномъ образомъ нельзя ждать, такъ какъ взятыя растворы тока не проводятъ, въ нихъ нѣтъ свободныхъ іоновъ, а слѣдовательно нельзя и ждать моментальнаго реакціонанія. Считаю вообще рассматриваемую гипотезу не отвѣчающею дѣйствительности, я воздерживаюсь отъ ея подробнаго изложенія въ этомъ сочиненіи, назначаемомъ для начинающихъ изученіе химіи. Хотя такимъ образомъ я считаю излишнимъ въ своемъ сочиненіи подробнѣе останавливаться надъ развитіемъ указаннаго ученія о растворахъ, тѣмъ не менѣе считаю, что для лицъ, желающихъ изучить химію подробнѣе, весьма поучительно проникнуть въ совокупность свѣдѣній, сюда относящихся, которыя можно найти въ *Zeitschrift für physikalische Chemie* за годы начинающіеся съ 1888.

между пониженіемъ упругости и температуры образованія льда есть величина довольно постоянная [51].

Уменьшеніе упругости пара растворовъ объясняетъ повышеніе температуры кипѣнія чрезъ раствореніе твердаго нелетучаго тѣла въ водѣ. Температура выдѣляющагося пара такая же, какъ и раствора, а потому при этомъ водяной паръ будетъ перегрѣтъ. Насыщенный растворъ обыкновенной или поваренной соли кипитъ при $108^{\circ},4$, растворъ 335 частей селитры въ 100 частяхъ воды кипитъ при $115^{\circ},9$, 325 частей хлористаго кальция при 179° , если опредѣлять температуру кипѣнія, погрузивши шарикъ термометра въ са-

Сверхъ того считаю неизлишнимъ указать на то, что, судя по выноскѣ 45-ой, по моему возрѣнію природа растворовъ очень сложна и есть поводъ допускать въ нихъ часть веществъ въ состояніи соединенія, а часть — въ состояніи распада, т. е. въ состояніи диссоціаціи, ничего общаго съ неяснымъ еще электричествомъ не имѣющей. Считая, что существованіе диссоціаціи и ассоціаціи въ растворахъ необходимо будетъ признать для понятія растворовъ, я думаю, что современное представленіе объ электролитической диссоціаціи съ одной стороны тормозитъ теорію растворенія, хотя съ другой стороны полезно потому, что дѣетъ поводъ къ накопленію опытнаго матеріала, который должна охватить будущая теорія растворовъ.

[50] Это установлено Гей Люссакомъ, Принсеномъ и Бабо, оправдывается въ извѣстной степени позднѣйшими наблюденіями и служитъ къ тому, что выражаютъ не самое пониженіе упругости $(p - p^1)$, а частное изъ него на упругость воды $\left(\frac{p - p^1}{p}\right)$. Замѣтимъ здѣсь,

что при отсутствіи химическаго воздѣйствія въ норияхъ тогда, по закону Дальтона, упругость смѣси равна суммѣ упругостей взятыхъ веществъ. Поэтому жидкости, другъ друга не растворяющія (напр. вода и хлористый углеродъ), представляютъ упругость равную суммѣ упругостей ихъ свойственныхъ, а потому такая смѣсь кипитъ ниже, чѣмъ болѣе летучая жидкость (Магнусъ, Реньо).

[51] Если въ примѣрѣ поваренной соли пониженіе упругости раздѣлять на упругость воды, то получаются числа, которыя (около) въ 105 разъ менше величины пониженія температуры образованія льда. Это отношеніе было выведено теоретически Гульдбергомъ на основаніи приложенія механической теоріи тепла и повторяется для многихъ изслѣдованныхъ растворовъ. И здѣсь имѣ опять необходимо отелать читателя къ физической Химіи, п. ч. въ нашемъ краткомъ и начальномъ руководствѣ неумѣстно входить во всѣ теоретическія и практическія подробности ученія о растворахъ, сплавахъ и т. п.

мую жидкость. Это показываетъ опять ту связь, которая существуетъ между раствореннымъ тѣломъ и водою. Еще яснѣе эта связь въ тѣхъ случаяхъ (напр. при раствореніи азотной или муравьиной кислоты въ водѣ), когда растворъ кипитъ выше, чѣмъ вода и летучее тѣло, въ ней растворенное. По этой причинѣ растворы нѣкоторыхъ газовъ, напримѣръ хлористаго и йодистаго водорода, кипятъ выше 100° .

Выдѣленіе льда изъ водныхъ растворовъ [52] объясняетъ какъ то давно извѣстное мореплавателямъ явленіе, что льды океановъ даютъ прѣсную воду [52 bis], такъ и то, что при вымораживаніи соленой воды, какъ при ея испареніи, получается растворъ болѣе богатый содержаніемъ соли, чѣмъ взятый. Въ холодныхъ странахъ пользуются этимъ для сгущенія морской воды, которую потомъ испаряютъ для извлеченія соли.

При удаленіи части воды изъ растворовъ (испареніемъ при разныхъ температурахъ или чрезъ выдѣленіе льда) должны получаться насыщенные растворы, а затѣмъ должно выдѣляться растворенное твердое вещество. Насыщенные при нѣкоторой температурѣ растворы также должны выдѣлять соотвѣтственную часть раствореннаго вещества, если чрезъ охлажденіе [53]

[52] Фришше показалъ, что растворы нѣкоторыхъ красящихъ веществъ даютъ безцвѣтный ледъ, что ясно доказываетъ переходъ въ твердое состояніе одной воды безъ подмѣсы раствореннаго вещества, хотя возможность этого въ нѣкоторыхъ другихъ случаяхъ отрицать нельзя.

[52 bis] Если ледъ образовался постепенно въ сплошной массѣ. Но если онъ представляетъ смятшіяся обломки, то включаетъ въ себя и часть соленой воды.

[53] Такъ какъ растворимость нѣкоторыхъ веществъ (напр. ковинна, сѣрноцеріевой соли и др.) уменьшается съ повышеніемъ температуры (между извѣстными предѣлами, см. напр. выноску 24), то эти вещества выдѣляются изъ своихъ насыщенныхъ растворовъ не при охлажденіи, а при нагреваніи. Такъ, растворъ MgSO_4 , насыщенный при 70° , при дальнѣйшемъ нагреваніи мутится. Начало выдѣленія раствореннаго вещества при переѣмѣ температуры служитъ легкимъ средствомъ для опредѣленія коэфф. растворимости, чѣмъ и воспользовался проф. В. Алексѣевъ для опредѣленія растворимости многихъ веществъ. Сущность явленія (и примѣръ наблюденія) здѣсь та же, что и при опредѣленіи температуры образованія льда. Если взять растворъ (напр. CaSO_4 ,

будутъ приведены къ температурѣ, при которой вода не можетъ удерживать бывшаго количества вещества. Если это выдѣленіе, при охлажденіи насыщеннаго раствора или при выпариваніи, будетъ совершаться медленно, то образуются во многихъ случаяхъ **кристаллы** раствореннаго тѣла; такъ и получаютъ обыкновенно изъ растворовъ кристаллы растворимыхъ солей и др. веществъ. Нѣкоторыя твердыя тѣла выдѣляются изъ растворовъ весьма легко въ формѣ отлично образованныхъ кристалловъ, могущихъ дойти до весьма большой величины. Такова, напр., сегнетова соль, сѣрниккелевая соль, квасцы, сода, хромовые квасцы, мѣдный купоросъ, красное синь-калии и цѣлый рядъ другихъ солей. Всего замѣчательнѣе при этомъ то обстоятельство, что многія твердыя тѣла, при выдѣленіи изъ водяного раствора, удерживаютъ часть воды, образуя кристаллическія твердыя тѣла съ содержаніемъ воды. Вода, удерживаемая при этомъ, называется **кристаллизационною водою**. Квасцы, купоросы, глауберова, горькая соль содержатъ ее, но ни нашатырь, ни поваренная соль, ни селитра, ни хлорновато-калевая или бертолетова соль, ни ляписъ или азотно-серебряная соль, ни сахаръ и др. не содержатъ въ своихъ кристаллахъ воды. Одно и то же тѣло, находящееся въ растворѣ, можетъ выдѣляться изъ него съ содержаніемъ кристаллизационной воды или безъ этого содержанія, смотря по той температурѣ, при которой происходитъ образованіе кристалловъ. Такъ, напр., поваренная соль, кристаллизуясь изъ воды при обыкновенной и возвышенной температурѣ, не содержитъ кристаллизационной воды. Но если выдѣленіе ея происходитъ изъ раствора при температурѣ низкой, а именно при температурѣ ниже—10°,

MnSO⁴) вещества, выдѣляющагося при нагреваніи, то при нѣкоторой низкой температурѣ изъ него будетъ выдѣляться ледъ, а при нѣкоторомъ нагреваніи соль. Изъ этого пригѣра и существа дѣла ясно, что выдѣленіе раствореннаго тѣла представляетъ нѣкоторую аналогию съ выдѣленіемъ льда изъ растворовъ. Въ обоихъ случаяхъ изъ однородной (гомогенной, жидкой) системы раствора образуется (гетерогенная) система твердаго и жидкаго вещества.

то кристаллы содержатъ въ 100 частяхъ 38 частей воды. При разныхъ температурахъ выдѣляющіеся кристаллы одного и того же вещества могутъ содержать различное количество кристаллизационной воды. Это показываетъ, что твердое тѣло, растворенное въ водѣ, можетъ образовать съ нею различныя, по свойствамъ и составу, соединенія, способныя являться въ твердомъ, отдѣльномъ видѣ, какъ и многія обыкновенныя опредѣленные соединенія. Это выражается во множествѣ свойствъ и явленій, относящихся къ растворамъ, и даетъ поводъ думать, что и въ самыхъ растворахъ имѣются такія же или подобныя имъ соединенія растворенныхъ тѣлъ съ растворителемъ, только въ жидкомъ и отчасти разложенномъ видѣ. Даже **цвѣтъ растворовъ** нерѣдко можетъ служить подтвержденіемъ такому заключенію. Мѣдный купоросъ представляетъ кристаллы синяго цвѣта; они содержатъ кристаллизационную воду. Если прокаливаніемъ выдѣлится кристаллизационную воду изъ мѣднаго купороса, то получается безцвѣтное безводное вещество (порошокъ бѣлаго цвѣта). Изъ этого можно видѣть, что синій цвѣтъ принадлежитъ соединенію мѣдной соли съ водою. Растворы мѣднаго купороса всѣ синяго цвѣта, слѣд. и въ нихъ содержится соединеніе, подобное соединенію съ кристаллизационною водою. Кристаллы хлористаго кобальта, растворяясь въ безводныхъ жидкостяхъ, напр., въ безводномъ спиртѣ, даютъ растворы синяго цвѣта; но если ихъ растворить въ водѣ, то получается растворъ краснаго цвѣта. Если изъ воднаго раствора выдѣляются кристаллы, то они содержатъ (Потылицынъ) въ шесть разъ (CoCl²·6H²O) болѣе воды на данное количество безводной соли, чѣмъ тѣ фиолетовые кристаллы (CoCl²·2H²O), которые образуются при выпариваніи спиртоваго раствора.

Для пониманія природы растворовъ немало могутъ служить пересыщенные растворы, такъ называемые криогидраты, постоянно кипящие растворы нѣкоторыхъ кислотъ и свойства соединеній, содержащихъ кристаллизационную воду, а потому мы перейдемъ къ ознакомленію съ ними.

Явленіе **пересыщенныхъ растворовъ** состоитъ въ слѣдующемъ: при охлажденіи насыщеннаго раствора нѣкоторыхъ [54] солей, избытокъ твердаго тѣла можетъ иногда оставаться и не выдѣляться изъ раствора, если жидкость будетъ приведена въ извѣстныхъ условіяхъ. Множество веществъ легко образуютъ пересыщенные растворы, въ особенности вышеупомянутая сѣрнонатровая или глауберова соль Na^2SO^4 . Если, при температурѣ кипѣнія воды, насытить воду глауберовою солью и *такой растворъ слить съ остальной соли*, прокипятить и во время кипѣнія сосудъ съ растворомъ плотно закрыть, запаять или заткнуть ватой, или покрыть слоемъ масла, то тогда этотъ насыщенный растворъ, по охлажденіи до обыкновенной температуры и даже гораздо ниже, не выдѣляетъ нисколько глауберовой соли, тогда какъ безъ указанныхъ предосторожностей онъ выдѣляетъ при охлажденіи кристаллы, содержащія $\text{Na}^2\text{SO}^4 \cdot 10\text{H}^2\text{O}$, то есть 180 воды на 142 безводной соли. Пересыщенный растворъ можно двигать, перемѣшивать внутри сосуда и никакою кристаллизациею не совершится; въ растворѣ будетъ оставаться то высокое содержаніе соли, какое можетъ быть при возвышенной температурѣ. Кристаллизациа происходитъ вдругъ, если сосудъ съ пересыщеннымъ растворомъ раскрыть и бросить кристаллъ глауберовой соли [55]. При этомъ быстромъ

[54] Легче всего даютъ пересыщенные растворы тѣ соли, которыя способны выдѣляться съ кристаллизационною водою и даютъ различныя кристаллогидраты; но явленіе гораздо общѣе, чѣмъ прежде думали. Первая свѣдѣнія далъ въ прошломъ столѣтіи Левицъ, въ Петербургѣ. Многочисленныя изслѣдованія показали, что пересыщенные растворы отъ обычныхъ ничѣмъ существеннымъ по свойствамъ не отличаются. Измѣненіе уд. вѣса, упругости пара, образованіе льда и проч. совершается послѣдовательно, по обычнымъ законамъ; а причина образованія — отсутствіе твердыхъ частицъ (твердой фазы), около которыхъ легко совершается кристаллизациа, какъ отчасти объяснено въ выноскѣ 24-ой.

[55] Такъ какъ въ воздухѣ, какъ прямой опытъ показываетъ, содержатся хотя въ очень маломъ количествѣ мельчайшіе кристаллики солей, а между ними и глауберова соль, то воздухъ въ открытомъ сосудѣ можетъ производить кристаллизацию пересыщеннаго раствора глауберовой соли, но отъ него не кристаллизуются пересыщенные растворы нѣко-

выдѣленіи кристалловъ замѣчается повышение температуры, именно оттого, что находившаяся въ жидкомъ состояніи соль переходитъ въ твердое состояніе. Это явленіе отчасти подобно тому, что вода можетъ быть охлаждена ниже 0° (даже до -10°), если будетъ въ покоѣ, и, при извѣстныхъ обстоятельствахъ, вдругъ кристаллизуется, выдѣляя тепло. Хотя съ этой стороны представляется здѣсь сходство, однако въ дѣйствительности явленіе пересыщенныхъ растворовъ гораздо болѣе сложно. Такъ, пересыщенный растворъ глауберовой соли при охлажденіи выдѣляетъ кристаллы, содержащія $\text{Na}^2\text{SO}^4 \cdot 7\text{H}^2\text{O}$ [56] или на 142 ч. без-

которыхъ другихъ солей, напр. уксусносинцовой. По наблюденіямъ Лекока, Жернеза и друг., изоморфныя соли (сходныя по составу) способны вызывать кристаллизацию. Такъ, сѣрниккелевая соль въ пересыщенномъ растворѣ кристаллизуется отъ прикосновенія кристалловъ подобныхъ ей солей другихъ металловъ Mg, Co, Cu, Mn. Кристаллизациа пересыщеннаго раствора отъ прикосновенія малѣйшаго кристаллика идетъ отъ него лучеобразно съ опредѣленною скоростью и очевидно, что образовавшіеся кристаллы вызываютъ распространене кристаллизациа въ опредѣленныхъ стороны. Явленіе это напоминаетъ развитіе организмовъ отъ зародышей. Подобное подобнымъ притягивается и располагается въ опредѣленные сходственные формы.

[56] Нынѣ распространяемъ взглядъ на пересыщенные растворы, какъ на гомогенныя системы, переходящія въ гетерогенныя (состоящія изъ жидкости и твердаго тѣла) во всѣхъ отношеніяхъ точно такъ, какъ переохлажденная вода переходитъ въ ледъ и воду, или какъ расплавленная сѣра при переохлажденіи отъ кристалловъ ромбической сѣры переходитъ въ ромбическую, и отъ одноклиномѣрныхъ въ одноклиномѣрную. Хотя при этомъ ясно понимаются многія явленія пересыщенія, но самопроизвольное образованіе нестойкой 7-ми водной соли, вмѣсто болѣе прочной 10-ти водной, указываетъ на то, что явленіе по существу сложно и опредѣляется всего вѣроятнѣе тѣмъ, что между водою и раствореннымъ въ ней веществомъ дѣйствуютъ химическія силы, побуждающія къ образованію соединеній въ различныхъ пропорціяхъ и съ различнымъ распредѣленіемъ частей (строеніемъ). Шербачевъ, на основаніи своихъ изслѣдованій, утверждалъ, что растворъ 10-ти водной соли при испареніи безъ нагреванія даетъ 10-ти водную соль, а послѣ нагреванія выше 33° образуетъ пересыщенный растворъ и 7-ми водную соль; но для того, чтобы это возрѣніе принять, должно было бы найти какіе-либо признаки, отличающіе (изомерныя между собою, по этому представленію) растворы, содержащія 7-ми и 10-ти водную соль, а всѣ усилія, направленные въ эту сторону (изученіе свойствъ растворовъ), дали отри-

водной соли 126 част. воды, а не 180 ч., какъ въ указанной выше соли. Кристаллы 7-ми водной соли отличаются непрочностію; стоитъ къ нимъ прикоснуться не только кристаллами 10-ти водной соли, но и многими твердыми тѣлами, они тотчасъ становятся непрозрачными, образуя смѣсь безводной и 10-ти водной соли. Очевидно, что между водою и растворимымъ веществомъ могутъ устанавливаться различные виды болѣе или менѣе проч-

цательный результатъ. Такъ какъ одни кристаллогидраты солей (квасцы, свинцовый сахаръ; хлористый кальцій) прямо сплавляются (ничего не выделяя), а другіе при этомъ распадаются, подобно $\text{Na}^2\text{SO}^4 \cdot 10\text{H}^2\text{O}$, то послѣдніе представляютъ, быть можетъ, равновѣсія, обладающія свойствомъ не происходить при температурахъ выспихъ, чѣмъ ихъ точки плавленія. Замѣчу здѣсь, что при расплавленіи кристалловъ десятиводной соли образуется, кромѣ твердой безводной соли, растворъ пересыщенный, дающій 7-ми водную соль, такъ что этотъ переходъ отъ 10-ти водной къ 7-ми водной и обратный ему происходить съ образованіемъ безводной (одноводной, быть можетъ) соли.

Притомъ, пересыщеніе (Потылицинъ, 1889), имѣетъ мѣсто лишь съ такими веществами, которыми способно давать нѣсколько видоизмѣненій или нѣсколько кристаллогидратовъ, т. е. пересыщенные растворы выделяютъ, кромѣ прочнаго нормальнаго кристаллогидрата, гидраты съ меньшимъ содержаніемъ воды, а равно и безводную соль. Стронникелевая въ растворѣ при 15° — 20° выделяетъ ромбическіе кристаллы съ $7\text{H}^2\text{O}$, при 30° — 40° квадратные кристаллы съ $6\text{H}^2\text{O}$, при 50° — 70° моноклиническіе тоже съ $6\text{H}^2\text{O}$. Способность выделять при внесеніи въ растворъ кристалла, маловодные гидраты или безводныя соли является общимъ свойствомъ пересыщенныхъ растворовъ. Если соль образуетъ пересыщенный растворъ, то, согласно приведенному взгляду, нужно ожидать для нея и въ свободномъ состояніи нѣсколькихъ гидратовъ или различныхъ видоизмѣненій. Такимъ образомъ, Потылицинъ заключилъ, что хлорновато-стронциевая соль, легко дающая пересыщенные растворы, способна къ образованію нѣсколькихъ гидратовъ, кромѣ извѣстнаго безводнаго соединенія, и дѣйствительно ему удалось обнаружить существованіе двухъ гидратовъ $\text{Sr}(\text{ClO}^3)^2 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$ и повидимому $\text{Sr}(\text{ClO}^3)^2 \cdot 8\text{H}^2\text{O}$. Кромѣ того, были получены еще три видоизмѣненія обыкновенной безводной соли, отличающіяся между собой кристаллической формой.

Для пониманія пересыщенныхъ растворовъ мнѣ кажется, наиболѣе поучительно слѣдующее наблюденіе: если въ пересыщенный растворъ (напр. Na^2CO^3 , какъ въ выноскѣ 24-й) бросить сразу кристаллы двухъ родовъ (могущіе образоваться изъ этого раствора), то кристаллизоваться будетъ только форма (твердая фаза) менѣе растворимая, а та, которая болѣе растворима, перейдетъ въ растворъ.

ныхъ равновѣсій, одно видоизмѣненіе которыхъ составляютъ растворы [57].

Растворы солей при охлажденіи ниже 0° выделяютъ ледъ или кристаллы (нѣрѣдко тогда содержащія кристаллизованную воду) соли, а при нѣкоторой концентрации, которой достигаютъ предшествующими выдѣленіями, застывають всею своею массою. Такія массы называютъ *криогидратами*. Наблюденія (Мейделъвеа 1868) надъ растворами поваренной соли показали, что растворъ застываетъ, когда достигается состава близкаго къ $\text{NaCl} + 10\text{H}^2\text{O}$ (на 58,5 ч. соли 180 воды) и это происходитъ около -23° . Застывшій растворъ плавится при той же температурѣ и

[57] *Эмульсии*, подобныя молоку, составляемыя изъ раствора камедистыхъ или имъ подобныхъ веществъ и изъ маслянистыхъ жидкостей, выспихивъ въ растворѣ въ видѣ капелекъ, ясно видимыхъ подъ микроскопомъ, составляютъ механической примѣръ образованія, подобныхъ растворамъ. Но различіе отъ растворовъ здѣсь очевидно. Есть однако растворы чрезвычайно близкіе къ эмульсіямъ по легкости, съ которой изъ нихъ выделяются растворенныя вещества. Давно извѣстно, напр., что особое видоизмѣненіе берлинской лазури $\text{KFe}^{\text{CN}}^{\text{CN}}$ растворяется въ чистой водѣ, но отъ малѣйшихъ количествъ многихъ солей совершенно свертывается и становится нерастворимымъ. Если сѣрнистую мѣду CuS , сѣрнистый кадмій CdS , сѣр. мышьякъ As_2S_3 (опыты съ нимъ идутъ очень легко и растворъ получается сравнительно очень прочный) и многіе другіе сѣрністые металлы получить путемъ двойного разложенія, осаждающаго растворы солей сѣрводородомъ, а потомъ тщательно промыть (отстоявая, сливая жидкость съ осадка и вновь обливая водою съ сѣрводородомъ), то нерастворимые въ водѣ сѣрністые металлы, какъ показали Шульце, Спрингъ, Простъ и друг., переходятъ въ прозрачныя (для Hg , Pb , Ag —краснобурнаго цвѣта, для Cu , Fe —зеленовато-бурнаго, для Cd , Sn —желтаго цвѣта и для Zn —бѣзцвѣтные) растворы, могущіе сохраняться (чѣмъ слабѣе, тѣмъ долѣе), даже кипѣть, но все же современемъ свертывающіеся, то-есть осаждающіеся въ нерастворимомъ видѣ и тогда становящіеся иногда кристаллическими и уже вовсе неспособными болѣе переходить въ растворъ. Малѣйшія количества солей особенно глиноземныхъ, или того металла, который находится въ растворѣ, способны свертывать эти растворенныя вещества. Гремъ и др. изслѣдователи показали способность коллоидовъ (выноска 18) образовывать подобныя гидрозоли или растворы студенистыхъ коллоидовъ и, описывая глиноземъ и кремнеземъ, мы будемъ имѣть случай остановиться надъ такими растворами еще разъ.

При настоящемъ, еще неполномъ, состояніи свѣдѣній о раствореніи, можно считать подобныя растворы переходомъ къ эмульсіямъ.

расплавляющаяся часть, равно какъ и остатки сохраняютъ выше указанный составъ. Гутри (1874—1876) получилъ криогидраты многихъ солей и показалъ, что нѣкоторые образуются подобно вышеуказанному при сравнительно низкихъ температурахъ, а другіе (напр. для сулемы, квасцовъ, бертолетовой соли, для разныхъ коллоидовъ) при небольшомъ охлажденіи, до -2° или даже ранѣе [58]. Для поваренной соли

[58] Офферъ (1880), изслѣдуя криогидраты, считаетъ ихъ простыми смѣсями льда и солей, имѣющими постоянную точку плавленія, какъ есть сплавы съ постоянною точкою плавленія и растворы жидкостей съ постоянною температурою кипѣнія (см. выноску 60-ую). Однако при этомъ не объясняется, въ какомъ же видѣ содержится соль, напр., въ криогидратѣ $\text{NaCl} + 10\text{H}_2\text{O}$. При температурахъ вышесихъ чѣмъ -10° поваренная соль выделяется въ безводныхъ кристаллахъ и при температурахъ близкихъ къ указанной въ соединеніи съ кристаллизационною водою $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а потому весьма невѣроятно, чтобы при еще болѣе низкихъ температурахъ она выделялась безъ воды. Если же въ застывшемъ криогидратѣ допустить возможность содержанія $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и льда, то непонятно, почему при этомъ одно изъ этихъ веществъ не плавится равнѣе другого. Если же спиртъ извлекаетъ изъ твердой массы воду, оставляя соль, то это наблюдение не доказываетъ присутствія льда, потому что изъ кристалловъ многихъ водныхъ веществъ (напр. изъ $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) спиртъ также отнимаетъ воду около температуры ихъ плавленія. Сверхъ того простое наблюдение надъ криогидратомъ $\text{NaCl} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ показываетъ, что онъ при самомъ осторожномъ охлажденіи не выделяетъ льда послѣ его прибавки, что случилось бы, если бы при застываніи образовался ледъ въ смѣси съ солью. По отношенію къ криогидратамъ прибавлю, что многие растворы кислотъ вполне застываютъ при должномъ охлажденіи (напр. $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и представляютъ тогда совершенно опредѣленные соединенія. Для растворовъ сѣрной кислоты (см. гл. 20) Пиккерингъ получилъ, напр. гидратъ $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, при -25° . Кислоты HCl , HNO_3 и др. также даютъ подобные кристаллическіе гидраты, плавящіеся при низкихъ температурахъ и представляющіе много сходства съ криогидратами. Личное мое мнѣніе сводится къ тому, что между молекулярно-физическимъ и химическимъ водѣйствіемъ, даже между механическимъ сопоставленіемъ частицъ и ихъ химическимъ взаимодействіемъ, существуютъ всѣ возможныя и различныя степени перехода, и криогидраты (какъ и растворы вообще) принадлежатъ къ ихъ числу, а потому я наибольшіе научныя плоды жду не только отъ приложенія физическихъ воззрѣній къ химіи, но и отъ указаній проявленія химическихъ силъ въ актахъ частичныхъ явленій физико-механическаго порядка. Тутъ должна наступить мировая сдѣлка между понятіями, донныя разрозненными. При изученіи теплоты, отдѣ-

криогидратъ съ 10 воды и для азотно-натровой соли [59] съ 7 воды (т. е. на 85 соли 126 воды) слѣдуетъ признать веществами, способными перемѣнять твердое состояніе на жидкое и обратно, а потому можно думать, что въ криогидратахъ имѣются растворы, не только не разлагаемые охлажденіемъ, но и опредѣленнаго состава, что представило бы новый случай опредѣленнаго равновѣсія между растворителемъ и раствореннымъ веществомъ.

Образованіе при раствореніи соединеній опредѣленнаго состава становится очевиднымъ изъ явленій сильнаго уменьшенія упругости или изъ повышенія температуры кипѣнія, происходящихъ при раствореніи въ водѣ нѣкоторыхъ летучихъ жидкостей и газовъ. Для примѣра возьмемъ іодистый водородъ HI , представляющій газъ, сгущающійся въ жидкость, кипящую около -34° . Растворъ его, содержащій на 100 частей, по вѣсу, 57% іодисто-

ляющейся при образованіи сплавовъ Na съ K , Жоанни (1887) призналъ сплавъ состава NaK какъ наиболее легкоплавкій и наиболее выдѣлившій тепла, за опред. соединеніе (плавящееся при $-12^{\circ}5$), а въ 1901 Н. С. Курнаковъ и Н. А. Пушнѣвъ, изучая температуры плавленія, показали, что сплавъ состава NaK действительно плавится ниже, чѣмъ всѣ остальные сплавы Na съ K , и пришли къ тому заключенію, что здѣсь имѣется лишь криогидратная или евтектическая точка, а нѣтъ опредѣленнаго соединенія, какъ для криогидратовъ (см. гл. 13, вын. 21). Точка зрѣнія на криогидратную (при растворахъ) или евтектическую (при сплавахъ) точку сводится при этомъ, слѣдуя за Ле Шателье и др., къ слѣдующему. Представимъ растворъ или сплавъ простыхъ или сложныхъ веществъ A въ B и обратно. Отъ прибавки B къ A , температура плавленія послѣдняго понижается тѣмъ болѣе, чѣмъ болѣе прибавлено B , хотя бы B плавилось выше чѣмъ A — какъ отъ растворенія соли понижается температура образованія льда въ растворахъ. Но отъ прибавки A къ B происходитъ тоже самое (напр. при сплавленіи олова со свинцомъ), только въ первомъ случаѣ въ твердомъ видѣ выделяется A , во второмъ B , то, что преобладаетъ. Очевидно, что должна быть такая пропорція между A и B , при которой понижающіяся температуры совпадутъ, тогда въ застывшемъ сплавѣ будутъ и A , и B . Эта температура отвѣчаетъ евтектической точкѣ и въ ней признаютъ смѣсь, а не соединеніе A съ B . Не рѣшася высказаться окончательно и вообще (вѣроятно бываютъ разные случаи), я думаю, что дальнѣйшее изученіе указанного предмета освѣтитъ нѣкоторыя стороны теоріи растворовъ (см. гл. 18).

[59] См. выноску 23 bis.

водородного газа, отличается тѣмъ, что при нагрѣваніи изъ него іодистый водородъ улетучивается вмѣстѣ съ водою въ томъ самомъ отношеніи, въ какомъ находится въ растворѣ, то-есть такой растворъ можетъ перегоняться. Такой растворъ кипитъ выше чѣмъ вода — при 127° . Часть физическихъ свойствъ газа и воды здѣсь уже исчезла, образуется новое тѣло, которое имѣетъ свою опредѣленную температуру кипѣнія. Правильнѣе сказать, это будетъ не температура кипѣнія, а температура, при которой образовавшееся соединеніе разлагается, образуя пары продуктовъ диссоціаціи, которые, при охлажденіи, соединяются вмѣстѣ. Если въ водѣ растворено будетъ меньше іодистоводородного газа, чѣмъ указано выше, то, при нагрѣваніи такого раствора, сперва будетъ перегоняться вода, и будетъ оставаться іодистоводородный растворъ вышеприведеннаго состава, который, подъ конецъ, будетъ перегоняться цѣликомъ. Если же въ такой растворъ еще пропускать іодистоводородный газъ, то онъ хотя и поглощается, но и весьма легко выдѣляется, какъ воздухъ изъ воды. Не должно, впрочемъ, думать, что при образованіи подобнаго раствора, имѣющаго опредѣленную температуру кипѣнія, вовсе не принимали бы участія тѣ силы, которыя опредѣляютъ образованіе обыкновенныхъ газовыхъ растворовъ, доказательствомъ чему служитъ то, что подъ разными давленіями такіе перегоняемые газовые растворы мѣняются въ своемъ составѣ [60]. Поэтому, не при всякомъ,

[60] Именно, вслѣдствіе неполнаго постоянства — при переменномъ давленіи — постоянно кипящихъ растворовъ, многие отрицаютъ существованіе опредѣленныхъ гидратовъ, образуемыхъ летучими веществами, на примѣръ, хлористымъ водородомъ (или соляною кислотою) и водою. Говорятъ обыкновенно такъ: если бы постоянство состава существовало, то оно не мѣнялось бы при переизмѣненіи давленія. Но перегонка постоянно кипящихъ гидратовъ несомнѣнно (суда по плотностямъ паровъ, опредѣленной Вино) сопровождается, подобно перегонкѣ нашатыря, сѣрной кислоты и т. п., полнымъ разложеніемъ бывшаго соединенія, то есть тѣла эти не существуютъ въ парахъ, а продукты распада (HCl и H₂O) при температурѣ перегонки суть газы, растворяющіеся въ перегоняемой и сгущаемой жидкостяхъ, растворимость же газовъ въ жидкостяхъ зависитъ отъ давленія, а потому составъ постоянно перего-

а только при обыкновенномъ атмосферномъ давленіи, на сто вѣс. частей постоянный растворъ іодистаго водорода будетъ содержать іодистоводороднаго газа около 57 процентовъ. При иномъ давленіи будетъ другое отношеніе между водою и іодистымъ водородомъ. Оно измѣняется, судя по наблюденіямъ, сдѣланнымъ Роско, однако, весьма незначительно при значительномъ измѣненіи давленія. Такое измѣненіе состава прямо показываетъ, что на образованіе непрочныхъ химическихъ соединеній, легко диссоціирующихъ (съ образованіемъ газа), оказываетъ вліяніе давленіе, какъ оно вліяетъ на раствореніе газовъ, только здѣсь менѣе, а тамъ значительнѣе [61]. Такіе точно, какъ іодистый водородъ, **постоянно кипящіе водные растворы** образуются также соляной, азотной и др. кислотами.

Кипящихъ растворовъ можетъ и даже долженъ отчасти мѣняться съ переменною давленіемъ и притомъ чѣмъ менѣе давленіе и чѣмъ ниже температура испаренія, тѣмъ вѣроятнѣе полученіе истиннаго соединенія. Сѣрная кислота H₂SO₄ составляетъ одинъ изъ примѣровъ несомнѣнно опредѣленныхъ химическихъ соединеній, а между тѣмъ, какъ увидимъ въ главѣ 20-й, она при нагрѣваніи выдѣляетъ сѣрный ангидридъ и, перегоняясь, разлагается. Въ изслѣдованіяхъ Роско и Дитмара (1859) оказалось, что при давленіи въ 3 атмосферы постоянно кипящій растворъ содержитъ 18% HCl, при 1 атм. 20° , $1/10$ атм. 23° . Пропуская же воздухъ черезъ растворы до неизмѣнности ихъ состава (т. е. заставляя удалиться избытокъ водянаго пара или HCl вмѣстѣ съ воздухомъ) при 100° получается кислота съ содержаніемъ около 20° , или 50° около 23° , а при 0° около 25° . Изъ этого видно, что, уменьшая давленіе и понижая температуру испаренія, доходятъ до одного и того же предѣла, за который слѣдуетъ принять составъ HCl + 6H₂O, требующій 25,26% хлористаго водорода. Дымящаяся соляная кислота содержитъ болѣе этого.

[61] Сущность дѣла можно представить здѣсь такъ. Тѣло А, будучи газообразно или легко летуче, даетъ съ нѣкоторымъ количествомъ воды nH₂O опредѣленное сложное соединеніе AnH₂O, прочное до температуры t, высшей чѣмъ 100° . При этой температурѣ оно разлагается на два тѣла А + H₂O. Оба кипятъ подъ обыкновеннымъ давленіемъ ниже t° , а потому при t° перегоняются и въ приемникѣ вновь соединяются. Но если часть тѣла AnH₂O разложилась или перегрелась, въ сосудѣ остается еще часть жидкости веразложенной, которая можетъ отчасти растворить одинъ изъ продуктовъ разложенія и притомъ въ количествѣ измѣнчивомъ съ давленіемъ и температурою, и потому растворъ будетъ имѣть при разныхъ давленіяхъ немного иной составъ.

Общее свойство ихъ состоитъ еще въ томъ, что они, при содержаніи меньшаго количества воды, **дымятъ на воздухѣ**. Крѣпкіе растворы азотной, соляной, іодистоводородной и т. п. кислоты даже носятъ названіе дымящихся кислотъ. Дымяція жидкости содержать опредѣленное соединеніе, имѣющее температуру кипѣнія (разложенія) вышею чѣмъ 100° , а сверхъ того избытокъ раствореннаго летучаго вещества, представляющаго способность соединяться съ водою и давать гидратъ, упругость котораго меньше упругости водяныхъ паровъ. Испаряясь въ воздухъ, это растворенное вещество встрѣчаетъ влажность воздуха и съ нею даетъ видимый паръ (дымъ), состоящій изъ вышеупомянутаго соединенія. Притяженіе или сродство, химически связывающее напр. іодистый водородъ съ водою, выражается не только въ томъ, что выдѣляется теплота, а упругость уменьшается (температура кипѣнія повышается), но и во многихъ чисто химическихъ отношеніяхъ. Такъ, въ присутствіи воды іодистый водородъ происходитъ изъ іода и сѣроводорода, а въ отсутствіи воды эта реакція не совершается [62].

Соединенія многихъ веществъ съ кристаллизационною водою представляютъ прежде всего—тѣла твердыя (сплавленные они, какъ жидкости, уже суть растворы), притомъ могущія образовываться изъ растворовъ подобно тому, какъ изъ нихъ могутъ происходить ледъ или пары воды. Ихъ можно назвать **кристаллогидратами**. Какъ нельзя принять въ растворахъ (ибо они суть жидкости) прямого присутствія льда или водяныхъ паровъ, хотя можно допустить воду, такъ точно нѣтъ основанія признавать въ растворахъ кристаллогидратовъ, хотя они происходятъ изъ растворовъ [63]. Очевидно, что

[62] Для растворовъ HCl въ водѣ существуютъ также явные различія дѣйствія при содержаніи воды, большею чѣмъ въ $\text{HCl}6\text{H}_2\text{O}$. Напр. крѣпкіе растворы разлагаютъ сѣристую сурьму (образуется сѣроводородъ H_2S) и осаждаютъ поваренную соль изъ ея растворовъ, а слабыя этого не производятъ.

[63] Отличное этому доказательство даютъ пересыщенные растворы. Такъ, растворъ мѣднаго купороса кристаллизуется обыкновенно въ 5-ти водныхъ кристаллахъ $\text{CuSO}_4\text{H}_2\text{O}$ и

подобныя вещества представляютъ одну изъ многихъ возможныхъ формъ равновѣсія между водою и растворимымъ въ ней веществомъ. Форма эта однако во всѣхъ своихъ отношеніяхъ напоминаетъ растворы, то есть водныя соединенія, разлагаемая съ большею или меньшею легкостью съ выдѣленіемъ воды и образованіемъ менѣе воднаго или безводнаго соединенія. Въ самомъ дѣлѣ, не мало есть кристалловъ, держащихъ воду, которые испаряютъ изъ себя, при обыкновенной температурѣ, часть содержащейся въ нихъ воды. Таковы, напримѣръ, кристаллы соды или угленатровой соли, которые, будучи выдѣлены при обыкновенной температурѣ изъ водяного раствора, совершенно прозрачны, но выставленные на воздухъ теряютъ часть кристаллизационной своей воды, черезъ что лишаются прозрачности и своего кристаллическаго вида, хотя и сохраняютъ первоначальную форму. Такой процессъ выдѣленія воды изъ кристалловъ при обыкновенной температурѣ называется **вывѣтриваніемъ** кристалловъ. Подъ колоколомъ воздушнаго насоса и особенно при слабомъ нагрѣваніи вывѣтриваніе ускоряется. Это распаденіе есть диссоціація при обыкновенной температурѣ. Растворы разлагаются точно тѣмъ же способомъ [64]. Упру-

пересыщенный его растворъ даетъ такіе кристаллы, если они приведенъ въ прикосновеніе съ малѣйшимъ подобнымъ кристалломъ. Но если къ пересыщенному раствору той же соли, по наблюд. Лекока де Бободрана, вложить кристаллъ желѣзнаго купороса (изоморфная соль, см. 35 выноску) $\text{FeSO}_4\text{H}_2\text{O}$, то получаются кристаллы семиводной соли $\text{CuSO}_4\text{H}_2\text{O}$. Очевидно, что на 5-ти, на 7-ми водной соли въ готовомъ видѣ въ растворѣ не содержится. Растворъ представляетъ свою особую, жидкую форму равновѣсія (см. выноску 24-ю).

[64] Вывѣтриваніе, какъ и всякое испареніе, идетъ съ поверхности. Внутри вывѣтрившихся кристалловъ обыкновенно находится невывѣтрившаяся масса, такъ что болѣе вывѣтрившіеся кристаллы соды въ діаломѣ представляютъ прозрачное ядро, окруженное съ поверхности вывѣтрившеюся непрозрачною и порозкообразною массою. Замѣчательно здѣсь то обстоятельство, что вывѣтриваніе идетъ совершенно правильно и однообразно, такъ что кристаллическіе углы и плоскости одинакаго кристаллографическаго характера вывѣтриваются одновременно и, въ этомъ отношеніи, кристаллическая форма опредѣляетъ тѣ части кристалловъ, въ которыхъ начинается вывѣтриваніе, и тотъ порядокъ, въ которомъ оно

гость водяныхъ паровъ, выдѣляемыхъ кристаллогидратами, конечно (какъ и въ растворахъ), менѣе упругости самой воды [65] при той же температурѣ, а потому многія безводныя соли,

продолжаются. Въ растворахъ также испарение идетъ съ поверхности и на ней образуются первые кристаллы, происходящія при достаточномъ пересыщеніи. Падающіе на дно кристаллы, конечно, продолжаютъ расти (см. гл. 10, вв. 12).

[65] По Лекёру (Lecoeur, 1883) при 100° стученный растворъ ѣдкого барита BaH^2O^2 , начинающій выдѣлять кристаллы (съ H^2O), имѣеть упругость около 630 мм. (вмѣсто 760 мм. упругости воды) и уменьшаетъ ее (п. ч. растворъ испаряется) до 45 милл., когда выдѣляется вся вода изъ образующихся кристалловъ $\text{BaH}^2\text{O}^2\text{H}^2\text{O}$, но и они теряютъ воду (диссоциируя, вывѣтриваются при 100°), оставшая гидратъ BaH^2O^2 , который при 100° вовсе не разлагается, то есть воды не выдѣляетъ. При 73° (упругость воды тогда 265 мм.) растворъ (содерж. $33\text{H}^2\text{O}$) кристаллизуясь имѣеть упругость 230 мм., выдѣляющіеся кристаллы $\text{BaH}^2\text{O}^2\text{H}^2\text{O}$ представляютъ упругость 160 мм., а теряя воду, они даютъ $\text{BaH}^2\text{O}^2\text{H}^2\text{O}$, это же вещество при 73° не разлагается, а потому упругость = 0. Вывѣтривающимися при обыкновенной температурѣ являются тѣ кристаллогидраты, которые обладаютъ упругостью диссоціаціи; близкой къ упругости паръ воды, какъ показалъ Лекеръ (1891). Къ классу подобныхъ соединений принадлежатъ $\text{B}^2\text{O}^3(3+x)\text{H}^2\text{O}$, $\text{C}^2\text{O}^3(4+x)\text{H}^2\text{O}$, $\text{BaO}(9+x)\text{H}^2\text{O}$ и $\text{SrO}(9+x)\text{H}^2\text{O}$. Еще большею упругостью обладаютъ $\text{Na}^2\text{SO}^4\cdot 10\text{H}^2\text{O}$, $\text{Na}^2\text{CO}^3\cdot 10\text{H}^2\text{O}$ и $\text{MgSO}^4(7+x)\text{H}^2\text{O}$. Мюллеръ-Ербахъ (съ 1884 г.) опредѣляетъ упругость (по отношенію къ водѣ жидкой), оставляя въ эксикаторѣ одинаковыя длинныя трубки съ водою и испытываемыя веществами, причемъ скорость потери воды даетъ относительную упругость. Такъ, при обыкновенной температурѣ, кристаллы фосфорнонатровой соли $\text{Na}^2\text{HPO}^4\cdot 12\text{H}^2\text{O}$ представляютъ упругость 0,7 сравнительно съ водою, пока не потеряютъ $5\text{H}^2\text{O}$, затѣмъ 0,4, пока не потеряется еще $5\text{H}^2\text{O}$, а при потерѣ послѣднихъ паевъ воды упругость падаетъ до 0,04, сравнительно съ водою. Ясно, что различныя павы воды удерживаются съ неодинаковою силою. Изъ 5-ти паевъ воды мѣднато купороса 2 первые выдѣляются сравнительно легко, даже при обыкновенной температурѣ (но лишь чрезъ нѣсколько дней въ эксикаторѣ — по Лачинову), 2 другихъ труднѣе, а послѣдній павъ удерживается прочно даже при 100°. Отсюда можно усмотрѣть способность CuSO^4 къ образованію трехъ гидратовъ: $\text{CuSO}^4\cdot 5\text{H}^2\text{O}$, $\text{CuSO}^4\cdot 3\text{H}^2\text{O}$ и $\text{CuSO}^4\cdot \text{H}^2\text{O}$. Исслѣдованіе Андреае надъ упругостью диссоціаціи водной сѣрнистой соли доказали (1891) существованіе трехъ областей, характеризующихся при данной температурѣ постоянною упругостью: 1) между 3—5, 2) между 1—3 и наконецъ 3) между 0 — 1 частицами воды, что еще разъ подтверждаетъ существованіе трехъ гидратовъ указанного состава.

способны соединяться съ водою, поглощаютъ изъ влажной атмосферы водяной паръ, то есть играютъ роль холоднаго тѣла, на которомъ осаждается вода изъ паровъ. На этомъ и основано сушеніе газовъ, и въ этомъ отношеніи должно замѣтить, что нѣкоторыя вещества, наприм. поташъ (K^2CO^3) и хлористый кальцій (CaCl^2), не только поглощаютъ воду, надобную для полученія кристаллическаго твердаго соединенія, но даютъ и растворы, расплываются, какъ говорятъ, во влажной атмосферѣ. Многіе кристаллогидраты вовсе не вывѣтриваются при обыкновенной температурѣ; таковы, напримѣръ, мѣдный купоросъ, который можетъ сохраняться долгое время, не вывѣтриваясь (п. ч. упругость паровъ его менѣе упругости паровъ воды въ воздухѣ), но и онъ подъ колоколомъ воздушнаго насоса, разъ начавши разлагаться, вывѣтривается при обык. темп. Температура, при которой можетъ происходить полное выдѣленіе воды изъ кристалловъ, весьма неодинакова не только для различныхъ веществъ, но и для различныхъ частей содержащейся воды. Часто эта температура начала диссоціаціи лежитъ гораздо выше температуры кинѣнія воды. Такъ, напримѣръ, синій или мѣдный купоросъ, содержащій въ 100 частяхъ 36% воды, выдѣляетъ 28,8% при температурѣ 100°, а остальное количество, а именно 7,2% только при температурѣ 240°. Квасцы, изъ 45,5% заключающейся въ нихъ воды, выдѣляютъ при 100° 18,9%, при 120° еще 17,7%, при 180° еще 7,7%, при 280° еще 1%, послѣднее же количество (1%) воды они теряютъ только при температурѣ разложенія. Эти обстоятельства ясно показываютъ, что присоединеніе кристаллизаціонной воды сопровождается довольно глубокимъ, хотя сравнительно съ примѣрами, которые увидимъ далѣе, все еще малымъ измѣненіемъ ея свойствъ. Кристаллизаціонная вода въ нѣкоторыхъ случаяхъ отдѣляется только въ то время, когда твердый видъ тѣла нарушается, когда кристаллы плавятся при нагрѣваніи. Такое плавленіе носить названіе **плавленія въ кристаллизаціонной водѣ**; при этомъ, послѣ выдѣленія воды, остается

твердое тѣло, такъ что, при дальнѣйшемъ нагрѣваніи, оно приобретаетъ снова твердый видъ. Особенно ясно это видно надъ кристаллами свинцоваго сахара или уксусносвинцовой соли, которая плавится въ своей кристаллизационной водѣ при температурѣ 56° , 25 и при этомъ начинаетъ терять воду. Доходя до температуры 100° , свинцовый сахаръ затвердѣваетъ, потерявъ всю воду, а потомъ, при температурѣ 280° , обезвоженная и затвердѣвшая соль снова плавится [65 bis].

Въ отношеніи къ присоединенію кристаллизационной воды, важнѣе всего узнать, что ея отношеніе къ количеству вещества, съ которымъ она соединена, всегда есть величина постоянная. Сколько бы разъ ни приготовляли мѣдный купоросъ, всегда въ его кристаллахъ находятъ 36,07% воды въ 100 частяхъ кристалловъ, и всегда эти кристаллы, при 100° , теряютъ только $\frac{1}{3}$ своего содержанія воды, остальную же $\frac{1}{3}$ воды выдѣляютъ около 240° . Что сказано о кристаллахъ мѣднаго купороса, то относится къ кристалламъ каждаго другого вещества, содержащаго кристаллизационную воду. Нельзя увеличить здѣсь ни относительнаго содержанія соли, ни содержанія воды, безъ измѣненія однородности вещества. Лишь только потеряется часть воды, произойдетъ, на примѣръ, вывѣтриваніе, то уже получится не однородное тѣло, а смѣсь вещества, лишившагося воды, и вещества, еще не потерявшаго ее, т. е. произойдетъ уже начало разложенія. Это есть примѣръ того, что въ химическихъ соединеніяхъ количество составныхъ частей совершенно опредѣленно, то есть такъ называемыхъ **опредѣленныхъ химическихъ соединеній**. Ихъ можно отличать отъ растворовъ и всякихъ другихъ, такъ называемыхъ неопредѣленныхъ, химическихъ соединеній тѣмъ, что къ не-

опредѣленному химическому соединенію можно прибавлять въ большомъ количествѣ, не нарушая однородности, по крайней мѣрѣ одну, а иногда и обѣ, изъ составныхъ частей; таковы, на примѣръ, растворы; въ опредѣленныхъ же химическихъ соединеніяхъ ни одной изъ составныхъ частей нельзя прибавить, не нарушая однородности тѣла. Опредѣленные химическія соединенія, разлагаясь только при нѣкоторомъ повышеніи температуры, при ея пониженіи, по крайней мѣрѣ въ обычныхъ случаяхъ— не выдѣляютъ составныхъ началъ, а растворы даютъ ледъ или соединенія съ кристаллизационною водою. Это заставляетъ считать, что въ растворахъ содержится, хотя быть можетъ иногда въ очень маломъ [66] количествѣ, готовая вода. Поэтому, растворы, могущіе вполне затвердѣвать (напр. кристаллогидраты, способные плавиться), напр. соединеніе $84\frac{1}{2}$ ч. сѣрной кислоты H^2SO^4 съ $15\frac{1}{2}$ частями воды H^2O , или $H^2SO^4 \cdot H^2O$ (или H^4SO^6), оказываются уже настоящими опредѣленными химическими соединеніями. Если же мы представимъ себѣ такое опредѣленное соединеніе въ жидкомъ видѣ и примемъ, что оно въ этомъ состояніи отчасти разлагается, выдѣляя воду не въ видѣ льда или паровъ (тогда будетъ система гетерогенная, съ тѣлами въ различныхъ физическихъ состояніяхъ), а въ жидкомъ состояніи (система будетъ гомогенная), то и получимъ понятіе о растворѣ, какъ не стойкомъ, разлагающемся, жидкомъ равновѣсіи между водою и раствореннымъ тѣломъ [66 bis]. При этомъ должно

[66] При чисто химическомъ взаимодействіи такое явленіе представляется часто. Пусть, напр., жидкое тѣло *A* съ жидкимъ же тѣломъ *B* дастъ лишь ничтожно малое количество *C*, вещества твердаго или газообразнаго, при условіяхъ опыта. Это малое количество выдѣлится (выйдетъ изъ сферы взаимодействия, какъ выражается Бертоле) и оставшаяся масса *A* и *B* дастъ опять *C*, слѣдовательно взаимодействие при этихъ условіяхъ дойдетъ до конца. Такъ, мнѣ кажется, совершается дѣло въ растворахъ, когда изъ нихъ выдѣляется ледъ или паръ, указывающіе присутствіе воды.

[66 bis] Трудность пониманія растворовъ при этомъ будетъ состоять въ томъ, что необходимо допустить проникновеніе (полное однородное смѣшеніе) двухъ жидкостей: воды и жидкаго соединенія. Но если газы и пары

[65 bis.] Уксуснатровая соль $C^2H^3NaO^3 \cdot 3H^2O$ плавится и застываетъ (только отъ прикосновенія съ кристаллами, такъ что можно охладить даже до 0° и примѣнить для полученія постоянной температуры) при 58° (Жанель, скрытая теплота плавленія около 28 калорий, теплота растворенія—35 к. по Пиккерингу). Эта соль сплавленная кипитъ при 123° , то-есть тогда упругость выдѣляющагося пара равна атмосферной.

замѣтить, что, судя по опыту, многія вещества даютъ съ водою не одно, а многія *разнообразныя* [67] соединенія, чему примѣръ видимъ въ способности одного вещества давать съ водою многіе разнообразныя кристаллогидраты, обладающіе разнообразными и самостоятельными свойствами. По этимъ соображеніямъ *растворы* [68] можно *разсматривать, какъ жидкія непроч-*

всякаго рода смѣшиваются между собою во всѣхъ пропорціяхъ въ силу подвижности частицъ, упругости и кореннаго сходства въ строеніи всякихъ паровъ и газовъ, то въ этихъ свойствахъ нельзя отказать и жидкостямъ, такъ какъ многое у нихъ сходно съ газами, и если жидкости подобны другъ другу, то можно допустить и смѣшеніе или проникновеніе ихъ частицъ, такъ какъ даже въ кристаллахъ сходственныхъ (изоморфныхъ) веществъ могутъ быть смѣшаны частицы разнородныхъ веществъ.

[67] Нѣкоторыя вещества способны между собою образовать лишь одно соединеніе, другія нѣсколько и разнообразнѣйшей степени прочности. Таковы случай соединенія воды. При раствореніи должно признать образованіе нѣсколькихъ опредѣленныхъ соединеній, но многія изъ нихъ или по сихъ поръ не получены въ отдѣльности, или даже, быть можетъ, ихъ нельзя получить въ иномъ (напр. твердомъ) видѣ, кромѣ жидкаго, то-есть раствореннаго, подобно тому какъ существуютъ многія несомнѣнно опредѣленные соединенія, которыя существуютъ только въ одномъ физическомъ состояніи. Есть такіе и между гидратами. Соединеніе $\text{CO}^2\text{H}^2\text{O}$ (см. выноску 31), по Вроблевскому, существуетъ только въ твердомъ видѣ. Гидраты, подобные $\text{H}^2\text{Si}^2\text{H}^2\text{O}$ (Форкранъ и Вилларъ), $\text{HBr}^2\text{H}^2\text{O}$ (Вакузисъ-Розебомъ), должны быть признаны на основаніи измѣненія упругости, но представляютъ также вещества чрезвычайно мимолетныя, къ отдѣльному прочному существованію не способныя. Даже сама сѣрная кислота H^2SO^4 , представляющая несомнѣнно опредѣленное соединеніе, въ жидкомъ видѣ дымитъ, выдѣляя ангидридъ SO^3 , то-есть представляя равновѣсіе очень непродолж. Кристаллогидраты хлора $\text{Cl}^2\text{H}^2\text{O}$, сѣроводорода $\text{H}^2\text{Si}^2\text{H}^2\text{O}$ (при 0° образуется, при $+1^\circ$ уже совершенно разрушается, такъ какъ тогда 1 об. воды растворяетъ только 4 об. H^2S , а при $0^\circ,1$ около 100 об.) и многіе другихъ газовъ представляютъ примѣры гидратовъ очень малой стойкости.

[68] Таковы же и другія неопредѣленные химическія соединенія, напр. сплавы металловъ. Это тѣла твердыя или застывшіе растворы металловъ. Среди нихъ также существуютъ опредѣленные соединенія, и могутъ содержаться избытки одного изъ металловъ. По опытамъ Лаури (1888) сплавы цинка съ мѣдью въ отношеніи электровазбудительной силы въ гальваническихъ элементахъ относятся совершенно какъ цинкъ, если его пропорція въ сплавѣ не превосходитъ даннаго $\frac{1}{10}$,

опредѣленные химическія соединенія въ состояніи диссоціаціи [69].

При такомъ представленіи о природѣ растворовъ, понятіе о нихъ сводится къ понятію объ опредѣленныхъ соединеніяхъ, которыми преимуще-

то есть пока не достигается опредѣленное соединеніе, потому что въ нихъ тогда есть еще частицы свободнаго цинка, а если взять мѣдную поверхность и на ней помѣстить лишь тысячную долю поверхности цинка, то въ гальваническомъ элементѣ дѣйствовать будетъ только цинкъ.

[69] По вышеизложенному предположенію состояніе растворовъ, въ смыслѣ кинетической гипотезы вещества (то есть въ предположеніи внутреннего движенія частицъ и атомовъ), можно представить въ слѣдующемъ видѣ. Въ однородной жидкости, напр. водѣ H^2O , частицы ея находятся въ нѣкоторомъ, хотя подвижномъ, но прочномъ равновѣсіи. При раствореніи въ ней тѣла A , его частицы образуются нѣсколькими частями. воды системы $A\text{mH}^2\text{O}$, столь непрочно, что онѣ въ средѣ частицъ воды разлагаются и вновь происходятъ, такъ что A переходитъ отъ однихъ массъ частицъ воды къ другимъ и частица воды, бывшая въ этотъ моментъ въ согласномъ движеніи съ A въ видѣ системы $A\text{mH}^2\text{O}$, въ слѣдующій моментъ быть можетъ уже успѣваетъ отдѣлиться. Прибавка воды или частицъ A можетъ или только измѣнять количество свободныхъ и входящихъ въ систему $A\text{mH}^2\text{O}$ частицъ, или можетъ вводить за собою условія для возможности сложения новыхъ системъ $A\text{mH}^2\text{O}$, гдѣ m больше или меньше n . Если въ растворѣ будетъ отношеніе частицъ именно такое, какъ въ системѣ $A\text{mH}^2\text{O}$, то прибавка новыхъ частицъ воды или A должна влечь за собою образованіе новыхъ частицъ $A\text{mH}^2\text{O}$. Относительное количество, прочность и составъ этихъ системъ или опредѣленныхъ соединеній должны измѣняться отъ однихъ растворовъ къ другимъ. Такое возвращеніе на растворы составилось у меня (1887, Пиккерингъ) вполнѣтъ разнѣвать подобное же возвращеніе) при ближайшемъ изученіи измѣненія ихъ удѣльныхъ вѣсовъ, чему посвящено мое сочиненіе, упомянутое въ 19-й выноскѣ. Вещества A , растворы дающія, тѣмъ и отличаются, что могутъ давать такія нестойкія системы, $A\text{mH}^2\text{O}$, но кромѣ нихъ они могутъ давать и другія, гораздо болѣе стойкія системы $A\text{mH}^2\text{O}$. Такъ, масляродный газъ C^2H^4 , растворяясь въ водѣ, вѣроятно даетъ систему $\text{C}^2\text{H}^4\text{mH}^2\text{O}$, легко распадающуюся на C^2H^4 и H^2O , но онѣ даетъ и систему спирта $\text{C}^2\text{H}^4\text{H}^2\text{O}$ или $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}$, сравнительно прочную. Такъ, кислородъ можетъ растворяться въ водѣ и съ нею соединяться, образуя перекись водорода. Скипидаръ C^2H^6 не растворяется въ водѣ, но съ нею соединяется въ сравнительно прочный гидратъ. Иными словами, химическое строеніе гидратовъ или опредѣленныхъ соединеній, въ растворахъ содержащихся, отличается не только своеобразными особенностями, но и разнообразіемъ прочностей.

ственно занимается химія [70] и надѣ которыми далѣе мы сосредоточимъ главное вниманіе.

Мы выше видѣли, что мѣдный купоросъ при 100° теряетъ $\frac{4}{5}$ своей воды, а остальная часть выдѣляется при 240° . Значитъ, есть два опредѣленныхъ соединенія воды съ безводною солью. Сода или угленатровая соль Na^2CO^3 изъ растворовъ при обыкновенной температурѣ выдѣляетъ кристаллы $\text{Na}^2\text{CO}^3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, содержащія 62,9 процента по вѣсу воды. Если же растворъ той же самой соли выдѣляетъ кристаллы при низкой температурѣ, около -20° , то въ ней содержится на 28,2 частей безводной соли 71,8 части воды. Кристаллы при этомъ получаются вмѣстѣ со льдомъ и остаются, когда онъ таетъ. Если обыкновенную соду съ 62,9% воды осторожно расплавить въ своей кристаллизационной водѣ, то остается въ твердомъ видѣ соль, содержащая только 14,5% воды, и получается жидкость, содержащая растворъ соли, выдѣляющій при 34° кристаллы, не вывѣтривающіеся на воздухѣ и содержащія

46% воды. Если, наконецъ, приготовить пересыщенный растворъ соды, то онъ, при температурахъ ниже 8° , выдѣляетъ кристаллы, содержащія 54,3% воды. Такимъ образомъ извѣстно до 5 соединеній безводной соды съ водою. И они не одинаковы ни по свойствамъ, ни по формѣ кристалловъ, даже по растворимости. Повидимому, между вышеприведенными количествами воды и соли нѣтъ никакого отношенія; но это зависитъ только отъ того, что каждый разъ содержаніе безводной соли и воды дано въ процентахъ, если же его вычислить на одно и то же количество безводной соли или воды, то можно замѣтить весьма большую правильность въ содержаніи составныхъ частей во всѣхъ этихъ соединеніяхъ. Оказывается, что на 106 частей безводной соли въ кристаллахъ, получаемыхъ при -20° , содержится 270 частей воды; въ кристаллахъ получаемыхъ при 15° , содержится 180 частей воды, въ кристаллахъ, получаемыхъ изъ пересыщенного раствора, 126 вѣсовыхъ частей, въ кристаллахъ, выдѣляющихся при 34° , содержится 90 частей воды, а въ кристаллахъ съ наименьшимъ содержаніемъ воды 18 частей ея, все на тѣ же 106 ч. безводной соли. Сравнивая эти количества воды, можно легко видѣть, что они находятся въ простомъ между собою отношеніи, а именно всѣ дѣлимы на 18 и относятся какъ 15:10:7:5:1. Конечно, прямой опытъ, сколько бы тщательно онъ ни былъ произведенъ, сопряженъ съ погрѣшностями, но, принимая во вниманіе эти неизбежныя погрѣшности, можно видѣть, что на данное количество безводнаго вещества въ нѣсколькихъ его соединеніяхъ съ водою приходится количества воды, находящіяся между собою въ весьма простомъ кратномъ отношеніи. Это самое замѣчается и вообще во всѣхъ опредѣленныхъ химическихъ соединеніяхъ. Такая правильность носить названіе **закона кратныхъ отношеній**. Онъ открытъ Дальтономъ и подробнѣе развивается въ дальнѣйшемъ изложеніи. Теперь скажемъ только, что законъ постоянства состава даетъ возможность выражать составъ формулами, а законъ кратныхъ отношеній позволяетъ

[70] Вышеизложенное представленіе о растворахъ и другихъ неопредѣленныхъ соединеніяхъ исключаетъ самостоятельное существованіе этихъ послѣднихъ, считая ихъ особымъ состояніемъ опредѣленныхъ соединеній, чрезъ что получается то единство химическихъ понятій, какого не можетъ быть при допущеніи физикохимическаго понятія о неопредѣленныхъ соединеніяхъ. Постепенность перехода отъ типическихъ растворовъ (газовъ въ водѣ, слабыхъ растворовъ солей) къ сѣрной кислотѣ, а чрезъ нее и ей подобныя опредѣленнымъ (но однако нестойкія и жидкія) соединенія къ ясно опредѣленнымъ соединеніямъ, каковы соли и ихъ кристаллогидраты, столь нечувствительна, что, отвергая принадлежность растворовъ къ числу опредѣленныхъ, но диссоциированныхъ соединеній, мы рискуемъ отрицать опредѣленность атомическаго состава такихъ веществъ, какъ сѣрная кислота или силваденный кристаллогидратъ. Повторю, однако, что понятій еще нельзя считать теорію растворовъ стоящею прочно. Вышеизложенное мнѣніе о нихъ не болѣе какъ гипотеза. Подводя растворы подъ Дальтоново понятія атомизма, я надѣюсь, что мы достигаемъ не только до общаго стройнаго химическаго ученія, но и до того, что въ вопросѣ о растворахъ являются новые поводы къ изслѣдованіямъ и наблюденіямъ, которые должны будутъ или подтвердить предполагаемое, или поставить на его мѣсто ученіе болѣе полное и вѣрное, за какое, съ своей стороны, я не могу считать, ни одно изъ другихъ, нынѣ извѣстныхъ, ученій о растворахъ (см. выноска 49).

примѣнять въ этихъ формулахъ коэффициенты въ цѣлыхъ числахъ. Такъ, формула $\text{Na}^2\text{CO}^3\text{10H}^2\text{O}$ показываетъ прямо, что въ этомъ кристаллогидратѣ на 106 ч. безводной соды 180 ч. воды по вѣсу, потому что формула соды Na^2CO^3 прямо отвѣчаетъ вѣсу 106 точнѣе 106,1 а формула воды 18-ти точнѣе 18,02 вѣсовымъ частямъ, которыя взяты здѣсь 10 разъ.

Въ вышеприведенныхъ примѣрахъ соединений съ водою мы видѣли постепенно усиливающіяся связи между водою и тѣломъ, съ которымъ она образуетъ однородное вещество. Есть затѣмъ разрядъ такихъ соединений съ водою, въ которыхъ вода удерживается съ весьма большою силою, выдѣляется только развѣ при очень большомъ жарѣ, а иногда и вовсе не выдѣляется ни при какомъ жарѣ, безъ полного разложенія состава. Въ такихъ веществахъ обыкновенно вовсе незамѣтно никакого признака содержанія воды. Изъ безводнаго вещества и воды образуется совершенно новое вещество, въ которомъ иногда незамѣтно свойствъ составныхъ началъ. Въ большинствѣ случаевъ, при такомъ соединеніи съ водою, отдѣляется значительное количество тепла. Иногда это отдѣленіе столь велико, что при соединеніи происходитъ накаиваніе, выдѣляется свѣтъ. Немудрено, вслѣдствіе этого, что при такомъ соединеніи образуются прочныя тѣла. Для разрушенія ихъ нужно прибавить много теплоты, нужно произвести большую работу, чтобы разъединить тѣ части, изъ которыхъ они образовались. Всѣ такія соединенія суть опредѣленные и, обыкновенно, совершенно рѣзко опредѣленные. Такія опредѣленные соединенія съ водою называются **гидратами**. Вода, въ нихъ находящаяся, носитъ нерѣдко названіе **конституціонной воды**, т. е. воды, вошедшей въ строеніе или составъ взятаго вещества. Этимъ хотятъ выразить, что въ другихъ случаяхъ частицы воды какъ бы находятся отдѣльными отъ частицъ того тѣла, съ которымъ вода соединена. Предполагаютъ, что, при образованіи гидратовъ, эта вода даже въ малѣйшихъ частицахъ вполнѣ образовала одно цѣлое съ безводнымъ тѣломъ. Можно привести многіе примѣры

образованія подобныхъ гидратовъ. Наиболѣе извѣстнымъ въ практикѣ примѣромъ такихъ гидратовъ можетъ служить гидратъ извести, или такъ называемая гашеная известь. Известь получается чрезъ выжиганіе известкового камня, причемъ выдѣляется изъ него углекислый газъ и остается бѣлая каменистая масса, плотная и сплошная довольно вязкая. Въ этомъ видѣ известь обыкновенно продается и носитъ названіе кипѣлки или негашеной извести. Если такую известь облить водою, то тотчасъ, или спустя нѣкоторое время, замѣчается весьма большое повышеніе температуры. Вся масса разгорячается, часть воды испаряется, каменистая масса, поглощая воду, разсыпается въ порошокъ и, если воды взято достаточное количество, а известь была чиста и хорошо выжжена, то нисколько не остается первоначальной каменистой массы: все разсыпается въ порошокъ. Если воды взять избытокъ, то конечно часть ея останется и образуется растворъ. Такой процессъ называется гашеніемъ извести. Гашеная известь употребляется въ практикѣ, въ смѣси съ пескомъ, для скрѣпленія кирпичей. Гашеная известь есть опредѣленный гидратъ извести. Если ее высушить при 100° , то она удерживаетъ 24,3% воды. Только при температурѣ около 400° эту воду можно выдѣлить и тогда опять получается негашеная известь. Температура, развивающаяся при соединеніи извести въ водою, столь велика; что можетъ служить для воспламененія дерева, сѣры, пороха и друг. Даже при смѣшеніи извести со льдомъ температура подымается до 100° . Если известь облить небольшимъ количествомъ воды въ темнотѣ, то замѣчается отдѣленіе свѣта. Реакція эта выражается $\text{CaO} + \text{H}^2\text{O} = \text{CaH}^2\text{O}^2$. Но, все-таки, изъ этого гидрата можно еще выдѣлить воду [71]. Если сжечь въ сухомъ

[71] При соединеніи съ водою 1 вѣсовой части извести выдѣляется 245 ед. тепла. Температура получается высокая только потому, что теплоемкость происходящаго продукта не велика. Окись натрія Na^2O , реагируя съ водою H^2O и образуя жидкій натръ NaHO , отдѣляетъ 552 ед. теплоты на каждую вѣсовую единицу окиси натрія и происходящій гидратъ при накаиваніи разлагается весь ранѣе, чѣмъ выдѣлитъ воду.

воздухъ фосфоръ, то получается бѣлое вещество, называемое фосфорнымъ ангидридомъ. Онъ соединяется съ водою столь энергично, что подобнаго рода опытъ должно дѣлать съ осторожностью. При образованіи соединенія замѣчается накаливаніе, а изъ полученнаго гидрата воду нельзя уже выдѣлать ни при какомъ нагрѣваніи. Гидратъ, образованный фосфорнымъ ангидридомъ, есть тѣло, неразлагаемое до конца на первоначальныя составныя части дѣйствіемъ жара. Почти столь же энергичное соединеніе съ водою происходитъ, когда сѣрный ангидридъ SO_3 соединяется съ водою, образуя сѣрную кислоту или свой гидратъ H_2SO_4 . Въ томъ и другомъ случаѣ происходятъ опредѣленные соединенія, но послѣднее вещество, какъ жидкость, при томъ способная при нагрѣваніи разлагаться, составляетъ очевидный переходъ къ растворамъ. Если на 80 частей сѣрнаго ангидрида удерживается 18 частей воды, то и при температурѣ 300° эта вода не отдѣляется отъ сѣрнаго ангидрида. Только чрезъ прибавку фосфорнаго ангидрида или чрезъ рядъ химическихъ превращеній можно эту воду выдѣлать изъ соединенія съ сѣрнымъ ангидридомъ. Такое соединеніе и есть купоросное масло или сѣрная кислота. Если взять больше воды, то и она присоединяется къ H_2SO_4 ; если взять, напр., на 80 частей сѣрнаго ангидрида 36 частей воды, то образуется соединеніе, кристаллизующееся на холоду, плавящееся при $+8^\circ$, тогда какъ купоросное масло не застываетъ даже при -30° . Если взять еще болѣе воды, то купоросное масло растворяется въ остальномъ количествѣ воды; выдѣленіе тепла происходитъ не только при прибавленіи конституціонной воды, но и дальше, только въ меньшей мѣрѣ [72]. А потому между

тѣми химическими явленіями, которыя выражаются въ образованіи растворовъ и совершаются при происхожденіи прочнѣйшихъ гидратовъ — существуютъ постепенные переходы и нѣтъ рѣзкой грани [73].

казать, что когда H_2SO_4 образуется изъ SO_3 ($=80$) и H_2O (18 вѣс. ч.), развивается 21308 ед. тепла на 98 вѣс. частей происходящей сѣрной кислоты.

[73] Итакъ, для различныхъ гидратовъ прочность съ какою они удерживаютъ воду, весьма неодинакова. Нѣкоторые гидраты весьма слабо держатъ воду и, соединяясь съ нею, выдѣляютъ мало тепла. Отъ другихъ же никаккою степенью жара нельзя отдѣлать воды, даже если они и образуются изъ ангидрида (т. е. безводнаго вещества) и воды съ малымъ отдѣленіемъ тепла: напр., укусный ангидридъ, соединяясь съ водою, отдѣляетъ незначительное количество тепла, но изъ него уже нельзя выдѣлать воду. Если сильно разогрѣвать образующійся чрезъ такое соединеніе гидратъ (укусную кислоту), то онъ или перегоняется безъ измѣненія, или разлагается на новыя вещества, но первоначальныя вещества, т. е. ангидрида и воды (по крайней мѣрѣ, въ жидкомъ видѣ), прямо не даетъ. Вотъ такіе-то случаи и даютъ поводъ называть воду, входящую въ гидраты, конституціонною. Такова, напр., вода, находящаяся въ такъ называемомъ ѣдкомъ натрѣ или въ гидратѣ натрія (см. выш. 71). Но есть гидраты, которые легко выдѣляютъ воду, однако, эта вода не считается кристаллизационною, не только потому, что такіе гидраты не имѣютъ иногда кристаллическаго вида, но и потому, что въ совершенно аналогичныхъ случаяхъ образуются весьма прочныя гидраты, способныя къ особымъ видамъ химическихъ реакцій, какъ узнаемъ впоследствии. Таковъ напр. непрочный гидратъ окиси мѣди, не образующійся изъ воды и окиси мѣди, а происходящій также (двойнымъ разложеніемъ растворовъ солей со щелочами), какъ и гораздо болѣе прочные гидраты, напр. водная окись барія BaH_2O_2 , равная $BaO + H_2O$. Словомъ, нѣтъ рѣзкой грани ни между водою гидратной и кристаллизационной, ни между раствореніемъ и гидратациею.

Необходимо замѣтить, что, выдѣляясь изъ воднаго раствора, многія тѣла, не имѣя кристаллической формы, удерживаютъ воду въ такомъ же состояніи непрочною, какъ и въ кристаллогидратахъ, только эту воду нельзя назвать кристаллизационною, если выдѣляющееся тѣло не имѣетъ кристаллическаго вида. Примѣромъ подобнахъ непрочныхъ гидратовъ могутъ служить соединенія глинозема и кремнезема съ водою. Если изъ воднаго раствора эти вещества выдѣляются чрезъ химическую процессъ, то они всегда выдѣляются (сперва) съ содержаніемъ воды. Здѣсь особенно очевидно образованіе новаго химическаго соединенія съ содержаніемъ воды, потому что глиноземъ и кремнеземъ въ безводномъ состояніи представляютъ иныя химическія свойства, чѣмъ въ соединеніи съ водою, и притомъ они съ водою прямо

[72] Чертежъ, данный въ вышнѣхъ 38-й, показываетъ выдѣленіе тепла при смѣшеніи сѣрной кислоты или одноводнаго гидрата (H_2SO_4 , т. е. $SO_3 + H_2O$) съ различными количествами воды на 100 об. происходящаго раствора. На 98 гр. сѣрной кислоты (H_2SO_4) выдѣляется тепла при прибавленіи 18 гр. воды 6379 ед. тепла, при двойномъ и тройномъ количествѣ воды 9418 и 11137 ед. тепла, а при безпредѣльно большомъ количествѣ воды 17860 ед. тепла, по опредѣленіямъ Томсена. Онъ же по-

Мы рассмотрѣли такимъ образомъ многіе виды и степени соединеній различныхъ тѣлъ съ водою или случая **соединенія воды**, когда изъ нея и другихъ тѣлъ образуются новыя однородныя тѣла, которыя въ этомъ случаѣ, очевидно, будутъ сложными, т. е. составленными изъ другихъ тѣлъ; хотя они и однородны, но въ нихъ должно признавать существованіе тѣхъ составныхъ частей, которыя вошли въ ихъ составъ, потому что эти части можно обратно изъ нихъ получить. Не должно, впрочемъ, думать, что въ гидратѣ извести прямо находится вода, подобно тому, какъ нельзя сказать, чтобы въ

водѣ находился водяной паръ или ледъ. Если мы говоримъ, что въ составѣ такого-то гидрата находится вода, то мы этимъ хотимъ указать только на то, что есть химическія превращенія, въ которыхъ, посредствомъ воды, можно получить такой гидратъ, и такія, въ которыхъ эту воду можно выдѣлять изъ этого гидрата. Все это просто выражается словами, что вода входитъ въ *составъ* этого гидрата. Изслѣдованіе же состава сложныхъ веществъ, т. е. выраженіе ихъ превращеній, представляетъ одну изъ очевидныхъ задачъ химіи, ограничиваемую ученіемъ о элементахъ, или простыхъ тѣлахъ.

ГЛАВА ВТОРАЯ.

О составѣ воды и водородѣ.

Спрашивается, сама вода не есть ли **сложное вещество**? Не можетъ ли она быть образована изъ какихъ либо составныхъ частей черезъ ихъ взаимодѣйствіе? Не можетъ ли она распадаться на свои составныя части? Безъ всякаго сомнѣнія, если она и распадается, если она и есть сложное тѣло, то **опредѣленное**, характеризующееся прочностью связи тѣхъ составныхъ частей, которыя служатъ къ ея образованію. Уже по одному тому, что вода переходитъ во всѣ физическія соединенія, какъ однородное цѣлое, насколько химически не измѣняясь и не раздѣляясь на составныя части (ни растворы, ни многіе гидраты не могутъ перегоняться, распадаются), уже изъ этого одного должно судить, что, если вода и есть сложное тѣло, то прочное и опредѣленное химическое соединеніе, способное вступать во многія дальнѣйшія какъ цѣлое. Къ концу XVIII сто-

лѣтія принадлежитъ, кромѣ всѣхъ другихъ, и то важное открытіе, что вода не есть простое тѣло, что она составлена изъ двухъ веществъ, подобно тому, какъ и множество другихъ сложныхъ тѣлъ. Это было доказано такими двумя способами, какими сложность тѣлъ можетъ быть опредѣлена съ очевидностію: путемъ анализа и синтеза, т. е. путемъ разложенія и образованія воды изъ ея составныхъ частей. Въ 1781 году англійскій лордъ Кавендишъ первый получилъ воду, сжигая уже извѣстный тогда водородный газъ въ кислородѣ, также предъ тѣмъ полученномъ. Изъ того онъ и заключилъ, что вода составлена изъ двухъ веществъ. Но онъ не сдѣлалъ еще точныхъ опытовъ, которые бы показали количественное содержаніе составныхъ частей въ водѣ и которые бы съ несомнѣнностію опредѣлили эту сложность воды. Хотя его

вовсе не соединяются. Цѣлый рядъ коллоидальныхъ тѣлъ, выдѣляясь изъ воды, образуетъ такія соединенія, имѣющія видъ студенистыхъ твердыхъ тѣлъ, лишенныхъ кристаллическаго вида. Въ застывшемъ клѣѣ, въ сваренномъ бѣлкѣ удерживается вода въ значительномъ количествѣ. Прожиманіемъ ее нельзя отсюда выдѣлить; значитъ, здѣсь произошло какое-то соединеніе тѣла съ водою. Эта вода,

однако, легко выдѣляется при высушиваніи, но только не вся,—часть удерживается, и эта удерживаемая часть воды принадлежитъ, какъ говорятъ, гидрату, хотя опредѣленные соединенія съ водою здѣсь получить весьма трудно, если только возможно. Въ такихъ примѣрахъ ясно видно вышеупомянутое отсутствіе рѣзкихъ границъ между растворами, кристалло-гидратами и обычными гидратами.

опыты и были первыми и заключеніе изъ нихъ онъ сдѣлалъ вѣрное, но такія новыя понятія, какъ о сложности воды, не признаются легко, пока нѣтъ ряда изслѣдованій, совершенно несомнѣнно доказывающихъ справедливость подобнаго заключенія. Основные опыты, доказавшіе сложность воды путемъ синтеза и образованія ея изъ другихъ веществъ, были сдѣланы въ 1789 году Монжемъ, Лавуазье, Фуркруа и Вокеленомъ. Они получили 4 унціи воды, сжигая водородъ, и нашли, что 100 частей воды содержатъ 15 частей водорода и 85 частей кислорода. При этомъ было доказано, что вѣсъ воды равенъ суммѣ вѣсовъ составныхъ частей, въ нее входящихъ, слѣд. въ водѣ заключается все вещество, входящее въ кислородъ и водородъ и нѣтъ ничего иного. Для воды сложность ея была доказана, такимъ образомъ, посредствомъ синтеза. Но мы обратимся къ ея анализу, т. е. къ ея разложенію на составныя части. Анализъ можетъ быть болѣе или менѣе полный. Можно обѣ составныя части получить въ отдѣльности или только одну составную часть выдѣлить, а другую перевести въ новое тѣло, въ которомъ содержаніе другой составной части можно опредѣлить чрезъ взвѣшивание. Это будутъ реакціи замѣщенія; ими очень часто пользуются для анализа. Такой первый анализъ воды былъ произведенъ въ 1784 году Лавуазье и Менье. Приборъ, устроенный ими, состоялъ изъ стеклянной реторты съ водою, конечно, очищенною; вѣсъ ея былъ предварительно опредѣленъ. Горло реторты вставлено въ фарфоровую трубку, помѣщенную внутри печи и накаленную до красна посредствомъ углей. Внутри этой трубки были положены желѣзныя стружки, которыя, при накаливаніи, разлагаютъ воду. Конецъ трубки соединенъ съ змѣвикомъ, предназначеннымъ для сгущенія части воды, проходящей безъ разложенія чрезъ трубку. Эта ступившаяся вода стекала въ особую стлянку. Образовавшійся чрезъ разложеніе газъ собирался въ водяной ваннѣ подъ колоколѣ. Водяные пары, проходя чрезъ накаленное желѣзо, разлагались, и изъ нихъ образовался газъ, котораго вѣсъ можно

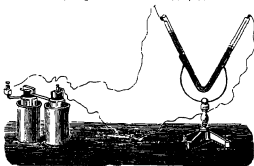
было опредѣлить по объему, зная его удѣльный вѣсъ. Кромѣ той воды, которая прошла неизмѣнною чрезъ трубку, часть воды исчезла въ опытѣ, и именно количество исчезнувшей воды равно было, въ опытахъ Лавуазье и Менье, вѣсу газа, собравшагося въ колоколѣ, и прибыли въ вѣсѣ желѣзныхъ опилокъ. Значитъ, вода разложилась на газъ, собравшійся въ колоколѣ, и на вещество, соединившееся съ желѣзомъ, слѣд., она составлена изъ этихъ двухъ составныхъ частей. Вотъ первый анализъ воды; но здѣсь только одна (а не обѣ) газообразная составная часть воды собрана отдѣльно. Есть возможность, однако, получить сразу обѣ составныя части воды въ отдѣльномъ видѣ. Для этого можетъ служить разложеніе, производимое гальваническимъ токомъ или жаромъ, съ чѣмъ мы тотчасъ и познакомимся [1].

Вода есть худой проводникъ тока, то-есть чистая вода не пропускаетъ слабого тока; но если въ водѣ растворить какую-либо соль или кислоту, то проводимость воды увеличивается, и **при прохожденіи тока** чрезъ воду, подкисленную кислотою, **вода разлагается** на свои составныя части. Обыкновенно, къ водѣ прибавляютъ нѣсколько сѣрной кислоты. Погружая въ такую воду платиновыя пластинки (или электроды; берутся платиновые, п. ч. кислота на платину не дѣйствуетъ, а на многіе другіе металлы оказываетъ химическое дѣйствіе), сообщающіяся съ гальвани-

[1] Первые опыты синтеза и разложенія воды, однако, не окончательно убѣдили въ составъ воды лишь изъ водорода и кислорода. Девн. занимавшійся разложеніемъ воды гальваническимъ токомъ, долго думалъ, что, при этомъ, получается, кромѣ газовъ, кислота и щелочь. Убѣдился онъ въ томъ, что въ водѣ содержится лишь водородъ и кислородъ, только рядомъ долгихъ изысканій, которыя ему показали, что появленіе кислоты и щелочи при разложеніи воды происходитъ отъ ея подмѣсей (особенно отъ азотноамміачной соли). Окончательное понятіе о составѣ воды получается изъ точнаго опредѣленія количества составныхъ частей, въ нее входящихъ. Таковъ длинный путь, дающій точныя свѣдѣнія о составѣ вещества, то-есть обѣ его превращенія. Что сказано о водѣ, то относится и до всѣхъ другихъ сложныхъ тѣлъ; изученіе cadaго, полное убѣжденіе о его составѣ получается лишь изъ совокупности большого числа свѣдѣній, до него относящихся.

ческой батареею, можно видѣть появленіе на этихъ пластинкахъ газовыхъ пузырьковъ. Выдѣляющійся газъ [2] носить названіе **гремучаго газа**, потому что при заженіи даетъ взрывы [3]. Происходитъ слѣдующее: вода дѣйствіемъ тока разлагается на два газа. Смѣсь этихъ газовъ и составляетъ гремучій газъ. Когда гремучій газъ придетъ въ прикосновеніе съ накалившимся тѣломъ, напримѣръ, съ зажженною лучиною, то газообразныя вещества соединяются вновь, образуя воду, причѣмъ отдѣляютъ большое количество тепла и оттого пары образующейся воды значительно расширяются, что происходитъ быстро, и вслѣдствіе того совершается взрывъ, то-есть быстрая перемена давленія, потрясеніе воздуха и звукъ, какъ при взрывѣ пороха.

Чтобы узнать, какіе же газы получаютъ при разложеніи воды, должно



Разложеніе воды гальваническимъ токомъ. Въ правой запаляющей вѣтви собирается одинъ изъ газовъ, что облегчаетъ изслѣдованіе его свойствъ. 1/10

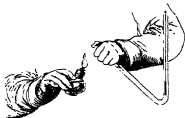
въ отдѣльности собрать газы, отдѣляющіеся на каждомъ электродѣ. Для

[2] Въ известномъ физическомъ приборѣ—вольтаметрѣ собирается этотъ газъ.

[3] Для того, чтобы совершенно безопасно наблюдать этотъ взрывъ, лучше всего поступать такимъ образомъ. Приготовляютъ мыльную воду, дающую легко мыльные пузыри, и такую воду наливаютъ въ желѣзную ступку. Въ эту воду опускаютъ конецъ тонкой газотводной трубки, проводящей гремучій газъ, добываемый дѣйствіемъ тока. Получаются мыльные пузыри, имъ наполненные. Если теперь отнять приборъ (безъ чего взрывъ можетъ передаваться внутрь этого прибора), служившій для добыванія гремучаго газа, и къ мыльнымъ пузырямъ поднести зажженную лучину, то получится взрывъ весьма сильный. Для безопасности опыта должно брать пузыри малые. Десятокъ пузырьковъ величиною съ горошину уже даетъ сильный взрывъ, подобный выстрѣлу изъ пистолета.

Основы химіи.

этого берутъ изогнутую трубку, какая представлена на рисункѣ. Одинъ конецъ ея открыть, а другой запааять. Въ закрытомъ концѣ впаяна платиновая проволока, оканчивающаяся внутри трубки пластинкою. На рисункѣ эта вѣтвь видна съ правой стороны. Всю запааянную часть трубки наполняютъ водою [4], подкисленную сѣрною кислотой, и въ открытый конецъ погружаютъ также платиновую проволоку съ пластинкой. Если теперь пропустить черезъ проволоку токъ отъ гальванической батареи, то замѣчается выдѣленіе газовъ, и газъ, который получается въ открытой вѣтви, уходитъ въ воздухъ, а въ закрытой вѣтви скопляется надъ водою. По мѣрѣ накопленія, этотъ газъ будетъ вытѣснять воду, и она въ закрытомъ концѣ будетъ понижаться, а въ открытомъ повышаться. Когда такимъ образомъ вода дойдетъ до верха открытаго конца, пропусканіе тока прекращаютъ и получаютъ въ приборѣ газъ, отдѣлившійся на одномъ изъ электродовъ. Этимъ способомъ легко доказать, что на каждомъ электродѣ появляется особый газъ. Если закрытый конецъ быть катодомъ, т. е. въ соединеніи съ отрицательнымъ полюсомъ гальв. батареи (идущимъ отъ цинка), то въ приборѣ собирается газъ, способный горѣть. Это можно доказать слѣдующимъ опытомъ. Изогнутую трубку вынимаютъ изъ поддержки,



Испытаніе горючести водорода, собраннаго при разложеніи воды гальваническимъ токомъ. 1/10.

затыкаютъ открытый конецъ ея пальцемъ и наклоняютъ такъ, чтобы газъ изъ закрытаго конца перешелъ въ открытый; тогда въ прикосновеніи съ лампою или зажженнымъ тѣломъ этотъ

[4] Для наполненія водою, трубку вынимаютъ изъ подставки и наклоняютъ такъ, чтобы запааянный конецъ былъ обращенъ книзу, а открытый вверхъ, и тогда въ полѣдній вливаютъ воду, подкисленную сѣрною кислотой.

газъ загорается. Этотъ горючій газъ, собирающійся на отрицательномъ электродѣ или катодѣ, есть **водородъ**. Если тотъ же самый опытъ произвести, перемѣнивъ направленіе тока, т. е. если закрытый конецъ прибора соединить съ положительнымъ полюсомъ (т. е. съ углемъ, мѣдью, платиной), то выдѣляющійся на немъ газъ самъ уже не горитъ, но онъ поддерживаетъ горѣніе весьма дѣятельно, такъ что тлѣю-



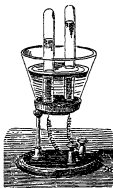
Испытаніе съ помощью тлѣющей лучины кислорода, полученнаго при разложеніи воды гальваническимъ токомъ. 1/2.

щая лучина въ немъ тотчасъ воспламеняется. Этотъ газъ, собирающійся на анодѣ или на положительномъ полюсѣ, есть **кислородъ**, заключающійся въ воздухѣ и, какъ мы видѣли уже (во введеніи), онъ же получается изъ красной окиси ртути.

Такимъ образомъ, на положительномъ полюсѣ при разложеніи воды появляется кислородъ, а на отрицательномъ водородъ [4 bis], такъ что въ

[4 bis] Такъ какъ полученіе гальваническаго тока съ помощью динамо-машинъ, пользуясь топливомъ, вѣтромъ, водопадами и др. силами природы, и вслѣдствіе возможности проводить токи на далекія разстоянія, — постепенно, но постоянно (особенно съ послѣдней четверти XIX-го столѣтія) упрощается и удешевляется, то электролитическое разложеніе многихъ сложныхъ тѣлъ приобретаетъ большое значеніе, и электротехника все болѣе и болѣе приобретаетъ правъ на пользованіе ею для практическихъ цѣлей во множествѣ химическихъ производствъ. Поэтому, предложеніе проф. Д. А. Лачинова получать чрезъ электролизъ (или 10—15% раствора ѣдкаго натра или 15% раствора сѣрной кислоты) кислородъ и водородъ (оба могутъ имѣть множество приложений) — можетъ имѣть свое практическое значеніе, по крайней мѣрѣ, въ будущемъ времени. Вообще, электролитические методы разложенія имѣютъ по своей простотѣ большую будущность, но понятнѣе, когда полученіе тока еще обходится дорого, икъ приложеніе ограничено. По этой причинѣ, хотя въ этомъ сочиненіи указывается на нѣкоторые изъ такихъ приемовъ, но имъ не посвящается

гремучемъ газѣ будетъ ихъ смѣсь. Водородъ отъ того загорается на воздухѣ, что онъ при этомъ даетъ съ кислородомъ воздуха обратно воду. Гремучій газъ оттого взрываетъ, что происходитъ горѣніе водорода въ кислородѣ, съ нимъ смѣшанномъ. Весьма легко измѣрить относительныя количества того и другого газа, выдѣляющихся при разложеніи воды. Для этого берутъ воронку, въ отверстіе которой вставляютъ пробку съ двумя проволоками, сообщающимися съ батареей. Въ воронку наливаютъ подкисленную воду и надъ каждую изъ проволокъ ставятъ цилиндръ, наполненный водою. При прохожденіи тока, водородъ и кислородъ скопляются въ этихъ цилиндрахъ, и легко можно видѣть, что на 1 объемъ кислорода выдѣляется



Разложеніе воды гальваническимъ токомъ, для опредѣленія отношенія между объемами водорода и кислорода. 1/2.

при разложеніи воды 2 объема водорода. Это значитъ, что вода, разлагаясь, даетъ 2 объема водорода и 1 объемъ кислорода.

Вода разлагается также **дѣйствіемъ жара** на свои составныя части. При температурѣ плавленія серебра (950°), въ его присутствіи, вода разлагается и при этомъ кислородъ поглощается расплавленнымъ серебромъ, растворяясь въ немъ, пока оно жидко. Но лишь только серебро застываетъ, кислородъ выдѣляется. Однако, такой опытъ не совершенно доказателенъ: можно думать, что разложеніе воды при этомъ произошло не отъ дѣйствія жара, а отъ вліянія серебра на воду, — что серебро разлагаетъ воду, отнимая отъ нея кислородъ. Если пропустить водяной паръ

особаго отдѣла, тѣмъ болѣе, что выгодное и правильное пользованіе электр. токомъ для химическихъ цѣлей требуетъ спеціальной электротехнической подготовки, которой я не могу предполагать въ начинающихъ читателяхъ этого сочиненія, а потому изложеніе началъ электротехники, въ примѣненіи къ производству химическихъ превращеній, хотя и упоминается мѣстами, не входитъ въ программу предлагаемаго труда.

через накалившую трубку, внутри которой температура достигает 1000° , то при этом часть [5] воды разложится на свои составные части, получится гремучий газ, но, проходя въ болѣе холодныя части аппарата, этотъ гремучий газъ вновь даетъ воду; полученные водородъ и кислородъ соединяются между собою при болѣе низкой температурѣ [6]. Повидимому задача — показать разлагаемость воды высокою температурю—невыполнима.

Такою считалась она, пока въ 50-хъ годахъ Генрихъ Сентъ-Клеръ Девиэль не ввелъ въ науку понятія о диссоціаціи, какъ о перемѣнѣ химическаго состоянія, подобномъ испаренію, если разложение уподобить кипѣнію, и пока онъ не сдѣлалъ въ описываемомъ далѣе опытѣ очевидно разлагаемость воды отъ дѣйствія жара. Для того, чтобы ясно показать диссоціацію воды или ея разлагаемость жаромъ, близкимъ къ тому, при которомъ она образуется, необходимо было отдѣлать водородъ отъ кислорода при высокой температурѣ, не давая

охладиться смѣси. Девиэль воспользовался для этого разностью плотностей водорода и кислорода.

Въ печь, дающую сильный жаръ (должно топить мелкими отборными кусками кокса), помещаютъ широкую фарфоровую трубку *mn*. Въ эту трубку вставляютъ другую трубку *a* меньшаго диаметра, сдѣланную изъ глины, но неравную или неглазурованную, а потому пористую. Съ краевъ закрѣпляютъ эту трубку (внутри широкой)



Генрихъ Сентъ-Клеръ Девиэль (Henri Sainte-Claire Deville). 1813—1881.

посредствомъ глиняной замазки, въ которой вставлены на обоихъ концахъ двѣ трубки *c* и *b*, какъ показывается фигура. Черезъ это получается возможность пропускать въ кольцообразное пространство, остающееся между стѣнками двухъ трубокъ, газъ и собирать тѣ газы, которые скопляются въ этомъ пространствѣ. Во внутреннюю пористую трубку пропускаютъ чрезъ *d* водяной паръ, получаемый въ ретортѣ или колбѣ. Этотъ паръ, про-

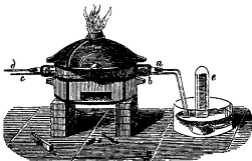
ходя въ накали-

[5] Такъ какъ вода происходитъ изъ кислороднаго и водороднаго газовъ, развивая высокую температуру, и она разложима, то значить эта реакція обратимая (см. введение) и слѣдовательно при высокой температурѣ разложение воды не можетъ быть полнымъ; оно ограничивается противоположною реакціею. Строго говоря, точно неизвѣстно, сколько воды разлагается при данной высокой температурѣ, хотя съ разныхъ сторонъ (Бунзенъ и др.) стремились рѣшить этотъ вопросъ. Малая извѣстность коэфф. расширения и теплоемкостей газовъ при столь высокиихъ температурахъ—дѣлаетъ всѣ расчеты (по наблюденію давленій при взрывѣ) сомнительными.

[6] Грове замѣтилъ, въ 1847 г., что платиновая проволока, сплавленная въ пламени гремучаго газа, то-есть принявшая температуру,

приходящую при образованіи воды, даетъ на своемъ концѣ сплавленную каплю, которая падая въ воду, развиваетъ гремучій газъ, то есть разлагаетъ воду. Выходитъ такъ: при температурѣ образованія воды—вода уже разлагается. Это составляло въ то время научный парадоксъ, который разрѣшимъ только при развитіи понятій о диссоціаціи, введенныхъ въ науку Генрихомъ Сентъ-Клеръ-Девиеллемъ въ 1857 г. Понятія эти составляютъ важную эпоху научной химіи и ихъ развитіе одну изъ задачъ современной химіи. Сущность дѣла въ томъ, что при высокиихъ температурахъ вода существуетъ, но и разлагается, подобно тому, какъ летучая жидкость при нѣкоторой температурѣ существуетъ, какъ жидкость и какъ паръ. Какъ онъ насыщаетъ пространство, достигая наибольшей упругости, такъ продукты

весьма неодинаковую плотность, а именно водородъ въ 16 разъ легче кислорода. Легкіе же газы проникаютъ черезъ пористыя поверхности несрав-



Разложение воды дѣйствіемъ пара и отдѣленіе образовавшагося водорода съ помощью просачиванія черезъ пористую трубку. 1/2а.

ненно быстрѣе, чѣмъ болѣе плотные газы, а потому водородъ пройдетъ черезъ поры трубки въ кольцеобразное пространство съ гораздо большей быстротою, чѣмъ кислородъ, а именно судя по опыту, въ 4 раза. Выдѣляющийся въ кольцеобразное пространство водородъ можно собирать только тогда, когда въ этомъ пространствѣ не будетъ вовсе кислорода. Если же тамъ будетъ находиться воздухъ, то выдѣляющийся водородъ будетъ соединяться съ его кислородомъ и давать воду. По этой причинѣ въ кольцеобразное пространство заранее впускаютъ газъ, неспособный поддерживать горѣнія и соединяться съ водородомъ, а именно берутъ азотъ или углекислый газъ. Углекислый газъ, значить,

диссоціи имѣютъ свою наибольшую упругость, и разъ она достигнута, разложение кончается, какъ прекращается испареніе. Если удалить паръ (его парціальное давленіе убавитъ)—испареніе опять начнется, точно такъ если удалить продукты диссоціи—прекратившееся разложение опять станетъ продолжаться. Эти простые понятія о диссоціи даютъ безпредѣльно разнообразныя слѣдствія, касающіяся механизма химическихъ реакцій, а потому намъ придется возвращаться къ нимъ неоднократно. Прибавимъ еще, что о разложеніи воды при накальваніи Грове судилъ также по тому, что, пропуская водяной паръ черезъ трубку съ проволокой, сильно накаленной гальваническимъ токомъ, получалъ гремучій газъ, а пропуская чрезъ сплавленную окись свинца, получалъ, съ одной стороны, сурикъ (= окиси свинца + кислородъ), а съ другой, въ то же время металлическій свинецъ, образовавшийся отъ дѣйствія водорода.

пропускаютъ чрезъ трубку *c* и выдѣляющийся водородъ собираютъ черезъ трубку *b*; онъ будетъ отчасти смѣшанъ съ углекислымъ газомъ. Нѣкоторая же часть углекислага газа проникаетъ черезъ поры неглазурованной трубки во внутреннюю трубку *a*. Въ этой послѣдней будетъ оставаться кислородъ, а именно объемъ остающагося кислорода будетъ въ два раза меньше объема водорода, выдѣляющагося изъ кольцеобразнаго пространства [6 bis]. Такимъ образомъ въ *e* соберется гремучій газъ, если углекислый газъ поглотится въ ваннѣ, для чего въ ея водѣ растворяютъ щелочъ, напр. ѣдкій натръ.

Разложеніе воды гораздо проще производится путемъ замѣщенія, пользуясь средствомъ тѣмъ къ кислороду или водороду воды. Если прибавить къ водѣ вещество, отнимающее отъ нея кислородъ, то есть становящееся намѣсто водорода,—то получимъ изъ воды эту послѣднюю газъ. Такъ вода съ натріемъ даетъ водородъ, а съ хлоромъ, отнимающимъ водородъ, образуетъ кислородъ.

Выдѣленіе изъ воды водорода производится многими металлами, способными на воздухъ давать свой окисель, то-есть способными горѣть или соединяться съ кислородомъ. Способность металловъ къ соединенію съ кислородомъ, а потому и—къ разложенію воды—или выдѣленію водорода весьма неодинакова [7]. Значительною знер-

[6 bis] Часть кислорода также будетъ проникать черезъ поры трубки: но какъ сказано выше, гораздо меньшее количество, чѣмъ водорода, а именно, такъ какъ плотность кислорода въ 16 разъ больше плотности водорода, то объемъ кислорода, проходящаго черезъ пористую стѣнку, будетъ въ 4 раза меньше объема водорода, проходящаго черезъ нее (количества газовъ, проникающихъ чрезъ пористыя стѣнки, обратно пропорціональны квадратнымъ корнямъ изъ плотностей). Выдѣляющийся въ кольцеобразное пространство кислородъ соединяется, при нѣкоторомъ охлажденіи, съ водородомъ; но для этого потребуются на каждый объемъ кислорода только 2 объема водорода, а черезъ пористыя стѣнки будетъ проходить 4 объема водорода; поэтому часть водорода остается свободною и будетъ выдѣляться изъ кольцеобразнаго пространства. Изъ внутренней же трубки будетъ выдѣляться соответственное количество кислорода, оставшагося отъ разложенія воды.

[7] Чтобы сдѣлать очевиднымъ различіе средства кислорода къ различнымъ простымъ

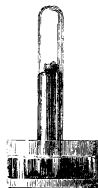
гидроксидами в этом отношении обладают калий и натрий. Первый находится в поташе, второй в соде. Оба они легче воды, мягки, легко изменяются на воздух. Приводя тот или другой из них в прикосновение с водою при

тщательности, достаточно сравнить количества тепла, отделяющиеся при соединении их с 16-ю вѣсовыми частями кислорода: для натрия (когда происходит Na_2O или 46 ч. Na соедин. с 16 ч. кисл., по данным Н. Н. Бекетова) отделяется 100 тыс. калорий (или 100 килограммовых ед. тепла), для водорода (когда образуется вода H_2O) 69 т. к., для магния (происход. MgO) около 140, для алюминия (происх. $\frac{1}{2} \text{Al}_2\text{O}_3$) около 130, для железа (когда образуется закись FeO) 69 (а если происходит окись Fe_2O_3 , то 64) т. к., для цинка Zn (происходит ZnO) т. к., для свинца (когда происходит PbO) 51 т. к., для меди (если образуется окись CuO) 38 т. к., а для ртути (происходит HgO) 31 т. к. Числа эти не могут отвечать прямо величинѣ средствъ, потому что физическая (и механическая) сторона дѣла въ отдѣльных случаяхъ весьма не одинакова: водородъ быть газъ, соединяясь съ кислородомъ даетъ жидкую воду, следовательно мѣняетъ газовое состояніе на жидкое и тѣмъ отдѣляетъ теплоту, а цинкъ или мѣдь сами были твердыми тѣлами и, соединившись съ кислородомъ, даютъ твердые окислы. Кислородъ, бывшій газомъ, теперь вступилъ въ твердое или жидкое тѣло, а потому также выдѣливъ свой запасъ тепла, давая окислы. А потому числа, выражающія теплоту соединенія, не могутъ прямо зависѣть только отъ средствъ, отъ потерь внутренней энергіи, бывшей въ простыхъ тѣлахъ, но все же приведенныя числа отвѣчаютъ въ нѣкоторой мѣрѣ порядку, въ которомъ стоятъ простые тѣла по отношенію къ средству ихъ съ кислородомъ, какъ это видно изъ того, что окись ртути, выдѣляющая наименѣе тепла (изъ приведенныхъ примѣровъ), наименѣе прочна, легко разлагается, выдѣляя кислородъ, а магній, образование окисла котораго сопровождается наибольшимъ отдѣленіемъ тепла, способенъ разлагать всѣ другіе окислы, отнимая отъ нихъ кислородъ. Чтобы обобщить очевидную въ общихъ чертахъ связь между средствомъ и выдѣленіемъ и поглощеніемъ тепла, твердо установившагося послѣ изслѣдованій, произведенныхъ въ 40-хъ годахъ Фавромъ и Зильберманомъ, а потомъ Томсономъ (въ Даніи) и Бертелло (во Франціи), многіе, а особенно послѣдній изъ упомянутыхъ изслѣдователей, поставили *правило наибольшей работы*. Оно гласитъ, что изъ химическихъ реакцій происходятъ сами по себѣ лишь тѣ возможныя, при которыхъ наибольшее количество химической (скрытой, потенциальной) энергіи превращается въ теплоту. Но, во первыхъ, судя по вышесказанному, мы не имѣемъ возможности выдѣлить изъ всей суммы тепла, наблюдаемаго при реагированіи (въ калориметрѣ), то тепло, которое отвѣчаетъ чисто химическому водѣянью, во-вторыхъ, существуетъ много реакцій очевидно эндотерми-

обыкновенной температурѣ [8], можно прямо получить количество водорода, соотвѣствующее количеству взятаго металла. На 39 граммовъ калия или на

ческихъ, идущихъ при тѣхъ же условіяхъ какъ экзотермическія (уголь горитъ въ парахъ съры—связывая теплоту, а въ кислородѣ выдѣляя), въ третьихъ, существуютъ реакціи обратимыя, при которыхъ въ одну сторону отдѣляется тепло, въ противоположную же оно поглощается, а потому принципъ наибольшей работы не удержанъ наукою въ его первоначальномъ видѣ, но дѣло продолжаютъ разрабатывать, и вѣроятно будетъ достигнутъ общій законъ. Какого въ термохиміи теперь не имѣется. Но и теперь очевидно изъ термохимическихъ чиселъ, что химическое средство Na къ кислороду превосходитъ средство водорода, а ртуть или мѣдь имѣютъ меньше средства къ кислороду, чѣмъ водородъ. Оттого Na легко разлагаетъ воду, чего Hg или Cu не могутъ производить. Если алюминій не разлагаетъ прямо воды, то это зависитъ лишь оттого, что окись алюминія Al_2O_3 нерастворима въ водѣ, и слой образовавшагося водорода препятствуетъ этому водѣянью (Диттъ). Въ этомъ и множествѣ другихъ примѣровъ видно, что теченіе хим. реакцій опредѣляется не только свойствами и энергіею действующихъ веществъ, но и качествомъ происходящихъ.

[8] Если кусокъ металлическаго натрия бросить на воду, то онъ, плавая на ней (отъ своей легкости) и постоянно двигаясь (отъ выдѣленія газа со всѣхъ сторонъ), тотчасъ разлагаетъ воду, выдѣляя водородъ, который можно зажечь. Опытъ этотъ однако можетъ вести ко взрыву, если натрій, остановившись (напримѣръ прильнувъ къ стѣнкамъ сосуда), станетъ дѣйствовать на ограниченную массу прилегающей воды (вѣроятно при этомъ NaHO съ Na даетъ Na_2O , и она съ водою — разгоричнѣетъ съ быстрымъ парообразованіемъ), а потому его слѣдуетъ дѣлать съ осторожностію. Безопаснѣе и нагляднѣе производится опытъ разложенія воды натріемъ такъ: въ стеклянный цилиндръ, налитый ртутью и опрокинутый надъ ртутной ванною, вводятъ сперва воду, которая по легкости всплываетъ вверхъ, потомъ вводятъ въ цилиндръ, посредствомъ щипцовъ, кусочекъ металлическаго натрия, обернутаго въ бумагу. Металлъ всплываетъ чрезъ ртуть на поверхность воды въ цилиндрѣ и, оставаясь на ней, выдѣляетъ водородъ, который скопляется въ цилиндрѣ и можетъ быть испытанъ по окончаніи разложенія. Самый безопасный и наглядный видъ опыта, однако, есть слѣдующій: натрій (вытертый отъ нефти, въ которой хранится) или заверты-



Образование водорода при разложеніи воды натріемъ.

23 гр. натрія выдѣляется 1 граммъ водорода, занимающій объемъ 11,16 литра при 0° и 760 мм. Чтобы легко было наблюдать это явленіе, постушаютъ слѣдующимъ образомъ: въ сосудъ съ водою наливаютъ растворъ натрія въ ртути, или такъ называемую амальгаму натрія, которая, будучи тяжелой воды, тонетъ на дно, причемъ содержащійся въ ней натрій дѣйствуетъ на воду, какъ самъ натрій, выдѣляя водородъ. Ртуть здѣсь не дѣйствуетъ, и сколько взяли ее для растворенія натрія, столько же и получимъ въ остаткѣ. Водородъ при этомъ выдѣляется мало по малу въ видѣ пузырьковъ, проходящихъ чрезъ жидкость. Кромѣ выдѣлившагося водорода и оставшагося въ водяномъ растворѣ твердаго вещества (его можно получить испареніемъ полученнаго раствора), никакихъ другихъ продуктовъ здѣсь не получается. Слѣдовательно изъ двухъ гѣлъ (воды или натрія) получается то же самое число новыхъ гѣлъ (водородъ и растворенное въ водѣ вещество — ѣдкій натръ), изъ чего заключаемъ, что реакція, происходящая здѣсь, есть реакція двойного разложенія или замѣщенія. Происходящее твердое вещество есть ничто иное, какъ такъ называемый ѣдкій натръ NaHO , содержащій въ себѣ натрій, кислородъ и половинное количество водорода, заключающагося въ водѣ. Значить, замѣщеніе произошло между натріемъ и водородомъ, именно натрій замѣстилъ въ водѣ половину ея водорода, который выдѣлился въ свободномъ состояніи. На основаніи этого происшедшую реакцію можно выразить равенствомъ: $\text{H}^2\text{O} + \text{Na} = \text{NaHO} + \text{H}$, смыслъ котораго ясенъ изъ сказаннаго [9].

взвѣшиваютъ въ тонкую мѣдную сѣтку и захватываютъ щипцами, или прямо вкладываютъ въ особые щипцы, на концѣ которыхъ приделана мѣдная сѣтчатая коробка, и въ этомъ видѣ вносятъ въ воду, оставляя все время подъ водою. Тогда выдѣленіе водорода идетъ спокойно, и его пузыри можно собрать въ колоколь и потомъ зажечь.

[9] Реакція эта сильно экзотермическая, т. е. сопровождается выдѣленіемъ тепла. Если взято много воды, то происходящій ѣдкій натръ NaHO растворяется въ водѣ и на 23 гр. взятаго натрія выдѣляется около $42\frac{1}{2}$ тыс. ед. тепла ($42\frac{1}{2}$ большихъ или килограммовыхъ калорий, какъ говорятъ). Такъ какъ происходитъ 40 гр. ѣдкаго натра, а они, растворяясь въ массѣ

Натрій и калий дѣйствуютъ на воду при обыкновенной температурѣ. Другіе болѣе тяжелые металлы только при повышеніи температуры и уже не столь быстро и рѣзко. Такъ магній и кальцій выдѣляютъ изъ воды водородъ только при кипѣніи воды, а цинкъ и желѣзо только при накачиваніи до краснаго калильнаго жара, пѣлый же рядъ тяжелыхъ металловъ, какъ мѣдь, свинецъ, ртуть, серебро, золото и платина, вовсе не разлагаютъ воды ни при какой температурѣ, не заступаютъ въ ней мѣсто водорода. Изъ этого ясно, что водородъ можно получить разложеніемъ водяного пара посредствомъ металлическаго желѣза (или цинка), при возвышенной температурѣ. Опытъ производится такимъ образомъ: въ фарфоровую трубку кладутъ куски желѣза (напр., стружки, гвозди), подвергаютъ все дѣйствію сильнаго жара и пропускаютъ водяной паръ, который, приходя въ прикосновеніе съ желѣзомъ, отдаетъ ему кислородъ, чрезъ что водородъ его дѣляется свободнымъ и выходитъ изъ дру-

воды, судя по прямымъ опредѣленіямъ, развиваютъ около 10 т. калорий, то безъ избытка воды и безъ образованія раствора реакція выдѣлила бы около $32\frac{1}{2}$ т. кал. Мы узнаемъ впоследствии, что водородъ въ малѣйшихъ своихъ частицахъ содержитъ H^2 , а не H , а потому реакцію слѣдуетъ писать такъ: $2\text{Na} + 2\text{H}^2\text{O} = \text{H}^2 + 2\text{NaHO}$ и тогда ей отвѣчаетъ количество тепла + 65 тыс. калорий. А такъ какъ Н. Н. Бекетовъ показалъ, что Na^2O или безводная окись натрія съ водою даетъ гидратъ или ѣдкій натръ 2NaHO , отдѣляя около $35\frac{1}{2}$ т. калорий, то реакцію: $2\text{Na} + \text{H}^2\text{O} = \text{H}^2 + \text{Na}^2\text{O}$ соотвѣствуетъ $29\frac{1}{2}$ т. калорий. Это количество тепла менѣе того, которое выдѣляется при соединеніи съ водою и при образованіи ѣдкаго натра, а потому неумудрено, что происходитъ всегда гидратъ NaHO , а не безводное вещество Na^2O . Необходимость этого слѣдствія, согласного съ дѣйствительностью, видна также въ томъ, что, по наблюденію Бекетова, безводная окись натрія Na^2O прямо реагируетъ съ водородомъ, выдѣляя натрій $\text{Na}^2\text{O} + \text{H} = \text{NaHO} + \text{Na}$. Такая реакція сопровождается выдѣленіемъ тепла, именно около 3 тысячъ калорий, потому что $\text{Na}^2\text{O} + \text{H}^2\text{O}$ даетъ, какъ мы видѣли, $35\frac{1}{2}$ т. к. а $\text{Na} + \text{H}^2\text{O}$ развиваетъ $32\frac{1}{2}$ т. к. Однако и противоположная реакція $\text{NaHO} + \text{Na} = \text{Na}^2\text{O} + \text{H}$ совершается (объ при нагрѣваніи), слѣдовательно при этой послѣдней теплота поглощается. Въ этомъ видимъ примѣръ калориметрическихъ расчетовъ и ограниченность примѣненія закона наибольшей работы для обратныхъ реакцій, къ числу которыхъ относится только что указанная.

гого конца трубки вмѣстѣ съ неразложившимся водянымъ паромъ. Способъ этотъ, исторически имѣющій большое значеніе [10], практически мало удобенъ, требуя возвышенной температуры. При томъ реакція эта, какъ обратимая (накаленная масса желѣза разлагаетъ струю паровъ воды, образуя окалину и водородъ, а масса желѣзной окалины, накаленная въ струѣ водорода,—образуетъ желѣзо и водяные пары), идетъ не на счетъ сравнительно малаго различія средствъ кислорода къ желѣзу и къ водороду, а только потому, что образующійся водородъ удаляется по своей упругости [11]. Если же кислородныя соединенія, то-есть окислы, получающіеся изъ желѣза или цинка, будутъ имѣть возможность переходить въ растворъ, то прибавляется средство, дѣйствующее при раствореніи, и реакція можетъ становиться необратимою, идущею сравнительно го-

[10] Дѣйствуя на накаленное желѣзо парами воды, какъ мы видѣли выше, определенъ ея составъ, этимъ же путемъ сперва добыли водородъ для наполненія азостатовъ. При реакціи происходитъ окалина состава Fe^2O^3 , такъ что превращеніе выражается равенствомъ: $3Fe + 4H^2O = Fe^2O^3 + 8H$.

[11] Реакція желѣза съ водою (выноски 7 и 9) обратима. Накаливая окалину въ струѣ водорода—получаютъ воду и желѣзо. Отсюда, по принципу химическихъ равновѣсій, если взять желѣзо и водородъ, а также кислородъ, но въ такомъ количествѣ, чтобы его не достало для соединенія съ тѣмъ и другимъ веществомъ, то кислородъ раздѣлится, часть его соединится съ желѣзомъ, другая съ водородомъ, но часть иѣ останется въ несоединенномъ видѣ. Если въ замкнутомъ пространствѣ вмѣстѣ желѣзо и воду, то при накаливаніи до температуры начала реакціи, произойдетъ разложеніе воды, но оно прекратится, не дойдеть до конца, потому что получатся условія для обратной реакціи и равновѣсіе наступитъ послѣ разложенія нѣкотораго количества воды. Обратимость здѣсь опять связана съ малымъ тепловымъ эффектомъ и опять обѣ реакціи (прямая и обратная) идутъ здѣсь при накаливаніи. Но если выдѣляющійся водородъ, въ выше написанной реакціи, удаляется, то отъ образованія его не возрастаетъ парціальное его давленіе, а потому все желѣзо можетъ быть водою окислено. Въ этомъ видны начала того вліянія массы, къ которому неоднократно придется возвращаться въ дальнѣйшемъ изложеніи. Съ мѣдью и свинцомъ разложенія не будетъ ни при обыкновенной, ни при возвышенной температурѣ, потому что средства этихъ металловъ къ кислороду много менѣе, чѣмъ у водорода.

раздо легче [12]. Такъ какъ окислы желѣза и цинка, сами по себѣ нерастворимые въ водѣ, способны соединяться (имѣютъ средство) съ кислотными окислами (какъ далѣе подробнѣе рассмотримъ) и даютъ съ кислотами или гидратами, обладающими кислотными свойствами, вещества солеобразныя и растворимыя, то, при дѣйствіи такихъ кислотныхъ гидратовъ или ихъ водныхъ растворовъ [13], желѣзо и цинкъ способны выдѣлять водородъ съ большою легкостію, при обыкновенной температурѣ, то-есть они дѣйствуютъ на

[12] Вообще, если между дѣйствующими тѣлами могутъ происходить какъ обратимыя, такъ и необратимыя реакціи, то судя по тому, что до сихъ поръ извѣстно, преимущественно совершаются необратимыя реакціи, что и заставляетъ признавать въ этомъ случаѣ дѣйствіе сравнительно большихъ средствъ. Реакція $Zn + H^2SO^4 = H^2 + ZnSO^4$, идущая въ растворахъ при обыкновенной температурѣ, въ этихъ условіяхъ едва ли обратима, но при нѣкоторой высокой температурѣ, она становится обратимою, потому что тогда сѣрноцинковая соль и сѣрная кислота распадаются, и дѣйствіе должно совершаться между водою и цинкомъ. Изъ предшествующаго предположенія вытекаютъ слѣдствія, часть которыхъ можно проверить опытомъ. Если дѣйствіе цинка или желѣза на растворъ сѣрной кислоты представляетъ необратимую реакцію, то этимъ путемъ можно получить водородъ, сильно сжатый, и сжатый водородъ не будетъ дѣйствовать на растворъ сѣрноокислыхъ солей названныхъ металловъ. Дѣйствительность это оправдываетъ, насколько возможно было въ опытахъ доводить давленіе или сжатіе водорода. Такіе металлы, которые съ кислотами водорода не выдѣляютъ, напротивъ того, должны, по крайней мѣрѣ, при возвышенномъ давленіи, вытѣсняться водородомъ. Въ самомъ дѣлѣ Бруннеръ показалъ, что изъ соединеній платины и палладія съ хлоромъ, въ водномъ растворѣ, газообразный водородъ вытѣсняетъ платину и палладій; но золото не вытѣсняется водородомъ. Бекетовъ же показалъ, что серебро и ртуть, при значительномъ давленіи, выдѣляются изъ растворовъ нѣкоторыхъ ихъ соединеній посредствомъ сжатого водорода. Взаимодѣйствіе совершается уже при давленіи 6 атмосферъ, если взять слабый растворъ сѣрносеребряной соли; при болѣе крѣпкомъ растворѣ, однако, требуется для выдѣленія серебра гораздо болѣе сильное давленіе.

[13] По той же причинѣ многіе металлы вытѣсняютъ водородъ при дѣйствіи на растворы щелочей. Особенно ясно дѣйствуетъ въ этомъ отношеніи алюминій, потому что его окись со щелочами даетъ растворимое соединеніе. Олово по этой же причинѣ, дѣйствуя на соляную кислоту, отдѣляетъ водородъ, а кремній съ плавиковою (фтористоводородною) кислотою.

растворы кислотъ, подобно тому, какъ натрій дѣйствуетъ на воду [14]. Берутъ обыкновенно растворъ сѣрной кислоты H_2SO_4 . Водородъ вытѣсняется тогда многими металлами несравненно легче, чѣмъ прямо изъ воды, и такое вытѣснение сопровождается выдѣленіемъ большаго количества тепла [15]. Когда въ сѣрную кислоту замѣнить водородъ металломъ, то получается такое вещество, которое называютъ солью сѣрной кислоты. Такъ, при дѣйствіи цинка на сѣрную кислоту, получается водородъ и сѣрноцинковая соль (цинковый или бѣлый купоросъ) $ZnSO_4$ [15 bis], тѣло твердое, въ водѣ растворимое. Чтобы дѣйствіе металла на кислоту совершалось правильно и до конца, необхо-

[14] Въ томъ представленіи, которое приводится мною, признается, что цинкъ самъ собою уже дѣйствуетъ на воду, даже при обыкновенной температурѣ, но дѣйствіе ограничивается небольшими массами и происходитъ только на поверхности. Дѣйствительно, цинкъ въ мельчайшемъ раздробленіи, или такъ называемая цинковая пыль, явно способенъ разлагать воду съ образованіемъ окиси (водной) и водорода. Происходящая окись дѣйствуетъ уже на сѣрную кислоту, вода же растворяетъ происходящую соль, а затѣмъ дѣйствіе продолжается потому, что одинъ изъ продуктовъ дѣйствія воды на цинкъ—окись цинка—удаляется съ поверхности. Можно, конечно, представить себѣ, что взаимодѣйствіе идетъ не прямо между металломъ и водою, а между металломъ и кислотою, но такое простѣешее представленіе, которое далѣе мы и приводимъ, скрываетъ механизмъ реакціи и не позволяетъ видѣть ея дѣйствительной сложности.

[15] По Томсену реакція между цинкомъ и слабою (много воды содержащею) сѣрною кислотою развивается на 65 вѣсовыхъ частей цинка около 38 тыс. калорій тепла (происходить $ZnSO_4$), а для 56 в. ч. желѣза, соединяющагося, какъ 65 в. ч. цинка, съ 16-ю вѣс. ч. кислорода, отдѣляется около 25 т. к. тепла (образуется $FeSO_4$). Дѣйствіе металловъ на кислоты показалъ Парацельсъ въ 17 столѣтіи, но только въ 18 столѣтіи Лемери опредѣлилъ, что отдѣляющийся при этомъ газъ есть особый, отличный отъ воздуха газъ, способный горѣть. Даже Бойль смѣшивалъ его съ воздухомъ. Кавендишъ опредѣлилъ главнѣйшія свойства газа, открытаго Парацельсомъ. Первоначально его авали воспламеняющимъ воздухомъ, а когда узнали, что онъ сгорая даетъ воду, назвали водородомъ — hydrogenium, отъ греческихъ словъ: вода и производжу.

[15 bis] Если при обливаніи Zn сѣрною кислотою отдѣленіе водорода идетъ очень медленно, то прибавка къ кислотѣ малаго количества раствора $CuSO_4$ или $PtCl_4$ сильно ускоряетъ выдѣленіе, что объяснено въ гл. 16 выноски 10 bis.

димо, чтобы была прибавлена къ кислотѣ вода, растворяющая происходящую соль. Иначе соль (въ твердомъ видѣ) обложитъ металлъ и тѣмъ прекратитъ доступъ кислоты къ металлу. Берутъ обыкновенно на 1 объемъ крѣпкой сѣрной кислоты или купороснаго масла отъ 3 до 5 объемовъ воды и этимъ растворомъ обливаютъ металлъ. Металлъ, для быстрого дѣйствія на кислоту, долженъ представлять большую поверхность, чтобы въ данное время могли приходиться въ прикосновеніе наибольшія количества дѣйствующихъ веществъ. Для достиженія этого цинкъ берутъ возможно раздробленный, а именно, или полоски цинковаго листа, или зеренный (гранулированный) цинкъ, т. е. расплавленный и вылитый съ нѣкоторой высоты въ воду. Желѣзо же берутъ въ видѣ гвоздей, проволоки, стружекъ и разныхъ обрѣзковъ.

На этомъ основанъ обыкновенный способъ получения водорода: помѣщаютъ въ двухгорлую или вульфову стеклянку нѣкоторое количество зерненаго цинка. Въ одно горло стеклянки вставляется воронка, идущая до дна стеклянки, для того, чтобы прилитая жидкость препятствовала удаленію водорода чрезъ эту воронку. Для выхода же газа употребляется особая газоотводная трубка, вставленная прочно, посредствомъ пробки, въ другое горло стеклянки и оканчивающаяся въ водяной ваннѣ подъ отверстіемъ стекляннаго колокола, наполненнаго также водою [16]. Если станемъ теперь при-



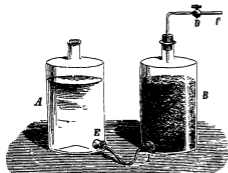
Двухгорлая стеклянка съ цинкомъ и сѣрною кислотою для получения водорода. Такой приборъ употребляется во всякъ случаѣ, когда отдѣляется газъ при дѣйствіи жидкости на твердое тѣло при обыкновенной температурѣ.

[16] Такъ какъ лабораторные опыты съ газами требуютъ особыхъ приемовъ, то мы опишемъ здѣсь нѣкоторые изъ нихъ. Когда въ химической практикѣ требуется по временамъ пропускать водородный газъ (или другіе газы, отдѣляющіеся безъ нагреванія), то удобнѣе другихъ приборъ, изображенный на рис. Онъ состоитъ изъ двухъ стеклянокъ А и В. Обѣ имѣютъ внизу отверстія Е и F, въ которыя вставлены пробки съ трубками, а на эти трубки надѣта соединяющая ихъ каучуковая трубка (иногда съ зажимнымъ крапомъ). Въ одну стеклянку кладется цинкъ, въ другую наливается кислота. Въ верхнее горло первой

ливать в стеклянку серную кислоту, то немедленно заметим отделение пузырей

из них вставляется пробка с газоотводной трубкой и краном. Если сообщить между собою названные сосуды и выпускной край открыть, то кислота притечет к цинку и будет выделять водород. Если выпускной край закрыть, то водород вытеснит кислоту из сосуда В и действие прекратится. Можно

газа, который и есть водород. Первое количество выделяющегося газа не должно собирать, потому что в нем находится подмесь воздуха, бывшего в приборе. Эту предосторожность

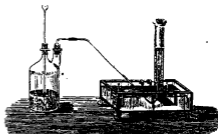


Наиболее удобный прибор для получения различных газов, получаемых без нагревания; может заменить аспиратор или газометр; размеры разнообразны.

также сосуд с кислотой А поставить вниз, — тогда из сосуда В вся жидкость стечет в сосуд А, а для того, чтобы действие началось, можно сосуд А поднять выше В и кислота перельется в сосуд с цинком. Это же снаряд может служить для собиранія газовъ (какъ аспираторъ или газометръ).

Какъ *аспираторъ* (приборъ втягивающій въ себя, собирающій газъ и способный его выпустить) чаще всего употребляется бутылъ съ выпускнымъ краномъ, помѣщеннымъ внизу. Въ горло бутылки вставляется плотная пробка со стеклянною трубкою. Если бутылъ наполнить водою до пробки и отвертитъ нижній кранъ, то вода будетъ вытекать, а газъ входитъ въ аспираторъ. Стеклянная трубка для этого сообщается съ тѣмъ приборомъ, изъ котораго нужно высосать или вытянуть газъ.

Можно рекомендовать, какъ простѣйшій долго дѣйствующій и легко составляемый аспираторъ, изображенный на рис. Это есть трубка *ab*, сверху широкая, а внизу узкая и длинная. Отверстіе послѣдней не должно быть болѣе толщины пера. Въ горло *a* вставляется плотная пробка съ двумя отверстіями. Черезъ одно вставляется трубка *fg*, втягивающая газъ, чрезъ другое вставлена воронка *c*. Въ нее наливаютъ воду (или ртуть) изъ большаго сосуда



Приборъ для получения водорода съ помощью цинка и серной кислоты. 1/2.

должно соблюдать при каждомъ приготовленіи газовъ. Должно дожидаться, пока выделяющійся газъ не вытѣснитъ воздухъ, бывший въ приборѣ, тѣмъ болѣе, что иначе—при испытаніи горючести водорода—можетъ быть взрывъ

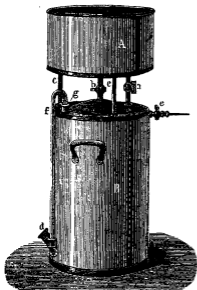
или изъ водопроводнаго крана *d*. Нижнее отверстие воронки с должно быть меньше нижняго отверстія трубки *b*. Отъ этого изъ воронки будетъ вливаться меньше воды, чѣмъ можетъ вытекать изъ трубки *b*, а потому въ трубкѣ *hb* столбика воды будутъ перемежаться со столбиками газа, и газъ будетъ уноситься вмѣстѣ съ водою. Оттого-то діаметръ трубки *hb* не долженъ быть великъ: иначе вода будетъ стекать по стѣнкамъ, не образуя столбиковъ, а потому и газъ не будетъ уноситься. Загибая конецъ *b*, погружая его въ сосудъ съ водою и ставя надъ нимъ колоколъ, можно собрать газъ, выделяющійся чрезъ *gf*. Заменяя воду ртутью и дѣлая *hb* болѣе 760 мм, можно такимъ аспираторомъ дѣйствовать, какъ воздушнымъ насосомъ и изъ ограниченнаго пространства вытянуть весь воздухъ, сообщая напримѣръ *g* съ шаромъ. Если трубка *hb* будетъ длиннѣе 30 футовъ, то ртуть можно замѣнить водою: выкачиваніе воздуха изъ ограниченнаго пространства будетъ почти полное. Это есть простая и удобная форма ртутнаго насоса Шпренгеля. Необходимо при дѣйствіи этого аппарата наблюдать, чтобы въ воронкѣ *c* всегда былъ слой жидкости, иначе чрезъ отверстие воронки будетъ входить въ приборъ воздухъ. Водяной струйный насосъ имѣетъ устройство сходное съ этимъ и можетъ служить аспираторомъ.

Для собиранія и сохраненія газовъ часто употребляютъ *газометры*. Ихъ дѣлаютъ изъ стекла, мѣди и жести. Форма переноснаго мѣднаго газометра изображена на прилагаемомъ рисункѣ. Нижній сосудъ В дѣлается совершенно герметическимъ, т. е. не пропускающимъ газомъ, и наполняется водою. На этомъ сосудѣ (на нѣсколькихъ пожкахъ) прикрѣплена воронка А. Сосудъ В сообщается съ двомъ воронки А—краномъ *b* и трубкою *a*, идущею до

Аспираторъ, дѣйствующій постоянно. Трубка *hb* должна быть длинная. 1/2.

гремучаго газа (смѣсь кислорода, воздуха съ водородомъ) [17].

дна сосуда В. Когда въ А налить воды и открыть краны *a* и *b*, то вода будетъ вытекать чрезъ *a*, а воздухъ выходитъ чрезъ *b*. Сбоку сосуда В приделана стеклянная трубка, сообщавшаяся съ нимъ сверху и внизу и позволяющая видѣть, сколько воды и газа нахо-



Газометръ 1000.

дится въ газометръ. Если газометръ наполненъ водою, то для наполненія его газомъ закрываютъ краны *a*, *b* и *c*, открываютъ пробку (съ винтомъ) *d* и чрезъ нее вводятъ въ газометръ конецъ газоотводной трубки, изъ которой выдѣляется газъ. По мѣрѣ того, какъ газъ будетъ входить въ газометръ, вода изъ *d* будетъ вытекать. Если газъ требуется собрать въ газометръ, то кранъ *e* сообщаютъ трубою съ пространствомъ содержащимъ газъ. Тогда, открывъ отверстие *d*, будемъ имѣть аспираторъ, газъ будетъ входить чрезъ *e*, а вода вытекаетъ чрезъ *d*. Закрывъ краны, легко сохранить и переносить газъ, собранный въ приборъ. Если требуется этотъ газъ провести куда-либо, то на кранъ *e* надѣваютъ газоприводную трубку, кранъ *a* открываютъ (*b* и *d* должны быть закрыты) и тогда газъ будетъ выходить чрезъ *e*, оттого что давленіе его въ приборѣ будетъ болѣе атмосфернаго, подъ вліяніемъ давленія воды, налитой въ А. Если требуется наполнить газомъ цилиндръ или стеклянку, то ее наполняютъ водою, спускаютъ въ воронку А и открываютъ краны *b* и *a*. Тогда чрезъ *a* будетъ входить вода, а чрезъ *b* газъ будетъ выходить изъ газометра въ цилиндръ.

[17] Когда требуется приготовить водородъ въ большомъ видѣ для наполненія аэростатовъ, употребляютъ деревянныя, внутри обложенныя свинцомъ, бочки или мѣдные сосуды, наполняютъ ихъ желѣзными обрѣзками и приливаютъ сѣрной кислоты, разбавленной водою,

Водородъ, кромѣ воды, содержится также во многихъ друг. веществахъ [18]

а выдѣляющийся изъ многихъ бочекъ водородъ проводятъ свинцовыми трубками въ особыя бочки съ водою (чтобы охладить) и съ известью (чтобъ отдѣлить кислые пары). При помощи замазки изъ тѣста или изъ смолы дѣлаютъ всѣ стыки герметическими, чтобы не было потери газа. Жиффаръ въ 1878 г. для наполненія своего огромнаго аэростата (въ 25,000 куб. метровъ емкости) устроилъ сложный приборъ для непрерывнаго добыванія водорода, причѣмъ въ сосудѣ, содержащій желѣзо, непрерывно приливалась смѣсь сѣрной кислоты и воды, а изъ него постоянно вытекалъ растворъ образовавшагося купороса. Когда примѣняютъ для аэростатовъ свѣтильный газъ, добываемый изъ каменнаго угля, то его стараются имѣть легкимъ или богатымъ водородомъ. Для этого собираютъ лишь послѣднія порціи, выдѣляющіяся изъ реторты, и, кромѣ того, иногда пропускаютъ чрезъ особые накаленные сосуды, для того, чтобы по возможности разложить углеводороды: уголь остается въ накаленномъ сосудѣ, а водородъ остается въ газѣ. Еще болѣе обогащается свѣтильный газъ водородомъ, а потому и становится легкимъ, если онъ пропускается чрезъ накаленную смѣсь угля и извести. Л. Мондъ (въ Лондонѣ) для технического полученія водорода предлагаетъ брать водяной газъ (см. далѣе и гл. 8 и 9), содержащій смѣсь окиси углерода (СО) и водорода, получаемую при дѣйствіи водяныхъ паровъ на накаленный уголь ($C + H^2O = CO + H^2$), и разрушаетъ окись углерода, превращая ее въ уголь и углекислоту ($2CO = C + CO^2$), что легко достигается накаливаніемъ съ раздробленнымъ металлическимъ никкелемъ, причѣмъ уголь остается при никкелѣ и изъ него легко можетъ быть выдѣленъ (для новаго имъ пользованія) выжатіемъ на воздухѣ (см. гл. 9, вын. 24 bis). Образующаяся углекислота (газъ CO^2) удаляется отъ неизмѣняющагося водорода, пропусканіемъ чрезъ известковое молоко. Способъ этотъ, по видимому, долженъ давать въ большомъ видѣ водородъ дешевле, чѣмъ всѣ другіе для сего предложенные способы. Водородъ образуется кромѣ того, что указано здѣсь, еще и во множествѣ другихъ случаевъ и условий. Въ дальнѣйшемъ изложеніи мы встрѣтимъ много реакцій, сопровождающихся образованіемъ водороднаго газа. Указываютъ же способы *полученія* — наиболѣе удобные и примѣнимые.

[18] Изъ простыхъ тѣлъ только немногіе металлы соединяются съ водородомъ (напр. палладій, натрій) и даютъ вещества очень легко разлагаемыя, нѣкоторые же металлы, особенно платина и желѣзо, способны его поглощать (см. окклюзия, вын. 37). Изъ металлоидовъ галоиды (фторъ, хлоръ, бромъ и іодъ) легче всего образуютъ свои единственныя водородистыя соединенія; изъ нихъ хлористый и особенно фтористый водородъ прочны, а бромистый и особенно іодистый водородъ легко разлагаемы; другіе же металлоиды, напр. сѣра углеродъ, фосфоръ, даютъ водородистыя соединенія различнаго состава и свойствъ, но всѣ менѣе прочны, чѣмъ вода.

и можетъ изъ нихъ получаться. Для примѣра упомянемъ о томъ, 1) что муравьионатровая соль CHNaO^2 , при накаливании смѣси ея съ ѣдкимъ натромъ NaHO , образуетъ угленатровую соль Na^2CO^3 и водородъ H^2 [19], 2) что множество органическихъ веществъ, содержащихъ углеводородныя соединения при накаливании разлагаются, образуя между другими газами водородный, а потому онъ содержится въ обычномъ свѣтильномъ газѣ, 3) что уголь при высокой температурѣ выделяетъ изъ водяныхъ паровъ водородъ [20], но происходящія при этомъ реакціи отличаются сложностью, а потому будутъ разсматриваться лишь въ дальнѣйшемъ изложеніи и 4) что при гніеніи (измѣненіи подъ вліяніемъ микроорганизмовъ) нѣкоторыя органическія вещества (напр. при гніеніи растений подъ водою) образуютъ вмѣстѣ съ другими газами — нѣкоторое количество водорода.

Въ природѣ газообразный водородъ встрѣчается, но рѣдко. Его нашли въ газахъ, извергаемыхъ вулканами (и фуларолами), въ небольшихъ пустотахъ пузырьковъ каменной соли (онъ тамъ сдвленъ и смѣшанъ съ др. газами) и даже онъ содержится въ маломъ количествѣ въ атмосферномъ воздухѣ, какъ показали тщательныя изслѣдованія Арм. Готье (1900 г.) [20 bis]. Спект-

[19] Реакцію: $\text{CNaHO}^2 + \text{NaHO} = \text{CNa}^2\text{O}^3 + \text{H}^2$ можно производить въ стеклянныхъ сосудахъ, подобно разложенію углемѣдной соли или красной окиси ртути (см. Введеніе), она необратима и совершается безъ присутствія воды, а потому ею Пикте (см. далѣе) воспользовался для того, чтобы получить водородъ подъ большимъ давленіемъ.

[20] Реакція между углемъ и перегретымъ водянымъ паромъ течетъ двояко, образуя или окись углерода CO (по уравненію $\text{H}^2\text{O} + \text{C} = \text{H}^2 + \text{CO}$) или углекислый газъ CO^2 (по уравн. $2\text{H}^2\text{O} + \text{C} = 2\text{H}^2 + \text{CO}^2$). Происходящая смѣсь CO и H^2 называется *водянымъ газомъ*, о которомъ см. гл. 9.

[20 bis] Судя потому, какъ велика скорость движенія частицъ водорода (см. гл. 1, вѣн 34—около 1800 метровъ въ секунду) — можно думать, что его частицы не могутъ удерживаться въ атмосферѣ земли, т. е. уходятъ отъ земли въ небесное пространство. Отсутствие большихъ количествъ водорода въ атмосферѣ земли опредѣляется, вѣроятно, также и тѣмъ, что подъ вліяніемъ избытка кислорода, электрич. разрядовъ и пр. изъ водорода, попадающаго въ воздухъ, образуется вода (см. гл. 5).

ральными же изслѣдованіями (гл. 13) водородъ несомнѣнно доказанъ въ атмосферѣ солнца и многихъ звѣздъ.

Свойства водорода. Водородъ представляетъ примѣръ газовъ, на первый взглядъ не отличающихся отъ воздуха. Оттого немудрено, что Парпельсъ, открывшій, что при дѣйствіи металловъ на сѣрную кислоту получается воздухообразное вещество, хорошо не опредѣлил его отличія отъ воздуха. Дѣйствительно, водородъ безвѣстенъ и не имѣетъ запаха [21], такъ же какъ и воздухъ; но, при ближайшемъ знакомствѣ съ его свойствами, этотъ газъ оказывается совершенно отличнымъ отъ воздуха. Наиболѣе наглядный признакъ, отличающій водородъ отъ воздуха, есть его горючесть. Это свойство столь легко наблюдать, что посредствомъ него обы-

[21] Водородъ, получаемый при дѣйствіи цинка или желѣза на сѣрную кислоту, обыкновенно имѣетъ запахъ сѣрвоводороднаго газа (тухлыхъ яицъ), потому что этотъ послѣдній подмѣшанъ къ нему. Вообще такой водородъ не такъ чистъ, какъ водородъ, выдѣленный изъ воды дѣйствіемъ тока или металлическаго натрія. Нечистота водорода зависитъ отъ подмѣсей, содержащихся въ цинкѣ или желѣзѣ и въ сѣрной кислотѣ, и отъ второстепенныхъ реакцій, идущихъ рядомъ съ главною. Нечистый водородъ можно очистить отъ подмѣсей: одна изъ нихъ, именно подмѣси, имѣющія кислыя свойства, поглощаются ѣдкимъ натромъ и поэтому, для удаленія ихъ, пропускаютъ водородъ чрезъ растворъ ѣдкаго натра; другой рядъ подмѣсей поглощается растворомъ сулемы и, наконецъ, третій, растворомъ такъ называемаго минеральнаго хамелеона (то-есть марганцово-каліевой соли). Если желаютъ имѣть совершенно чистый водородъ, то употребляютъ иногда водородъ, получающійся при разложеніи гальваническаго тока воды, прокипяченной (чтобы удалить воздухъ, въ водѣ растворенный) и смѣшанной съ чистою сѣрною кислотою. Собираютъ только газъ, выдѣляющійся на отрицательномъ электродѣ. Или же употребляютъ приборъ вродѣ того, который даетъ гремучій газъ, но положительный электродъ погружаютъ въ ртуть, содержащую въ растворѣ цинкъ. Тогда кислородъ, отдѣляющійся на этомъ электродѣ, тотчасъ по выдѣленіи, соединяется съ цинкомъ, и это соединеніе, растворяясь въ сѣрной кислотѣ, образуетъ сѣрвоцинковую соль, остающуюся въ водяномъ растворѣ, а потому выдѣляющійся водородъ будетъ свободенъ отъ кислорода.

Когда требуется совершенно чистый водородъ (тоже и кислородъ), должно разлагать гальв. токкомъ растворъ ѣдкаго барита (ѣдкій натръ даетъ подмѣси отъ содержанія углекислоты—сѣрная кислота даетъ также несовершенн. чистые газы. Бекеръ, 1902).

кновенно узнаютъ водородъ, если онъ выдѣляется при реакціи, хотя есть и не мало другихъ горючихъ газовъ. Но прежде чѣмъ говорить о горючести и другихъ химическихъ свойствахъ водорода, опишемъ сперва физическія свойства этого газа, какъ было это нами сдѣлано и для воды. Легко показать, что водородъ принадлежитъ къ числу весьма легкихъ газовъ [22]. Если его впускать на дно открытой стеклянки, наполненной воздухомъ, то онъ въ ней не останется, потому что, по своей легкости, быстро выходитъ, смѣшиваясь съ воздухомъ. Если же водородомъ наполнить цилиндръ, обращенный отверстіемъ книзу, то водородъ не будетъ выходить изъ цилиндра или, правильнѣе сказать, будетъ только медленно смѣшиваться съ воздухомъ. Это можно доказать тѣмъ, что зажженная свѣча у отверстія цилиндра, какъ по-



Простейшая форма прибора для показанія горючести водорода. 1/2



Свѣча зажигаетъ водородъ, но въ немъ тухнетъ.

казываетъ рисунокъ, воспламеняетъ водородъ, а сама въ цилиндрѣ тухнетъ. Значитъ, водородъ, будучи самъ горючъ,

[22] Если къ одному плечу коромысла довольно чувствительныхъ вѣсовъ прикрѣпить опрокинутый вверхъ дномъ стаканъ, уравновѣсивъ его вѣсъ грузомъ и впускать въ стаканъ водородъ, то стаканъ облеγχится, потому что воздухъ замѣнится водородомъ. Такъ какъ при обычныхъ комнатныхъ температурахъ литръ воздуха вѣситъ около 1,2 грамма, то отъ замѣны каждаго его литра водородомъ получится облегченіе около одного грамма. Влажный водородъ тяжелѣе сухого, потому что водяные пары въ 9 разъ тяжелѣе водорода. При наполненіи азростатовъ обыкновенно (ибо нельзя имѣть ни совершенно сухого водорода, ни вполнѣ свободнаго отъ подмѣсы воздуха) считаютъ подъемную силу, зависящую отъ разности вѣсовъ равныхъ объемовъ водорода и воздуха, на каждый куб. метръ (1000 литровъ) въ 1 килограммъ.

горѣнія не поддерживаетъ. Большая легкость водорода служить причиной того, что имъ наполняютъ воздушные шары. Обыкновенный свѣтильный газъ, который также часто наполняютъ азростаты, только въ 2 раза легче воздуха, тогда какъ водородъ въ 14 разъ легче. Весьма простой опытъ съ мыльными пузырями можетъ очень хорошо показать то значеніе, какое имѣетъ водородъ по своей легкости для наполненія воздушныхъ шаровъ. Шаръ въ Парижѣ именно этимъ способомъ показвалъ легкость водорода и почти одновременно съ Монгольфье устроилъ азростатъ—наполнивъ его водородомъ. Одинъ литръ [23] чистаго и сухого водорода, при 0° и при давленіи 760 миллиметровъ, вѣситъ 0,08995 грамма, то есть водородъ почти въ 14½ разъ

[23] Не разъ была опредѣлена плотность водорода по отношенію къ воздуху. Первое опредѣленіе, сдѣланное Лавуазье, дало число не вполнѣ точное, а именно, принимая плотность воздуха равною единицѣ, плотность водорода получилась равною 0,0769, то есть въ 13 разъ легче воздуха. Болѣе точное опредѣленіе принадлежитъ Томсону, который далъ число 0,0693. Берцелиусъ и Дюлонъ опредѣлили эту плотность въ 0,0688. Дюма и Буссенго въ 0,06945. Реньо, а за нимъ Ледюкъ, брали 2 шара, имѣющіе значительную емкость и вытѣсняющіе равные объемы воздуха (последнимъ избѣгалась поправка на завѣшиваніе въ воздухѣ). Оба шара привѣшивались къ чашкамъ вѣсовъ. Одинъ былъ запаянъ, а другой завѣшивался сначала пустой, а потомъ наполненный водородомъ. Зная отсюда вѣсъ водорода, наполняющаго шаръ, и объемъ шара, легко найти вѣсъ литра водорода, а зная вѣсъ литра воздуха, при той же температурѣ и при равномъ давленіи—и плотность водорода. Реньо нашелъ среднюю плотность 0,06926, Ледюкъ 0,06948. Въ 1892 и 1893 г.г. Релей, Морлей и Томсентъ сдѣлали новыя опредѣленія, давшія очень близкія (къ вышеуказаннымъ) числа, среднее изъ которыхъ равно 0,06956, и это послѣднее число нынѣ должно считатьъ наиболѣе близкимъ къ истинѣ. Водородъ, значитъ, почти въ 14,4 раза легче воздуха. А именно при 0° и при нормальномъ давленіи въ 760 мм. на уровнѣ океана, при географич. широтѣ 45°, литръ водорода вѣситъ 0,08995 грамма, а потому (при геогр. широтѣ 45°, при t и H вѣсъ литра водорода равенъ:

$$0,08995 \frac{H}{760} \frac{1}{1 + 0,00367 t} \text{ грам.}$$

Въ нашемъ изложеніи относительную плотность газовъ мы будемъ выражать по водороду, потому что это есть наиболѣе легкій изъ всѣхъ газовъ и паровъ взятыхъ при тѣхъ же условіяхъ.

легче воздуха. Это самый легкий изъ всѣхъ газовъ. Малая плотность водорода опредѣляетъ многія замѣчательныя свойства этого газа; такъ, водородъ чрезвычайно скоро вытекаетъ изъ тонкихъ отверстій, обладая (гл. 1-я) наибольшую быстроту движения своихъ частицъ [24]. Всѣ другіе газы представляютъ при небольшомъ возрастаніи давленія выше атмосфернаго большую сжимаемость и большій коэффициентъ расширенія, чѣмъ слѣдуетъ по законамъ Мариотта и Гей-Люссака, а водородъ, напротивъ того, тогда менѣе сжимается, чѣмъ слѣдуетъ по закону Мариотта [25], и при повы-

шеніи давленія расширяется немного меньше, чѣмъ при атмосферномъ дав-

[24] Если стеклянку, имѣющую трещины, наполнить водородомъ и опустить открытымъ концомъ въ воду или ртуть, то эти послѣднія будутъ подниматься въ стеклянкѣ, вслѣдствіе того, что водородъ будетъ черезъ трещины выходить почти въ 3,8 раза быстрее, чѣмъ воздухъ будетъ входить черезъ эти же трещины внутрь сосуда. Точно то же самое еще легче наблюдать, если вмѣсто стеклянки употребить трубку, конецъ которой запертъ пористымъ веществомъ, такимъ, напримѣръ, какъ графитъ, неумравленная глина или гипсовая пластинка.

[25] Для данной массы газа, при постоянной температурѣ, по закону Бойля-Мариотта, объемъ уменьшается во столько разъ, во сколько увеличивается давленіе, то есть произведение изъ объема v на давленіе p для данной массы газа и темп. есть величина постоянная, то есть не мѣняющаяся съ переменою давленія: $pv = C$. Это уравненіе очень близко выражаетъ наблюдаемое отношеніе объема къ давленію, но только при сравнительно небольшихъ переменахъ давленія. Если же эти измѣненія сколько либо значительны, то величина pv оказывается зависящею отъ давленія и съ возрастаніемъ его величина pv или растетъ, или уменьшается. Въ первомъ случаѣ сжимаемость меньше, чѣмъ по закону Мариотта, во второмъ больше. Первый случай мы будемъ называть положительнымъ отступленіемъ (потому что тогда производная $d(pv)/d(p)$, болѣе нуля), второй отрицательнымъ (п. ч. тогда производная меньше нуля). Измѣренія, сдѣланныя (въ 70-хъ годахъ) мною съ М. Л. Кирпичевымъ и В. А. Гемиланомъ, показали, что всѣ изслѣдованные газы при малыхъ давленіяхъ, то есть при значительномъ разрѣженіи, представляютъ положительныя отступленія. Съ другой стороны, изъ изслѣдованій Наттерера, Канльте и Амага оказывается, что всѣ газы при большихъ давленіяхъ (когда получается объемъ 500—1000 разъ меньшій, чѣмъ подъ атм. давл.) представляютъ также положительныя отступленія. Такъ, при давленіи въ 2700 атмосферъ воздухъ сжимается (не въ 2700 разъ) лишь въ 800, а водородъ въ 1000 разъ. Слѣдовательно, *положительный родъ отступленій*, такъ сказать, *нормальный для газовъ*. Оно и понятно.

Если бы какой либо газъ слѣдовалъ закону Мариотта или бы сжимался еще больше, то при значительныхъ давленіяхъ онъ достигалъ бы плотности большей, чѣмъ у твердыхъ и жидкихъ тѣлъ, что невѣроятно само по себѣ и невозможно уже потому, что твердыя и жидкія тѣла сами мало сжимаемы. Такъ, напр., куб. сантиметръ кислорода вѣситъ при 0° и атмосферномъ давленіи около 0,0014 гр., а при давленіи въ 3000 атмосферъ (въ пушкахъ достигается такое давленіе) онъ вѣсилъ бы 4,2 гр., то есть былъ бы въ четыре раза тяжелѣе воды. Если бы онъ слѣдовалъ Мариоттову закону, то при давленіи въ 10000 атмосферъ онъ былъ бы тяжелѣе ртути. Кроме того, положительныя отступленія вѣроятны и въ томъ смыслѣ, что самимъ частицамъ газа надо приписать свой объемъ. Допустивъ, что закону Мариотта подчиняется только межучастичное пространство, получимъ необходимость положительныхъ отступленій. Если объемъ самой частицы газа назовемъ чрезъ b (какъ у Ванъ-деръ-Ваальса, см. гл. 1, вын. 34), то должно ждать $p(v-b) = C$, откуда $pv = C + bp$, что и выражаетъ положительныя отступленія. Полагая для водорода $pv = 1000$ при давленіи 1 метра, получаемъ, по даннымъ опытовъ Реньо, Амага и Наттерера, b близкимъ къ 0,7 (до 0,9).

Итакъ, нормальнымъ закономъ сжимаемости газовъ должно считать возрастаніе pv съ возрастаніемъ давленія. Водородъ *при всѣхъ давленіяхъ* и представляетъ такую положительную сжимаемость, потому что онъ и при давленіяхъ, немного превосходящихъ атмосферное, представляетъ, по изслѣдованіямъ Реньо, положительныя отступленія. Слѣдовательно, водородъ есть газъ, такъ сказать, образцовый. Ни одинъ другой газъ не отнесется столь просто къ переменѣ давленія. Всѣ другіе газы, при давленіяхъ отъ одной до 30 атмосферъ, представляютъ отрицательныя отступленія, то есть тогда сжимаются больше, чѣмъ слѣдуетъ по закону Мариотта, какъ показали измѣренія Реньо, оправдавшіяся при повтореніи ихъ мною и Богускимъ. Такъ, напримѣръ, при переменѣ давленія отъ 4-хъ до 20 метровъ ртутнаго столба, то есть при увеличеніи въ 5 разъ, объемъ водорода уменьшается только въ 4,93 раза, а для воздуха въ 5,06 разъ. Особый интересъ представляютъ положительныя отступленія при давленіяхъ малыхъ, а они по вышеупомянутымъ опредѣленіямъ, сдѣланнымъ мною съ Кирпичевымъ и Гемиланомъ и провѣреннымъ (двумя способами) К. Д. Краевичемъ и проф. Рамаземъ (Лондонъ, 1894), свойственны всѣмъ газамъ (даже легко сжимающимся въ жидкости, напр. CO_2 , SO_2). Отступленія эти отъвѣчаютъ случаю сильнаго разрѣженія газовъ, то есть тому, когда газъ приближается къ состоянію наибольшаго разредненія или удаленія частицъ и представляетъ, быть можетъ, переходъ къ веществу, называемому свѣтовымъ эфиромъ, наполняющему междупланетное и вообще звѣздное пространство. Если же представимъ

лении [26]. Однако водородъ, какъ воздухъ и многіе другіе—при обыкновен-себѣ, что газы способны разрѣжаться лишь до опредѣленнаго предѣла, достигнувъ котораго (подобно твердымъ тѣламъ) мало мѣняютъ свой объемъ съ уменьшеніемъ давленія, то съ одной стороны станеть понятнымъ переходъ атмосферы на верхнихъ ея предѣлахъ въ однообразную, эфирную среду, а съ другой—должно ждать при большихъ разрѣженіяхъ именно положительныхъ отступленій отъ Бойль-Мариоттова закона. Въ этой области сильно разрѣженныхъ газовъ наши современныя свѣдѣнія ничтожны (потому что прямыя измѣренія весьма трудны и сопряжены съ значительными возможными погрѣшностями), а ихъ восполненіе обѣщаетъ многое уснѣхъ въ природѣ. Къ тремъ состояніямъ вещества (твердому, жидкому и газовому), быть можетъ, должно прибавить еще четвертое—эфирное (какъ предлагалъ уже Круксъ), подразумеывая подъ нимъ вещество въ крайнемъ возможномъ для него разрѣженіи.

[26] Законъ Гей-Люссака гласить, что всѣ газы и во всѣхъ состояніяхъ представляютъ одинъ коэффициентъ расширенія 0,00367, то есть при нагреваніи отъ 0° до 100° расширяются, какъ воздухъ, а именно изъ тысячи объемовъ газа, измѣреннаго при 0°, при 100° получается 1367 объемовъ. Реньо въ 50-хъ годахъ показалъ, что законъ Гей-Люссака не вполнѣ точенъ и что разныя газы, а также и одинъ газъ при разныхъ давленіяхъ, имѣютъ не совершенно одинаковые коэффициенты расширенія. Такъ, расширеніе отъ 0° до 100° для воздуха при обыкновенномъ давленіи одной атмосферы = 0,367, а при 3-хъ атмосферахъ 0,371, для углекислаго газа 0,370. Впрочемъ, Реньо опредѣлялъ не прямо измѣненіе объема отъ 0° до 100°, а измѣрялъ измѣненіе упругости при переизмѣнѣ температуры, а такъ какъ газы не вполнѣ слѣдуютъ Мариоттову закону, то по измѣненію упругости нельзя прямо судить объ измѣненіи объема. Исслѣдованія же, сдѣланныя мною и Каяндеромъ въ 70-хъ годахъ, прямо показываютъ переизмѣну объема при нагреваніи отъ 0° до 100° при дѣйствительно постоянномъ давленіи. Эти исслѣдованія подтвердили выводъ Реньо относительно не полной точности закона Гей-Люссака и показали, сверхъ того: 1) что расширеніе отъ 0° до 100° при давленіи одной атмосферы равно для воздуха 0,368, для водорода 0,367, для углекислаго газа 0,373, для бромистаго водорода 0,386 и т. д.; 2) что для газовъ, болѣе сжимаемыхъ, чѣмъ слѣдуетъ по Мариоттову закону, съ возрастаніемъ давленія расширеніе отъ нагреванія растеть, напр., при 3/4 атм. для воздуха оно равно 0,371, для углекислаго газа при 1 атм.сф. 0,373, при 3 атм.сф. 0,389, при 8 атм.сф. 0,413; 3) что для газовъ, менѣе сжимаемыхъ, чѣмъ слѣдуетъ по закону Мариотта, напротивъ того, съ возрастаніемъ давленія расширеніе объема отъ теплоты уменьшается, напр., для водорода при 1 атм.сф. 0,367, при 8 атм.сф. 0,366, для воздуха при 1/4 атм.сф. давленія 0,370, при 1 атм.сф. давленія 0,368, а водородъ, равно какъ и воздухъ (какъ и всѣ газы) при малыхъ

ной температурѣ постоянныя — газы, подъ наивысшими возможными давленіями не переходить въ жидкость [27],

давленіяхъ именно и сжимается менѣе, чѣмъ слѣдуетъ по закону Мариотта (см. предшествующую выноску). Такимъ образомъ, водородъ, начиная отъ нулевого давленія до самыхъ высшихъ давленій, представляеть постепенное, хотя и очень мало, уменьшающійся коэффициентъ расширенія, тогда какъ для воздуха и другихъ газовъ, при атмосферномъ давленіи и высшихъ давленіяхъ, коэффициентъ расширенія увеличивается по мѣрѣ возрастанія давленія, пока сжимаемость болѣе, чѣмъ по закону Бойль-Мариотта. Но когда, при значительныхъ давленіяхъ, этотъ видъ отступленія перейдетъ въ нормальный (см. вын. 25), тогда для всѣхъ газовъ коэфф. расширенія уменьшеться съ возрастаніемъ давленія, какъ видно и изъ наблюдений Амага. Этими отношеніями объясняется различіе двухъ коэфф. расширенія—при постоянномъ давленіи и при постоянномъ объемѣ. Такъ, напр., для воздуха при давленіи въ 1 атмосферу истинный коэфф. расшир. (постоянное давленіе — измѣняется объемъ) = 0,00368 (по опред. Менделѣева и Каяндера), а измѣненіе упругости (объемъ постоянный, по даннымъ Реньо) = 0,00367.

[27] Постоянными газами должно назвать такіе, которые однимъ повышеніемъ давленія не превращаются въ жидкость. При повышеніи температуры всѣ газы и пары переходятъ въ постоянныя газы. Углекислый газъ становится, какъ увидимъ далѣе, постояннымъ при температурахъ выше 32°, а при низшихъ однимъ сдвигиваніемъ превращается въ жидкость.

Стузеніе въ жидкость или сжиманіе газовъ, произведенное въ первой половинѣ прошлаго столѣтія Фарадзеемъ (см. амміакъ, гл. 6), показало, что множество веществъ, какъ вода, способно принимать всѣ три физическія (агрегатныя) состоянія и что между парами и газами нѣтъ существенной разности; все различіе лишь въ томъ, что температура кипѣнія (или та, при которой упругость = 760 милл.) жидкостей выше обыкновенной, а у сжатыхъ газовъ—ниже, и слѣдовательно газъ есть перегрѣтый паръ, или паръ нагрѣтый выше температуры кипѣнія, или удаленный отъ насышенія, разрѣженный, имѣющій упругость меньшую, чѣмъ та наибольшая, которая свойственна данной температурѣ и опредѣленному веществу. Приводимъ для нѣсколькихъ жидкостей и газовъ данныя о наибольшей упругости при разныхъ температурахъ, потому что ими можно пользоваться для полученія постоянныхъ температуръ, — измѣняя давленіе, при которомъ происходитъ кипѣніе или образованіе насыщенныхъ паровъ. Передъ знакомъ равенства поставлены температуры (по воздушн. термом.), а послѣ него — упругости въ миллиметрахъ столба ртути (при 0°): Сѣрный углеродъ CS²: 0° = 127,9; 10° = 198,5; 20° = 298,1; 30° = 431,6; 40° = 617,5; 50° = 857,1. Анилинъ C⁶H⁵N: 150° = 283,7; 160° = 387,0; 170° = 515,6; 180° = 677,2; 185° = 771,5. Ртуть Hg: 300° = 246,8; 310° = 304,9; 320° =

а сокращается въ объемѣ меньше, чѣмъ слѣдуетъ по закону Мариотта [28]. Изъ

$= 373,7$; $330^\circ = 454,4$; $340^\circ = 548,6$; $350^\circ = 658,0$; $359^\circ = 770,9$. Сѣра: $395^\circ = 300$; $423^\circ = 500$; $443^\circ = 700$; $452^\circ = 800$; $459^\circ = 900$. Числа эти дали Рамзай и Юнгъ. Прибавимъ, что при 760 мм. давленія температуры кипѣнія (по газовому термометру Коллендара и Гриффитса, 1891) суть: анилинъ $184^\circ,13$; нафталинъ $217^\circ,94$, бензофенонъ $305^\circ,82$, ртуть $356^\circ,76$; сѣра $444^\circ,53$, а температура плавленія: олова $231^\circ,68$; висмута $269^\circ,22$; свинца $327^\circ,69$ и цинка $417^\circ,57$, чѣмъ также можно пользоваться для получения постоянныхъ температуръ и для проверки термометровъ. Для сжиженныхъ газовъ выражаемъ упругости въ атмосферахъ. Сѣрнистый газъ SO_2 : $-30^\circ = 0,4$; $-20^\circ = 0,6$; $-10^\circ = 1$; $0^\circ = 1,5$; $+10^\circ = 2,3$; $20^\circ = 3,2$; $30^\circ = 5,3$. Аммиакъ NH_3 : $-40^\circ = 0,7$; $-30^\circ = 1,1$; $-20^\circ = 1,8$; $-10^\circ = 2,8$; $0^\circ = 4,2$; $+10^\circ = 6,0$; $+20^\circ = 8,4$. Углекислый газъ CO_2 : $-115^\circ = 0,033$; $-80^\circ = 1$; $-70^\circ = 2,1$; $-60^\circ = 3,9$; $-50^\circ = 6,8$; $-40^\circ = 10$; $-20^\circ = 23$; $0^\circ = 35$; $+10^\circ = 46$; $20^\circ = 58$. Закись азота N_2O : $-125^\circ = 0,033$; $-92^\circ = 1$; $-80^\circ = 1,9$; $-50^\circ = 7,6$; $-20^\circ = 23,1$; $0^\circ = 36,1$; $+20^\circ = 55,3$. Эфирный C_2H_4 : $-140^\circ = 0,033$; $-103^\circ = 1$; $-40^\circ = 13$; $-1^\circ = 42$. Воздухъ: $-191^\circ = 1$; $-158^\circ = 14$; $-140^\circ = 39$. Азотъ N_2 : $-203^\circ = 0,085$; $-193^\circ = 1$; $-160^\circ = 14$; $-146^\circ = 32$. Способы сжиженія газовъ (сдавливаніемъ и охлажденіемъ) будутъ описаны при воздухѣ, аммиакѣ, закиси азота, сѣрнистомъ газѣ и, вслѣдъ за симъ, въ дальнѣйшихъ выносахъ.

Но теперь же обратимъ вниманіе на то, что испареніе летучихъ жидкостей подъ различными, особенно подъ малыми, давленіями даетъ легкое средство полученія низкихъ температуръ. Такъ, сжиженный углекислый газъ подъ обыкновеннымъ давленіемъ уже прямо даетъ холодъ, достигающій -80° , а при испареніи, происходящемъ при разрѣженіи (воздушнымъ насосомъ) до 25 милл. ($-0,033$ атм.), судя по вышеприведеннымъ числамъ, температура падаетъ до -115° (Дьюаръ). Даже испареніе обычныхъ, всюду находящихся жидкостей подъ малыхъ давленіемъ, легко достигаемымъ насосами, можетъ доставить низкія температуры, которыми можно пользоваться для сжиженія болѣе летучихъ жидкостей. Вода, кипящая въ пустотѣ, при давленіи менѣе 4,5 милл. замерзаетъ, п. ч. при 0° упругость ея $4,5$ мм. Продувая воздухъ (мелкими струями) чрезъ обыкновенный (сѣрный) эфиръ, чрезъ жидкій сѣрнистый углеродъ CS_2 , хлористый метилъ CH_3Cl и т. п. легко летучія жидкости, можно имѣть уже довольно низкія температуры. Въ прилагаемой таблицѣ даны для нѣкоторыхъ газовъ: 1) число атмосферъ давленія, необходимаго для сжиженія при температурѣ 15° , и 2) температура кипѣнія жидкости при давленіи 760 мм.

	C_2H_2	C_2H_4	N_2O	CO_2	H_2S	
1)	39	56	45	50	10	
2)	-75°	-104°	-90°	-79°	-74°	
	AsH_3	NH_3	HCl	CH_2Cl_2	C_2H_6	SO_2
1)	8	7	25	4	4	3
2)	-58°	-34°	-84°	-24°	-21°	-10°

этого уже можно заключать, что критическая температура (абсолютнаго кипѣнія [29]) для водорода и подобныхъ

[28] Опредѣленія Наттерера (1851—1854), вмѣстѣ съ данными Амага (1880 и 1888), показываютъ, что сжимаемость водорода подъ большими давленіями можетъ быть выражена слѣдующими цифрами:

$p = 1$ м.	100 м.	1000 м.	2500 м.
$v = 1$	0,0107	0,0019	0,0013
$pv = 1$	1,07	1,9	3,25
$s = 0,11$	10, 3	58	85

гдѣ p = давленіе въ метрахъ ртути; v = объему, если при давленіи 1-го метра объемъ принять = 1; s = вѣсу литра водорода при 20° въ граммахъ. Если бы водородъ слѣдовалъ закону Бойля-Мариотта, то при давленіи 2500 метровъ литръ его вмѣщалъ бы не 85 граммовъ, а около 265 грам. Изъ приведенныхъ чиселъ видно, что вѣсъ литра газа стремится, при увеличеніи давленія, къ предѣлу, который безъ сомнѣнія представляетъ плотность газа въ сжиженномъ состояніи, а потому вѣсъ литра жидкаго водорода былъ бы при 20° недалеко отъ 100 грам. (плотность около $0,1$ — наименьшая, чѣмъ для какого либо другого жидкаго тѣла), если бы при этой температурѣ могъ существовать жидкій водородъ (см. слѣд. выноски).

[29] Каньяръ де-Латуръ, нагревая эфиръ въ запаянной трубкѣ около 190° , замѣтилъ, что при этой температурѣ жидкость сразу превращается въ паръ, занимающій прежній объемъ, то есть имѣющій плотность жидкости. Дальнѣйшія изслѣдованія Дрюона, а также и мои, показали, что для всякой жидкости существуетъ такая температура абсолютнаго кипѣнія, выше которой жидкость не существуетъ и превращается въ плотный газъ. Чтобы истинное значеніе такой температуры выступило явственно, слѣдуетъ обратить вниманіе на то, что жидкое состояніе характеризуется сѣпленіемъ частицъ, отсутствующимъ въ газѣхъ и парахъ. Сѣпленіе жидкостей выражается въ капиллярныхъ явленіяхъ (образованіе капель, подъемъ у стѣнокъ, смоченныхъ жидкостью и т. п.) и произведеніе изъ плотности жидкости на высоту ея поднятія въ капиллярной трубкѣ (опред. діаметра) можетъ служить мѣрою величины сѣпленія. Такъ, въ трубкѣ, радиусъ которой = 1 милл., вода, при 15° , поднимается (съ поправкою высоты на форму верхняго мениска) на 14,8 милл., эфиръ при t° на высоту 5,35 — 0,028 t миллиметровъ. Сѣпленіе жидкостей уменьшается при ихъ нагреваніи, поэтому уменьшаются и капиллярныя высоты. Опытъ показываетъ, что это уменьшеніе пропорціонально температурѣ, а потому изъ капиллярныхъ наблюденій получаемъ понятіе о томъ, что при нѣкоторой возвышенной температурѣ сѣпленіе становится = 0. Для эфира, по предшествующей формулѣ, это случится около 191° . Если въ жидкости исчезаетъ сѣпленіе частицъ—она становится газомъ, ибо между этими двумя состояніями нѣтъ кромѣ сѣпленія иного различія. Преодолевая его, жидкости при испа-

ему (постоянных) газовъ лежитъ много ниже обыкновенной, то-есть, что **сжижение** этого газа возможно лишь при

реин поглощаютъ теплоту. Поэтому температура абсолютнаго кипѣнія опредѣлена мною (1861), какъ такая, при которой а) жидкость не существуетъ и даетъ газъ, не переходящій въ жидкость, не смотря на увеличеніе давленія, б) сдѣленіе = 0 и в) скрытая теплота испаренія = 0.

Понятія эти мало распространялись, пока Ендриюзъ (Andrews, 1869) не выяснилъ дѣло съ другой стороны, именно исходя изъ газовъ. Онъ нашелъ, что углекислый газъ, при температурахъ высшихъ чѣмъ 31°, не сгущается ни при какихъ давленіяхъ, при низшихъ же температурахъ можетъ сжиматься. Температуру эту онъ назвалъ *критическою*. Очевидно, что она тождественна съ температурою абсолютнаго кипѣнія. Мы будемъ означать ее даѣе чрезъ *tc*. При низшихъ температурахъ, газъ, подвергшійся давленію большому, чѣмъ его наибольшая упругость, превращается въ жидкость, а эта послѣдняя, испаряясь, даетъ насыщенный паръ, имѣющій эту наибольшую упругость. При высшихъ же, чѣмъ *tc*, температурахъ, давленіе на газъ можетъ возрастать безпредѣльно. Однако тогда не безпредѣльно измѣняется объемъ газа, а приближается къ опредѣленному предѣлу (см. вын. 28 и 25), то есть въ этомъ отношеніи уподобляется жидкости или твердому тѣлу, мало измѣняющему объемъ съ давленіемъ. Тотъ объемъ, какой занимаетъ жидкость или газъ при *tc*, называется *критическимъ объемомъ*, которому соответствуетъ *критическое давленіе*, которое означимъ чрезъ *pc* и станемъ выражать въ атмосферахъ. Изъ сказаннаго очевидно уже, что отступленія отъ закона Бойль-Мариотта, температура абсолютнаго кипѣнія, плотность въ жидкомъ и сжатомъ — газообразномъ состояніяхъ, равно какъ и свойства жидкостей, должны находиться въ тѣсной между собою связи, что и рассматривается въ одной изъ слѣдующихъ выносокъ. Теперь же добавимъ изложенное указаніемъ *tc* и *pc* для нѣкоторыхъ газовъ и жидкостей, изслѣдованныхъ въ этомъ отношеніи.

	<i>tc</i>	<i>pc</i>		<i>tc</i>	<i>pc</i>
H ²	— 240°	15	CH ³ COOH	+ 322°	57
N ²	— 146°	33	H ² S	+ 108°	92
CO	— 140°	39	C ² N ²	+ 124°	62
O ²	— 119°	50	NH ³	+ 131°	114
CH ⁴	— 100°	50	CH ³ Cl	+ 141°	73
NO	— 93°	71	SO ²	+ 155°	79
C ² H ⁶	— 40°	50	C ² H ¹⁰	+ 192°	34
C ² H ⁴	+ 10°	51	C ² H ⁶ O	+ 194°	36
CO ²	+ 32°	77	CHCl ³	+ 268°	55
N ² O	+ 39°	78	CS ²	+ 273°	83
C ² H ²	+ 37°	68	C ² H ⁶	+ 288°	48
HCl	+ 52°	86	C ² H ⁴ F	+ 287°	45
N ² O	+ 365°	200	C ² H ⁶ Cl	+ 360°	45
CH ³ OH	+ 240°	79	C ² H ⁵ Br	+ 397°	45
C ² H ⁵ OH	+ 243°	63	C ² H ⁵ J	+ 448°	45

Юнгъ и Гм (1891) показали, что *tc* и *pc* находятся въ явной зависимости отъ состава и частичнаго вѣса.

низкихъ температурахъ и большихъ давленіяхъ [30]. Это заключеніе оправдалось (1877) въ опытахъ Пикте и Каилте [31]. Они прямо сдавливали сильно охлажденные газы, а затѣмъ давали имъ расширяться, или прямо уменьшая давленіе, или выпуская на воздухъ, чрезъ что температура понижается еще болѣе, и тогда, подобно тому, какъ водяной паръ при быстромъ

[30] Такое заключеніе сдѣлано было мною въ 1870 году въ *Анналахъ Поггендорфа* (Т. 141—623).

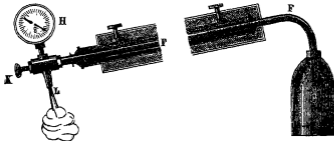
[31] Пикте въ своихъ опытахъ достигъ непосредственнаго сгущенія многихъ до тѣхъ поръ несугущенныхъ газовъ, воспользовавшись приборами, существующими на заводѣ для искусственнаго изготовленія льда, при помощи испаренія жидкаго, сгущеннаго давленіемъ, сѣрнистаго ангидрида SO². Этотъ ангидридъ есть газъ; онъ при обыкновенной температурѣ, подъ давленіемъ нѣсколькихъ (см. вын. 27) атмосферъ, превращается въ жидкость, кипящую подъ обыкновеннымъ давленіемъ при — 10°. Эта же жидкость подъ уменьшеннымъ давленіемъ кипитъ, какъ и всякая другая, при низшей температурѣ, а при постоянномъ выкачиваніи развивающагося газа сильными воздушными насосомъ, температура понижается даже до — 75°. Слѣдовательно, если въ сосудѣ съ одной стороны вталкивать жидкій сѣристый ангидридъ, а съ другой стороны изъ того же сосуда выкачивать газъ сильными насосами, то въ сосудѣ получится холодъ въ — 75°. Если же въ этотъ сосудъ помѣстить другой сосудъ, то въ этомъ послѣднемъ при низкой температурѣ легко сжигать другой газъ, если критическая темпер. газа выше полученной. Пикте такъ и поступилъ для легкаго (при — 60° — 75° отъ 4 до 6 атм. давленія) сгущенія углекислаго газа CO² или угольнаго ангидрида, труднѣе сгущаемаго. Чѣмъ сѣристый, но зато при испареніи своемъ дающаго еще низшія температуры, чѣмъ тѣ, которыхъ можно достигнуть испареніемъ сѣристаго ангидрида. Испареніемъ сжиженнаго углекислаго газа можно достигъ при давленіи въ 760 мм. холода въ — 80°, при разрѣженіи же сильнымъ насосомъ до — 140°. А пользуясь столь низкими температурами, можно было уже сгустить большинство другихъ газовъ, подвергая ихъ сдавливанію (только не водорода). Для того, чтобы въ пространствѣ, въ которыхъ кипятъ SO² и CO², поддерживать низкое давленіе, нужны, очевидно, особые насосы — разрѣжающіе газы. Для того же, чтобы полученные газы или пары SO² и CO² опять сгущать въ жидкости, нужны, очевидно, особые нагнетательные насосы, вталкивающіе жидкіе ангидриды въ пространство, гдѣ хотятъ получить охлажденіе. Такъ, у Пикте угольный ангидридъ въ жидкомъ видѣ получался при помощи насоса А, сжимающаго этотъ газъ (давленіе въ нѣсколько атм.) и вталкивающаго сжатый газъ въ трубку ВВ, окруженную кипящимъ жидкимъ и холоднымъ сѣристымъ

разрѣженіи [32] осаждаетъ жидкую воду въ видѣ тумана, водородъ, расши-

ряясь, даетъ туманъ, показывая тѣмъ переходъ въ жидкое состояніе.

ангидридомъ, сгущаемымъ въ М насосомъ N и разрѣжаемымъ насосомъ R. Сгущенный жидкій угольный ангидридъ стекалъ по трубкѣ CC въ трубку DD, въ которой насосомъ E поддерживалось низкое давление, а потому получалась очень низкая температура около -140° . Насосъ E уносилъ пары угольного

ней газъ былъ сильно охлаждаемъ и сильно сдвинутъ, то и были всѣ условия для сгущенія газа въ жидкость. Когда въ трубкѣ DD температура понизилась до -140° , азъ трубкѣ FF манометръ H показывалъ давление въ 600 атмосферъ, тогда это давление видимо не возрастало по мѣрѣ развитія водорода, то есть при накаливании сосуда G. Это считъ Пикте указателемъ того, что упругость паровъ водорода дошла до наибольшей, соответствующей -140° , и, слѣдовательно, весь избытокъ газа сгущался въ жидкость. Однако въ действительности сжиженного водорода Пикте не видѣть, безъ сомнѣнія потому, что температура -140° еще очень высока, такъ какъ критическая температура водорода лежитъ около -240° , но кислородъ, азотъ и многіе другіе газы, до тѣхъ поръ не сжиженные, Пикте получилъ, при -140° , въ жидкомъ видѣ, что—



Опытъ Пикте 1879 г.: въ сосудѣ G развивается чрезъ нагреваніе газъ, а въ трубкѣ FF онъ сжимается, когда давление возрастаетъ отъ прибора газа, а температура опускается ниже критической — отъ охлаждения окружающей трубкою, H — манометръ, K — винтовой кранъ, запирающій трубку FF и выпускающій сжиженный газъ чрезъ L.

ангидрида и переводилъ ихъ къ насосу A, вновь сгущавшему угольный ангидридъ, такъ что онъ былъ въ круговоротѣ, то есть представлялъ сперва разрѣженный паръ малой упругости и низкой температуры, потомъ сдвинутый и охлаждаемый газъ, превращавшійся въ жидкость, вновь испарившійся и развивавшій холодъ.

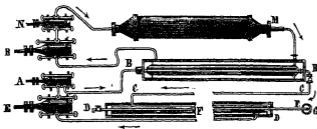
въ свое время — представило замѣчательную новизну.

[32] Одновременно (1879 г.) съ тѣмъ, когда Пикте работалъ надъ сжиженіемъ газовъ въ Швейцаріи, въ Парижѣ Каильте занимался тѣмъ же предметомъ и хотя не столь успѣхъ, но достигъ тѣхъ же выводовъ о сгущаемости

въ жидкость большинства до тѣхъ поръ не сгущенныхъ газовъ. Каильте сжималъ газы въ тонкой стеклянной трубкѣ давлениемъ въ нѣсколько сотъ атмосферъ, и сжатый газъ, по возможности, охлаждалъ снаружи холодильною смѣсью, а затѣмъ, открывая быстро кранъ для выхода ртути, запиравшей трубку съ газомъ, давалъ газу скоро и сильно расширяться. При такомъ расширеніи долженъ былъ развиваться холодъ, подобно тому,

какъ при быстромъ сжатіи развивается тепло и температура повышается. Это охлажденіе происходило на счетъ самого газа, потому что его частицы не успѣвали при быстромъ расширеніи нагреваться отъ стѣнокъ, а при охлажденіи и происходило превращеніе части расширяющагося газа въ жидкость. Это можно было видѣть по образованію облакообразныхъ, какъ туманъ, капелекъ, нарушающихъ прозрачность газа. Такимъ образомъ. Каильте доказалъ возможность сгущенія газовъ въ жидкость, но жидкостью не уединилъ.

Приемы Пикте и Каильте затѣмъ усовершенствованы Ольшевскимъ, Вроблевскимъ, Дьюаромъ и др. Брали уже не жидкій угольный ангидридъ, а чтобы получить еще большее охлажденіе, брали сжиженный этилейтъ C_2H_6 , азотъ и кислородъ, испареніе которыхъ подъ



Общее расположеніе (въ планѣ) прибора, употребленнаго Пикте для сжиженія газовъ.

Внутри широкой наклонной трубки DD, гдѣ испарялся угольный ангидридъ, помещалась другая болѣе узкая трубка, FF, вмѣщавшая сжижаемый газъ, который развивался въ сосудѣ G. Водородъ получаютъ при этомъ изъ смѣси муравьианатровой соли и жидкаго натра ($CHO^2Na + NaHO = Na^2CO^2 + H^2$), при накаиваніи. Этотъ сосудъ и трубка FF были изъ толстой мѣди и могли выдерживать большія давления, притомъ они были совершенно герметически соединены между собою и заперты, а потому развивающійся газъ не имѣлъ никакого выхода и, скопляясь въ ограниченномъ пространствѣ, представлялъ возрастающее давление по мѣрѣ своего развитія. О величинѣ этого давления можно было судить по металлическому манометру H, укрѣпленному на концѣ трубки F. Такъ какъ въ этой послѣд-

Но первым названнымъ изслѣдователямъ не удалось собрать эту жидкость даже на краткое время для опредѣленія свойствъ, не смотря на холодъ въ -200° и давление около 200 атмосферъ.

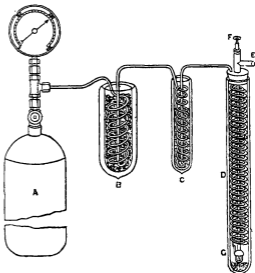
Уменьшеннымъ давлениемъ доставляетъ гораздо болѣе низкія температуры (до -200°). Самые способы опредѣленія столь низкихъ температуръ усовершенствовались, но сущность дѣла мало измѣнилась. Наиболѣе почетныхъ результатовъ въ отношеніи сжиженія газовъ достигъ въ послѣдніе годы XIX в. проф. Дьюаръ въ Лондонскомъ королевскомъ институтѣ, прославившемся именами Деви, Фарадея и Тиндала. Работая надъ большими количествами и сильными насосами, Дьюаръ получалъ напр., цѣлые килограммы кислорода и воздуха (температура кипѣнія при атмосфер. давленіи около -190°) въ жидкомъ видѣ и достигъ сохраненія ихъ въ этомъ состояніи долгое время, пользуясь для сего открытыми (выдутыми какъ видно на рисунокѣ) стеклянными сосудами съ двойными стѣнками (внутри еще посеребренными для отраженія лучей тепла), между которыми содержится пустота, препятствующая скорой передачѣ теплоты, а потому способствующая удержанію въ сосудѣ очень низкихъ температуръ на долгое время. Сжиженные кислородъ или воздухъ можно при этомъ переливать изъ



хранятся температура ниже -180° и можетъ испаряться въ часъ не болѣе 4 граммовъ изъ килограмма сжиженного воздуха.

сосуда въ другой и ими пользоваться для всякихъ изслѣдованій. Такъ напр. въ юнѣ 1894 г. Дьюаръ показалъ, производя охлажденіе жидкихъ кислородомъ, что при низкихъ температурахъ множество веществъ фосфор-

феръ [33], хотя этимъ приемомъ газы воздуха легко сжижаются. Это зависитъ отъ того, конечно, что температура абсолютнаго кипѣнія водорода лежитъ ниже, чѣмъ для всѣхъ другихъ извѣстныхъ газовъ, что находится въ связи съ наибольшею легкостью водорода. Дьюаръ (Dewar), который въ 1898 г.



открывающійся понемногу вентилъ F, причѣмъ водородъ, быстро расширившись (скорость истеченія до 15 куб. футовъ въ минуту), охлаждается и малая часть (около 1%) водорода получается въ жидкомъ видѣ, большая же часть подъ атмосфер. давленіемъ выходитъ чрезъ E. Со дна сосуда D сжиженный водородъ отводится въ другой (не изображенный на рисунокѣ) сосудъ сильно предохраненный (при помощи двойныхъ посеребренныхъ стѣнокъ съ пустотою между ними) отъ нагреванія и окруженный жидкимъ воздухомъ.

получилъ и изучилъ жидкій водородъ, дѣйствительно показалъ, что критическая температура этого газа лежитъ

сцируютъ (сами свѣтятся, напр. кислородъ, входя въ пустоту) и флуоресцируютъ (испускаютъ свѣтъ послѣ освѣщенія, напр. парафинъ, клей, и др.) гораздо сильнѣе, чѣмъ при обыкновенной температурѣ, что твердыя тѣла сильно измѣняютъ тогда свои механическія свойства и т. п. Сжиженный газъ, налитый въ упомянутой двойный сосудъ, сохраняется при обыкновенной температурѣ, конечно, только потому, что самъ сохраняетъ свою низкую температуру кипѣнія (подъ соответственнымъ давленіемъ, напр. воздухъ -191°), но испаряется въ маломъ количествѣ только потому, что для испаренія необходимо поглотить (такъ называемую—скрытую) теплоту, а она чрезъ двойныя стѣнки и пустоту медленно проникаетъ внутрь сосуда, подобно тому какъ теплота жилища медленно проходитъ чрезъ наши двойныя зимнія рамы. Именно применение такихъ сосудовъ съ двойными (даже тройными) стѣнками позволило Дьюару (1898 г.) не только получить жидкій водородъ, но и сохранять его столь долго, чтобы можно было опредѣлить его свойства и даже переходъ въ

около — 240°, т. е. при температурѣ, съ трудомъ достигаемой даже при помощи другихъ сжиженныхъ газовъ, испаряя ихъ подь уменьшеннымъ давлениемъ. Дьюаръ достигъ сжижения

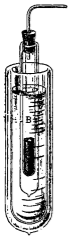


Схема прибора Дьюара, служившаго для получения (1900 г.) твердаго водорода Внутренний и наружный сосуды двойными стенками (изъ стекла) и пустотою между ними (сосуда Дьюара, вым. 32).

Въ обоихъ можно насосать газъ и тѣмъ поминжать (отъ испаренія) температуру. Во внутренней сосудѣ В находится жидкій водородъ, а въ наружный — жидкій воздухъ. Изъ этого послѣднато вымачивается газъ, и когда онъ отъ —150° еще сильно охладится, тогда изъ внутренняго сосуда также вымачивается водородный газъ, чрезъ что его температура отъ —252° еще понижается и доходитъ до —256°, пречемъ водородъ замерзаетъ.

подь обыкновеннымъ атмосфернымъ давлениемъ (около 760 мм.). Жидкій водородъ представляетъ тогда безцвѣтную жидкость, имѣющую вѣсъ литра около 0,086 гр.—при темп. плавленія — 256°, (т. е. самую легкую изъ всѣхъ извѣстныхъ), способную (чрезъ уменьшение давления и охлажденіе) замерзатъ въ

твердый видъ. Схема прибора, присвоеннаго для этой цѣли Дьюаромъ, дана на рисункѣ. А представляетъ металлическій резервуаръ съ водородомъ, сжатымъ до 180—200 атмосферъ. В и С—двустѣнные (съ пустотою между стѣнками) сосуды, въ которыхъ налита сжиженная углекислота и воздухъ испаряются подь уменьшеннымъ давлениемъ и охлаждаются проходящій по спирали водородъ до —203°. Въ третьемъ двустѣнномъ же сосудѣ D охлажденный и сжиженный водородъ при открытіи крана F расширяется, чрезъ что температура еще опускается, а тогда и получается сжиженный водородъ въ видѣ безцвѣтной жидкости, главныя свойства которой указаны въ текстѣ.

[33] Исслѣдованія С. Вроблевскаго въ Краковѣ ясно показали, что Пикте въ своемъ опытѣ не могъ, внутри прибора, имѣть сжиженный водородъ, и если онъ получался, то лишь въ моментъ выпусканія изъ прибора,

безцвѣтныя кристаллы, плавящіяся около — 256° [34].

при охлажденіи отъ расширенія, такъ какъ водородъ при —140° не даетъ жидкости ни при какомъ сдавливаніи, т. к. критическая его температура (абсолютнаго кипѣнія) лежитъ гораздо ниже, около —240°. Однако при расширеніи—туманъ получается, жидкое состояніе достигается, но не уединяется жидкость.

[34] Послѣ того, какъ въ началѣ 70-хъ годовъ выработывалось понятіе о темпер. абсолютнаго кипѣнія (*t_c* выноска 29) и стала очевидною связь ея съ отступленіями отъ закона Бойля-Мариотта, а особенно послѣ сжиженія постоянныхъ газовъ, общее вниманіе обратилось на усовершенствованіе основныхъ понятій о газообразномъ и жидкомъ состояніяхъ веществъ. Одни изслѣдователи шли путемъ дальнѣйшаго изученія паровъ (напр. Рамзай и Юнгъ), газовъ (напр. Амага) и жидкостей (напр. Заенчевскій, Надеждинъ и др.) особенно близъ *t_c* и *p_c*, другіе (напр. Коноваловъ, Де-Геенъ и др.) старались въ обычномъ (далекомъ отъ *t_c* и *p_c*) состояніи жидкостей найти ихъ отношеніе къ газамъ, а третьи (Ванъ-деръ-Ваальсъ, Клаузиусъ и др.), исходя изъ общепринятыхъ уже началъ механической теоріи тепла и кинетической теоріи газовъ, сдѣлавъ очевидное предположеніе о существованіи въ газамъ тѣхъ силъ, которыя явно дѣйствуютъ въ жидкостяхъ, выводили связь свойствъ тѣхъ и другихъ. Здѣсь, въ этомъ элементарномъ руководствѣ, неумѣстно малагать совокупность достигнутыхъ выводовъ (см. физическую химію), но полезно дать понятіе о результатахъ соображеній Ванъ-деръ-Ваальса, ибо они уясняютъ непрерывность перехода отъ жидкостей къ газамъ въ самомъ простѣйшемъ видѣ и, хотя выводъ нельзя считать совершеннымъ и окончательнымъ (см. вым. 25), тѣмъ не менѣе онъ столь глубоко проникаетъ въ сущность дѣла, что его значеніе не только отражается во множествѣ физическихъ изслѣдованій, но и въ области химіи, гдѣ столь обычные переходы вещества изъ газоваго въ жидкое состояніе, а также обратныя, и гдѣ самые процессы диссоціаціи, разложенія и соединенія необходимо не только уподобить перемѣнѣ физическихъ состояній, но и сводить къ нимъ, такъ какъ направленіе реакцій обуславливается физическимъ состояніемъ участвующихъ веществъ, что разработывали Гиббсъ, Ливенгъ и мног. др.

Для даннаго количества (вѣса, массы) опредѣленнаго вещества его состояніе выражается тремя переменными: объемомъ *v*, давлениемъ (упругостію) *p* и температурою *t* (по Цельсию). Хотя сжимаемость [*t*. е. $d(v)/d(p)$] жидкостей мала, но все же она ясно опредѣляется и измѣняется не только съ природою жидк., но и съ перемѣною ихъ температуры (при *t_c* сжимаемость жидкостей очень значительна) и давления. Хотя газы, слѣдуя при малыхъ измѣненіяхъ давленій закону Бойля-Мариотта, сжимаются однообразно, тѣмъ не менѣе и для нихъ, судя по отступленіямъ, существуетъ сложная зависимость *v* отъ *t* и *p*. То же относится до коэфф. расширенія [*=*

Будучи веществомъ очень трудно переходящимъ—отъ дѣйствія физико-

механическихъ силъ—въ жидкое и твердое состояніе, водородъ теряетъ

$p(v)/d(t)$ или $d(p)/d(t)$, который также измѣняется съ t и p , какъ для газовъ (см. вын. 26), такъ и для жидкостей (у нихъ при низк. t онъ очень великъ, напр. для водорода 0,024, азота 0,0056 и кислорода 0,0046). Поэтому уравненіе состоянія должно включать три переменныхъ v , p и t . Для, такъ называемаго, совершеннаго (идеальнаго) газа или для небольшихъ измѣненій въ плотности газа, должно принять элементарное выраженіе:

$$pv = R(273+t),$$

гдѣ R есть постоянное, измѣняющееся съ массою и природою газа. Въ простѣйшемъ видѣ, это уравненіе получаетъ видъ:

$$pv = RT,$$

гдѣ чрезъ T означена, такъ называемая, абсолютная температура или обычная t , сложенная съ 273, $T = t + 273$.

Исходя изъ предположенія о существованіи притяженія или внутренняго давленія (оно выражено въ a) пропорціональнаго квадрату плотности (или обратно пропорціональна квадрату объема) и объема или длины путей (выражена въ b) газовыхъ частицъ, Ванъ-деръ-Ваальсъ даетъ для газовъ другое, усложненное, уравненіе состоянія:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = 1 + 0,00867t,$$

если при 0° и при давленіи $p = 1$ (напр. при атмосферномъ) объемъ (напр. литръ) газа (или пара) принять за 1, а потому v и b выражать въ однихъ и тѣхъ же единицахъ, равно какъ p и a . Приведенныхъ равенствомъ **выражаются отступленія** отъ законовъ какъ Марриота, такъ и Гей-Люссака. Такъ, для водорода a должно признать ничтожно малымъ, $b = 0,0009$, если судить по даннымъ для 1000 и 2500 м. давленія (выноска 28). Для другихъ же постоянныхъ газовъ отступленія могутъ выражаться определенными значеніями a и b (хотя для самыхъ малыхъ давленій формула Ваальса неприложима) съ достаточнымъ для современной точности приближеніемъ. Очевидно также, что формула Ваальса можетъ выразить и разность коэффициентовъ расширенія газовъ съ переменною давленіемъ и съ измѣненіемъ приемовъ определенія (выноска 26). Сверхъ этого уравненіе В. д. Ваальса показываетъ, что температура абсолютнаго кипѣнія, $(tc) = 273 \left(\frac{8a}{27b} - 1\right)$. Она находится изъ того, что всѣ три возможные объема (три корня кубич. уравненія Ванъ-деръ-Ваальса) тогда одинаковы и равны $(vc) = 3b$. Давленіе въ этомъ случаѣ $(pc) = \frac{a}{27b^2}$. Эти отношенія между постоянными a и b и условіями критическаго состоянія, т. е. (tc) и (pc) , даютъ возможность определять однѣ величины другими. Такъ для эфира (вын. 29) $(tc) = 193^\circ$, $(tp) = 40$, откуда $a = 0,0307$, $b = 0,00533$. Отсюда $(pc) = 0,016$. Этотъ критическій объемъ занимаетъ,

судя по начальному условію, та масса эфира, которая при давленіи одной атмосферы занимаетъ при 0° одинъ объемъ, напр. литръ. А такъ какъ плотность паровъ эфира, по отношенію къ водороду = 37, а литръ водорода при 0° и давл. атм. вѣситъ 0,0896 грами., то литръ паровъ эфира вѣситъ 3,32 гр., слѣд. въ критическомъ состояніи (при 193° и 40 атм. давл.) 3,32 гр. занимаютъ объемъ 0,016 литра или 16 куб. сантиметровъ, слѣд. одинъ граммъ занимаетъ объемъ около 5 кубическ. сант. или вѣсъ одного куб. сантиметра эфира тогда около 0,21 гр. По изслѣдованіямъ Рамаля и Юнга (1887), приблизительно таковъ именно критическій объемъ эфира около температуры абсолютнаго кипѣнія, однако тогда сжимаемость жидкости столь велика, что малѣйшее измѣненіе давленія или температуры сильно вліяетъ на объемъ. Но изслѣдованія названныхъ ученыхъ доставили другое, косвенное, доказательство вѣрнаго состава уравненія В. д. Ваальса. Они нашли и для эфира, что изотерм, или линіи одинаковыхъ объемовъ (если измѣняются t и p), обыкн. суть прямыя, что составляетъ прямое слѣдствіе уравненія В. д. Ваальса.

Когда (1883) мною было показано, что удѣльные вѣса жидкостей уменьшаются *приблизительно* пропорціонально возрастанію температуры [$S_t = S_0 - Kt$ или $S_t = S_0 (1 - kt)$] гдѣ K есть модуль расширенія, кѣнящейся съ природою жидкостей, тогда не только вообще выступила со стороны измѣняемости объемовъ связь между газами и жидкостями, но и оказалось возможнымъ, пользуясь формулою В. д. Ваальса, изъ явленій расширенія жидкостей судить объ ихъ переходѣ въ паръ и связать, до тѣхъ поръ не считавшія въ прямой зависимости, всѣ главныя свойства жидкостей. Такъ, Торпе и Рюккеръ нашли, что $2(ct) + 273 = 1/k$, гдѣ k есть *модуль* расширенія жидкости въ вышеприведенной формулѣ. Напр. расширеніе эфира $C^4H^{10}O$ выражается съ достаточною точностію отъ 0° до 100° равенствами: $S_t = 0,736 (1 - 0,00154t)$ или $v_t = 1/(1 - 0,00154t)$, гдѣ 0,00154 есть модуль, а потому $(tc) = 188^\circ$, а по непосред. наблюд. = 194° . Для хлористаго кремнія $SiCl^4$ модуль = 0,00136, откуда $(tc) = 231^\circ$, а по опыту 230° . Съ другой стороны Д. П. Коноваловъ, принявъ, что въ жидкостяхъ вышнее давленіе (p) ничтожно мало сравнительно съ внутреннимъ (a въ форм. Ваальса) и что работа расширенія жидкостей пропорціональна ихъ температурѣ (какъ въ газахъ), прямо вывелъ изъ уравненія В. д. Ваальса вышеприведенную формулу расширенія жидкостей, а также и величину изъ скрытаго тепла испаренія, сѣвѣленія и т. п. Такимъ образомъ уравненіе В. д. Ваальса оказалось обнимающимъ газообразное, критическое и жидкое состоянія веществъ и показывающимъ ихъ взаимную связь. Поэтому, хотя уравненіе В. д. Ваальса нельзя считать совершенно общимъ и точнымъ, но

свое газообразное состояніе (то-есть свою упругость или физическую энергію частицъ, или ихъ быстрое поступательное движеніе) сравнительно легко подъ вліяніемъ химическаго притяженія [35], что проявляется не только въ томъ, что водородъ съ кислородомъ (два постоянныхъ газа) даютъ жидкую воду, но и во многихъ явленіяхъ поглощенія водорода.

Водородъ сильно поглощается нѣкоторыми твердыми тѣлами, напр., углемъ и губчатой платиной. Если въ цилиндръ, наполненный водородомъ и стоящій въ ваннѣ со ртутью, ввести кусокъ свѣже-прокаленнаго угля, то уголь поглощаетъ въ себя до двухъ объемовъ водорода. Губчатая платина сгущаетъ еще больше водорода. Но больше всѣхъ металловъ поглощаетъ водорода палладій, сѣрый металлъ, сопутствующій въ природѣ платинѣ. Гремъ показалъ, что накалиный до краснакалиднаго жара и охлаждаемый въ атмосферѣ водорода, палладій удерживаетъ до 600 объемовъ водорода. Поглотивши, онъ удерживаетъ тогда его и при обыкновенной температурѣ, выдѣляетъ же опять только при накали-

оно не только много точнѣе, чѣмъ $p = RT$, но и общѣе, потому что прилагается къ газамъ и жидкостямъ. Дальнѣйшія изслѣдованія, конечно, дадутъ дальнѣйшія приближенія къ истинѣ и покажутъ связь между составомъ и постоянными (a и b), но и въ современной формѣ уравненія состоянія должно видѣть крупный успѣхъ естествознанія.

Клаузиусъ (въ 1880), принявъ во вниманіе измѣняемость a въ равенствѣ В. д. Ваальса съ температурою, далъ слѣдующее уравненіе состоянія:

$$\left(p + \frac{a}{T(v+c)^2}\right)(v-b) = RT.$$

Сарро (1882) применилъ эту формулу къ даннымъ Амага для водорода и нашелъ $a = 0,0551$, $c = -0,00043$, $b = 0,00089$, а потому расчелъ для него температуру абсолют. кнп. — 174° , а $(pc) = 99$ атм. Но такъ какъ подобный же расчелъ для кислорода (-105°), азота (-124°) и болотнаго газа (-76°) далъ tc высшія, чѣмъ въ действительности (см. вын. 29), то надо думать, что и для водорода температура абсолютнаго кнп'я лежитъ ниже. — 174° , и дѣйствительно она около — 240° . Подробное развитіе наивѣрныхъ здѣсь понятій должно искать въ физической химіи.

[35] Этогъ и множество подобныхъ случаевъ ясно показываютъ, сколь велики внутреннія химическія силы, сравнительно съ физическими и механическими.

ваній въ краснакалидномъ жарѣ [36]. Эта способность нѣкоторыхъ металловъ поглощать водородъ объясняетъ способность нѣкоторыхъ металлическихъ трубокъ, напр. сдѣланныхъ изъ платины или желѣза, пропускать водородный газъ [37]. Она названа окклюдією и представляетъ точно такое же явленіе, какъ раствореніе, то-есть основывается на способности металловъ давать съ водородомъ непрочныя, легко диссоціирующія соединенія [38], подобныя тѣмъ, какія соли даютъ съ во-

[36] Способность палладія поглощать водородъ и чрезъ то увеличиваться въ объемѣ можетъ быть легко демонстррована, взявъ за катодъ пластинку палладія, покрытую съ задней стороны изолирующимъ лакомъ. Выдѣляющійся при дѣйствіи тока водородъ, удерживается свободною металлическою поверхностью палладія, а потому пластинка его отъ этого сильно изгибается. Прикрѣпивъ къ ея концу длинную стрѣлку (напр. перышко), можно видѣть это изгибаніе съ ясностію, а пропуская токъ въ обратную сторону (тогда на палладіѣ выдѣляется кислородъ, который съ поглещеннымъ водородомъ даетъ воду), можно показать, что, теряя водородъ, пластинка палладія обратно испрямляется.

[37] Девиль открылъ, что при краснакалидномъ жарѣ желѣзо и платина становятся проницаемыми для водорода, а Гремъ доказалъ, что только водородъ способенъ такимъ образомъ проникать названные металлы. Кислородъ, азотъ, амміакъ и многіе другіе газы проникаютъ въ количествахъ совершенно ничтожныхъ. Онъ показалъ, что чрезъ поверхность 1 кв. метра платины, толщиной въ 1,1 миллиметра, при краснакалидномъ жарѣ, въ пустое пространство проходитъ около 500 куб. сант. водорода въ минуту, а другіе газы едва примѣтныя количества. Каучукъ обладаетъ такою же способностію пропускать водородъ (см. слѣд. главу), а именно, при обыкновенной температурѣ 1 квадрат. метръ, толщиной 0,014 миллиметр., пропускаетъ около 127 куб. сант. водорода въ минуту. Въ опытѣ разложенія воды накаливаніемъ въ пористыхъ трубкахъ, можно съ выгодой замѣнить глиняную трубку платиновою. Гремъ показалъ, что, помѣщая подобныя условія платиновою трубку съ водородомъ и окружаая ее трубою съ воздухомъ, можно замѣчать выдѣленіе водорода по уменьшенію давленія въ платиновой трубкѣ. Въ теченія часа почти весь водородъ (97%) выходитъ изъ трубки, не замѣняясь воздухомъ. Очевидно, что окклюдія и прохожденіе водорода сквозь металлы, способные его окклюдировать, не только тѣсно связаны между собою, но и обусловливаются способностію металловъ давать съ водородомъ соединенія различной степени прочности—совершенно какъ при растворахъ.

[38] Палладій, какъ оказалось при дальнѣйшихъ изслѣдованіяхъ, даетъ съ водородомъ опредѣленное соединеніе Pd^4H (гл. 23),

дою. Нѣкоторые изъ такихъ прямыхъ соединеній водорода съ металлами уединены Вилклеромъ, Муассаномъ и др. (см. гл. 12, 14 и др.).

При обыкновенной температурѣ водородъ очень слабо и рѣдко вступаетъ въ реакціи. Способность газообразнаго водорода къ реакціямъ становится очевидно только при измѣненіи условий—при сжатіи, при нагрѣваніи, при дѣйствіи свѣта, да въ моментъ выдѣленія. Однако, и при этихъ обстоятельствахъ онъ соединяется непосредственно только съ весьма небольшимъ числомъ тѣлъ. Изъ простыхъ тѣлъ водородъ соединяется непосредственно съ кислородомъ, серою, фторомъ, хлоромъ, углеродомъ, калиемъ и нѣкоторыми другими, но ни съ большинствомъ металловъ, ни съ азотомъ, фосфоромъ и т. п. онъ прямо не соединяется. Извѣстны, однако, соединения водорода съ нѣкоторыми изъ простыхъ тѣлъ, на которыхъ онъ прямо не дѣйствуетъ; они получены не прямымъ путемъ, а черезъ реакціи разложенія или двойного разложенія другихъ водородистыхъ соединений. Способность водорода къ соединенію съ кислородомъ при накаиваніи опредѣляетъ горючесть водорода. Мы уже видѣли, что водородъ легко зажечь, и онъ горитъ тогда блѣднымъ, то-есть не свѣтящимся, пламенемъ [39]. Водородъ не соединяется при обыкновенной температурѣ съ кислородомъ, но при накаиваніи такое соединеніе происходитъ [40], сопровождаясь отдѣ-

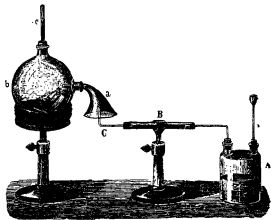
но особенно было поучительно изслѣдованіе водородистаго натрія (гл. 12) NaH .

Расплавленный чугунъ поглощаетъ водородъ, но остывая, его выдѣляетъ. Раствореніе водорода металлами основывается на нѣкоторой степени сходства его съ металлами и можетъ быть уподоблено растворенію металловъ во ртути и образованію сплавовъ. Въ химическихъ свойствахъ водорода, какъ далѣе увидимъ, есть много металлическаго. Металлическія свойства водорода выражаются также въ томъ, что онъ отлично проводитъ теплоту, какъ металлы, что не свойственно другимъ газамъ (Магнусъ).

[39] Если желаютъ получить водородное пламя совершенно безцвѣтнымъ, то его необходимо выпускать изъ платиноваго наконечника; стеклянный конецъ газоотводной трубки сообщаетъ пламени желтое окрашиваніе, зависящее отъ присутствія въ этомъ случаѣ паровъ натрія, находящагося въ стеклѣ (гл. 13).

[40] Представимъ себѣ, что по трубкѣ идетъ струя водорода и раздѣлимъ мысленно эту

леніемъ большого количества теплоты. Продуктъ этого горѣнія есть вода, то-есть соединеніе кислорода съ водородомъ. Это есть синтезъ воды; а мы ви-



Образованіе воды при горѣніи водорода. 1/2. А приборъ для полученія водорода. В трубка съ хлористымъ кальціемъ для его высушиванія. С трубка, изъ которой выходитъ водородъ. Его зажигаютъ и надъ пламенемъ устанавливаютъ воронку а, излучающую шаръ в, воздухъ изъ котораго вытягиваютъ аспираторомъ черезъ трубку с. Въ шарѣ собирается образующаяся вода.

дѣли ранѣе ея анализъ, ея разложеніе на составныя части. Синтезъ воды весьма легко видѣть, если надъ горящимъ пламенемъ водорода поставить холодный стеклянный колоколь или, что еще лучше, если пламя водорода зажечь въ трубкѣ холодильника. Образующаяся вода будетъ на стѣнкахъ холодильника сгущаться въ каплеобразное состояніе и стекать [41].

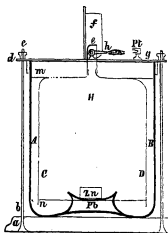
струю на нѣсколько частей, постепенно выходящихъ изъ отверстія. Первая часть зажигается, т. е. накаивается, и въ накаивенномъ состояніи соединяется съ кислородомъ воздуха. При этомъ соединеніи отдѣляется значительное количество тепла. Выделяющаяся теплота накаиваетъ вторую часть выделяющагося водорода, такъ сказать, зажигаетъ ее, и потому если зажженный водородъ продолжаетъ горѣть, если непрерывно будетъ притекать новый водородъ и если атмосфера, въ которой происходитъ горѣніе, не ограничена и содержитъ кислородъ.

[41] Горючесть водорода можетъ быть показана при непосредственномъ разложеніи воды натріемъ. Если въ чашку съ водою бросить шарикъ натрія, то онъ плаваетъ, отдѣляя водородъ, который можно зажечь. Отъ присутствія натрія пламя получаетъ желтое окрашиваніе. Если взять калий, то водородъ воспламеняется самъ, потому что при этомъ отдѣляется столько тепла, что его достаточно для накаиванія и воспламененія водорода. Пламя отъ калия получается фиолетовое. Если натрій бросить не на воду, а на кислоту, или даже на густой растворъ каменды, то тогда водородъ

Свѣтъ не помогаетъ образованію соединенія водорода съ кислородомъ, такъ что смѣсь этихъ двухъ газовъ, оставленная на дѣйствиі свѣта, не измѣняется; но электрическая искра дѣйствуетъ совершенно сходственно съ пламенемъ, чѣмъ и пользуются для того, чтобы воспламенить внутри сосуда смѣсь кислорода съ водородомъ или гремучій газъ, какъ это будетъ объяснено въ слѣдующей главѣ. Такъ какъ водородъ (равно и кислородъ) сгущается губчатою платиною, черезъ что происходитъ повышеніе температуры, и такъ какъ платина дѣйствуетъ контактомъ (Введение), то водородъ соединяется съ кислородомъ также подвліяніемъ платины, какъ показали Доберейнеръ. Если въ смѣсь водорода и кислорода бросить губчатую платину, то происходитъ взрывъ. Если смѣсь газовъ пропускать чрезъ губчатую платину, то происходитъ также соединеніе и платина накаливается [42].

также воспламеняется. Должно дѣлать эти опыты осторожно, потому что подъ конецъ иногда происходящая масса окисла натрія (вып. 8) разбрасывается, а потому лучше закрывать стекломъ тотъ стаканъ, въ которомъ производится опытъ.

[42] Такимъ свойствомъ губчатой платины пользуются въ такъ называемомъ *водородномъ*



Схематическое изображение водородного огня въ разрезѣ: а подставка, АВ стаканъ, CD внутренній колоколь, герметически закручиваемымъ въ оправѣ в. Пластина d и винты b с удерживаютъ стаканъ и колоколь. Уровень кислоты въ колоколѣ в ниже, чѣмъ выѣ его въ m, отчего при открытіи крана, находящагося въ e и дѣйствующаго съ помощью крышки f, водородъ вытекаетъ чрезъ коническій h на платину g. 1/3 кат. вольтамы.

огнемъ. Оно состоитъ изъ цилиндра или стакана, на дно котораго ставится свинцовая (по-

Наибольшую склонность къ прямому реагированію водородъ представляетъ по отношенію къ фтору и хлору, образуя фтористый HF и хлористый HCl водородъ, которые подробнѣе разсматриваются въ главѣ 11-ой.

Хотя газообразный водородъ не дѣйствуетъ [43] вовсе на многія тѣла прямо,

тому что сѣрная кислота не разъѣдаетъ свинца) поддержка, на нее кладется цинкъ. Этотъ цинкъ покрывается колоколомъ, снизу открытымъ и сверху снабженнымъ краномъ. Въ пространство между стѣнками стакана и колокола наливается сѣрная кислота. Она будетъ сжимать газъ, находящійся въ колоколѣ. Если открыть кранъ этого колокола, то газъ будетъ выходить, а сѣрная кислота будетъ заступать его мѣсто и тогда придетъ въ прикосновеніе съ цинкомъ, отдѣлитъ водородъ и онъ будетъ выходить чрезъ кранъ. Если кранъ закрытъ, то выдѣляющійся водородъ будетъ увеличивать давленіе газа въ колоколѣ и черезъ это вытѣснитъ опять сѣрную кислоту въ пространство между стѣнками стакана и колокола. Такимъ образомъ, открывая и закрывая кранъ, можно, по произволу, прекращать или возобновлять дѣйствіе сѣрной кислоты на цинкъ и имѣть по желанію струю водорода. Если теперь передъ этою струею поставитъ кусокъ губчатой платины, то водородъ воспламеняется, потому что губчатая платина сгущаетъ въ себѣ водородъ, нагревается и воспламеняетъ водородъ. Значительное нагреваніе платины зависитъ, между прочимъ, отъ того, что сгущенный въ ея порахъ водородъ встрѣчаетъ тамъ же сгущенный предварительно кислородъ воздуха, и въ этомъ сгущенномъ состояніи водородъ соединяется весьма легко съ кислородомъ. Такимъ образомъ водородное огниво даетъ струю воспламеняющагося водорода, когда отворяютъ кранъ. Для того, чтобы дѣйствіе было правильно, необходимо имѣть губчатую платину совершенно чистою и еще лучше обернутую въ тонкій (какъ листовое золото) листокъ металлической платины, потому что тогда пыль воздуха не будетъ примѣшиваться къ платинѣ. Во всякомъ случаѣ, черезъ нѣкоторое время необходимо очищать платину, для чего достаточно ее вскипятить въ азотной кислотѣ, не растворяющей платины, но удаляющей нечистоты. Это неудобство и заставило устроить другіе виды водороднаго огнива, основанные на томъ, что при открытіи крана происходитъ электрическая искра передъ самымъ тѣмъ отверстиемъ, изъ котораго вытекаетъ водородъ. Это устраняется такимъ образомъ, что во время вращенія крана или погружается цинкъ отъ гальванической пары въ элементъ и даетъ токъ, или вращается стеклянный кружокъ небольшой электрической машины, дающей искру.

[43] Въ тѣхъ условіяхъ, при которыхъ водородъ соединяется съ кислородомъ, онъ способенъ соединяться и съ хлоромъ. Смѣсь водорода съ хлоромъ взрываетъ при пропусканіи искры, или чрезъ прикосновеніе съ накаленнымъ тѣломъ, а также въ присутствіи губчатой платины; но, кромѣ того, для соедине-

но въ состояніи выдѣленія часто взаимодѣйствіе происходитъ. Такъ, напримѣръ, вода, на которую дѣйствуетъ амальгама натрія, заключаетъ въ себѣ водородъ въ моментъ его выдѣленія. Здѣсь водородъ выдѣляется изъ жидкости и въ первый моментъ своего образованія долженъ имѣть сгущенную форму [44]; въ этомъ сгущенномъ видѣ онъ способенъ реагировать на тѣла, на которыя въ видѣ газа не дѣйствуетъ. Особенно многочисленны реакціи вытѣсненія металловъ водородомъ въ моментъ его выдѣленія [45]. Ме-

ня водорода съ хлоромъ достаточно одного дѣйствія свѣта: если смѣсь равныхъ объемовъ водорода и хлора выставить на дѣйствіе солнечнаго свѣта, то полное соединеніе совершается со взрывомъ, быстро. Съ углеродомъ водородъ прямо не соединяется, ни при обыкновенной температурѣ, ни при дѣйствіи жара и давления; но если черезъ угольные электроды, немного удаленные другъ отъ друга (какъ при полученіи такъ называемой вольтовой дуги), пропускать гальваническій токъ такъ, чтобы образовалась свѣтящаяся дуга, въ которой частицы угля переносятся съ одного полюса на другой, то, при томъ сильномъ жарѣ, которому подверженъ въ этомъ случаѣ уголь, онъ способенъ соединяться съ водородомъ. Изъ угля и водорода образуется при этомъ особый пахучій газъ, называемый ацетиленомъ C^2H^2 .

[44] Есть другое объясненіе легкости реакцій, идущихъ въ моментъ выдѣленія. Мы увидимъ послѣдствія, что частицы водорода содержатъ два его атома H^2 , но есть простыя тѣла, содержащія въ своей частицѣ лишь одинъ атомъ, напр., такова ртуть. Поэтому, всякая реакція газообразнаго водорода должна сопровождаться разьединеніемъ той связи, которая существуетъ между его атомами, образующими частицу. А въ первый моментъ выдѣленія предполагаютъ существованіе свободныхъ атомовъ водорода. Они то и дѣйствуютъ энергично, по этому предположенію. Гипотеза эта слабо опирается на факты, а понятіе о сгущеніи водорода въ моментъ его выдѣленія болѣе естественно и согласуется съ тѣмъ, что (вып. 12) сжатый водородъ вытѣсняетъ палладій и серебро (Бруннеръ, Бекетовъ), то есть дѣйствуетъ, какъ въ моментъ выдѣленія. О тѣхъ свойствахъ, какія имѣютъ уединенные атомы (ионы) водорода—судить нынѣ невозможно, такъ какъ нѣкоторыя изъ веществъ, частицы которыхъ содержатъ одинъ атомъ, химически очень дѣятельны (напр. Na), а другіе (напр. аргонъ) совершенно инертны.

[45] Когда взята, напр., соль серебра и къ ней прибавлена кислота и цинкъ, тогда серебро восстанавливается; но здѣсь можно прямо объяснить реакцію дѣйствіемъ цинка, а не водорода въ моментъ его выдѣленія. Однако, есть и такіе примѣры, гдѣ такое объясненіе мало приложимо; такъ, напр., водородъ, въ моментъ выдѣленія, легко отнимаетъ кислородъ отъ его

таллы, какъ мы увидимъ послѣ, способны, во многихъ случаяхъ, замѣнять другъ друга; они также, а иногда еще и легче, замѣняютъ водородъ и замѣняются имъ. Мы видѣли этому примѣръ въ образованіи водорода изъ воды, сѣрной кислоты и др. Во всѣхъ этихъ случаяхъ металлы — натрій, желѣзо, цинкъ вытѣсняютъ водородъ, находящійся въ этихъ соединеніяхъ. Точно такимъ же способомъ, какимъ водородъ вытѣсняется изъ воды, онъ можетъ быть вытѣсненъ изъ многихъ его соединеній посредствомъ металловъ; такъ, напримѣръ, хлористый водородъ, образующійся непосредственно черезъ соединеніе водорода съ хлоромъ, при дѣйствіи очень многихъ металловъ даетъ водородъ, какъ сѣрная кислота. Изъ соединеній водорода съ азотомъ металлы калий и натрій также вытѣсняютъ водородъ; только изъ соединеній углерода съ водородомъ металлы не вытѣсняютъ послѣдняго. Въ свою очередь водородъ способенъ вытѣснять металлы; особенно легко совершается это при нагрѣваніи и съ такими металлами, которые сами водорода не вытѣсняютъ. Если взять соединенія многихъ металловъ съ кислородомъ и при накаиваніи пропускать черезъ эти соединенія водородъ, то водородъ отнимаетъ кислородъ отъ металловъ, такъ сказать—заступаетъ ихъ мѣсто, вытѣсняетъ ихъ, какъ металлы вытѣсняютъ водородъ. Если черезъ соединеніе мѣди съ кислородомъ пропускать при накаиваніи водородъ, то получается металлическая мѣдь и вода: $CuO + H^2 = Cu + H^2O$. Такого рода двойное разложеніе называется **возстано-**

соединеній съ азотомъ, если послѣднія будутъ въ растворѣ, и переводитъ азотъ съ соединенія съ водородомъ. Здѣсь, такъ сказать, встрѣчаются азотъ и водородъ въ моментъ своего выдѣленія и въ этомъ состояніи соединяются. Изъ этого очевидно, что упруго-газообразное состояніе водорода полагаетъ предѣлъ его энергіи, препятствуетъ ему вступать въ тѣ соединенія, къ которымъ онъ способенъ. Въ состояніи выдѣленія мы имѣемъ водородъ въ негазообразномъ видѣ и дѣйствіе его тогда гораздо энергичнѣе. Притомъ въ моментъ выдѣленія то тепло, которое скрылось бы въ газообразномъ водородѣ, передается его частицамъ и, слѣдовательно, онѣ находятся въ состояніи напряженности, причемъ и могутъ дѣйствовать на многія вещества.

влениемъ по отношенію къ металламъ, которые при этомъ возстановляются въ металлическомъ видѣ изъ своихъ соединений съ кислородомъ. Но необходимо помнить, что не всѣ металлы прямо вытѣсняють водородъ изъ его соединения съ кислородомъ и др., и обратно: водородъ способенъ вытѣснять не всѣ металлы изъ ихъ соединения съ кислородомъ; такъ, онъ не вытѣсняетъ калия, кальція, алюминія изъ обычныхъ ихъ соединений съ кислородомъ. Если мы, такимъ образомъ, составимъ рядъ изъ металловъ: K, Na, Ca, Al... Fe, Zn, H... Cu, Pb, Ag, Au, то первые способны отнимать кислородъ отъ воды, то-есть вытѣсняють водородъ, а послѣдніе этого не дѣлають, сами же, напротивъ того, возстановляются водородомъ, то-есть имѣють, какъ говорятъ, меньшее сродство къ кислороду, чѣмъ водородъ, тогда какъ K, Na, Ca—большее. Это выражается и въ количествѣ тепла, отдѣляемаго при соединеніи съ кислородомъ (см. выноску 7), и проявляется въ томъ, что K, Na и т. п., разлагая воду, выдѣляютъ теплоту, а Cu, Ag и т. п. сдѣлать это не могутъ, потому что, соединяясь съ кислородомъ, выдѣляютъ меньше тепла, чѣмъ водородъ, а потому и выходятъ, что, когда водородъ возстановляетъ эти металлы, тогда отдѣляется тепло. Такъ, напр., если 16 грам. кислорода соединяется съ мѣдью, выдѣляется 38000 единицъ тепла, а когда 16 гр. кислорода соединяется съ водородомъ, чтобъ образовать воду, выдѣляется 69000 ед. тепла; натрій же, соединяясь съ 16 гр. кислорода, отдѣляетъ 100000 единицъ тепла. Этотъ примѣръ ясно показываетъ, что прямо, непосредственно идуть такіа химическія реакціи, которыя выдѣляютъ теплоту: натрій разлагаетъ воду, а водородъ возстановляетъ мѣдь, потому что это суть **реакціи экзотермическія** или выдѣляющія тепло; мѣдь не разлагаетъ воды, потому что такая реакція должна бы сопровождаться поглощеніемъ (сокрытіемъ) тепла или относится къ реакціямъ **эндотермическимъ**, при которыхъ тепло поглощается, а такіа реакціи прямо обыкновенно не совершаются, хотя съ прибавкою откуда либо (отъ электричества, источниковъ тепла и т. п.) посторонней энер-

гіи могутъ происходить и подобныя реакціи [46].

Возстановленіе металловъ водородомъ служитъ средствомъ для **опредѣленія вѣсового состава воды**. Обыкновенно для этого служатъ окисъ мѣди. Накаливая ее въ водородѣ, опредѣляютъ количество образующейся воды, а количество кислорода, въ ней находящагося, найдется по убыли въ вѣсѣ окиси мѣди. Должно взвѣсить окисъ мѣди непосредственно до опыта и послѣ него. Разность покажетъ вѣсъ кислорода, вошедшаго въ составъ образовавшейся воды. Такимъ образомъ придется взвѣшивать только тѣла твердыя, что представляетъ уже весьма большую выгоду относительно точности [47]. Дюлонъ и Берцеліусъ сдѣлали первое (1819) подобное опредѣленіе и нашли этимъ способомъ, что вода содержитъ 88,91 кислорода и 11,09 водорода во 100 частяхъ, или на 1 ч. водорода 8,008 частей кислорода. Дюма (1842 г.) усовершенствовалъ этотъ способъ и нашелъ, что на 100 ч. кислорода въ водѣ содержится 12,515 ч. водорода, то есть на 1 ч. водорода 7,990 ч. кислорода [48], а потому съ тѣхъ поръ

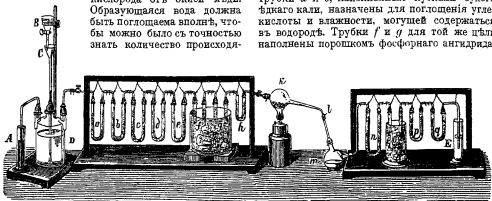
[46] Нѣсколько численныхъ данныхъ и изображеній, сюда относящихся, изложено выше, въ выноскахъ 7, 9 и 11. Замѣтимъ, что дѣйствіе Fe или Zn на H²O представляетъ реакцію обратимую, реакція же CuO + H² = Cu + H²O необратима; мѣра средствъ здѣсь очень различна, а потому даже при большомъ избыткѣ воды водорода не выдѣляется, сколько то по сихъ поръ извѣстно. Если взять опредѣленное количество металла и кислоты и производить реакцію въ замкнутомъ пространствѣ, то выдѣленіе водорода прекращается, когда упругость его дойдетъ до той, при которой сжатый водородъ вытѣсняетъ металлъ. Результатъ зависитъ отъ природы металла и крѣпости раствора кислоты. Тамманъ и Нернстъ (1892) нашли, что по величинѣ этой предѣльной упругости водорода металлы стоятъ въ слѣдующемъ порядкѣ: Na, Mg, Zn, Al, Cd, Fe, Ni.

[47] Такое опредѣленіе можно произвести въ приборѣ, подобномъ изображенному въ вын. 13, гл. 1, если въ D помѣстить окисъ мѣди, въ газометръ A водородъ, а въ E собирать образующуюся воду.

[48] Опишемъ приемъ и результаты Дюма. Для опредѣленія состава воды необходима чистая, сухая окисъ мѣди. Ее приготавлиють, накаливая мѣдь при доступѣ воздуха. Дюма бралъ такое количество окиси мѣди, чтобы получалось каждый разъ до 50 гр. воды. Такъ какъ окисъ мѣди взвѣшивается до опыта и послѣ него и по разности опредѣляется водородъ, который содержится въ водѣ, то необ-

и принимается обыкновенно, что *въ водѣ на 1 часть водорода почти 8 вѣсовыхъ*

ходимо, чтобы при прокаливаніи окиси мѣди въ водородѣ изъ нея не выдѣлялось ничего другого, кромѣ кислорода, образующаго воду. Водородъ также необходимо было имѣть совершенно чистый, не только не содержащій нисколько влажности, но и никакихъ другихъ примѣсей, могущихъ растворяться въ водѣ или соединяться съ мѣдью и давать съ нею какое-либо другое соединеніе. Въ приборѣ съ окисью мѣди, который на рисункѣ обозначенъ буквою *k* и который накаливается, не должно оставаться нисколько воздуха, иначе кислородъ воздуха, соединяясь съ пропускаемымъ водородомъ, можетъ образовать воду, не поглощая кислорода отъ окиси мѣди. Образующаяся вода должна быть поглощаема вполне, чтобы можно было съ точностью знать количество происходя-



Приборъ, употребленный Дюма для опредѣленія состава воды. Описанъ въ выноскѣ 48. 1/2.

щей воды. Водородъ получается въ стеклянкѣ *D* съ тремя горлами. Въ среднее горло вливается, чрезъ воронки *B* и *C*, сѣрная кислота, служащая для дѣйствія на цинкъ. Въ *D* выдѣляется водородъ, въ трубкахъ *a*, *b*. *h* онъ очищается, въ *k* приходитъ въ прикосновеніе съ накаленною окисью мѣди, даетъ воду и восстанавливаетъ металлическую мѣдь, въ *m* сгущается (отъ охлаждения) образовавшаяся вода, а остатки ея поглощаются въ трубкахъ *n*, *o*, *p*. Вотъ общее расположеніе прибора. Убыль вѣса шара *k* покажетъ количество кислорода, вошедшаго въ составъ воды. Шаръ *m* и трубки *n*, *o* и *p* удержатъ воду, притупятъ въ вѣсѣ, и по этой прибыли судятъ о количествѣ происшедшей воды. Зная содержаніе кислорода въ происшедшей водѣ, узнаемъ и количество водорода, въ ней заключающагося, слѣдовательно опредѣлимъ вѣсовую составъ воды. Такова сущность опредѣленія. Обратимся къ нѣкоторымъ частностямъ. Въ крайнее горло стеклянки *D* вставляется трубка, погруженная въ сосудъ со ртутью *A*. Это служитъ для того, чтобы въ приборѣ давленіе не могло значительно увеличиваться при быстромъ выдѣленіи водорода. Если бы давленіе значительно увеличилось, то тогда токъ газовъ и паровъ былъ бы очень быстръ и, вслѣдствіе того, водородъ не успѣлъ бы вполне очиститься и вода вполне поглотится въ трубкахъ, назначенныхъ для этой цѣли. Въ третье горло вуль-

частей кислорода. А такъ какъ наиболѣе точныя опредѣленія состава воды

фовой стлѣнки вставляется трубка, отводящая водородъ въ очистительный снарядъ, состоящій изъ 8 изогнутыхъ трубокъ, назначаемыхъ для очищенія и испытанія водорода. Водородъ, выдѣляемый цинкомъ изъ сѣрной кислоты, очищается въ этомъ случаѣ пропусканіемъ черезъ трубки, наполненныя кусками стекла, смоченнаго растворами азотно-свинцовой соли (*a*) и сѣрносеребряной соли (*b*). Вѣдокъ кали (*c*) удерживаетъ могущія выдѣляться кислоты. Азотносвинцовая соль удерживаетъ сѣрнистый водородъ, а мышьяковистый водородъ удерживается въ трубкѣ съ сѣрносеребряною солью. Слѣдующія затѣмъ трубки *d* и *e*, наполненныя кусками сухого вѣдкаго кали, назначены для поглощенія углекислоты и влажности, могущей содержаться въ водородѣ. Трубки *f* и *g* для той же цѣли наполнены порошкомъ фосфорнаго ангидрида,

перемѣшаннымъ съ кусками пемзы. Онѣ погружены въ охлаждающую смѣсь. Небольшая трубка *h* содержитъ вещества, поглощающія воду, и передъ опытомъ взвѣшивается. Это служитъ для того, чтобы узнать, не осталась-ли въ водородѣ влажности. Если ея не было, то эта трубка сохраняетъ свой первоначальный вѣсъ во время опыта; если же въ выдѣляющемся водородѣ влажность еще оставалась, то она прибавитъ въ вѣсѣ. Окись мѣди насыпается въ шарикъ *k*, который предварительно въ теченіе долгаго времени высушивается съ содержащеюся въ немъ окисью мѣди. Изъ него потомъ выкачиваютъ воздухъ, чтобы взвѣсить окись мѣди въ пустомъ пространствѣ и не имѣть поправокъ на взвѣшивание воздуха. Шарикъ *k* дѣлается изъ тугоплавкаго стекла, чтобы могъ выдержать продолжительное (часовъ 20) прокалываніе, не измѣняя своей формы. Взвѣшенный шарикъ соединяютъ съ очистительнымъ снарядомъ только тогда, когда долгое время уже проходитъ чрезъ него водородъ и когда опытъ покажетъ, что выдѣляющійся изъ очистительнаго снаряда (изъ *h*) водородъ чистъ и не содержитъ нисколько воздуха. Трубка *n* содержитъ куски прокаленнаго поташа, *o* и *p*—фосфорнаго ангидрида, или пемзы, смоченной сѣрною кислотою. Последняя трубка *q* назначается для опредѣленія того, вся ли происшедшая вода поглотилась, и взвѣшивается, вслѣдствіе того, отдѣльно. Стаканъ *E* содержитъ

согласно показали въ послѣднее время (1888—Кейзеръ, 1895—Морлей, 1896—Томсенъ и др.), что въ водѣ на одну вѣсовую часть водорода содержится не болѣе 7,945 и не менѣе 7,935 кислорода, то нынѣ для наиболѣе точныхъ изслѣдованій принимается, что въ водѣ

сѣрную кислоту, чрезъ которую выдѣляется избытокъ водорода; посредствомъ него можно легко судить, какъ быстро проходить газъ чрезъ аппаратъ и, потому, слѣдуетъ ли прибавлять токъ проходящаго газа. Передъ опытомъ, составивши предварительно снарядъ, необходимо убѣдиться, что всѣ его части держатъ хорошо, то есть герметически и не пропускаютъ газа. Когда взвѣшенные части соединены между собою и сообщеніе во всемъ снарядѣ установлено, тогда шаръ *k* нагрѣваютъ (спиртовою или иной лампою), происходитъ возстановленіе окиси мѣди и образованіе воды. Когда почти вся окись мѣди возстановится, тогда лампу удаляютъ и приборъ охлаждають, пропускаютъ во все время водорода. Послѣ этого охлажденія запаиваютъ вытянутый конецъ шара *k* и изъ него выкачиваютъ остальной водородъ, чтобы снова взвѣсить въ безвоздушномъ пространствѣ. Поглотительные снаряды останутся наполненными водородомъ, слѣдовательно, будутъ представлять менѣйшій вѣсъ, чѣмъ въ томъ случаѣ, если бы они были наполнены воздухомъ, какъ было до опыта, и потому, отдѣливши шаръ *k*, чрезъ поглотительный снарядъ пропускаютъ струю сухого воздуха, пока выдѣляющійся изъ стакана *E* газъ не будетъ содержать нѣсколько водорода; тогда взвѣшиваютъ шаръ *m* и трубки *n* и *o*, чтобы опредѣлить количество образующейся воды. Такое опредѣленіе было сдѣлано Дюма многократно. Средній результатъ: на 10000 частей кислорода въ водѣ водорода 1253,3. Исправляя эти числа на количество воздуха, содержащагося въ растворѣ въ сѣрной кислотѣ, служащей для добыванія водорода, Дюма получилъ среднее число: 1251,5 а крайніе предѣлы 1247,2 и 1256,2. Это показываетъ, что на 1 часть водорода въ водѣ заключается 7,9904 кислорода, съ погрѣшностію не менѣею $\frac{1}{260}$ или 0,03 въ количествѣ кислорода на 1 часть водорода. Эрмманъ и Маршанъ въ 8 опредѣленіяхъ нашли, что на 10000 частей кислорода въ водѣ содержится среднимъ числомъ 1252 части водорода, съ разностию отъ 1258,5 до 1248,7, отсюда на 1 часть водорода въ водѣ 7,9952 съ погрѣшностію по крайней мѣрѣ до 0,05. Кейзеръ (1888) въ Америкѣ, употребляя водородистый палладій и введя различныя новыя предосторожности—для полученія точныхъ результатовъ, нашелъ составъ воды: на 2 части водорода 15,95 кислорода. Новѣйшія опредѣленія состава воды, какъ и числа Дюма, дають на 1 ч. водорода всегда менѣе 8, а имѣютъ отъ 7,93 до 7,95, какъ указано въ текстѣ, а общій средней выводъ около 7,936, т. е. на 8 ч. кислорода 1,008 водорода, съ возможною погрѣшностію не болѣе 1 въ послѣднемъ десятичномъ знакѣ.

на 1 вѣсовую часть водорода содержитъ 7,940 вѣсовыхъ части кислорода или, что почти тоже, на 8 ч. кислорода 1,0076 ч. водорода, т. е. что въ 100 частяхъ воды: кислорода 88,81 ч. и 11,19 ч. водорода. Такъ какъ приближенное, округленное отношеніе 1:8 отличается отъ этого лишь въ сотыхъ частяхъ процентнаго содержанія элементовъ, то приближенно и нынѣ можно выразить составъ воды указаннымъ и легко запоминаемымъ отношеніемъ—1:8, а точнѣе на 1,008 водорода 8 кислорода, какъ принято въ этой книгѣ и въ современныхъ изслѣдованіяхъ.

Какъ бы мы ни получили воду, она всегда будетъ представлять одинъ составъ. Возьмемъ ли ее изъ природы и очистимъ, получимъ ли изъ водорода чрезъ окисленіе, выдѣлимъ ли ее изъ какихъ либо ея соединеній, или получимъ ее при какомъ либо двойномъ разложеніи—во всякомъ случаѣ, послѣ очищенія въ водѣ будетъ содержаться на 1 часть водорода тѣ же почти 8 частей кислорода. Это потому, что вода есть опредѣленное химическое соединеніе. Гремучій газъ, изъ котораго ее можно получить, есть простая смѣсь кислорода съ водородомъ, хотя смѣсь того же состава, какъ и вода. Всѣ свойства обоихъ составляющихъ газовъ сохранены въ гремучемъ газѣ. Легко прибавить къ нему того и другого газа: однородность не нарушится. Въ водѣ нѣтъ уже основныхъ свойствъ кислорода и водорода, къ ней нельзя прибавить ни одного изъ нихъ. Но ихъ изъ нея можно выдѣлить. При образованіи воды произошло отдѣленіе тепла, для разложенія требуется присоединить тепло. Все это выражается въ словахъ: *вода есть опредѣленное химическое соединеніе водорода съ кислородомъ*. Считая знакъ водорода *H* выражающимъ единицу вѣсоваго количества этого вещества (или точнѣе величину къ ней близкую 1,008), а чрезъ *O* выражая 16 вѣсовыхъ частей кислорода, мы выразимъ все предыдущее однимъ химическимъ знакомъ воды *H²O*. Такими формулами означаются только опредѣленные химическія соединенія, а потому, означивъ формулу сложнаго тѣла, выражаютъ этимъ цѣ-

мый рядъ понятій, соединенныхъ съ представленіемъ о сложномъ определенномъ соединеніи, и въ то же время означаетъ качественный и количественный составъ вещества. Притомъ, какъ мы увидимъ далѣе, формулы выражаютъ и объемы газовъ, содержащихся въ составѣ. Такъ, формула воды H^2O показываетъ, что въ ней 2 объема водорода и 1 объемъ кислорода. Сверхъ того мы узнаемъ, что формула выра-

жаетъ и плотность пара сложнаго тѣла, а отъ нея зависятъ многія свойства тѣла и она опредѣляетъ, какъ узнаемъ, количество веществъ, вступающихъ въ реакціи. Такимъ образомъ, двѣ буквы H^2O говорятъ химику цѣлую исторію вещества. Это есть международный языкъ, придающій химіи, кромѣ точности пониманія, простоту и ясность, основанныя на изслѣдованіи законовъ природы.

ТРЕТЬЯ ГЛАВА.

Кислородъ и главные виды его солеобразныхъ соединений.

На земной поверхности [1] нѣтъ другого элемента столь распространеннаго, какъ кислородъ въ его разнообразныхъ соединеніяхъ. Въ водѣ, занимающей наибольшую часть земной поверхности, $\frac{8}{100}$ частей его по вѣсу. Всѣ почти землістыя вещества и камни состоятъ изъ соединеній кислорода съ металлами и металлоидами. Такъ, главная масса песка составлена изъ кремнезема SiO^2 , содержащаго 53% кислорода; въ глинѣ и вообще въ совокупности землістыхъ и каменістыхъ веществъ должно считать неменѣе 40% по вѣсу кислорода; растительныя и животныя вещества также весьма богаты содержаніемъ кислорода. Не считая содержанія воды, растенія заключаютъ кислорода около 40, животныя до 20 процентовъ своего вѣса. Такимъ образомъ, на земной поверхности преобладаютъ кислородныя соединенія. Но сверхъ того часть кислорода осталась еще свободною и содержится въ смѣси съ азотомъ въ воздухѣ, образуя около $\frac{1}{4}$ его по массѣ или около $\frac{1}{5}$ по объему.

Будучи столь распространеннымъ въ природѣ, кислородъ играетъ въ ней

весьма важную роль, потому что множество явленій, совершающихся передъ нами, отъ него главнымъ образомъ зависятъ. **Животныя вдыхаютъ** въ себя воздухъ для того только, чтобы принять изъ воздуха, входящаго въ дыхательные органы (легкія у человѣка, звѣрей и птицъ, жабры у рыбъ, трубочки у насѣкомыхъ и т. д.), **кислородъ**; они, такъ сказать, пьютъ воздухъ для того, чтобы напиться кислородомъ. Кислородъ воздуха (или растворенный въ водѣ) входитъ чрезъ оболочки дыхательныхъ органовъ въ кровь, удерживается въ ней кровяными шариками, передается съ помощію ихъ во всѣ части тѣла, содѣйствуетъ ихъ измѣненію, производитъ изъ нихъ химическіе процессы, и выдѣляется изъ нихъ преимущественно въ видѣ углекислаго газа. Большая его часть выдѣляется въ кровь же, растворяется въ ея жидкости и выбрасывается легкими при дыханіи, во время поглощенія кислорода. Итакъ, при дыханіи выдѣляется углекислый газъ (и вода), а поглощается кислородъ воздуха; отъ этого кровь становится изъ темной, венозной, яркочерною—артеріальною. Прекращеніе этого процесса производитъ смерть, потому что тогда прекращаются тѣ химическіе процессы, то нагреваніе и вся та работа, какіе производитъ вводимый кислородъ. Оттого въ безвоздушномъ пространствѣ и въ газяхъ,

[1] Что касается до внутренности земной, то въ ней вѣроятно (судя по совокупности понятій о происхожденіи земли, о метеорныхъ камняхъ, о плотности земли и т. п.), гораздо неменѣе кислородныхъ соединеній, сравнительно съ ея поверхностію (см. гл. 8, вын. 58 и гл. 22, вын. 2).

свободнаго кислорода не содержащихъ (горѣнія не поддерживающихъ), происходитъ удушье и смерть. Если животное ввести въ чистый кислородъ, то первое время его движенія очень дѣятельны и замѣчается общее оживленіе, но затѣмъ скоро наступаетъ смерть. Вдыхаемый кислородъ воздуха разбавленъ 4-мя объемами не поглощаемаго азота, оттого кислорода изъ воздуха поглощается кровью немного, изъ чистаго же кислорода поглощается большее количество, что и производитъ очень быстрыя измѣненія всѣхъ частей организма, разрушаетъ его. Изъ этого будетъ понятно, что чистый кислородный газъ можетъ имѣть прямое примѣненіе для дыханія, по крайней мѣрѣ непродолжительнаго, особенно же тогда, когда дыхательные органы страдаютъ; такъ, напр., при извѣстныхъ видахъ удушья и стѣсненнаго дыханія [2] больнымъ прямо даютъ порціонами для вдыханія чистый кислородъ.

Горѣніе органическихъ веществъ, то есть веществъ, составляющихъ растенія и животныхъ, происходитъ такъ же, какъ и горѣніе многихъ неорганическихъ веществъ, напримѣръ, сѣры,

[2] При дыханіи, очевидно, дѣйствуетъ парціальное (см. гл. 1) давленіе кислорода. Особенно ясно это показали изслѣдованія Поля Бера: подъ давленіемъ $\frac{1}{2}$ атмосферы, но состоящей изъ одного кислорода, животные и человѣкъ остаются въ обычныхъ условіяхъ парціального давленія кислорода, но разрѣженія воздуха до $\frac{1}{2}$ организмы вынести не могутъ, потому что тогда парціальное давленіе кислорода падаетъ до $\frac{1}{2}$ атмосферы. Даже при давленіи воздуха въ $\frac{1}{2}$ атмосфернаго—правильная жизнь людей невозможна, именно по причинѣ невозможности дыханія (растворенія кислорода въ крови) отъ малаго парціального давленія кислорода, а не изъ-за механическаго вліянія уменьшеннаго давленія. Все это уснено многими опытами Поля Бера, часть которыхъ онъ производилъ надъ самимъ собою. Это объясняетъ между прочимъ страданія, ощущаемыя при подъемѣ на высокія горы или на аэроставахъ, когда достигаются высоты большія 8 версты или километровъ и давленія меньшія 250 мм. Для поднятій на большія высоты, какъ для пребыванія подъ водою, очевидно, необходимо пользоваться искусственною атмосферою. Лечение сжатымъ и разрѣженнымъ воздухомъ, примѣняемое въ нѣкоторыхъ болѣзняхъ, основывается отчасти на механическомъ дѣйствіи перемены давленія, отчасти на измѣненіи парціального давленія вдыхаемаго кислорода.

фосфора, желѣза и т. п., отъ соединенія этихъ веществъ съ кислородомъ, какъ говорено было во введеніи. Гніеніе, глѣніе и тому подобныя измѣненія веществъ, кругомъ насъ всюду совершающіяся, также обуславливаются очень часто дѣйствіемъ кислорода воздуха и также переводятъ его изъ свободнаго состоянія въ соединенное. Большинство же соединеній кислорода, подобно водѣ, очень прочно и обратно не даетъ кислорода въ обычныхъ условіяхъ природы. Такъ какъ описанныя явленія совершаются повсюду, то количество свободнаго кислорода въ воздухѣ земли должно было бы уменьшаться и уменьшеніе это должно бы было идти довольно быстро. Это въ дѣйствительности и замѣчается тамъ, гдѣ горѣніе или дыханіе совершается въ замкнутомъ пространствѣ. Въ такомъ запертомъ пространствѣ животныя задыхаются,—потому что, истребляя кислородъ, оставляютъ воздухъ, негодный для дыханія. Точно также въ запертомъ пространствѣ горѣніе современемъ прекращается, что можно доказать весьма простымъ опытомъ—стоитъ только въ стеклянку положить зажженное вещество, напримѣръ, спустить горящую сѣру и плотно закупорить стеклянку, чтобы наружный воздухъ не входилъ въ нее. Горѣніе будетъ длиться нѣкоторое время, пока въ стеклянкѣ будетъ еще свободный кислородъ, но оно прекратится, хотя и останется еще сѣра, такъ какъ кислородъ взятаго воздуха соединится съ сѣрою. Изъ сказаннаго очевидно, что для правильности горѣнія и дыханія необходимо возобновлять воздухъ, то есть приводить къ горящему или дышащему тѣлу новый свѣжій воздухъ. Это достигается въ нашихъ жилищахъ многими щелями, форточками, вентиляторами и тягою воздуха, происходящею при топкѣ печей. Что же касается до воздуха всей земной поверхности, то количество кислорода въ немъ едва ли уменьшается, потому что есть въ природѣ процессы, вслѣдствіе которыхъ въ воздухѣ возобновляется запасъ свободнаго кислорода. Растенія, а именно ихъ листья, днемъ [3], то есть при дѣйствіи свѣта, поглощаютъ углекислый газъ CO_2 и выдѣляютъ

свободный кислородъ. Итакъ убыль кислорода, происходящая вслѣдствіе дыханія животныхъ и горѣнія, вознаграждается растеніями. Если въ колоколь съ водою, въ которую пропускается углекислый газъ (потому что онъ поглощается растеніями и изъ него-то развивается кислородъ), опустить листья растеній и весь приборъ выставить на солнце, то въ колоколь скопится кислородъ, выделяемый растеніями при дѣйствіи свѣта. Подобенный опытъ сдѣланъ былъ въ первый разъ Пристлеемъ въ концѣ прошлаго столѣтія. Такимъ образомъ жизнь растеній на землѣ не только служитъ для образования питательныхъ веществъ, потребныхъ для животныхъ, но и къ поддержанію въ воздухѣ опредѣленнаго содержанія кислорода. Въ долгій періодъ жизни земли достигнуто то равновѣсіе между процессами, поглощающими кислородъ и его развивающими, при которомъ сохраняется въ цѣлой массѣ атмосфернаго воздуха опредѣленное количество свободного кислорода [4].

[3] Ночью, безъ дѣйствія свѣта, безъ поглощенія той энергіи, какая нужна для разложенія углекислоты на свободный кислородъ и на углеродъ, остающійся въ растеніяхъ—растенія дышатъ какъ животныя, поглощая кислородъ и развивая углекислоту. Этотъ процессъ идетъ, рядомъ съ обратнымъ ему, также и днемъ, но тогда онъ слабѣе того, который даетъ кислородъ.

[4] Земная поверхность равняется (около) 510 миллионамъ квадр. километровъ (километръ = 1000 метровъ = 1406 аршиновъ, т. е. немного менѣе версты), а масса воздуха (при давленіи 760 мм.) надъ каждымъ квадр. километромъ поверхности около 10^{12} миллиардовъ килограммовъ или около 10^{14} миллионновъ тоннъ (тонна = 1000 килогр. или около 61 пуда), поэтому весь вѣсъ атмосферы около 510 миллионно-милліонновъ (= $51 \cdot 10^{14}$) тоннъ. Слѣдовательно свободного кислорода въ земной атмосферѣ около $2 \cdot 10^{12}$ тоннъ. Неисчислимыя рядъ процессовъ, поглощающихъ часть этого кислорода, вознаграждается растительными процессами. Считаю, что ежегодно на 100 миллионнахъ кв. километровъ земной суши (а въ водѣ идетъ тотъ же процессъ) происходитъ

Кислородъ, какъ отдѣльный газъ, былъ полученъ въ 1774 г. Пристлеемъ въ Англии и въ томъ же году Шееле въ Швеціи, но только Лавуазье совершенно понялъ его природу и великое значеніе.

Получить свободный кислородъ возможно тѣми или другими путями изъ всѣхъ веществъ, въ которыхъ онъ находится. Такъ, напримѣръ, возможно кислородъ многихъ тѣлъ перевести въ воду, изъ которой, какъ мы уже видѣли, токомъ выделяется кислородъ [5]. Мы остановимся сперва на способахъ извлеченія кислорода изъ воздуха, какъ вещества, всюду распространеннаго. Выдѣленіе изъ него кислорода сопряжено, однако, съ затрудненіями. Изъ воздуха, содержащаго смѣсь кислорода и азота, нельзя прямо удалить одинъ азотъ, потому что онъ ни съ однимъ изъ веществъ не имѣетъ стремленія легко и прямо соединяться, и если соединяется съ нѣкоторыми веществами

(на гектарѣ или $\frac{1}{100}$ кв. килом. по 10 тоннъ корней, листьевъ, стволовъ и пр.) 100,000 тоннъ растительныхъ веществъ, содержащихъ 40% углерода, происходящаго изъ углекислоты, получимъ, что растенія суши даютъ въ годъ около 100,000 тоннъ кислорода, что составляетъ ничтожную долю всей массы кислорода воздуха.

[5] Извлечь кислородъ изъ воды, очевидно, можно двумя способами: или разложеніемъ воды на составныя части, напр., дѣйствіемъ гальваническаго тока (глава 2), или посредствомъ отнятія отъ воды водорода. Но мы видѣли и знаемъ уже, что водородъ съ весьма немногими только тѣлами вступаетъ прямо въ соединеніе и только при особыхъ обстоятельствахъ; а кислородъ, какъ увидимъ вскорѣ, соединяется со множествомъ тѣлъ. Только газообразный хлоръ (особенно-легко фторъ) способенъ разлагать воду, отнимая отъ нея водородъ и не соединяясь съ кислородомъ. Хлоръ растворяется въ водѣ, и если водной растворъ хлора, или такъ называемую хлорную воду, налить въ колбу и эту колбу опрокинуть въ чашечку, содержащую такую же хлорную воду, то будемъ имѣть приборъ, съ помощью котораго можно добывать кислородъ изъ воды. При обыкновенной температурѣ и въ темнотѣ хлоръ не дѣйствуетъ на воду или дѣйствуетъ весьма слабо; но при дѣйствіи прямыхъ лучей солнца хлоръ разлагаетъ воду съ выдѣленіемъ кислорода. При этомъ хлоръ соединяется съ водородомъ и даетъ хлористый водородъ, въ водѣ растворяющійся, а свободный кислородъ одинъ будетъ выделяться изъ жидкости; онъ будетъ содержать только небольшую подмѣсь хлора, которую легко удалить, пропуская кислородъ чрезъ растворъ ѣдкаго кали, удерживающій хлоръ.

(боромъ, магниемъ, титаномъ), то эти вещества въ то же время соединяются съ кислородомъ воздуха [6]. Однако, есть возможность выдѣлить кислородъ изъ воздуха, заставивши его соединиться съ веществомъ, могущимъ легко разлагаться отъ дѣйствія жара и при этомъ вновь выдѣлять поглощенный кислородъ, то есть пользуясь обратимыми реакціями. Такъ, напримѣръ, кислородъ воздуха можно заставить окислять сѣрнистый газъ SO^2 или двуокись сѣры (прямо пропуская чрезъ накаленную губчатую платину) и образовывать сѣрный ангидридъ, или трехокись сѣры SO^3 , а это вещество (твердое, летучее, отчего легко отдѣляется отъ азота и SO^2) при накаливании даетъ вновь кислородъ и сѣрнистый газъ. Изъ этой смѣси ѣдкій натръ или известь извлекаютъ (поглощаютъ) SO^2 , а кислородъ не поглощается, то есть уединяется изъ воздуха. Въ большомъ видѣ, на заводахъ, какъ мы увидимъ далѣе, превращаютъ SO^2 въ гидратъ SO^3 или въ сѣрную кислоту H^2SO^4 , а заставляя ее падать каплями на накаленные камни, можно

получить воду, сѣрнистый газъ и кислородъ, $H^2O + SO^2 + O$. Изъ этой смѣси уже легко уединить (пропуская газы чрезъ известь) кислородъ. Извлечение кислорода (Пристлей, Лавуазье) изъ красной окиси ртути (см. Введение), получающейся изъ ртути и кислорода воздуха, есть также обратимая реакція для получения кислорода изъ воздуха. Точно также, пропуская сухой воздухъ чрезъ накаленную до красна трубку, содержащую окись барія, заставляютъ ее соединиться съ кислородомъ воздуха. Чрезъ такое соединеніе получается изъ окиси барія, BaO ,



К. Шееле (Carl Wilhelm Scheele). 1742—1786.

такъ называемая перекись или двуокись барія, BaO^2 , а эта послѣдняя, при болѣе усиленномъ накаливании, выдѣляетъ поглощенный кислородъ и оставляетъ вновь первоначально взятую окись барія [7].

Особенно легко выдѣляютъ кислородъ цѣлые классы сложныхъ, малопрочныхъ кислородистыхъ веществъ, которыхъ обзоръ мы теперь и сдѣлаемъ, замѣтивъ, что нѣкоторые изъ этихъ

реакцій, дающихъ кислородъ, относятся къ числу обратимыхъ [8], однако

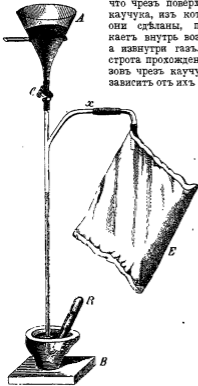
[6] Нельзя воспользоваться здѣсь и различіемъ въ физическихъ свойствахъ обоихъ газовъ, потому что они очень сходственны въ своихъ особенностяхъ. Такъ, плотность кислорода въ 16, азота въ 14 разъ болѣе плотности водорода, а потому здѣсь нельзя употребить пористыхъ сосудовъ — разность во времени просачиванія чрезъ пористыя поверхности для обоихъ газовъ будетъ ничтожна.

Тремъ однако достигъ обогащенія воздуха кислородомъ съ помощію пропусканія его чрезъ резину. Это дѣлается слѣдующимъ образомъ. Берется обыкновенная каучуковая подушка Е. Ея отверстіе герметически сообщается съ воздушнымъ насосомъ или, что гораздо удобнѣе, съ ртутнымъ аспираторомъ (насосъ Шпренгеля, представленный здѣсь на рисункѣ подъ буквами АСВ). Когда аспираторъ (гл. 2, вын. 18) высосетъ воздухъ, что видно будетъ потому, что ртуть будетъ вытекать почти непрерывающеюся струею и будетъ стоять почти

на высотѣ барометра, тогда можно ясно замѣтить, что чрезъ каучукъ проникаетъ газъ. Это будетъ видно изъ того, что вмѣстѣ со ртутью будутъ постоянно выходить пузырьки газа. Наливая въ воронку А ртуть и зажимая кранъ С такъ, чтобы струя вытекающей ртути была невелика, можно постоянно поддерживать малое давленіе воздуха въ подушкѣ и часть проходящаго воздуха будетъ уноситься вмѣстѣ съ выливающимся ртутью. Уносимый воздухъ можно собрать въ цилиндръ R. Онъ оказывается содержащимъ около 42 объемовъ кислорода на 57 объемовъ азота и 1 объемъ угольной кислоты, тогда какъ въ воздухѣ содержитсяъ только 21 объемъ кислорода во 100 об. Квадратный метръ каучуковой поверхности (обыкновенной толщины) пропускаетъ въ часъ около 45 куб. сант. такого воздуха. Такое явленіе ясно показываетъ, что каучукъ проницаемъ для газовъ. Это можно, впрочемъ, наблюдать надъ обыкновенными дѣтскими ле-

далеко не всё, такъ что для получения многихъ веществъ (напр. берто-

тающими шарами, наполняемыми свѣтилнымъ газомъ. Они падаютъ чрезъ день или два, но не потому, что имѣютъ отверстія, а потому, что чрезъ поверхность каучука, изъ котораго они сдѣланы, проникаетъ внутрь воздухъ, а изнутри газъ. Быстрота прохождения газомъ чрезъ каучукъ не зависитъ отъ ихъ плот-



Приборъ Грима для разложенія воздуха съ помощью просачиванія его чрезъ каучукъ. 1/2н.

ности, какъ показали Митчелъ и Гремъ, слѣдовательно здѣсь проникновеніе не опредѣляется отверстіями. Оно скорѣе сходно съ діализомъ (гл. 1, вын. 18) и окклюзію (гл. 2, вын. 37). Равные объемы газомъ проникаютъ каучукъ во времена, которыя относятся между собою слѣдующимъ образомъ: углекислый газъ 100, водородъ 247, кислородъ 532, болотный газъ 633, окись углерода 1220, азотъ 1358. Азотъ, значить, проникаетъ медленнѣе кислорода, скорѣе другихъ углекислый газъ. Въ то время, въ которое проникаетъ 1 объемъ азота, проникнетъ 2,558 объемовъ кислорода и 13,585 объемовъ углекислага газа. Умножая эти скорости на содержаніе газомъ въ воздухѣ, получимъ числа, относящіяся между собою почти такъ, какъ относятся объемы газомъ, проникающихъ изъ воздуха чрезъ каучукъ. Если бы съ прошедшимъ чрезъ каучукъ воздухомъ повторить процессъ пропусканія, то получилась бы смѣсь, содержащая по объему 65 проц. кислорода. Можно думать, что причина этого явленія заключается въ поглощеніи или окклюзіи (гл. 2, вын. 37) газомъ каучукомъ и въ выдѣленіи раствореннаго газа въ безвоздушное пространство. Дѣйствительно, каучукъ поглощаетъ

летовой соли), содержащихъ много кислорода и его легко выдѣляющихъ,

газы, особенно много углекислага, а именно равный себѣ объемъ. Вышеописанный способъ разложенія воздуха Гремъ называлъ *атмосферомъ*.

Нынѣ, когда можно имѣть много *жидкаго воздуха* (см. гл. 5), можно для уединенія кислорода изъ воздуха пользоваться различіемъ температуръ кипѣнія азота (около, — 194°) и кислорода (около — 181°), то есть большою летучестію (упругостію паромъ) азота. Если въ двустѣнномъ сосудѣ (гл. 2, выноска 32) сохранить жидкій воздухъ, то азотъ будетъ улетать въ большемъ количествѣ, чѣмъ кислородъ, и въ остаткѣ получается жидкость гораздо болѣе богатая кислородомъ чѣмъ воздухъ, а подвергая смѣсь осторожному перегонкѣ (или неполному сжиженію) можно дойти до остатка, содержащаго до 80% кислорода. А такъ какъ испареніемъ такихъ жидкостей получаютъ низкія температуры, необходимыя для сжиженія воздуха, то указанный способъ можетъ служить для дешеваго полученія изъ воздуха газа богатаго кислородомъ, и такъ какъ горѣніемъ въ такомъ газѣ можно получать очень высокія температуры, полезныя во многихъ (особенно при освѣщеніи и въ металлургическихъ) производствахъ, то быть можетъ, что придетъ время, когда указаннымъ путемъ стануть на заводахъ и вообще для практики обогащать воздухъ кислородомъ, къ чему уже давно стремятся, прибѣгая къ способамъ, отчасти описываемымъ въ послѣдующихъ выноскахъ.

[7] Полученіе кислорода по этому способу, указанное *Буссенго*, производится въ фарфоровой трубкѣ, которую помѣщаютъ въ печь, нагружаемую углемъ. Въ эту трубку кладутъ окись барія (ее можно получить, прокаливая азотобаритовую соль, предварительно высушенную) и чрезъ нее (мѣхомъ или газометромъ) пропускаютъ воздухъ. Воздухъ при этомъ предварительно пропускается чрезъ растворъ йода кали, чтобы отнять отъ него весь углекислый газъ, въ немъ находящійся, и очень тщательно высушивается (ибо гидратъ BaH^{O}_2 перекиси не даетъ). При *темнокрасномъ* каленіи (500 — 600°) окись барія поглощаетъ кислородъ воздуха, а потому изъ трубки выдѣляется преимущественно азотъ. Когда поглощеніе окончится, тогда чрезъ трубку будетъ проходить неизмѣненный воздухъ, что можно узнать по тому, что въ немъ можетъ горѣть зажженное тѣло. При этомъ окись барія превращается въ перекись, а именно: 11 частей окиси барія поглощаютъ около 1 части кислорода (по вѣсу). Когда поглощеніе кончится, тогда одинъ конецъ трубки запыряютъ, а въ другой вставляютъ пробку съ газотворной трубкой и жаръ въ печи усиливаютъ (800°), такъ, чтобы получить *яркокрасное* каленіе. При этой степени жара перекись барія отдаетъ весь тотъ кислородъ, который приобрѣтаетъ при *темнокрасномъ* каленіи, т. е. изъ 12 частей перекиси выдѣляется около 1 части кислорода. По выдѣленіи кислорода остается та первоначальная окись барія, которая была

должно прибѣгать къ косвеннымъ путямъ (см. введение), съ которыми мы

взята, такъ что можно вновь пропускать чрезъ нее воздухъ и такимъ образомъ большое число разъ повторять полученіе кислорода изъ воздуха съ помощью одного и того же количества ВаО. Удалось сотни разъ изъ одной массы добывать этимъ путемъ кислородъ, если соблюсти всѣ необходимыя предосторожности относительно повышения температуры массы и освобожденія воздуха отъ влаги и углекислоты. Безъ этого масса окиси скоро портится.

Такъ какъ кислородъ можетъ представлять значительное техническое примѣненіе, по своей способности давать, при сжиганіи тѣлъ, высокую температуру и сильный свѣтъ, то добыча кислорода непосредственно изъ воздуха техническими приемами составляетъ задачу, надъ разрѣшеніемъ которой многіе изслѣдователи продолжаютъ работать и въ настоящее время (см. выписку 6). Наиболѣе доступныя способы Тиссье де Мотая и Каснера. Первый основанъ на томъ, что масса равныхъ по вѣсу количествъ перекиси марганца и ѣдкаго натра, при началѣ краснокалильнаго жара (около 350°), поглощаетъ кислородъ изъ воздуха, а выдѣляетъ воду, по уравненію: $MnO^2 + 2NaHO + O = Na^2MnO^4 + H^2O$. Если послѣ того пропустить въ смѣсь перегрѣтый водяной паръ, при температурѣ около 450°, то обратно получаютъ первоначально ваятые: перекись марганца и ѣдкій натръ, а кислородъ, удержанный смѣсью, выдѣляется, то-есть происходитъ реакція, обратная предыдущей: $Na^2MnO^4 + H^2O = MnO^2 + 2NaHO + O$. Такого рода приготовленіе кислорода можно повторять неопредѣленное число разъ. Кислородъ, присоединяясь, выдѣляетъ воду, а пары воды, дѣйствуя на полученное вещество, выдѣляютъ кислородъ. Значитъ, здѣсь для добыванія кислорода изъ воздуха потребуется только топливо и наблюденіе за тѣмъ, чтобы своевременно прекращать доступъ воздуха и водяного пара. По способу Каснера (1891) берется смѣсь окиси свинца и известки ($PbO + 2CaO$) и накаливается на воздухѣ, причѣмъ поглощается кислородъ и образуется свинцово-известковая соль Ca^2PbO^4 — шоколадно-бураго цвѣта, а она при дальнѣйшемъ накаливаніи выдѣляетъ кислородъ и оставляетъ начальную смѣсь $PbO + 2CaO$, т. е. сущность явленія здѣсь та же, какъ въ способѣ Буссенго (изъ ВаО); но по даннымъ Ле Шателле (1893) диссоціонная упругость выдѣляющагося кислорода для Ca^2PbO^4 меньше, чѣмъ для ВаО² при равныхъ температурахъ, напр. при 940° для первой = 112 мм. ртутнаго столба, а для второй при 720° = 210 мм., а при 790° = 670 мм., что достигается для Ca^2PbO^4 только около 1080°. Однако для этой послѣдней поглощеніе кислорода идетъ быстрѣе и вліяніе подмѣсы воды и СО² къ воздуху не замѣчается, такъ что способъ Каснера заслуживаетъ въ практикѣ вниманія, какъ и приемъ Тиссье де Мотая.

[8] Обратимо (хотя лишь съ намѣненіемъ нѣк. условій реакцірованія) даже распадненіе перекиси марганца, потому что изъ той закиси (или ея соли), которая образуется при выдѣ-

познакомимся въ дальнѣйшемъ изложеніи.

1) Соединенія кислорода съ нѣкоторыми металлами, а именно съ ртутью, серебромъ, золотомъ и платиною, будучи разъ получены, при обыкновенной температурѣ, удерживаютъ кислородъ, а при накаливаніи теряютъ. Эти соединенія суть тѣла твердыя, обыкновенно порошкообразныя, неплавающіяся, а при нагрѣваніи легко разлагающіяся на металлъ и кислородъ. Примѣръ подобнаго разложенія мы видѣли уже, когда говорили о разложеніи красной ртутной окиси. Накаливая окись ртути посредствомъ закигательнаго стекла, Пристлей, въ 1774 году, получилъ въ первый разъ чистый кислородъ, показали явное его отличіе отъ воздуха и его характеристическое свойство поддерживать горѣніе „съ замѣчательною силою“. Пристлей называлъ полученный газъ дефлогистированнымъ воздухомъ.

2) При болѣе или менѣе сильномъ жарѣ (а также при дѣйствіи кислотъ), выдѣляютъ кислородъ многоокиси, называемыя чаще всего перекисями [9]. Онѣ содержатъ обыкновенно металлы, соединенные съ большимъ количествомъ кислорода. Перекиси суть высшія степени окисленія, то есть тѣ металлы, которые образуютъ ихъ, обыкновенно даютъ нѣсколько степеней окисленія или нѣсколько соединеній съ кислородомъ. Низшія степени окисленія, содержащія наименьшее количество кислорода, обыкновенно суть вещества, способныя легко реагировать съ кис-

ленин кислорода, можно (гл. 11, вын. 6) обратно получить перекись. Соединенія хромовой кислоты, содержащей трех-окисъ CrO^3 , выдѣляя кислородъ, даютъ окисъ хрома Cr^2O^3 , но она при накаливаніи на воздухѣ со щелочами, обратно даетъ соль хромовой кислоты.

[9] Мы увидимъ впоследствии, что истинными перекисями должно считать только вещества, подобныя перекиси барія (они даютъ перекись водорода), а MnO^2 , PbO^2 и т. п. слѣдуетъ отъ нихъ отличать (они не даютъ съ кислотами перекиси водорода), а потому ихъ лучше называть двуокисями, что и дѣлается въ большей части этой книги, удерживая однако — ради исторической связи — иногда и прежнее названіе (перекиси), чтобы наши читатели могли пользоваться прежними сочиненіями. Сама перекись водорода (гл. 4-я) очень легко и часто выдѣляетъ половину своего кислорода, оставляя воду.

лотами, напр., съ сѣрною кислотою; называются онѣ основаниями. Перекиси содержатъ больше кислорода, чѣмъ основанія, образованныя тѣмъ же металломъ. Такъ, напр., окись свинца содержитъ въ 100 частяхъ 7,1 кислорода, она есть основаніе, а перекись или двуокись свинца содержитъ въ 100 частяхъ 13,3 частей кислорода. Такова же **двуокись или перекись марганца**, которая есть твердое тяжелое вещество темнубураго, почти чернаго, цвѣта, встрѣчающееся въ природѣ. Она употребляется въ техникѣ подъ названіемъ марганца или чернаго марганца (по вѣмецки Braunstein, бурый камень, минералоги ее называютъ пиролюзитомъ). Многоокиси способны выдѣлять кислородъ при болѣе или менѣе сильномъ накаливаніи. Онѣ выдѣляютъ при этомъ не весь свой кислородъ, но только часть, превращаясь въ низшую степень окисленія, то есть въ низшую степень соединенія съ кислородомъ или въ основную. Такъ, напр., двуокись свинца, при накаливаніи, даетъ кислородъ и окись свинца. Разложеніе этой многоокиси идетъ довольно легко при нагрѣваніи даже въ стеклянномъ сосудѣ, двуокись же марганца выдѣляетъ кислородъ только при очень сильномъ краснокальномъ жарѣ, а потому изъ нея можно получить кислородъ только въ желѣзныхъ или глиняныхъ сосудахъ. Такъ прежде и получали кислородъ. Перекись марганца выдѣляетъ только одну треть своего кислорода (по равенству $3\text{MnO}^2 = \text{Mn}^3\text{O}^4 + \text{O}^2$), двѣ же трети остаются въ твердомъ остаткѣ отъ прокаливанія. Перекиси металловъ, кромѣ того, способны выдѣлять кислородъ при нагрѣваніи съ сѣрною кислотою. При этомъ онѣ выдѣляютъ столько кислорода, что изъ перекиси получается основаніе, которое и реагируетъ со взятою сѣрною кислотою, образуя съ нею новое сложное тѣло (соль). Такъ, перекись барія, при дѣйствіи сѣрной кислоты, образуетъ кислородъ и окись, которая даетъ съ сѣрною кислотою вещество называемое сѣрнобаритовою солью ($\text{BaO}^2 + \text{H}^2\text{SO}^4 = \text{BaSO}^4 + \text{H}^2\text{O} + \text{O}$) [9 bis].

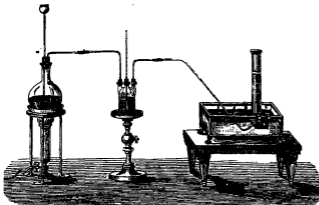
[9 bis] Перекись барія даетъ кислородъ также въ присутствіи раствора многихъ другихъ высшихъ степеней окисленія при обыкн. темпер.

Для опыта берутъ обыкновенно толченую двуокись марганца, смѣшиваютъ ее съ крѣпкою сѣрною кислотою въ колбѣ и располагаютъ приборъ, какъ изображено на рисункѣ. Газъ выдѣляющійся изъ газоотводной трубки, пропускаютъ чрезъ вульфову (двугорлую) стеклянку съ растворомъ ѣдкаго кали, для очищенія отъ углекислаго и др. газовъ, сопровождающихъ кислородъ изъ природной (нечистой) перекиси марганца, и собираютъ только тогда, когда тонкая тлѣющая лучина, поставленная предъ выпускнымъ отверстиемъ, вспыхнетъ, что и показываетъ, что отдѣляющійся газъ есть кислородъ. При такомъ разложеніи перекиси марганца сѣрною кислотою, выдѣляется уже не $\frac{1}{3}$ кислорода, какъ при накаливаніи, а $\frac{1}{2}$ содержащагося въ перекиси кислорода ($\text{MnO}^2 + \text{H}^2\text{SO}^4 = \text{MnSO}^4 + \text{H}^2\text{O} + \text{O}$), а именно: изъ 50 граммовъ перекиси около $7\frac{1}{2}$ грам-

Въ этомъ отношеніи укажемъ на то, что для лабораторныхъ цѣлей Каснеръ (1890) предлагаетъ получать кислородъ при смѣшеніи BaO^2 съ $\text{FeK}^3(\text{CN})^6$ (красная соль Гмелина, гл. 22), реакція, выдѣляющая кислородъ, происходитъ уже при незначительномъ прибавленіи воды. Чтобы достигнуть постепеннаго выдѣленія газа, авторъ предлагаетъ не смѣшивать сразу оба вещества, а вводитъ ихъ въ реакцію время отъ времени и смотря по надобности, для чего можетъ служить приборъ слѣдующаго устройства (Гаваловскій): въ обыкновенную колбу насыпаютъ мелко истолченную перекись барія и наливаютъ до одной трети водой. Въ пробкѣ, закрывающей колбу, слѣданы три отверстия: 1) для газоотводной трубки, 2) для вставки мѣшалки, перемѣшивающей BaO^2 , и 3) для стекляннаго стержня, на концѣ котораго виситъ стеклянная корзинка съ отверстиями, заключающая въ себѣ кристаллы $\text{FeK}^3(\text{CN})^6$. Когда желаютъ начать выдѣленіе газа, корзинку опускаютъ до погруженія въ жидкость колбы и перемѣшиваютъ BaO^2 . Реакція идетъ по уравненію: $\text{BaO}^2 + 2\text{FeK}^3(\text{CN})^6 = \text{FeK}^4(\text{CN})^6 + \text{FeK}^2\text{Ba}(\text{CN})^6 + \text{O}^2$. Изъ маточной воды кристаллизуется двойная соль $\text{FeBa}^2(\text{CN})^6$. Для пониманія смысла реакціи должно обратить вниманіе на то, что BaO^2 есть высшая степень окисленія, теряющая кислородъ и дающая основаніе BaO , входящее въ сложную соль $\text{FeK}^2\text{Ba}(\text{CN})^6 = \text{Fe}(\text{CN})^2 + 2\text{KCN} + \text{Ba}(\text{CN})^2$, а эта послѣдняя $= \text{BaO} + 2\text{HCN} - \text{H}^2\text{O}$. Сверхъ того и $\text{FeK}^3(\text{CN})^6$ содержитъ соль $\text{Fe}^2(\text{CN})^6$, отбѣжающую также высшей степени окисленія желѣза Fe^3O^3 , а послѣ реакціи получается соль, содержащая $\text{Fe}(\text{CN})^3$, отбѣжающая низшей степени окисленія FeO , а потому и съ этой стороны (въ присутствіи воды) освобождается кислородъ, т. е. реакція даетъ низшія степени окисленія и кислородъ.

мовъ или около $5\frac{1}{2}$ литровъ [10]; при накаливаниі же обыкновенно $3\frac{1}{2}$ литра. Химики временъ Лавуазье обыкновенно

получили кислородъ, накаливая селитру. Лучшимъ примѣромъ образованія кислорода при накаливаниі солей можетъ служить хлорноватокислая соль или такъ называемая бертолетова соль, получившая названіе свое отъ имени французскаго химика Бертоле, открывшаго это вещество. Бертолетова соль есть тѣло сложное, содержащее металлъ калий, хлоръ и кислородъ: KClO^3 . Она имѣетъ видъ безцвѣтныхъ, прозрачныхъ пластинокъ, растворима въ водѣ, особенно же въ горячей, по многимъ реакціямъ и по физическимъ свойствамъ сходна съ обыкновенной (поваренной) солью, при нагрѣваніи плавится и, сплавившись, начинаетъ разлагаться, выдѣляя кислородный газъ. Разложеніе это кончается тѣмъ, что весь кислородъ выдѣляется изъ бертолетовой соли и остается только хлористый калий по равенству: $\text{KClO}^3 = \text{KCl} + \text{O}^3$ [12]. Это разложеніе совершается при такой температурѣ, что его можно производить въ стеклянномъ сосудѣ, сдѣланномъ изъ тугоплавкаго стекла. Впрочемъ, при разложеніи, сплавленная бертолетова соль вспучивается, пузырится и, по мѣрѣ выдѣленія кислорода, застываетъ, а потому отдѣленіе кислорода неравномерно и стеклянный сосудъ, въ которомъ производится нагрѣваніе, легко можетъ лопнуть. Чтобы устранить это неудобство, къ высушенной, истертой бертолетовой соли подмѣшиваютъ порошокъ веществъ, неспособныхъ соединяться съ отдѣляющимся кислородомъ, не плавящихся и хорошо проводящихъ теплоту. Обыкновенно подмѣшиваютъ перекись мар-



Полученіе кислорода изъ перекиси марганца съ сѣрною кислотой. Выдѣляющійся газъ пропускается черезъ вуальную стеклянку съ растворомъ ѣдкаго кали.

получали кислородъ изъ перекиси марганца, какъ природнаго продукта. Нынѣ же имѣются способы болѣе удобные.

3) Третій источникъ для полученія кислорода составляютъ **кислоты и соли**, содержащія много кислорода и могущія переходить чрезъ отдачу части или всего своего кислорода въ другія (низшіе продукты окисленія), труднѣе разлагающіяся соединенія. Эти кислоты и соли (подобно перекисямъ) выдѣляютъ кислородъ или при одномъ простомъ нагрѣваніи, или только въ присутствіи другихъ веществъ. Примѣромъ кислотъ, разлагающихся отъ дѣйствія одного жара, можетъ служить сама сѣрная кислота, которая, при краснокаливномъ жарѣ, разлагается на воду, сѣрнистый газъ и кислородъ, какъ указано выше [11]. Пристлей и Шеле

[10] Шеле въ 1785 г. показалъ способъ полученія кислорода изъ перекиси марганца съ сѣрною кислотой.

[11] Всякія кислоты, богатая содержаніемъ кислорода и особенно отвѣчающія низшимъ окисламъ, разлагаютъ кислородъ или прямо при обыкновенной температурѣ (напр. желѣзная к.) или при нагрѣваніи (напр. азотная, марганцовая, хромовая, хлорная и др.) или, если имъ отвѣчаютъ основныя низшія степени окисленія, при нагрѣваніи съ сѣрною кислотой. Поэтому-то соли хромовой кислоты, напр. двухромовокалиевая соль $\text{K}^2\text{Cr}^2\text{O}^7$, съ сѣрною кислотой даютъ кислородъ: сперва образуется сѣрнокислая соль K^2SO^4 , а освободившаяся хромовая кислота даетъ сѣрнокислому соли низшей своей окиси Cr^2O^3 . Это даетъ довольно удобный способъ для полученія въ лабораторіяхъ небольшихъ количествъ кислорода.

получили кислородъ, накаливая селитру. Лучшимъ примѣромъ образованія кислорода при накаливаниі солей можетъ служить хлорноватокислая соль или такъ называемая бертолетова соль, получившая названіе свое отъ имени французскаго химика Бертоле, открывшаго это вещество. Бертолетова соль есть тѣло сложное, содержащее металлъ калий, хлоръ и кислородъ: KClO^3 . Она имѣетъ видъ безцвѣтныхъ, прозрачныхъ пластинокъ, растворима въ водѣ, особенно же въ горячей, по многимъ реакціямъ и по физическимъ свойствамъ сходна съ обыкновенной (поваренной) солью, при нагрѣваніи плавится и, сплавившись, начинаетъ разлагаться, выдѣляя кислородный газъ. Разложеніе это кончается тѣмъ, что весь кислородъ выдѣляется изъ бертолетовой соли и остается только хлористый калий по равенству: $\text{KClO}^3 = \text{KCl} + \text{O}^3$ [12]. Это разложеніе совершается при такой температурѣ, что его можно производить въ стеклянномъ сосудѣ, сдѣланномъ изъ тугоплавкаго стекла. Впрочемъ, при разложеніи, сплавленная бертолетова соль вспучивается, пузырится и, по мѣрѣ выдѣленія кислорода, застываетъ, а потому отдѣленіе кислорода неравномерно и стеклянный сосудъ, въ которомъ производится нагрѣваніе, легко можетъ лопнуть. Чтобы устранить это неудобство, къ высушенной, истертой бертолетовой соли подмѣшиваютъ порошокъ веществъ, неспособныхъ соединяться съ отдѣляющимся кислородомъ, не плавящихся и хорошо проводящихъ теплоту. Обыкновенно подмѣшиваютъ перекись мар-

[12] Реакція эта необратима и экзоэргическая, то-есть при ней не поглощается, а выдѣляется 9713 калорій на частичный вѣсъ KClO^3 , равный 122 ч. соли (по опред. Томсена, который сжигалъ въ калориметрѣ водородъ или одинъ, или съ опредѣленнымъ количествомъ бертолетовой соли, смѣшанной съ окисью желѣза). Она протекаетъ не сразу, а сперва образуется хлорноватокислая соль KClO^4 (см. хлоръ и калий). Замѣтимъ, что KCl плавится при 766° , KClO^3 при 359° , а KClO^4 при 610° (о разложеніи KClO^3 см. гл. 11, выш. 47).

ганца [13]. Тогда разложеніе бертолетовой соли значительно облегчается, происходитъ при низшей температурѣ (потому что вся масса лучше нагрѣвается не только снаружи, но и внутри), безъ вспучиванія, а потому и удобнѣе простого разложенія одной бертолетовой соли. Такъ какъ этотъ способъ приготовленія кислорода весьма удобенъ, то его обыкновенно и употребляютъ, когда желаютъ получить небольшое количество кислорода. При этомъ бертолетову соль легко получать въ чистомъ видѣ и она выдѣляетъ много кислорода. 100 грам. ея даютъ до 39 граммовъ или около 30 литровъ кислорода. Этотъ способъ такъ простъ и легокъ [14], что съ приготовленія кислорода этимъ путемъ и водорода съ помощію цинка и сѣрной кислоты часто начинаютъ химическую практику, тѣмъ болѣе, что два названные газа даютъ возможность сдѣлать многіе интересные опыты, поражающіе своею особенностію [15].

Бѣлильная известь, содержащая хлорноватисто-известковую соль (подобную бертолетовой) CaCl^2O^2 , выдѣляетъ при слабомъ (70°) нагрѣваніи (съ водою) кислородъ, если прибавить небольшое

[13] Она при этомъ не выдѣляетъ кислорода (жаръ для этого малъ). Ее можно замѣнить многими окислами, напр. окисью желѣза. Необходимо обращать вниманіе на то, чтобы въ смѣсь не попали горючія тѣла (напр. клочки бумаги, опилки, сѣра и т. п.), иначе можетъ быть взрывъ.

[14] Разложеніе смѣси сплавленной и хорошо измельченной бертолетовой соли съ порошкомъ перекиси марганца идетъ при такой низкой температурѣ (соль не плавится), что можно брать легкоплавкое стекло. Расположеніе приборовъ, какъ при разложеніи HgO (введеніе) или какъ на послѣднемъ рисункѣ. Какъ реакція экзотермическая — разложеніе бертолетовой соли съ образованіемъ кислорода, вѣроятно, при нѣкоторыхъ условіяхъ (напр. чрезъ контактные вліянія) можетъ совершаться и при температурахъ очень низкихъ. Подобнымъ образомъ отчасти вліяютъ и вещества, подмѣшиваемыя къ берт. соли.

[15] Подобно бертолетовой соли, многія другія соли выдѣляютъ при накаливаніи кислородъ, но онѣ отдаютъ его или только при очень сильномъ жарѣ (напр. обыкновенная селитра), или же неупотребляются по дороговизнѣ (напр. марганцовокалиевая соль), или же выдѣляютъ при сильномъ жарѣ нечистый кислородъ (напр. сѣрнокислотная соль въ краснокислотномъ жарѣ даетъ смѣсь сѣрнистаго газа и кислорода).

количество нѣкоторыхъ окисловъ, напримѣръ, окиси кобальта, которая при этомъ дѣйствуетъ прикосновеніемъ (контактомъ, см. введеніе). Самъ по себѣ растворъ бѣлильной извести при нагрѣваніи кислорода не выдѣляется, а окись кобальта окисляется выше; эта высшая степень окисленія съ бѣлильной известью и разлагается на кислородъ и менѣе кислородные остатки; полученная низшая окись кобальта съ бѣл. известью опять даетъ высшую окись, которая опять даетъ кислородъ и т. д. [16]. Хлорноватисто же известковая соль оказывается при этомъ разложенною по уравненію $\text{CaCl}^2\text{O}^2 = \text{CaCl}^2 + \text{O}^2$. Такимъ образомъ малое количество окиси кобальта [17] достаточно для разложенія неопредѣленно большаго количества бѣлильной извести [18]. Еще легче (безъ нагрѣва-

[16] Таково объясненіе—нынѣ единственно возможное—для явленій контакта. Во многихъ случаяхъ, а также и здѣсь, оно опирается на фактическія наблюденія (см. гл. 4). Къ этому же разряду явленій относится и то, что смѣсь перекиси барія и марганцовокалиевой соли съ водою и съ сѣрною кислотомъ выдѣляетъ кислородъ при обыкновенной температурѣ (вын. 9 bis). Сущность явленій подобнаго рода, чисто контактнаго свойства; чрезъ прикосновеніе немного измѣняется расположеніе атомовъ на плоскостяхъ прикасанія и если равновѣсіе было не стойкимъ — оно нарушается. Особенно это повторяется для тѣлъ, измѣняющихся экзотермически, то есть для такихъ реакцій, которыя сопровождаются отдѣленіемъ тепла. А реакція распада CaCl^2O^2 на CaCl^2 и O^2 относится къ числу ихъ, какъ и распаденіе бертолетовой соли и перекиси водорода.

[17] Обыкновенно растворъ бѣлильной извести щелоченъ (содержитъ известь), а потому къ нему прямо прибавляютъ растворъ хлористаго кобальта, который и даетъ дѣйствующую окись кобальта.

[18] Замѣтимъ, что при всѣхъ вышеупомянутыхъ реакціяхъ, образованіе кислорода можетъ быть прекращено подмѣскою веществъ, могущихъ съ нимъ соединиться, напр., угля, многихъ углеродистыхъ (органическихъ) соединеній, сѣры, фосфора, разныхъ низшихъ степеней окисленія и т. п. Эти вещества поглощаютъ отдѣляющіеся кислородъ, соединяются съ нимъ, образуется не свободный кислородъ, а сложное тѣло, его содержащее. Кислородъ, полученный по одному изъ вышеописанныхъ способовъ, поэтому рѣдко бываетъ чистъ. Обыкновенно онъ содержитъ водяной паръ, углекислый газъ, а иногда и небольшую подмѣску хлора. Очистить кислородъ отъ этихъ подмѣсокъ возможно, пропустивши черезъ растворъ ѣдкаго кали и высушивая. Если бертолетова соль суха и чиста, то она даетъ почти чистый кислородъ. Однако, если при-

ня) бѣдильная известь даетъ кислородъ при дѣйствіи водянаго раствора перекиси водорода (гл. 4), которая тогда тоже выдѣляетъ кислородъ: $\text{CaCl}_2\text{O}^2 + \text{H}_2\text{O}^2 = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{O}^2$; подобнымъ же образомъ дѣйствуетъ марганцово-калевая соль.

Свойства кислорода. Онъ есть газъ постоянный, то-есть не сжижается давленіемъ при обык. темпѣр., и притомъ трудно (хотя легче водорода) сгущающійся въ жидкость при температурахъ ниже -120° , потому что такова (критическая) температура его абсолютнаго кипѣнія. Такъ какъ критическое [19] давленіе его около 50 атмосферъ, то сжиженіе происходитъ легко, если температура будетъ ниже -120° и давленіе будетъ болѣе 50 атм. Въ критическомъ состояніи (по Дьюару) плотность кислорода 0,65 (вода = 1), но онъ, какъ и всякія жидкости вблизи этого состоянія [20], сильно мѣняетъ свою плотность при перебѣнѣ температуры и давленія, а потому при обык. давленіи и при -181° его плотность = 1,13. Сжиженный кислородъ представляетъ весьма подвижную прозрачную жидкость, слабаго синяго цвѣта [20 bis] кипящую (при удруг. около 760 мм.) при -181 или -182° . При температурахъ, доставляемыхъ жидкимъ водородомъ, кислородъ затвердѣваетъ (вѣроятно около -250°), образуя прозр. голубой ледъ, дающій при 55 мм. давленія холодъ -258° . Кислородный газъ, какъ всѣ газы, прозраченъ и, какъ большая часть газовъ, безцвѣтенъ. Запаха и вкуса онъ не имѣетъ, что понятно уже

готовляемый кислородъ назначается большимъ для дыханія, то его слѣдуетъ промыть, пропуская чрезъ растворъ ѣдкой щелочи и чрезъ воду. Для полученія прямо чистаго кислорода лучше всего брать хлорнокислую соль (KClO_4), которая хорошо очищается и выдѣляетъ при накаливаніи чистый кислородъ.

[19] О темпер. абсолютн. кипѣнія, критическомъ давленіи и вообще о критическомъ состояніи см. гл. 2, выноски 29 и 34.

[20] Судя по сказанному въ выноскѣ 34 предшествующей главы, равно какъ и по непосредственнымъ наблюденіямъ, очевидно, всѣ вещества при критическомъ состояніи обладаютъ большимъ коэфф. расширенія жидкостей и сильною ихъ сжимаемостію.

[20 bis] Жидкій кислородъ (и жидкій воздухъ) даютъ даже въ тонкомъ слобѣ отлично видимыя и рѣзкія черты спектра поглощенія (гл. 13, выноска 32).

изъ того, что онъ находится въ воздухѣ. При 0° и 760 мм. давленія, (при геогр. широтѣ 45°) литръ кислорода вѣситъ 1,4290 грамма, (Реньо, Морлей, Томсенъ и др.), слѣдовательно, онъ немного плотнѣе воздуха (плотность по отношенію къ воздуху = 1,105) и онъ тяжелѣе водорода въ 15,88 разъ или, приблизительно, въ 16 разъ [21].

По химическимъ свойствамъ кислородъ замѣчателенъ тѣмъ, что весьма легко и химически—сильно реагируетъ со множествомъ веществъ, образуя кислородныя соединенія. Впрочемъ, только немногія тѣла и смѣси тѣлъ (напримѣръ, фосфоръ, мѣдь съ амміакомъ, гниющія органическія вещества, алде-

[21] Такъ какъ вода состоитъ изъ 1 об. кислорода и 2-хъ водорода и содержитъ на 2 вѣсовыхъ части водорода почти 16-ть вѣсов. ч. кислорода, то уже изъ этого слѣдуетъ, что кислородъ долженъ быть почти въ 16 разъ плотнѣе водорода. Обратно, зная плотности водорода и кислорода и объемный составъ воды—выводится вѣсовая составъ воды. Эта взаимная и разносторонняя провѣрка—составляетъ своего рода методу, которая укрѣпляетъ фактическія свѣдѣнія точныхъ наукъ, заключенія которыхъ требуютъ не только возможной точности, но и разнообразія провѣрки для исходныхъ своихъ понятій.

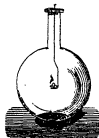
Замѣтимъ, что теплоемкость кислорода при постоянномъ давленіи 0,2175, слѣд. относится къ теплоемкости водорода (3,409), какъ 1 относится къ 15,6, слѣдовательно теплоемкости обратно пропорциональны вѣсамъ равныхъ объемовъ. Это значитъ, что равные объемы обихъ газовъ имѣютъ (почти) одинаковую теплоемкость, то есть требуютъ для нагрѣванія на 1° одинаковаго количества тепла. Въ главѣ 14-й теплоемкость разныхъ веществъ будетъ разсматриваться подробнѣе. Теплоемкость жидкаго кислорода (отъ -198° до -182°) по Дьюару равна 0,32.

Кислородъ мало растворимъ въ водѣ и другихъ жидкостяхъ, какъ большая часть трудно-сжижаемыхъ газовъ. Растворимость дана въ 30 выноскѣ 1-й главы. Изъ растворимости кислорода видно, что вода, оставаясь въ воздухѣ, должна поглощать, т. е. растворять, кислородъ. Этого то кислородъ и служитъ для дыханія рыбъ. Въ отварной водѣ не могутъ жить рыбы, потому что не имѣютъ кислорода, необходимаго для дыханія. (См. гл. 1).

Замѣчу еще, что по отношенію къ кислородному газу неоднократно (Боръ 1886, Валу и Рамзай 1894), провѣряя и подтверждая выводъ (гл. 2, вын. 25) о *положительныхъ* отступленіяхъ отъ Бойль-Мариоттова закона—при малыхъ давленіяхъ, замѣчали быстрое измѣненіе въ законѣ сжимаемости около давленій близкихъ къ 0,7 мм., хотя до и послѣ этого критическаго давленія отступленія остаются положительными.

гидъ, пирогаллинъ со щелочью и др.) соединяются съ кислородомъ (поглощаютъ его) непосредственно и быстро при обыкновенной темп., за то множество тѣлъ въ накаленномъ состояннн легко соединяются съ кислородомъ, и часто это соединеннн составляетъ тогда быструю химическую реакцію, сопровождаемую скорымъ отдѣленнмъ большого количества теплоты. Всякая быстро совершающаяся реакція называется **горѣннмъ**, если она сопровождается столь большимъ отдѣленнмъ тепла, что происходятъ накаливаннн. Такъ, многн металлы горятъ въ хлорѣ, окисъ натрн или барн горитъ въ углекисломъ газѣ, порохъ горитъ отъ искры и т. п. Очень многн тѣла горятъ въ кислородѣ, а отъ его присутствнн и въ воздухѣ. Для начала горѣнн необходимо обыкновенно [22] накалить горючее вещество или только нѣкоторую часть его. Для продолженнн горѣнн нѣтъ нужды въ новомъ накалнваннн, потому что при самомъ горѣнн отдѣляется такое [23] количество тепла, которое достаточно для надлежащаго накалнваннн дальнѣйшихъ частей горючаго вещества. Примѣры этого извѣстны каждому изъ ежедневнаго опыта. Горѣнн въ кислородѣ совершается съ большею скоростью и сопровождается болѣе сильнымъ накалнваннмъ, чѣмъ горѣнн въ обыкновенномъ воздухѣ. Это можно показать многими опытами. Въ стеклянку, наполненную кислородомъ, опускаютъ **уголь**, прикрѣпленный однимъ концомъ къ проволоцѣ и предварнтельно накаленный съ другаго конца. Уголь при этомъ весьма быстро раскаляется и горитъ, т. е. соединяется съ кислородомъ, образуя газообразный продуктъ горѣнн, называемый угольнымъ ангид-

ридомъ или углекислымъ газомъ, или двуокисью углерода CO_2 . Это тотъ самый газъ, который выдѣляется при дыханнн, потому что уголь есть одно изъ веществъ, получающихся при разложенин всѣхъ органическихъ веществъ, въ нихъ заключается, и при дыханнн, такъ сказать, медленно сгораетъ внутри тѣла. Если опустнть въ стеклянку, наполненную кислородомъ, кусокъ зажженной **сѣры**, положенный въ маленькую чашечку, прикрѣпленную на проволоцѣ, то сѣра, горящая на воздухѣ весьма слабымъ пламенемъ, загорается въ кислородѣ, хотя блѣднымъ, но гораздо большимъ фиолетоваго цвѣта. Если вмѣсто сѣры положить въ чашечку кусокъ **фосфора** [24] и опустнть его въ кислородъ, то фосфоръ безъ накалнваннн очень медленно соединяется съ кислородомъ, если же его нагрѣть, хотя бы въ одномъ только мѣстѣ, то онъ загорается весьма яркимъ, невыносимымъ для глазъ, блѣлымъ пламенемъ. Чтобы произвестн накалнваннн фосфора внутри самой стеклянки, проще всего прикоснуться къ нему накаленнымъ концомъ проволоки. Чтобы зажечь уголь, надо его сильно накалнть, сѣра загорается также только при нагрѣваннн выше 100° , а фосфоръ воспламеняется при 40° . Ввести въ стеклянку уже зажженный въ воздухѣ фосфоръ нельзя, потому что онъ горитъ и въ воздухѣ очень быстро и большимъ пламенемъ. Если въ маленькую чашечку,



Способъ сожнганнн сѣры, фосфора, натрн и т. п. въ кислородѣ. 1/16.

сѣры положить въ чашечку кусокъ **фосфора** [24] и опустнть его въ кислородъ, то фосфоръ безъ накалнваннн очень медленно соединяется съ кислородомъ, если же его нагрѣть, хотя бы въ одномъ только мѣстѣ, то онъ загорается весьма яркимъ, невыносимымъ для глазъ, блѣлымъ пламенемъ. Чтобы произвестн накалнваннн фосфора внутри самой стеклянки, проще всего прикоснуться къ нему накаленнымъ концомъ проволоки. Чтобы зажечь уголь, надо его сильно накалнть, сѣра загорается также только при нагрѣваннн выше 100° , а фосфоръ воспламеняется при 40° . Ввести въ стеклянку уже зажженный въ воздухѣ фосфоръ нельзя, потому что онъ горитъ и въ воздухѣ очень быстро и большимъ пламенемъ. Если въ маленькую чашечку,

[22] Нѣкоторыя тѣла (съ которыми дальѣе познакомимся) однако сами воспламеняются на воздухѣ, напр., нечистые фосфористый и кремневый водороды, цинкъ-этилъ и пирофоры (мелкое желѣзо и т. п.). Это значитъ, что ихъ температура воспламененнн ниже обыкновенной температуры.

[23] А если отдѣляется такъ мало тепла, что соседннн части не накалнваются до температуры горѣнн, то горѣнн прекращается. Поэтому прекратить горѣнн можно не только устранняя доступъ кислорода, но и охлаждаая всѣ части горящаго тѣла, т. е. понижая температуру. Такъ задуваютъ свѣчу, гасятъ пожаръ водою.

[24] Фосфоръ надо брать сухой: обыкновенно же онъ храннтся въ водѣ, такъ какъ на воздухѣ окисляется. Отрѣзать его должно подъ водою, иначе при разрѣзѣ загорнтся. Для обсушнваннн должно осторожно и скоро обжечь неклеюною бумагою. Влажный, сгорая, даетъ брызгн. Кусочекъ фосфора должно брать небольшою, иначе желѣзная ложечка сплавляется. На дно сосуда съ кислородомъ, въ этомъ и другихъ опытахъ сожнганнн, должно налнвать воды, чѣмъ предохраннются стеклянкн отъ трещнн. Пробку, заплрающую сосудъ, называемый для сожнганнн, никогда не должно поспѣшно заплрнть, иначе отъ распрнненнн и разогрѣваннн ее можетъ выброснть вмѣстѣ съ ложечкой и горящимъ тѣломъ.

сдѣланную изъ куска извести [25], положить кусочекъ металлическаго **натрія**, расплавить его и зажечь въ пламени [26], то натрій горитъ въ воздухѣ весьма слабо. Если же такой горящій натрій погрузить въ кислородъ, то горьніе усиливается и сопровождается



яркимъ желтымъ пламенемъ. Металлическій **магній**, зажженный въ воздухѣ и въ немъ уже ярко горящій, продолжаетъ еще ярче горѣть (т. е. развиваетъ высшую температуру) въ кислородѣ, образуя бѣлый порошокъ соединенія (окиси) магнія съ кислородомъ (магнезія). Сплошной кусо-

Способъ сжиганія стальной пружины въ кислородѣ. $\frac{1}{2}$.

сокъ **жельза** или стали не горитъ въ воздухѣ, но въ кислородѣ можно легко сжечь желѣзную проволоку или стальную пружину [27]. Горьніе стали или жельза въ кислородѣ не сопровождается пламенемъ, но отъ горящей части жельза весьма красиво разлетаются во всѣ стороны искры окислыны [28].

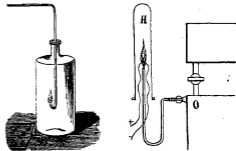
[25] Желѣзная чашечка съ натріемъ плавится въ кислородѣ.

[26] Чтобы быстро раскалить известковую чашечку съ натріемъ, нагреваютъ пламенемъ паяльной трубки (см. устройство въ 8 гл.).

[27] Чтобы произвести накаливаніе часовой пружины ее сперва отжигаютъ (накаливаютъ и даютъ медленно остыть), чтобы сдѣлать мягкою, затѣмъ къ концу ея прикрѣпляютъ кусокъ тута (или бумаги, пропитанной растворомъ селитры и высушенной), туть зажигаютъ и тогда проволоку опускаютъ въ кислородъ. Горящій туть накаливаетъ конецъ пружины, накаленная пружина загорается и при этомъ накаливаетъ дальнѣйшія части пружины, такъ что она вся можетъ сгорѣть.

[28] Искры окислыны происходятъ отъ того, что объемъ окиси жельза почти вдвое болѣе объема жельза, а развивающійся жаръ не успѣваетъ вполне расплавить окиси и самаго жельза, частицы должны отрываться и летать. Такая же искры образуются при горьніи жельза и въ другихъ случаяхъ. Мы видѣли во введеніи горьніе жельзанныхъ опилокъ. При кованиіи накаленного жельза, по сторонамъ разлетаются мелкіе жельзные осколки, которые горятъ въ воздухѣ, что можно видѣть изъ того, что они, разлетаясь, остаются накаленными, и изъ того, что эти брызги послѣ охлажденія дѣйствительно представляютъ уже не жельзо, а соединеніе его съ кис-

лородомъ. Для того, чтобы произвести опытъ **горьнія водорода** въ кислородномъ газѣ, должно изъ сосуда, выдѣляющаго водородъ, провести газоотводную трубку, которую загнуть какъ на рис. и зажечь выдѣляющійся водородъ въ воздухѣ, а



Горьніе водорода въ кислородѣ $\frac{1}{2}$.

Расположеніе прибора для показанія горьнія кислорода, выдѣляющагося изъ газометра O, въ цилиндрѣ съ водородомъ H. $\frac{1}{2}$.

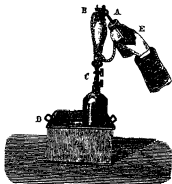
послѣ опустить въ стеклянку съ кислородомъ. Горьніе въ кислородѣ будетъ то же самое, какъ и въ воздухѣ, пламя останется блѣднымъ, не смотря на то, что температура его весьма значительно повысится. Поучительно то, что можно зажечь кислородъ въ водородѣ, какъ водородъ въ кислородѣ. Для того, чтобы показать горьніе кислорода въ водородѣ, наполняютъ газометръ кислородомъ и проводятъ отъ его крана вертикальную, восходящую трубку, кончающуюся тонкимъ отверстіемъ. Передъ этимъ отверстіемъ должно укрѣпить двѣ проволоки на такомъ разстояніи, чтобы спираль Румкорфа производила рядъ искръ. Это необходимо для того, чтобы зажечь выдѣляющійся кислородъ (для того же можно укрѣпить около отверстія туть и разжечь его).

лородомъ. То же происходитъ съ огнивомъ, когда имъ сильно ударюютъ о кремьнь. Отъ тренія и удара отдѣляются и нагреваются чешуйки стали огнива, и онѣ горятъ въ воздухѣ. Еще лучше можно видѣть горьніе жельза, если взять столь мелкій порошокъ его, какой получается черезъ разложеніе нѣкоторыхъ его соединеній, напр., черезъ накаливаніе берлинской лазури или черезъ восстановление водородомъ соединеній жельза съ кислородомъ; столь мелко раздробленное жельзо, высыпаемое на воздухъ, само собой загорается, даже безъ предварительнаго накаливанія (образуетъ пирофоръ). Это зависитъ отъ состоянія поверхности восстановленнаго порошка жельза и, конечно, отъ того, что порошокъ жельза представляетъ большую поверхность прикосновенія съ воздухомъ, чѣмъ равный съ нимъ по вѣсу кусокъ жельза.

Когда около отверстія укрѣплены проволоки и черезъ нихъ проходитъ рядъ искръ, то газоотводную трубку вводятъ въ колоколь, наполненный водородомъ (см. рис.) и обращенный (по легкости водорода) отверстиемъ внизъ. Если отверстие газоотводной трубки будетъ уже находиться въ колоколѣ, то тогда (не ранѣе, иначе можетъ произойти взрывъ) отворяютъ кранъ газометра, кислородъ притекаетъ въ водородъ и зажигается искрой. Получается пламя точно такое же, какъ при горѣнн водорода въ кислородѣ [29]. Здѣсь очевидно, что пламя не есть водородъ горящій, а есть то мѣсто, гдѣ кислородъ соединяется съ водородомъ, потому что можетъ быть получено пламя кислорода, точно также, какъ и пламя водорода. Если вмѣсто водорода взять какой либо другой горючій газъ, напримѣръ, свѣтильный, то явленіе горѣнн будетъ совершенно такое же, какъ и при водородѣ, только пламя получается яркое

и продукты будутъ другіе. Впрочемъ, такъ какъ въ свѣтильномъ газѣ находится значительное количество водорода, какъ свободнаго, такъ и соединеннаго, то и воды, при его горѣнн, образуется также значительное количество.

Если смѣшать водородъ съ кислородомъ, именно въ такой пропорціи, въ которой они даютъ воду, т. е. на 2 объема водорода взять 1 объемъ кислорода, то получится смѣсь, одинаковая съ тою, какая образуется при разложеніи воды гальваническимъ токомъ, то-есть гремучій газъ. Мы уже упоми-

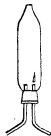


Приборъ Кавендиша для взрыва гремучаго газа. Колоколь, стоящій въ ваннѣ, наполняютъ сперва 1 об. кислорода, потомъ 2 об. водорода, потомъ изъ нему привинчивается толстостѣнный сосудъ В съ краномъ. Изъ этого сосуда предварительно вымачиваютъ воздухъ. Когда открытъ кранъ, сосудъ наполняется гремучимъ газомъ. При закрытомъ кранѣ производится взрывъ лейденскою бляшкою, обкладка коей сообщается съ одною, а шарикъ съ другою проволокою, не соприкасающимися въ сосудѣ В. Послѣ прохода искры и шарика, отворяютъ кранъ и вода поднимается въ сосудѣ В.

нали въ прошлой главѣ, что соединеніе газовъ или ихъ взрывъ можетъ происходить при дѣйствіи электрической искры, потому что искра накаливаетъ то газовое пространство, чрезъ которое она проходитъ, и дѣйствуетъ, слѣдовательно, какъ зажиганіе посредствомъ прикосновенія горящаго или накаленнаго тѣла [30]. Лордъ Кавендишъ, въ концѣ XVIII столѣтія, произвелъ такой опытъ зажиганія гремучаго газа въ приборѣ, здѣсь изображенномъ. Воспламененіе съ помощію электрической искры тѣмъ удобно, что

[30] Дѣйствительно, можно вмѣсто искры просто взять тонкую проволоку и пропускать чрезъ нее гальваническій токъ, чтобы она накаливалась; искры не будетъ, но воспламененіе будетъ, если только проволока будетъ взята довольно тонкая и отъ прохожденія тока будетъ достаточно накаливаться.

[29] Можно производить опытъ и безъ проволоки, если зажечь водородъ въ нижнемъ отверстіи опрокинутаго цилиндра, и въ это время ввести цилиндръ на конецъ газопроводной трубки, идущей отъ газометра съ кислородомъ. Можно для демонстраціи постушать, какъ Томсенъ. Въ пробку съ двумя отверстіями, отстоящими другъ отъ друга на 1—1 $\frac{1}{2}$ сант., вставляютъ двѣ стеклянныя трубки съ платиновыми наконечниками; одна трубка соединена съ газометромъ, содержащимъ кислородъ, а другая съ газометромъ, наполненнымъ водородомъ. Открывъ краны газометровъ, зажигаютъ водородъ и вставляютъ пробку снизу въ обыкновенный ламповый цилиндръ, на веру суживающійся. Водородъ продолжаетъ горѣть



внутри цилиндра насчетъ притекающаго кислорода. Если, затѣмъ, притокъ кислорода мало по малу уменьшать, то вскорѣ наступаетъ моментъ, когда, вслѣдствіе недостаточнаго притока кислорода, пламя водорода увеличивается въ объемѣ, исчезаетъ на нѣскольکو мгновеній и потомъ появляется на трубкѣ, приводящей кислородъ. Если опять увеличивать притокъ кислорода, то пламя снова показывается на трубкѣ, приводящей водородъ. Вмѣсто кислорода можно взять воздухъ, а вмѣсто водорода обыкновенный свѣтильный газъ и видѣть, какъ воздухъ загорается въ атмосферѣ свѣтильнаго газа, а тогда легко убѣдиться, что весь цилиндръ наполненъ горючимъ газомъ, потому что его можно зажечь сверху.

даетъ возможность производить горѣніе газовъ въ закрытомъ сосудѣ, а потому химики постоянно употребляютъ этотъ способъ воспламененія, когда требуется зажечь смѣсь кислорода съ горючимъ газомъ въ запертомъ пространствѣ. Для этой цѣли нынѣ, особенно же вслѣдъ за Бунзеномъ [31], стали примѣнять **эвдиометръ**; онъ представляетъ толстостѣнную стеклянную трубку, раздѣленную по длинѣ на миллиметры (для опредѣленія высоты ртутнаго столба) и съ опредѣленною (вѣсомъ ртути) емкостью частей трубки. Въ верхнюю запаянную часть эвдиометра впиваютъ двѣ платиновыя проволоки, какъ показано на рисункѣ. Онѣ не сходятся между собою внутри трубки [32]. При помощи эвдиометра не только можно опредѣлить объемный составъ воды и количественное содержаніе кислорода въ воздухѣ [33], но и произвести множество опытовъ, разъясняющихъ явленіе горѣнія.

Такъ, на примѣръ, при помощи эвдиометра можно доказать, что для **воспламененія** гремучаго газа (какъ и для всякаго горючаго тѣла) требуется **опредѣлен-**

ная температура. Если температура будетъ ниже известной, то соединенія происходить не будетъ, но если она въ какой-либо части возвысится до температуры воспламененія, то тогда въ этой части произойдетъ соединеніе и разовьется теплота, достаточная для воспламененія сосѣднихъ частей гремучей смѣси. Если къ одному объему гремучаго газа прибавить 10 объемовъ кислорода, или 4 объема водорода, или 3 объема углекислаго газа, то, пропуская искру черезъ такую разбавленную смѣсь, не получимъ уже взрыва. Это зависитъ отъ того, что при разбавленіи гремучаго газа другимъ, температура горѣнія понижается, потому что теплота, развивающаяся отъ соединенія небольшого количества водорода и кислорода, накаливаемаго искрой, передается не только водѣ, происходящей при такомъ соединеніи, но и подмѣшанному къ гремучему газу постороннему веществу [34]. Необходимость опредѣленной температуры для загорания гремучаго газа видна также изъ того, что чистый гремучій газъ взрываетъ отъ накаленной до-красна желѣзной проволоки и отъ угля, накаленного до 275° , но при меньшемъ накачиваніи взрыва не происходитъ. Онъ можетъ происходить также и отъ быстрого сжатія, причемъ, какъ известно, выделяется теплота [35]. Опыты въ

Эвдиометръ
1/2.

[31] Въ лабораторныхъ изслѣдованіяхъ газовъ нынѣ примѣняютъ кромѣ описываемой формы эвдиометра (Бунзена) множество различныхъ другихъ приборовъ, иногда принаровленныхъ для специальныхъ цѣлей техники. Подробныя свѣдѣнія о приемахъ газоваго анализа и о приборахъ, сюда относящихся, должно искать въ сочиненіяхъ по аналитической и прикладной химіи.

[32] Онѣ должны быть такъ впаяны, чтобы между стекломъ и проволокою не оставалось ни малѣйшаго отверстія. Чтобы узнать это, эвдиометръ наполняютъ почти вполнѣ ртутью и опрокидываютъ открытымъ концомъ въ ртуть. Давленіе въ оставшемся воздухѣ будетъ меньше атмосфернаго, потому что столбъ ртути, находящейся въ эвдиометрѣ, будетъ уменьшать атмосферное давленіе, тянуть внизъ, а потому, если будетъ малѣйшее отверстіе около проволоки, наружный воздухъ будетъ входить въ эвдиометръ и ртуть будетъ падать, хотя и не быстро, если отверстіе тонко.

[33] Объ этомъ см. въ главѣ 5-ой. Чтобы показать многообразную примѣнимость эвдиометра, укажемъ еще на то, что проф. Тими-

язевъ примѣнилъ микроскопически малый эвдиометръ для анализа газовыхъ пузырьковъ, выделяемыхъ листьями растений.

[34] Такимъ же образомъ $1/4$ объема окиси углерода, равный объемъ болотнаго газа, 2 объема хлористоводороднаго газа и амміака и 6 объемовъ азота, такъ же какъ и 12 объемовъ воздуха, прибавленные къ одному объему гремучаго газа, препятствуютъ взрыву.

[35] Если же сжатіе производить медленно, такъ чтобы развивающееся отъ сжатія тепло успѣвало передаваться окружающимъ предметамъ, то при сжатіи, даже въ 150 разъ, не происходитъ соединенія кислорода съ водородомъ, потому что они не нагреваются. Если бумагу смочить растворомъ платины (въ царской водкѣ) съ подмѣсью нашатыря и потомъ сжечь, то получится зола, въ которой находится мелко раздробленная платина; она представляетъ лучшую форму для воспламененія водорода и гремучаго газа. Платиновая проволока зажигаетъ водородъ только при слабыхъ нагреваніяхъ, губчатая же платина и при обыкновенной температурѣ, а платина въ столбъ раздробленномъ видѣ, въ какомъ она находится въ золѣ, даже при -20° . Многіе другіе ме-

стеклянныхъ сосудахъ показали, что воспламенение гремучаго газа происхо-

дитъ при температурѣ отъ 450° до 560° [36].

таллы, какъ палладій (175°), иридій, золото, дѣйствуютъ при слабомъ нагреваніи такъ же, какъ и платина; но ртуть при своей температурѣ кипѣнія не воспламеняетъ гремучаго газа, хотя очень медленное образование воды начинается уже при 305°. Всѣ данныя этого рода показываютъ, что взрывъ гремучаго газа представляетъ одинъ изъ множества случаевъ контактныхъ явленій. Это заключеніе подтвердили особенно опыты В. Мейера (1892). Онъ показалъ, что очень медленное образование водяного пара начинается лишь при 448° и идетъ быстрѣе только при 518°. Температура взрыва гремучаго газа, по опредѣленію того же автора, различна, смотря по тому, производятъ ли взрывъ въ закрытыхъ сосудахъ или же употребляютъ открытыя трубки. Въ первомъ случаѣ температура взрыва лежитъ между 530° — 606°, а во второмъ 630° — 730°. Вообще, надо замѣтить, что и во всѣхъ остальныхъ случаяхъ температура взрыва газообразныхъ смѣсей въ закрытыхъ сосудахъ ниже той, при которой взрываютъ гремучія смѣси, свободно текущая черезъ трубки. По даннымъ Фрейера и В. Мейера, при смѣшеніи съ должнымъ количествомъ кислорода взрывъ совершается при слѣдующихъ температурахъ:

	При свободномъ токъ.	Въ закрытыхъ сосудахъ.
H ² съ кислор.	630 до 730°	530 до 606°
CH ⁴ " "	650 " 730°	606 " 650°
C ² H ⁶ " "	606 " 650°	530 " 606°
C ² H ⁴ " "	606 " 650°	530 " 606°
CO " "	650 " 730°	650 " 730°
H ² S " "	315 " 320°	250 " 270°
H ² + Cl ²	430 " 440°	240 " 270°

Исслѣдованія Бекера (Baker) показали въ то же время (1892 г.), что совершенно чистый гремучій газъ, получаемый дѣйствіемъ тока на растворъ ѣдкаго барита (BaHCO²) и очень тщательно высушенный перегнаннымъ фосфорнымъ ангидридомъ, не даетъ воды и не взрывается при такихъ температурахъ (даже до 950°), при которыхъ влажный гремучій газъ прямо даетъ воду (сравни съ выш. 29-й, въ гл. 9-й). Сверхъ того Бекеръ показалъ, что влажный гремучій газъ отъ дѣйствія прямого солнечнаго свѣта постепенно даетъ воду, совершенно-же сухой—не реагируетъ. Во всѣхъ подобныхъ случаяхъ, по моему мнѣнію, прежде всего должно видѣть явленія контактныхъ свойствъ, то есть опредѣляемые тѣми измѣненіями въ распредѣленіи атомовъ въ частицахъ, которыя происходятъ въ большей или меньшей мѣрѣ на всякихъ плоскостяхъ соприкосновенія разнородныхъ тѣлъ. Особенно это видно изъ вышеуказаннаго вліянія металловъ.

Скорость распространенія взрыва газовыхъ смѣсей является не менѣе характерной величиной для газовой системы, чѣмъ скорость распространенія звука. Бертелло доказалъ, что эта скорость не зависитъ ни отъ давления, ни отъ разбора трубки, въ которой находится газовая смѣсь, ни отъ матеріала, изъ котораго трубка сдѣлана. Диксонъ (1891) опредѣлилъ величины этихъ скоростей для различныхъ

смѣсей, причемъ онѣ оказались весьма близкими къ прежнимъ даннымъ Бертелло. Для сравненія приведемъ величины скоростей, выраженные въ метрахъ въ секунду:

	Диксонъ.	Бертелло.
H ² + O	2821	2810
H ² + N ² O	2305	2284
CH ⁴ + 4O	2322	2287
C ² H ² + 6O	2364	2210
C ² H ² + 5O	2391	2482
C ² N ² + 4O	2321	2195

Прибавленіе кислорода къ гремучему газу почти настолько же понижаетъ скорость распространенія взрыва, какъ и введеніе азота. Избытокъ водорода, напротивъ, повышаетъ эту скорость. Замѣчено, что взрывъ смѣсей кислорода съ болотнымъ газомъ, этиленомъ, цианомъ распространяется скорѣе, если кислородъ взять въ такомъ количествѣ, чтобы углеродъ сгоралъ до окиси углерода, т. е. скорость взрыва меньше, если кислорода взято столько, что горѣніе происходитъ до углекислоты. Наблюденія надъ жидкими и твердыми взрывчатыми веществами (Бертелло) показываютъ, что скорость распространенія взрыва въ этомъ случаѣ зависитъ уже отъ вещества трубки. Такъ, взрывъ жидкаго азотно-метиловаго эфира въ стеклянныхъ трубкахъ распространяется со скоростью (въ зависим. отъ діам. отъ 1 мм. до 45 мм.) отъ 1890 до 2482 метр., въ трубкахъ изъ британскаго мет. (3 мм. діам.) 1230 метр. Чѣмъ тверже трубка, тѣмъ скорѣе распространяется взрывъ. Приведемъ величины скоростей для нѣкоторыхъ тѣлъ:

Нитроглицеринъ	1300 метр.
Динамитъ	2500 "
Нитроманнитъ	7700 "
Щедринная кислота	6500 "

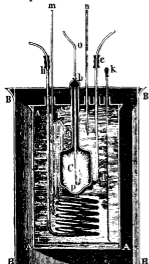
Присвоюкувимъ, что Малларъ и Ле-Шателье (1882) при взрывѣ смѣси 1 объема гремучаго газа и *n* объемовъ инертнаго газа наблюдали, что давление приблизительно равно 9,2—0,9*n* атмосферамъ.

[36] При началѣ распространенія понятій о диссоціаціи можно было думать, что обратныя реакціи соединенія (образование воды изъ H² и O относится къ ихъ числу) начинаются при той самой температурѣ, при которой начинается диссоціація. Оно такъ и есть во многихъ случаяхъ, но не всегда, какъ видно изъ того: 1) что при 450—560°, когда гремучій газъ уже взрывается, не только плотность водяныхъ паровъ не измѣняется (она почти не мѣняется и выше, вѣроятно потому что количество продуктовъ диссоціаціи мало), но и нѣтъ, сколько то известно до сихъ поръ, слѣдовъ диссоціаціи, 2) что отъ вліянія контакта температура понижается даже до обыкновенной, когда вода и т. п. тѣла, конечно, не диссоциируютъ, а избѣгаютъ явленій контакта, судя по даннымъ, сообщеннымъ Д. П. Коноваловымъ (введеніе, выноска 36) и др., невозможно: металлы, стекло и всякіе сосуды

Соединение водорода съ кислородомъ сопровождается весьма значительнымъ отдѣленіемъ тепла, а именно: по опредѣленіямъ *Фавра* и *Зильбермана* [37]

могутъ уже оказывать вліяніе, которое въ губчатой платинѣ сказывается очень рѣзко. Вліяніе же контакта, судя по совокупности свидѣній о немъ, должно быть особенно чувствительнымъ въ реакціяхъ сильно экзотермическихъ. Таковъ и есть взрывъ гремучаго газа.

[37] Для опредѣленія количества тепла, отдѣляющагося при горьніи известнаго вѣса (напр. грамма) даннаго тѣла, опредѣляютъ, — на сколько градусовъ нагревается вода, которой будетъ передана все тепло, развивающееся при горьніи. Для этого употребляются **калориметры**, напр. изображенный на прилаг. рис. Онъ состоитъ изъ тонкаго (чтобы для нагреванія бралъ меньше тепла), полированного (чтобы наименѣе испускалъ тепла) металлическаго сосуда *АА*, окруженнаго пухою или другимъ худымъ проводникомъ тепла и внѣшнимъ металлическимъ сосудомъ *ВВ*. Это необходимо для того, чтобы тепло изъ сосуда *А* терялось по возможности въ маломъ количествѣ, но все-таки нѣкоторая потеря происходитъ и предварительными опытами опредѣляется величина такой потери (взявъ теплую воду и опредѣляя ея охлажденіе въ определенное время), что вводится въ видъ поправки въ результатъ наблюденія. Въ сосудѣ *А* налита вода, которой передается тепло отъ горящаго тѣла. Мѣшалка *КК* позволяетъ уравнивать теплоту всѣхъ слоевъ воды, а термометры *т* и *н* — опредѣлять температура



В
Калориметръ *Фавра* и *Зильбермана*, служащій для опредѣленія тепла, отдѣляющагося при горьніи. *В*
а

туру воды. Тепло, развивающееся при горьніи, передается, конечно, не одной водѣ, но и всѣмъ частямъ аппарата. Предварительно опредѣляютъ, какому количеству воды соответствуетъ все количество тѣхъ предметовъ (сосудовъ, трубокъ и т. п.), которымъ передается тепло, и этимъ способомъ вводится другая важнѣйшая поправка въ калориметрическія опредѣленія. Для самаго сожиганія служитъ сосудъ *С*. Сжигаемое вещество вводится чрезъ трубку *а*, которая плотно запирается. На нашемъ рисункѣ изображено то расположеніе прибора, когда сожигается газъ, проводимый по трубкѣ *ор*. Кислородъ, необходимый для горьнія, вводится въ *С* трубкою *с*, а продукты горьнія

1 вѣсовая часть водорода, при образованіи воды, отдѣляетъ 34462 единицы

или остаются въ сосудѣ *С* (жидкіе и твердые), или уходятъ по трубкѣ *efgh* въ приборъ, гдѣ легко опредѣлить и ихъ количество, и ихъ свойства. Такимъ образомъ развивающаяся при горьніи теплота передается стѣнкамъ сосуда *С* и газамъ, въ немъ образующимся, а эти отдають ее водѣ сосуда *АА*.

Устройство калориметровъ и самые приемы опредѣленія вѣдоизмѣняются весьма сильно въ различныхъ случаяхъ. Съ начала 90-хъ годовъ особенно много опредѣленій теплоты горьнія стали производить въ закрытыхъ бомбахъ, содержащихъ сжатый кислородъ. Наиболѣе калориметрическихъ опредѣленій сдѣлано *Бертело* и *Томсеномъ*. Они описаны въ ихъ сочиненіяхъ: *Essai de mécanique chimique, fondée sur la thermochimie, par M. Berthelot 1879 (2 Vol.)* и *Thermochemische Untersuchungen von I. Thomsen 1886 (4 Vol.)*. Въ сочиненіи: *В. Ф. Лукинъ „Описание различныхъ методовъ опредѣленія теплоты горьнія органическихъ соединеній“ (Москва 1894)* наложены важнѣйшіе приемы современной термохимии и собраны всѣ достовѣрные результаты опытныхъ данныхъ. Въ сочиненіяхъ, относящихся къ теоретической и физической химіи, можно найти изложеніе началъ и приемовъ термохиміи, въ частности которой нѣтъ возможности вдаваться въ наше изложеніе основныхъ началъ химіи. Однимъ изъ начателей термохиміи былъ членъ Петерб. Академіи Наукъ *Гессъ*. Съ 70-хъ годовъ въ этой области химіи явилась масса изслѣдованій, особенно во Франціи и Германіи послѣ капитальныхъ работъ французскаго академика *Бертело* и копенгагенскаго профессора *Томсена*. Между нашими соотечественниками: *Бекетовъ*, *Вернеръ*, *Лукинъ*, *Чельцовъ*, *Хрущовъ* и др. извѣстны своими термохимическими изслѣдованіями. Современную эпоху термохиміи все еще слѣдуетъ считать собирательною, когда накопляется фактической матеріалъ и подмѣщаются первыя вытекающія изъ него слѣдствія. По моему мнѣнію, два существенныхъ обстоятельства не даютъ возможности нѣтъ особеннаго уже громаднаго запаса термохимическихъ свидѣній называть строгія слѣдствія, важныя для химической механики: 1) большинство опредѣленій ведется въ слабыхъ водныхъ растворахъ и, аная теплоту растворенія, относится къ раствореннымъ веществамъ, а между тѣмъ многое (гл. 1) заставляетъ считать, что при раствореніи вода не играетъ простую роль разбавляющей среды, а сама химически дѣйствуетъ на растворенныя вещества. 2) Физическія и механическія (сжатіе, разсѣяніе и др.) измѣненія идутъ неизбежно рядомъ съ химическими, и во множествѣ случаевъ почти невозможно отдѣлать термическій эффектъ того или другого рода. Очевидно, что одиный родъ измѣненій (химическій) по существу неотдѣлимъ и немислимъ безъ другого (механическаго и физическаго), а потому, мнѣ кажется, что термохимическія данныя только тогда приобретутъ свой истинный смыслъ, когда связь явленій обоихъ родовъ (съ одной

тепла. Многія позднѣйшія опредѣленія очень близки къ этому, такъ что можно принять, что при образованіи 18-ти вѣсовыхъ частей (H_2O), воды отдѣляется около 69 большихъ (каждая въ 1000 разъ болѣе нормы; а потому называемыхъ килограммовыми) калорій, или 69 тысячъ ед. теплоты [38]. *Если бы теплоемкость водяныхъ паровъ (0,48) сохранилась отъ обычныхъ температуръ до тѣхъ, которая происходятъ при горѣніи гремучаго газа* (а нынѣ не сомнѣнно, что она очень быстро растетъ особенно послѣ 1000°), если бы горѣніе сосредоточивалось [39] въ одной точкѣ (а оно происходитъ во всей области пламени), если бы не было потерь тепла лучеиспусканіемъ и теплопроводностію и, притомъ, *если бы не было диссоціаціи* (поглощающей тепло и слѣд. увеличивающей кажущуюся теплоемкость), то-есть если бы образующаяся въ пламени вода не разлагалась его жаромъ, то-есть если бы не наступало равновѣсія между водородомъ, кислородомъ и водою, *то можно было бы просто вычислить температуру пламени гремучаго газа*. Тогда бы она достигала примѣрно, 7700° [40]. Въ действитель-

сторонѣ съ атомами, съ другой же съ частицами и цѣлыми ихъ массами) уснится въ болѣе мѣрѣ, чѣмъ нынѣ. Если въ простомъ механическомъ контактѣ, при одномъ нагреваніи веществъ, уже несомнѣнно должно признавать иногда явное, а всегда скрытое (начинающееся) химическое измѣненіе, т. е. иное расположеніе (лучше сказать иное движеніе) атомовъ въ частицахъ, то въ чистомъ видѣ химическія явленія не отдѣляются отъ физическихъ и механическихъ. Механическое измѣненіе еще возможно представить безъ физическаго, и это безъ химическаго, но нельзя этого послѣдняго представить безъ механическаго и физическаго—безъ нихъ мы его бы и не знали, чрезъ нихъ только и находимъ.

[38] Это количество тепла отвѣчаетъ образованію воды жидкой при обыкн. темпер. изъ гремучаго газа той же температуры. Если воду предположить въ состояніи пара, то отдѣленіе тепла = 58 б. кал. (п. ч. скрытое тепло испаренія беретъ 600 к. на 1 вѣсовую часть воды, а ихъ 18), а если образуется ледъ = 70,4 б. кал.

[39] Пламя, или мѣсто, гдѣ совершается горѣніе газовъ и паровъ, есть явленіе сложное, „цѣлый заводъ“, какъ говоритъ Фарадей; а потому въ одной изъ слѣдующихъ выносокъ мы рассмотримъ пламя съ нѣкоторою подробностію.

[40] Если при горѣніи 1 ч. водорода развивается 34,500 ед. тепла и это тепло передается происходящимъ притомъ 9-ти вѣсовымъ частямъ водяного пара, то, принявъ теплоем-

ности она гораздо ниже, но все же выше всѣхъ тѣхъ, какія получаются въ обычномъ жару печей и пламени, а именно достигаетъ 2000° . Этою высокою температурою объясняется взрывъ гремучаго газа, потому что образующіеся водяные пары должны занимать объемъ, по крайней мѣрѣ, въ 5 разъ превышающій тотъ, который занималъ гремучій газъ при обыкновенной температурѣ. Гремучій газъ производитъ звукъ не только вслѣдствіе того сотря-

кость этого послѣдняго равною 0,475, получимъ, что каждая единица тепла нагреетъ одну вѣсовую часть водяного пара на $2^\circ,1$, а 9 вѣсовыхъ частей (2,1/9 т. е.) на $0^\circ,23$, откуда: 34,500 ед. тепла нагреютъ на 7935° . Если гремучій газъ даетъ воду въ запертомъ пространствѣ, то образующійся водяной паръ не можетъ расширяться, а потому, для вычисленія температуры горѣнія, нужно принять во вниманіе теплоемкость при постоянномъ объемѣ, которая для водяного пара 0,36. Это число даетъ еще высшую температуру пламени. Въ действительности она гораздо ниже, но показанія разныхъ наблюдателей (отъ 1700° до 2400°) значительно разнорѣчивы, что зависитъ прежде всего отъ того, что въ действительности пламя различной величины охлаждается лучеиспусканіемъ въ различной степени и главное оттого, что способы и приборы (пирометры) опредѣленія высокихъ температуръ хотя даютъ возможность судить объ относительномъ измѣненіи температуръ, но очень мало надежны для опредѣленія столь высокихъ температуръ, тѣмъ болѣе что и материалы (оболочки пирометровъ) выдерживаютъ съ трудомъ такія темп. Принимая въ пламени гремучаго газа температуру около 2000° , я руковожусь, какъ думаю, совокупностію наиболѣе достовѣрныхъ опредѣленій и расчетовъ, основанныхъ на опредѣленіи измѣненія теплоемкости водяныхъ паровъ и др. газовъ. Подробнѣе—насколько это нынѣ возможно—опредѣленіе температуры горѣнія или *жаропроизводительности* (пирометрическаго эффекта, какъ говорятъ нерѣдко) при горѣніи въ воздухѣ рассмотрѣно въ моемъ сочиненіи: „Основы фабрично-заводской промышленности. Топлива“ 1897 г., стр. 93—98. Для пониженія причины того, что вмѣсто 8000° получаютъ только 2000° —достаточно узнать, что отъ 0° до 2500° средняя кажущаяся (соединенная съ диссоціаціею) теплоемкость водянаго пара превосходитъ вѣроятно (судя по наблюденіямъ Маллара и Ле-Шателье, 1888 г.) теплоемкость жидкой воды, а если принять сред. теплоемк. вод. пара около 1,9, то и будетъ понятно, что вмѣсто 8000° получается только около 2000° . Малларъ и Ле-Шателье показали, что до явнаго начала дисс. сред. теплоемкость вод. пара можно принять близко $0,4 + 0,0002 t$. При температурѣ же пламени гремучаго газа диссоціація очень велика и это уменьшаетъ температуры пламени или увеличиваетъ кажущуюся теплоемкость.

сенія, которое происходит отъ быстрого расширенія нагрѣтаго пара, происходящаго при горѣннн, но также и отъ того, что тотчасъ за тѣмъ наступаетъ охлажденіе, превращеніе паровъ въ воду и быстрое сжатіе [41].

Гремучимъ газомъ, а также и смѣсью различныхъ другихъ горючихъ газовъ и паровъ съ кислородомъ, пользуются для полученія очень возвышенныхъ температуръ. Съ помощью такихъ высокихъ температуръ удается въ большомъ видѣ плавить такіе металлы, какъ желѣзо, платину и т. п., которые не могутъ быть расплавлены въ горнахъ, топимыхъ углемъ и питаемыхъ воздухомъ, имѣющимъ обыкновенную тем-



Безопасная горѣлка для гремучаго газа, описанная въ текстѣ. 1/2.

пературу [41 bis]. Для пользованія гремучимъ газомъ съ этою цѣлью устраи-

[41] Очевидно, что не только водородъ, но и всякій другой газъ и паръ, способный горѣть будетъ имѣть возможность образовывать съ кислородомъ взрывчатую смѣсь. Отъ того-то свѣтильный газъ, смѣшанный съ воздухомъ, даетъ взрывъ, если такая смѣсь будетъ воспламенена. Давленіе, получающееся при взрывахъ, служитъ для движенія газовыхъ машинъ. При этомъ пользуются не только тѣмъ давленіемъ, которое происходитъ при взрывѣ, но и тѣмъ сжатіемъ, которое происходитъ послѣ взрыва. На этомъ основано устройство нѣсколькихъ двигательныхъ машинъ, изъ которыхъ наибольшую извѣстностью сперва пользовались машины Ленуара, а нынѣ машины Отто. Для взрыва при этомъ обыкновенно берется свѣтильный газъ и воздухъ, а нынѣ примѣняютъ и пары горючихъ жидкостей (керосина, бензина, нефти), а также и горючіе газы домигъ (гл. 22). Въ машинѣ Ленуара смѣсь свѣтильнаго газа съ воздухомъ воспламенялась посредствомъ искры отъ Руксорфовой спирали, а въ новѣйшихъ машинахъ воспламенение производится прямымъ зажиганіемъ посредствомъ пламени газового рожка или прикосновеніемъ съ накаливыми стѣнками боковой трубки.

[41 bis] Однако, если воздухъ, служащій для горѣнн, предварительно сильно накаливъ и въ немъ сожигаетъ уголь или какой-либо горючій (напр. свѣтильный или генераторный, см. гл. 9, вын. 19) газъ, то могутъ быть достигнуты температуры плавленія платины (1780°) и желѣза (1450°), чѣмъ и пользуются нынѣ на заводахъ въ такъ называемыхъ регенеративныхъ печахъ (см. тамъ же).

вается горѣлка, изображенная на рис. Она состоитъ изъ двухъ вложенныхъ другъ въ друга трубокъ. Онѣ дѣлаются изъ желтой мѣди и скрѣпляются, какъ показано на фигурѣ. Внутренняя центральная трубка С проводитъ кислородъ, боковая же и охватывающая трубка W проводитъ водородъ. Газы не смѣшиваются между собою раньше выхода, а потому взрыва быть не можетъ въ самомъ аппаратѣ. Для употребленія такой горѣлки соединяютъ S съ газометромъ, содержащимъ кислородъ, а W съ газометромъ, содержащимъ водородъ (иногда свѣтильный газъ). Средствомъ крановъ легко регулировать количество протекающихъ газовъ.

Пламя получается самое короткое и наиболѣе развивающее тепла только тогда, когда на 2 об. водорода будетъ ровно 1 объемъ кислорода. О степени жара легко судить по тому, что въ смѣси, правильно составленной, тонкая платиновая проволока весьма легко плавится. Вставляя горѣлку въ отверстіе, сдѣланное въ кускѣ извести, выточенной внутри въ формѣ чечевицы, получаютъ приборъ, въ которомъ легко плавить платину даже въ значительномъ количествѣ, если притокъ водорода и кислорода будетъ достаточно великъ (Девиль). Пламя гремучаго газа можетъ служить также и для освѣщенія. Оно само по себѣ весьма блѣдно, но по своей высокой температурѣ можетъ служить для накаливанія предметовъ не плавкихъ, и при той большой степени жара, которая свойственна гремучему газу, это накаливаніе даетъ очень сильный свѣтъ. Для накаливанія употребляютъ известъ, также магнезію, окись цирконія и т. п., потому что онѣ не плавятся въ сильнѣйшемъ жару, развиваемомъ гремучимъ газомъ. Кусокъ (въ видѣ палочки) извести, поставленный въ пламя гремучаго газа, надлежащимъ образомъ регулированное, даетъ весьма яркій и бѣлый свѣтъ, который предложенъ быть въ свое время для освѣщенія маяковъ. Нынѣ въ большинствѣ случаевъ такой свѣтъ замѣняется съ большою выгодой, относительно постоянства и многихъ другихъ свойствъ, электрическимъ свѣ-

томъ. Такой свѣтъ отъ извести, накаленной въ гремучемъ газѣ, называется *дружмондовымъ свѣтомъ*.

Вышеуказанные случаи горѣнія представляютъ примѣры горѣнія простыхъ тѣлъ въ кислородѣ, но совершенно подобныя же явленія замѣчаются и при **горѣнии сложныхъ тѣлъ**. Такъ, напримеръ, твердое, безвѣтное, блестящее вещество, состоящее изъ $C^{10}H^8$ и называемое нафталиномъ, горитъ на воздухѣ коптящимъ пламенемъ, а въ кислородѣ продолжаетъ горѣть весьма яркимъ пламенемъ. Также точно въ кислородѣ (напр., проводя кислородъ по трубкѣ въ пламя лампы) горятъ спиртъ, масла и прочія горючія вещества. При этомъ развивается высокая температура, чѣмъ иногда и пользуются въ химической практикѣ. Чтобы понять, почему горѣние въ кислородѣ идетъ быстрѣе и сопровождается сильнѣйшимъ нагрѣваніемъ, чѣмъ горѣние на воздухѣ, должно припомнить, что воздухъ есть кислородъ, разбавленный азотомъ, не поддерживающимъ горѣнія, а потому къ поверхности горящаго тѣла притекаетъ меньше частицъ кислорода въ воздухѣ, чѣмъ въ чистомъ кислородѣ и выдѣляющееся тепло должно накалить не только продукты горѣнія (какъ при кислородѣ), но и массу притекающаго азота [42].

[42] Рассмотримъ для примѣра горѣние хотя бы сѣры въ воздухѣ и кислородѣ. Если 1 граммъ сѣры горитъ въ воздухѣ-ли, въ кислородѣ-ли — все равно, онъ отдѣляетъ 2250 единицъ тепла, т. е. отдѣляющая теплота способна нагрѣть 2250 граммъ воды на 1° Ц. Эта теплота прежде всего передается сѣрнистому газу SO_2 , образующемуся чрезъ соединеніе сѣры съ кислородомъ. При горѣнии 1 грамма сѣры образуется 2 грамма сѣрнистаго газа, т. е. съ 1 гр. сѣры соединяется 1 гр. кислорода. Чтобы къ 1 гр. сѣры имѣлъ доступъ 1 гр. кислорода, необходимо, чтобы одновременно пришло къ сѣрѣ 3,4 гр. азота, потому что въ воздухѣ на 23 части (по вѣсу) кислорода 77 частей азота. Итакъ, при горѣнии 1 грамма сѣры въ воздухѣ, 2250 единицъ тепла передадутся, по крайней мѣрѣ, 2 граммамъ сѣрнистаго газа и 3,4 граммамъ азота. Такъ какъ для нагрѣванія 1 грамма сѣрнистаго газа на 1° Ц. нужно 0,155 един. тепла, то для нагрѣванія 2 граммовъ нужно 0,31 един. Точно также для нагрѣванія 3,4 гр. азота нужно 3,4 · 0,244 или 0,83 един. тепла, поэтому для нагрѣванія обоихъ газовъ на 1° Ц. нужно 0,31 + 0,83, или 1,14 един. тепла, а какъ при горѣнии сѣры отдѣляется 2250 един. тепла, то газы могли бы

Между явленіями, сопровождающими горѣніе нѣкоторыхъ тѣлъ, обращаетъ на себя вниманіе явленіе **пламени**. Сѣра, фосфоръ, натрій, магній, нафталинъ и др. горятъ, какъ и водородъ, пламенемъ, тогда какъ при горѣнии другихъ тѣлъ пламени не замѣчается, напр., при горѣнии угля и желѣза. Появленіе пламени зависитъ отъ способности горящаго тѣла переходить при температурѣ горѣнія въ пары или газы. При температурѣ горѣнія сѣра, фосфоръ, натрій и нафталинъ переходятъ въ пары, дерево же, спиртъ, масла и пр., разлагаются на вещества газообразныя и парообразныя. Горѣніе паровъ и газовъ образуетъ пламя, а потому *пламя есть горящее и накаленные отъ горѣнія пары и газы*. Легко доказать, что въ пламени такихъ нелетучихъ тѣлъ, какъ дерево, находятся образовавшіяся изъ него летучія и горючія тѣла, если въ такое пламя вставить трубку и изъ нея вытягивать воздухъ аспираторомъ. Кромѣ продуктовъ горѣнія, въ аспираторъ соберутся и горючіе газы, и жидкости, бывшія въ пламени въ видѣ паровъ. Для того, чтобы этотъ опытъ удался, т. е. чтобы дѣйствительно извлечь изъ пламени горючіе пары и

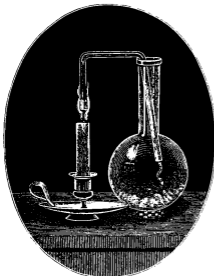
(еслибъ теплоемкость не мѣнялась) нагрѣться по простѣйшему расчету до $\frac{2250}{1.14}$ или до

1974° Ц., то есть высшая температура, могущая быть въ пламени сѣры, горящей въ воздухѣ, будетъ 1974° Ц. При горѣнии сѣры въ кислородѣ, развивающаяся теплота (2250 един.) можетъ перейти только къ 2 граммамъ сѣрнистаго газа, а потому высшая температура пламени сѣры въ кислородѣ по простѣйшему расчету можетъ быть $= \frac{2250}{0.31}$ или 7258° . За-

мѣтимъ здѣсь также, что образование при горѣнии газообразныхъ продуктовъ, очевидно, должно понижать температуру горѣнія. Поэтому-то, когда идетъ реакція между твердыми тѣлами съ образованіемъ твердыхъ же тѣлъ (или вообще когда объемъ не увеличивается, или мало измѣняется, а тѣмъ паче если происходитъ сжатіе) — нагрѣваніе можетъ быть очень велико. Примѣромъ можетъ служить порошковая смесь пайныхъ количествъ, окиси желѣза и металлическаго алюминія (термитъ Гольдшмита), которая послѣ зажиганія (проволокою магнія воткнутою въ смѣсь) горитъ и даетъ жаръ до 3000° , причемъ происходящій глиноземъ Al_2O_3 (по равенству: $Fe_2O_3 + Al = Al_2O_3 + Fe$) и образующееся желѣзо получаютъ въ расплавленномъ состояніи, и температура несомнѣнно выше, чѣмъ въ пламени гремучаго газа.

газы, необходимо опустить сосущую трубку *внутрь* пламени. Только тамъ и могутъ оставаться горючіе пары и газы; на поверхности же пламени они сгораютъ, приходя въ прикосновение съ кислородомъ воздуха [42 bis]. Пламя имѣетъ различную **яркость**, смотря по тому, находится или нѣтъ въ горящемъ парѣ или газѣ *твердыя* накаливаемые частицы. Накаленные пары и газы сами по себѣ мало свѣтятъ, а потому образуютъ блѣдное пламя [43]. Если въ пламени не находится твердыхъ частицъ, то пламя прозрачно, блѣдно, издаетъ мало свѣта [44]. Таково пламя горя-

[42 bis] Фарадѣй доказалъ это весьма наглядно надъ пламенемъ свѣчи. Если въ пламя свѣчи помѣстить колѣно согнутой стеклянной трубки такимъ образомъ, чтобы она находилась надъ свѣтильной въ темной части пламени, то горючіе продукты разложения стеа-



Опытъ Фарадѣя для изслѣдованія разныхъ частей пламени свѣчи.

рина будутъ подыматься по трубкѣ, охладятся въ другомъ колѣнѣ ея и соберутся въ подставленную колбу въ видѣ тяжелыхъ, бѣлыхъ паровъ, горящихъ при зажиганіи. Если трубку поднять въ верхнюю свѣтящуюся часть пламени, то въ колбѣ скопляется густой, черный, негорючій дымъ. Наконецъ, если трубку опустить такъ низко, чтобы она прикасалась къ свѣтильнѣ, то въ колбѣ сгущается почти одна стеариновая кислота.

[43] Въ прозрачныхъ тѣлахъ, хорошо пропускающихъ свѣтъ (то-есть мало поглощающихъ свѣта), при накаливаніи мало свѣтятся. Точно также и тѣла, поглощающія мало теплыхъ лучей, при накаливаніи испускаютъ мало лучей

теплого спирта, пламя сѣры, водорода. Блѣдное пламя можно сдѣлать свѣтящимся, помѣщая въ немъ мелкія части твердыхъ тѣлъ. Такъ, если въ блѣдное спиртовое пламя или еще лучше въ пламя водорода помѣстить самую тонкую платиновую проволоку, то она издаетъ яркій свѣтъ; то же достигается, насыпая въ пламя порошокъ негорючаго вещества, напримѣръ, мельчайшій песокъ, или помѣщая въ пламя пучекъ нитей горнаго льна (азбеста). Въ яркомъ пламени обыкновенно и заключаются какія-либо твердыя частицы или, по крайней мѣрѣ, очень плотные, тяжелые пары. Пламя натрія, горящаго въ кислородѣ, имѣетъ ярко-желтый свѣтъ, потому что въ немъ находятся частицы твердой перекиси натрія. Пламя магнія ярко отъ того, что при горѣннн образуется твердая магнезія, которая раскаляется, точно также какъ въ друммондовомъ свѣтѣ яркость зависитъ отъ того, что накаливается известъ. Пламя горящей свѣчи, дерева и т. п. веществъ горитъ ярко потому, что въ такомъ пламени находятся частицы угля, или копоть. Свѣтитъ собственно не пламя, а накаленная копоть, въ немъ находящаяся. Эти частички угля, находящіяся въ пламени, легко замѣтить, введя въ пламя холодный предметъ, напримѣръ, ножъ [45]. Частички угля на наружной сторонѣ пламени сгораютъ, если притекаетъ

[44] Однако не подлежитъ сомнѣнію (по опытамъ Франкланда), что очень тяжелые, плотные пары или сдвоенные газы при накаливаніи свѣтятъ, потому что по плотности приближаются къ твердымъ и жидкимъ тѣламъ. Такъ, сдвоенный гремучій газъ, взрывая, ярко свѣтитъ.

[45] Если водородный газъ пропустить чрезъ летучую углеродистую жидкость, напримѣръ чрезъ бензинъ (можно прямо влить его въ сосудъ для добыванія водорода), то его пары горятъ вмѣстѣ съ водородомъ и даютъ пламя очень яркое, потому что происходящія частицы угля (копоть) сильно накаиваются. Вводя бензинъ (карбурируя) или платиновую сѣтку въ пламя водорода, можно пользоваться имъ въ практикѣ для *освѣщенія*. Дымъ печей отъ неполноты горѣннн (зависѣвшей отъ разныхъ причинъ, особенно же отъ неполнаго смѣшенія продуктовъ горѣннн съ воздухомъ и отъ мѣстнаго пониженія температуры) топлива часто видимо содержитъ копоть или частицы угля или сажи. Этому не могло бы быть, если бы въ пламени предварительно уже не образовалось этой сажи.

достаточно воздуха, если же притокъ воздуха, то-есть кислорода, недостаточенъ для этого, то пламя коптитъ, то-есть эти негорѣвшія частички угля уносятся токомъ воздуха [46].

[46] Въ пламени можно различать отдѣльныя части съ большею или меньшею рѣзкостью. То мѣсто въ пламени, куда притекаютъ горящія пары или газы, не свѣтится, потому что оно еще имѣетъ низкую температуру и въ немъ процессъ горѣнія не совершается. Это есть пространство, окружающее въ свѣчѣ свѣтильникъ; въ газовомъ рожкѣ это есть пространство около самаго выходнаго отверстія для газа. Въ свѣчѣ горящія пары и газы образуются чрезъ дѣйствіе жара на расплавленное сало или стеаринъ, поднявшіеся въ свѣтильнѣ и накаливаемые высокою температурою пламени. Чрезъ дѣйствіе жара твердое или жидкое органическое вещество здѣсь, какъ и въ другихъ случаяхъ, разлагается, образуя продукты сухой перегонки. Въ центральной части пламени свѣчи и находятся эти продукты. Воздухъ притекаетъ къ пламени снаружи, не имѣя возможности смѣшиваться съ парами и газами во всѣхъ частяхъ пламени; слѣдовательно, въ наружной части пламени количество притекающаго кислорода будетъ больше, чѣмъ во всѣхъ внутреннихъ частяхъ пламени. Но, по диффузіи, кислородъ, притекающій къ горящему тѣлу, проникаетъ внутрь пламени, конечно, вмѣстѣ съ азотомъ, когда горѣніе совершается въ обыкновенномъ воздухѣ. Горящія пары и газы соединяются съ этимъ кислородомъ, отдѣ-



Въ пламени свѣчи часть а содержитъ пары и продукты разложения; въ яркой части еѣ горѣніе началось, выдѣленіе частина угля, а въ блѣдой вѣд, горѣніе кончается и содержится накаливаемый кислородъ; это часть окислительная.

ляютъ значительное количество тепла и производятъ то накаливающее дѣйствіе, которое столь необходимо какъ для продолженія горѣнія, такъ и для пользования пламенемъ. Идя отъ болѣе холодной воздушной оболочки пламени внутрь къ мѣсту притока горящихъ паровъ (напр. къ свѣтильнѣ), мы встрѣчаемъ, очевидно, сперва слои все высшей температуры, а потомъ части менѣе и менѣе нагрѣтыя, въ которыхъ горѣніе менѣе полное, вслѣдствіе недостатка притекающаго кислорода. Итакъ, по существу дѣла, внутри пламени находится еще негорѣвшіе продукты разложения органическаго вещества. Но внутри пламени, даже тогда, когда туда впускается кислородъ или когда горитъ смѣсь водорода съ кислородомъ, находится всегда и свободный кислородъ, потому что температура, развивающаяся при горѣніи органическаго вещества, столь высока, что самые продукты горѣнія при ней отчасти разлагаются, то-есть диссоциируютъ. Слѣдовательно, въ пламени часть водорода и

Соединеніе разныхъ веществъ съ кислородомъ можетъ и не представлять

кислорода, который съ нимъ можетъ соединиться, должны находиться въ свободномъ состояніи. Если мы представимъ себѣ только что часть водорода будетъ находиться въ свободномъ состояніи, то и часть углерода, если горитъ углеводородное вещество, должна находиться въ томъ же видѣ въ пламени, потому что, при прочихъ равныхъ условіяхъ, углеродъ сгораетъ послѣ водорода, и мы это видимъ въ дѣйствительности при горѣніи различныхъ углеводородовъ. Угольная копоть обычнаго пламени происходитъ отъ диссоціаціи углеродистыхъ веществъ, въ пламени содержащихся. Большинство углеводородовъ, въ особенности же такіе, которые содержатъ много углерода, напр. нафталинъ, горятъ даже въ кислородѣ съ выдѣленіемъ угля (ярко). Въ той части пламени, гдѣ водородъ уже сгораетъ, углеродъ еще остается отчасти негорѣвшимъ. Въ доказательство того, что внутри пламени находится смѣсь, еще способная къ горѣнію, можно произвести слѣдующій опытъ. Изъ середины пламени горящей въ воздухѣ окиси углерода можно извлекать часть газовъ водянымъ аспираторомъ. Для этого (какъ дѣлаетъ Девиэль) по металлической трубкѣ пропускаютъ воду, а въ стѣнкѣ этой трубки дѣлается тонкое отверстіе, и это-то отверстіе вставляется въ пламя. При движеніи воды по трубкѣ, чрезъ отверстіе будутъ входить (втягиваться) газы пламени, они будутъ перерываться столбами воды, идущей по трубкѣ, и уносятся вмѣстѣ съ нею въ приборъ для испытыванія. Оказывается, что во всѣхъ частяхъ пламени, получающагося при горѣніи смѣси окиси углерода съ кислородомъ, находится еще часть этой смѣси негорѣвшіе. Испытанія Девиэля и Бунзена показали, что при взрывѣ смѣси водорода и окиси углерода съ кислородомъ, въ замкнутомъ пространствѣ, никогда не совершается сразу полное горѣніе. Если въ замкнутомъ пространствѣ заключить два объема водорода съ однимъ объемомъ кислорода, то при взрывѣ давление не достигнетъ той величины, какую имѣло бы оно, если бы сразу происходило полное горѣніе. Можно вычислить, что въ этомъ случаѣ давление должно достигать до 20—30 атмосферъ, въ дѣйствительности же давление не превышаетъ 9½ атмосферъ. Это значитъ, что подмѣсь продуктовъ горѣнія къ взрывчатой смѣси препятствуетъ горѣнію остальной массы, способной горѣть. Подмѣсь углекислаго газа мѣшаетъ окиси углерода сгорать. Точно также мѣшаетъ и всякій другой посторонній газъ, подмѣшанный къ смѣси. Это значитъ, что во всякомъ пламени должны находиться во всѣхъ частяхъ его и горящія, и сжигающія, и сгорѣвшія вещества, т. е. кислородъ, углеродъ, окись углерода, водородъ, углеводороды, водороды, углекислый газъ и вода (и въ одномъ мѣстѣ). Слѣдовательно, нѣтъ возможности достигъ сразу полное горѣніе; оттого-то, между прочимъ, и происходитъ пламя. Нужно известное пространство, въ которомъ температура въ разныхъ частяхъ

признаковъ горѣнія, то-есть при этомъ температура повышается незначительно. Это можетъ происходить или отъ того, что соединяющееся тѣло (напр., ртуть, олово, свинецъ, при высокой температурѣ, или смѣсь пирогаллина съ ѣдкимъ кали при обыкнов. температур.) развиваетъ мало теплоты, или отъ того, что развиваемая теплота передается хорошимъ проводникамъ тепла, напримѣръ, металламъ и разсѣивается, равно какъ и тогда, когда соединеніе съ кислородомъ совершается медленно и развивающееся тепло успѣваетъ постепенно передаваться массѣ окружающихъ тѣлъ. Горѣніе есть только частный, рѣзкій, бросающійся въ глаза случай соединенія съ кислородомъ. Дыханіе есть тоже соединеніе съ кислородомъ, оно также служитъ, какъ и горѣніе, для образованія теплоты, хотя не само собою (поглощеніемъ кислорода и выдѣленіемъ углекислаго газа), но тѣмъ химическимъ процессомъ, который есть его слѣдствіе (превращеніемъ кислорода въ углекислый газъ).

была бы неодинакова. Въ этомъ пространствѣ разныя количества составныхъ частей подвергаются послѣдовательному сгоранію и частію охлаждаются отъ вліянія соседнихъ предметовъ. Если бы можно было сосредоточить горѣніе въ одну точку, то тогда температура была бы несравненно выше, чѣмъ при тѣхъ обстоятельствахъ, которыя имѣются въ дѣйствительности.

Опытное изслѣдованіе частей пламени, производившееся многократно, особенно выяснилось опытами Smithells and Ingle (1892), которые показали, что восстановительную (внутреннюю) и окислительную (внѣшнюю) части пламени горящаго газа можно раздѣлить, напр. взявъ газовую горѣлку Бунзена и окруживъ пламя въ ней зажженного газа другою болѣе широкою трубкою (безъ притока воздуха въ кольцеобразное пространство или давая туда лишь малый притокъ воздуха), потому что тогда изъ этой окружающей трубки будетъ выходить газовая смѣсь, содержащая окись углерода и способная еще горѣть, такъ что поверхность окружающей трубки можно получить второе пламя, соответствующее наружной части (окислительной) обыкновеннаго пламени. Особенно ясно замѣчается это раздѣленіе пламени на двѣ части при горѣніи синерода C^2N^2 , тѣмъ болѣе, что внутренняя часть его тогда имѣетъ розовый цвѣтъ (здѣсь преимущест. образуется СО по урав.: $C^2N^2 + O^2 = 2CO + N^2$, но часть азота окисляется), а наружная (гдѣ СО сгораетъ въ CO^2 на счетъ новаго количества кислорода и окисловъ азота, происшедшихъ во внутренней части) голубоватосѣрый цвѣтъ.

Основы химіи.

Лавуазье высказалъ это въ яркомъ выраженіи: „дыханіе есть медленное горѣніе“.

Реакціи медленнаго соединенія тѣлъ съ кислородомъ называются **ОКИСЛЕНІЕМЪ**, потому что чрезъ подобное соединеніе (какъ чрезъ горѣніе) многія вещества даютъ кислоты. Оттого произошло и самое названіе кислорода (Oxygenium, oxygène, Sauerstoff). Горѣніе есть только быстрое окисленіе. Примѣромъ тѣлъ, медленно окисляющихся при обыкновенной температурѣ на воздухѣ, могутъ служить фосфоръ, желѣзо, виноградное вино и т. п. Если такія окисляющіяся вещества оставить въ прикосновеніи съ опредѣленнымъ объемомъ кислорода или воздуха, то мало-по-малу они поглощаютъ кислородъ. Такое медленное окисленіе обыкновенно рѣдко сопровождается ощутительнымъ отдѣленіемъ тепла, но отдѣленіе тепла въ дѣйствительности существуетъ, только не замѣчается нами по незначительности происходящаго повышения температуры, а это зависитъ отъ медленности хода реакціи и отъ разсѣянія (чрезъ лучеиспусканіе и проч.) образовавшагося тепла. Такъ, при окисленіи вина и превращеніи его въ уксусъ, при обыкновенномъ способѣ приготовленія послѣдняго, нельзя замѣтить отдѣляющагося тепла, потому что оно длится цѣлыя недѣли, но при такъ называемомъ скоромъ способѣ фабрикаціи уксуса, когда сравнительно быстро окисаютъ довольно большія количества вина, уже становится замѣтнымъ отдѣленіе тепла.

Въ природѣ совершается, при дѣйствіи воздуха, бездна такихъ медленныхъ процессовъ окисленія. Къ этому особенно способны отжившіе организмы и вещества изъ нихъ полученныя, напримѣръ, трупы животныхъ, дерево, шерсть, травы и т. п. Они **гниютъ** и **испаиваютъ**, то-есть ихъ твердыя вещества постепенно, вполнѣ или отчасти превращаются въ газы, подъ вліяніемъ влажности, кислорода воздуха и обыкновенно подъ вліяніемъ развитія другихъ организмовъ, какъ-то: плѣсени, червей, микроорганизмовъ (бактерій) и т. п. Это суть процессы медленнаго горѣнія, медленнаго соединенія съ кислородомъ. Всякій знаетъ,

что навозъ гнѣтъ и развиваетъ тепло, что кучи влажной травы, что сырая мука, солома и т. п. разогрѣваются и при этомъ измѣняются [47]. При всѣхъ этихъ измѣненіяхъ образуются тѣ же главные продукты горѣнія, какіе заключаются въ дымѣ: углеродъ даетъ углекислый газъ, водородъ—воду. Для ихъ образования нуженъ, значитъ, кислородъ, какъ и для горѣнія. Оттого совершенное устраненіе доступа воздуха препятствуетъ этимъ измѣненіямъ [48], а увеличеніе доступа воздуха ускоряетъ ихъ. Механическое разрыхленіе пахатнаго слоя плугами, бороньбой и тому подобными способами, имѣетъ цѣлю не только облегчить распространеніе корней въ землѣ и сдѣлать землю легче проницаемою для воды, но также служить и для облегченія доступа воздуха къ составнымъ частямъ почвы. При этомъ органическіе остатки почвы тлѣютъ, какъ бы дышатъ воздухомъ, выдѣляютъ угольную кислоту, поглощая кислородъ. Съ десятины хорошей огородной земли въ лѣто выдѣляется болѣе 16 тоннъ (1000 пуд.) углекислаго газа. Не одни растительныя и животныя вещ. въ присутствіи воды и воздуха подвергаются медленному окисленію: напр. металлы при этомъ ржавѣютъ, многіе сѣрнистые металлы (напр., колчеданы) окисляются при доступѣ воз-

[47] Хлопчатая бумага, смоченная масломъ (на фабрикахъ ею обтираютъ масло, употребляемое для смазки машинъ), лежащая большими кучами, даже сама собою загорается, окисляясь воздухомъ. Вообще, при дѣятельно идущемъ окисленіи горючихъ тѣлъ (напр. въ каменномъ углѣ при поджигѣ окисляющагося колчедана) могутъ быть случаи самовозгорания.

[48] Когда желаютъ сохранить запасы растительной и животной пищи, то часто для этого устраняютъ доступъ кислорода воздуха (а также и зародышей организмовъ, носящихся въ воздухѣ). Потому-то сохраняютъ иногда питательныя вещества въ герметическихъ сосудахъ, изъ которыхъ выкачиваютъ воздухъ, опорожняютъ и запаиваютъ при нагрѣваніи въ жестыяя коробки (консервы), погружаютъ, напримѣръ, сардинки въ масло и т. п. Для той же цѣли служатъ иногда удаленіе воды (сушеніе сѣна, хлѣба, плодовъ), пропитываніе веществами, поглощающими кислородъ (напр., сѣрнистымъ газомъ), или препятствующими развитію организмовъ, составляющихъ иногда первую причину начала измѣненій. Последнее примѣняется, напр., при копченіи, при балзамированіи, при сохраненіи рыбъ и другихъ животныхъ въ спиртѣ и т. п.

духа и влажности очень легко. Такимъ образомъ, всюду въ природѣ идутъ процессы медленнаго окисленія. Однако, есть не мало простыхъ тѣлъ, которыя ни при какихъ условіяхъ прямо съ газообразнымъ кислородомъ не соединяются; а между тѣмъ ихъ соединенія съ кислородомъ могутъ быть получены; таковы, напр., между простыми тѣлами, платина, золото, иридій, хлоръ и іодъ. Въ этомъ случаѣ для окисленія употребляютъ, такъ называемые, **косвенныя пути**, т. е. соединяютъ данное вещество съ другимъ элементомъ и, путемъ двойного разложенія, замѣщаютъ этотъ элементъ кислородомъ. Получаемые при этомъ окислы нерѣдко очень легко выдѣляютъ содержащійся въ нихъ кислородъ. Таковы, напримѣръ, соединенія кислорода съ хлоромъ, азотомъ, платиной; они выдѣляютъ кислородъ при нагрѣваніи, то-есть могутъ служить для окисленія. Въ этомъ отношеніи особенно достойны вниманія **окислители**, или тѣ окисленные вещества, которыя употребляются въ химической и заводской практикѣ для передачи кислорода ко многимъ веществамъ. Сюда принадлежитъ прежде всего азотная кислота или такъ называемая крѣпкая водка — HNO_3 богатая кислородомъ, способная выдѣлять его при нагрѣваніи и легко окисляющая множество веществъ; такъ, всѣ почти металлы и органическія вещества, заключающія въ себѣ углеродъ и водородъ, при нагрѣваніи съ азотной кислотой, болѣе или менѣе окисляются. Если взять крѣпкую азотную кислоту, то зажженный уголь, погруженный въ эту кислоту, продолжаетъ въ ней горѣть. Также дѣйствуетъ хромовая кислота; спиртъ загорается, будучи смѣшанъ съ хромовой кислотой. Хотя не столь очевидно, но и вода своимъ кислородомъ можетъ окислять. Въ совершенно сухомъ кислородѣ натрій не окисляется при обыкновенной температурѣ, а въ водѣ очень легко; въ водяныхъ парахъ горитъ. Въ углекисломъ газѣ, или продуктѣ горѣнія угля—уголь можетъ горѣть, образуя окись углерода. Въ томъ же газѣ горятъ магній, образуя уголь. Слѣдовательно, вообще, кислородъ, вошедшій въ соединеніе, можетъ переходить изъ одного соединенія въ другое.

Продукты горѣнія или окисленія и вообще опредѣленные кислородныя соединенія называютъ **окислами** или **оксидами**. Одни изъ окисловъ не способны соединяться съ другими окислами или соединяются только съ немногими и при этомъ отдѣляютъ весьма малое количество тепла; другіе, напротивъ того, вступаютъ легко и часто въ соединенія со многими другими окислами и обладаютъ вообще значительной химической энергіей. Различіе это однако не рѣзко, и будетъ выясняться по мѣрѣ знакомства съ разными окислами.

Разрядъ окисловъ, способныхъ легко вступать во взаимныя между собою соединенія, назовемъ **солеобразными окислами**. Они распадаются, по крайней мѣрѣ въ крайнихъ своихъ примѣрахъ, на двѣ главныя группы. Члены каждой группы особенно легко и часто соединяются съ членами другой группы. Представителями одной группы такихъ окисловъ могутъ служить окислы, образованные металлами: магніемъ, натріемъ, кальціемъ и т. п. Представителями другой группы могутъ служить окислы, образованные неметаллическими тѣлами: сѣрою, фосфоромъ, углемъ. Если мы возьмемъ, напр., окисель кальція, или известь, и станемъ приводить въ прикосновеніе съ окислами второго рода, то происходитъ весьма легко соединеніе съ отдѣленіемъ тепла. Такъ, напр., если смѣшать окисъ кальція съ окисломъ фосфора, то происходитъ фосфорно-известковая соль. Если чрезъ накаленные куски извести станемъ пропускать пары сѣрнаго ангидрида, получающагося при соединеніи сѣрнистаго газа съ кислородомъ, то эти пары поглощаются известкомъ и образуется вещество, называемое сѣрноизвестковой солью или гипсомъ. Окислы первого рода, содержащіе металлы, называются **основными окислами** или **основаніями**. Общеизвѣстнымъ представителемъ ихъ можетъ служить известь CaO . Окислы второго рода, способные соединяться съ основаніями, называются **ангидридами кислотъ** или **кислотными окислами**. Представителемъ ихъ можетъ служить сѣрный ангидридъ SO_2 , образованный чрезъ соединеніе сѣры съ кислородомъ, а именно чрезъ присоединеніе къ вы-

шеупомянутому сѣрнистому газу SO_2 еще новаго количества кислорода посредствомъ пропусканія смѣси сѣрнистаго газа съ кислородомъ чрезъ накалившую губчатую платину. Углекислый газъ, фосфорный ангидридъ, сѣрнистый газъ—суть кислотные окислы.

Если данное простое тѣло образуетъ одинъ основной окисель, то онъ называется **окисью**; таковы, напр., окисъ кальція, окисъ магнія, окисъ калия. Окисями называютъ также и нѣкоторые безразличные окислы, если они не обладаютъ свойствами перекисей и въ то же время не имѣютъ свойствъ кислотныхъ ангидридовъ, такова, напр., окисъ углерода, о которой выше упомянуто. Если простое тѣло образуетъ два основныхъ окисла (или два безразличныхъ окисла, не имѣющихъ кислотнаго характера), то низшая степень окисленія называется **закисью**; значить, въ закиси будетъ меньше кислорода, чѣмъ въ окиси. Такъ, напр., при накаливаніи мѣди въ печахъ при доступѣ воздуха, происходитъ увеличеніе въ вѣсѣ мѣди и поглощеніе кислорода; пока на 63 части мѣди поглотится не болѣе 8 вѣсовыхъ частей кислорода, образуется красная масса, именно закись мѣди Cu_2O , но если накаливаніе продолжать и доступъ воздуха увеличивать, то поглощается на 63 части мѣди до 16 частей кислорода и образуется черная окисъ мѣди CuO . Иногда для различія степеней окисленія, употребляютъ измѣненное прилагательное, происходящее отъ названія простаго тѣла, образующаго окисъ... *мою* окисью называютъ высшую степень окисленія, а... *истую* окисью низшую степень окисленія. Такъ, напр., желѣзистая окисъ FeO и желѣзная окисъ Fe_2O_3 — все равно, что закись и окисъ желѣза. Если данное простое тѣло образуетъ одинъ кислотный ангидридъ, то его названіе составляютъ изъ прилагательнаго, произведеннаго отъ имени простаго тѣла, кончая на *мый* и изъ слова *ангидридъ*. Такое названіе придаютъ и тѣмъ кислотнымъ окисламъ, которые содержатъ наиболѣе кислорода. Для низшихъ степеней окисленія, прилагательное, предшествующее слову ангидридъ, оканчиваютъ слогами: *атисый*, *истый*, *оватый*, если образуется

4 окисла (напр., хлорноватистый, хлористый, хлорноватый и хлорный ангидриды). Если происходитъ меньшее число ангидридовъ, то избираютъ одно изъ приведенныхъ окончаній; такъ, напр., для различія двухъ кислотныхъ окисловъ сѣры употребляютъ названія: сѣрнистый SO^2 и сѣрный SO^3 ангидриды [49].

[49] Необходимо замѣтить, что нѣкоторыя простые тѣла образуютъ окислы обоихъ главныхъ родовъ, т. е. основные и кислотные; таковъ, напр., марганецъ, онъ образуетъ основныя: закись и окись, и кислотные: марганцовистый и марганцовый ангидриды. Въ промежутокъ будетъ та двуокись (или перекись), MnO^2 , о которой говорено выше: она слабѣе основная и слабый кисл. ангидридъ. При этомъ всегда основные окислы заключаютъ меньше кислорода, чѣмъ промежуточные, а они меньше, чѣмъ ангидриды кислотъ. Для большинства простыхъ тѣлъ, однако, неизвѣстно всѣхъ родовъ окисловъ; нѣкоторыя даютъ только всего одну степень окисленія. Необходимо, сверхъ того, замѣтить, что существуютъ окислы, образованные соединеніемъ ангидридовъ кислотъ съ основаніями, или вообще окисловъ между собою. Собственно говоря, для каждаго окисла, у котораго есть и высшія, и низшія степени окисленія, можно было бы допустить, что онъ образованъ черезъ соединеніе высшей степени окисленія съ низшею; но такое предположеніе несправедливо въ тѣхъ случаяхъ, когда разсматриваемый окисель образуетъ цѣлый рядъ самостоятельныхъ соединеній, такъ какъ окислы, дѣйствительно образованные черезъ соединеніе двухъ другихъ степеней окисленія, такихъ самостоятельныхъ или своеобразныхъ соединеній не даютъ, а во многихъ случаяхъ распадаются на высшую и низшую степени окисленія. Такъ какъ напряженность основныхъ и кислотныхъ свойствъ у окисловъ бываетъ весьма различною и нѣкоторые окислы соединяются (даютъ соли) и съ сильными основаніями, и съ рѣзкими кислотами, то въ номенклатурѣ окисловъ, основанной на солеобразованіи, есть немало условнаго, ведущаго начало отъ историческихъ преданій. Поэтому нынѣ нѣрѣдко окисламъ придаютъ названія по числу атомовъ содержащагося кислорода, напр., SO^2 — двуокись сѣры, SO^3 — трехокись сѣры, MnO — одно окись марганца, Mn^2O^3 — полутурная окись; MnO^2 — двуокись и т. д. Но такая номенклатура страдаетъ тѣмъ, что игнорируетъ качество, а въ химіи оно исторически стоитъ на первомъ планѣ. Поэтому (ибо безъ исторической подкладки науки не мыслимы) съ своей стороны я прибѣгаю къ номенклатурѣ количественнаго состава только для окисловъ, не обладающихъ рѣзкими качествами основаній, кислотъ и перекисей; напр. MnO^2 и PbO^2 лучше называть двуокисями, чѣмъ перекисями, такъ какъ у этихъ послѣднихъ (см. гл. 4) должно признать особую совокупность свойствъ. Номенклатура, какъ языкъ вообще, во всякомъ случаѣ составляетъ дѣло условнаго соглаше-

Большинство, если не всѣ, основные и кислотные окислы или непосредственно соединяются съ водою или косвеннымъ путемъ даютъ гидраты, т. е. такія соединенія, которыя распадаются только на воду и на окислы. Мы уже видѣли (гл. I) этому примѣръ въ соединеніи извести, сѣрнаго и фосфорнаго ангидридовъ съ водою. Черезъ такое соединеніе происходятъ, значить, гидраты основные и кислые. Кислые гидраты называются **кислотами**, потому что обладаютъ кислымъ вкусомъ, если растворимы въ водѣ (и слюнкѣ, потому что тогда только они могутъ дѣйствовать на нервы вкуса). Укусъ, напримѣръ, имѣетъ кислый вкусъ именно отъ того, что въ немъ заключается укусная кислота, въ водѣ растворимая. Та сѣрная кислота H^2SO^4 , о которой намъ приходилось упоминать уже много разъ, потому что это есть кислота наиболѣе обыкновенная и въ химической практикѣ, и въ техническомъ употребленіи, есть ничто иное, какъ гидратъ, образованный сѣрнымъ ангидридомъ SO^3 черезъ соединеніе съ водою H^2O . Кромѣ кислаго вкуса, растворимыя кислоты или кислотные гидраты обладаютъ способностью измѣнять синій цвѣтъ нѣкоторыхъ растительныхъ красокъ въ красный. Въ этомъ отношеніи особенно замѣчательны и часто употребляется **лакмусъ** — синія краска, извлекаемая изъ лишаяевъ и употребляющаяся для окраски тканей; она даетъ синій настой съ водою. Этотъ синій настой отъ прибавленія кислоты **измѣняетъ свой синій цвѣтъ въ красный** [50].

нія, отъ нея зависитъ немало распространеніе знаний, но не самое существо ихъ и не ихъ содержаніе, ибо языкъ есть средство, а не цѣль.

[50] Пропускная или неклеенная бумага, пропитанная растворомъ лакмуса, употребляется обыкновенно для открытія кислотъ и щелочей; такая бумага, нарѣзанная на полоски, носитъ названіе **реактивной бумажки**. Погружаемая въ кислоту, она краснѣетъ, и эта реакція можетъ служить для открытія нѣкоторыхъ кислотъ въ чрезвычайно маломъ количествѣ. Если 10000 вѣсовыхъ частей воды смѣшивать съ 1 частью сѣрной кислоты, то окрашивание еще очень ярко; разбавляя еще въ 10 разъ водою, можно видѣть весьма замѣтное окрашиваніе. Лакмусъ продается въ видѣ синихъ комковъ или плитокъ. Берутъ,

Основные окислы, соединяясь съ водою, даютъ гидраты, изъ которыхъ од-

напримѣръ, 100 граммовъ его. Его должно истолочь, облить чистою холодною водою въ стеклянкѣ, заболтать и слить воду, повторяя это раза три. Это служитъ для промыванія, для удаленія легко растворимыхъ подкѣсей, особенно щелочей. Промытый лакмусъ (промываютъ безводнымъ спиртомъ для удаленія нечувствительнаго красноватаго красящаго начала) пересыпаютъ въ колбу, обливаютъ 600 граммами воды, нагреваютъ и оставляютъ на нѣсколько часовъ въ покоѣ въ тепломъ мѣстѣ. Послѣ того дѣлятъ и разделяютъ на двѣ части. Одну половину смѣшиваютъ съ нѣсколькими каплями азотной кислоты, чтобы получить слабо красный цвѣтъ, а потомъ обѣ половины смѣшиваютъ, къ смѣси прибавляютъ спирта и такъ сохраняютъ въ открытыхъ стеклянкахъ (въ закрытыхъ легко портится). Такой настой прямо можетъ быть употребляемъ въ дѣло; онъ отъ кислотъ краснѣетъ, отъ щелочей синѣетъ. Если его выпарить, то получается масса, растворимая въ водѣ и сохраняющаяся безъ измѣненія неопредѣленно долгое время. Для открытiя щелочей приготавливаютъ точно такія же бумажки красного цвѣта, употребляя растворъ лакмуса, чуть окрашенный въ красный цвѣтъ при помощи нѣсколькихъ капель кислоты; если кислоты взять много, то получится нечувствительная бумага. Такія кислоты, какъ сѣрная, окрашиваютъ лакмусъ, особенно его настой, въ кирпично-красный цвѣтъ, а такія, болѣе слабыя, какъ угольная кислота,—въ слабо красный, винный цвѣтъ. Употребляютъ также реagentныя бумажки желтаго цвѣта, окрашенныя настоемъ куркумаго корня въ спиртѣ. Онѣ бурбуютъ отъ щелочей, а отъ кислотъ вновь становятся желтыми. Многія синія и другія растительныя краски также могутъ служить для открытiя кислотъ и щелочей, напр., настой васильковъ, кошенили, фиалокъ, кампешеваго дерева и др. Нѣкоторыя искусственныя вещества или краски могутъ также служить для подобной цѣли. Розолева кислота $C^{20}H^{14}O^3$ и фенолфталеинъ $C^{20}H^{14}O^4$ (употребляется въ спиртовомъ растворѣ, мало пригоденъ для аммиака) въ кислотномъ растворѣ безцвѣтны, въ щелочномъ краснаго цвѣта, а метилъ-оранжъ (вод. растворъ желтоватаго цвѣта) почти не измѣняется щелочами, но становится кирпично-краснымъ или, когда растворъ слабъ,—розовымъ отъ кислотъ (слабыя кислоты не дѣйствуютъ) и др. Эти реактивы или индикаторы (указатели щелочей и кислотъ) очень чувствительны. Ихъ отношенiе къ разнымъ кислотамъ, щелочамъ и солямъ иногда представляетъ особые способы для отличенiя веществъ другъ отъ друга и даже для отличенiя различныхъ степеней соединенiя оснований и кислот, но мы не ввоздемъ въ подробности этого предмета, потому что онъ представляетъ особой интересъ для нѣкоторыхъ частей аналитической химii.

Однако полезно указать на нѣкоторыя особенности двухъ упомянутыхъ индикаторовъ: фенолфталеина и метилоранжа, тѣмъ болѣе,

нако весьма немногіе растворимы въ водѣ. Тѣ, которые растворяются въ водѣ, обладаютъ щелочнымъ вкусомъ, свойственнымъ мылу и отвару золы; ихъ зовутъ щелочами. Щелочи обладаютъ свойствомъ измѣнять красный цвѣтъ лакмусовой бумаги, полученный чрезъ дѣйствiе на лакмусъ неб. кол. кислоты, въ синiй. Гидраты окисей калия и натрiя KNO и $NaHO$ составляютъ примѣры основныхъ гидратовъ, весьма легко растворяющихся въ водѣ. Ихъ называютъ обыкновенно ѣдкими щелочами, потому что онѣ дѣйствуютъ весьма сильно на ткани животныя и растительныя. Такъ, $NaHO$ называютъ ѣдкимъ натромъ.

И такъ, солеобразные окислы способны соединяться между собою и съ водою. Вода сама есть окисель, и не безразличный, потому что она способна, какъ мы видимъ изъ предыдущаго, соединяться и съ основными, и съ кислотными окислами; она есть представитель ѣдлаго ряда солеобразныхъ окисловъ промежуточныхъ, способныхъ

что они оба могутъ быть получены въ совершенно химически-чистомъ видѣ, представляютъ свои особенности и оба рекомендованы спеціальною комиссіею парижскаго съѣзда химиковъ-техниковъ 1900 г. Первый (фенолфталеинъ) одинаково хорошо реагируетъ какъ со слабыми, такъ и съ сильными кислотами, тогда какъ метилоранжъ (иначе называемый гелатинимъ) только съ сильными минеральными (H^3O^+ , HCl и т. п.), а слабыя, напр., угольная, салициловая и т. п. на него не дѣйствуютъ (что часто очень полезно). Переходъ изъ красноватаго кислаго раствора въ безцвѣтный (отъ прибавки щелочей) или обратно такъ ясно виденъ при фенолфталеинѣ, что его должно считать очень чувствительнымъ индикаторомъ. Метилоранжъ менѣе чувствителенъ, особенно при искусственномъ (желтоватомъ) вечернемъ освѣщенiи.

Необходимо затѣмъ обратить вниманiе на то, что, называя растворъ среднимъ (нейтральнымъ), кислотъ или основнымъ, смотря по измѣненiю цвѣта реagentной бумаги, необходимо прибавлять (или подразумевать) „на лакмусъ“, такъ какъ другіе индикаторы могутъ дать другія указанiя. Здѣсь какъ при различенiи оснований отъ кислотъ, среднихъ солей отъ кислотъ и т. п., есть нѣкоторая условность языка или выраженiя, которой избѣгнуть очень трудно, но условность эта, имѣя значенiе лишь при началѣ изученiя предмета, на его успѣхи, или на саму науку, влiяетъ очень мало. Для начинающихъ, вмѣстѣ съ Араго, можно въ этихъ случаяхъ совѣтовать — идти дальше: подробности мало по малу сами собою выяснятся.

соединяться и съ основными, и съ кислотными окислами. Такихъ окисловъ не мало; они, подобно водѣ, соединяются и съ ангидридами основными, и съ ангидридами кислотъ, напр., окись алюминія, окись олова и т. п. Изъ этого можно заключить, что всѣ окислы, относительно способности соединяться другъ съ другомъ, могутъ быть расположены въ одинъ рядъ; на одномъ краю этого ряда стоятъ окислы, не обладающіе способностью соединяться съ основаніями, то есть щелочные, на другомъ кислотные окислы; а въ промежуткѣ будутъ помѣщаться тѣ, которые соединяются и съ тѣми, и съ другими, а также и между собою. Чѣмъ далѣе удалены члены въ этомъ ряду, тѣмъ болѣе прочныя соединенія между собою они образуютъ; тѣмъ энергичнѣе дѣйствуютъ они другъ на друга; и часто тѣмъ большее количество тепла отдѣляютъ они при своемъ соединеніи; тѣмъ яснѣйшій имѣютъ они солеобразный химическій характеръ.

Хотя основные и кислотные окислы способны соединяться между собою, но они рѣдко прямо реагируютъ другъ на друга; это зависитъ отъ того, что большинство ихъ представляетъ тѣла твердыя или газообразныя, т. е. находящіяся въ состояніи наименѣе удобномъ для реагирования. Газообразно-упругое состояніе нарушается вообще съ трудомъ, потому что требуется преодолѣть упругость; свойственную газовымъ частицамъ; твердое же состояніе характеризуется малоподвижностью частей, а для химической реакціи необходимо возобновленіе прикосновенія, а слѣдовательно и перемѣщеніе, подвижность. Если твердые окислы нагрѣвать, а въ особенности если ихъ плавить, то тогда взаимная ихъ реакція совершается уже съ удобствомъ. Но такого рода превращенія въ практикѣ и въ природѣ происходятъ рѣдко. Таково, напр., образованіе стекла; окислы, заключающіеся въ немъ, соединяются между собою въ сплавленную массу. Но когда окислы соединились съ водою и, въ особенности, когда они образовали гидраты растворимые въ водѣ, то тогда подвижность ихъ частей увеличивается и реагированіе облегчается. Тогда взаимодѣйствіе часто происхо-

дитъ при обыкновенной температурѣ легко и быстро, такъ что этого рода реакціи относятся къ разряду такихъ, которыя совершаются необыкновенно легко и потому употребляются въ практикѣ весьма часто и въ природѣ совершаются на каждомъ шагѣ. Разсматривая взаимодѣйствіе окисловъ въ состояніи гидратовъ или растворовъ, не должно забывать, что вода, сама по себѣ, есть окисель съ опредѣленными свойствами, а потому она имѣетъ не малое вліяніе на ходъ тѣхъ превращеній, въ которыхъ участвуетъ.

Если взять растворъ кислоты въ опредѣленномъ количествѣ и, прибавивъ къ нему настоя лакмуса, окрасить его въ красный цвѣтъ, то прибавленіе щелочнаго раствора не будетъ первоначально измѣнять краснаго цвѣта лакмуса; но приливая еще и еще щелочи, наступитъ пора, когда красный цвѣтъ будетъ измѣняться въ фіолетовый, и прибавленіе новаго количества щелочнаго раствора произведетъ, наконецъ, перемѣну въ цвѣтъ жидкости, которая получится синюю, щелочною. Такое измѣненіе въ цвѣтѣ лакмуса есть слѣдствіе образованія новаго соединенія. Реакція эта называется **насыщеніемъ** или **нейтрализациею** кислоты основаніемъ или обратно. Растворъ, въ которомъ произошло насыщеніе кислыхъ свойствъ кислоты щелочными свойствами основанія, носитъ названіе **средняго, нейтральнаго** раствора. Такой растворъ хотя и произошелъ изъ смѣси основанія съ кислотою, однако не оказываетъ на лакмусъ реакцій ни кислоты, ни основанія, хотя многіе другіе признаки кислоты и щелочи сохраняются въ полученномъ растворѣ. По существу, здѣсь происходитъ то же самое, что при образованіи воды изъ водорода и кислорода. При такомъ опредѣленномъ смѣшеніи кислоты со щелочью замѣчается, кромѣ перемѣны въ цвѣтѣ лакмуса, нагрѣваніе, т. е. отдѣленіе тепла, что уже одно можетъ служить указаніемъ на то, что здѣсь совершается химическое превращеніе. И дѣйствительно, если выпаривать полученный фіолетовый растворъ, то изъ него выдѣлится, по удаленіи воды, не кислота и не щелочь, взятая для взаимодѣйствія, а вещество,

не обладающее ни кислотными, ни щелочными свойствами, обыкновенно твердое и кристаллическое, имѣющее солеобразный видъ; это есть соль въ химическомъ смыслѣ. Она произошла, значитъ, отъ взаимодействія кислоты на щелочь и притомъ при опредѣленномъ отношеніи кислоты къ щелочи. Вода, взятая здѣсь для растворенія, имѣетъ значеніе, какъ среда для облегченія хода реакціи. Это видно уже изъ одного того, что ангидридъ кислоты способенъ соединяться съ основнымъ окисломъ и давать то же, что кислота со щелочнымъ гидратомъ, или ту же соль, что и растворы кислоты и щелочи. Значитъ, соль есть соединеніе опредѣленныхъ количествъ основанія и ангидрида кислоты, или соль есть вещество, образующееся при взаимодействіи кислоты со щелочью. При этомъ послѣднемъ взаимодействіи выделяется вода, если образуется вещество такое же, какъ и черезъ соединеніе безводныхъ окисловъ между собою [51]. Примѣры образованія солей изъ кислотъ и основаній легко наблюдать, и очень часто такіе способы примѣняются въ практикѣ. Если взять, напр., нерастворимую въ водѣ окись магнія (магнезію), то она легко растворяется въ растворѣ сѣрной кислоты, и при выпариваніи получается вещество солеобразное, горькое, какъ всѣ соли магнезіи, и извѣстное всѣмъ подъ именемъ англійской или горькой соли, употребляемой, какъ слабительное. Если растворъ ѣдкаго натра, получающійся, какъ мы видѣли, при дѣйствіи натрія

на воду, влить въ стлянку, гдѣ сожигался уголь, или же пропустить въ растворъ ѣдкаго натра тотъ углекислый газъ, который происходитъ при столь многихъ обстоятельствахъ, то получается угленатровая соль, или сода Na^2CO^3 , о которой мы говорили нѣсколько разъ и которую часто употребляютъ на заводахъ и приготовляютъ въ большомъ видѣ. Реакція эта выразится равенствомъ: $2 \text{NaHO} + \text{CO}^2 = \text{Na}^2\text{CO}^3 + \text{H}^2\text{O}$. Такъ, разными основаніями съ кислотами образуется неисчислимое множество разнообразнѣйшихъ солей [52]. Соли со-

[52] Взаимодействіе гидратовъ и способность ихъ образовывать соли можетъ служить къ опредѣленію характера такихъ гидратовъ, которые нерастворимы въ водѣ. Подождимъ, данъ гидратъ неизвѣстнаго характера и онъ нерастворимъ въ водѣ, слѣдовательно его реакцію на лакмусъ испытать невозможно, тогда его смѣшиваютъ съ водою и къ такой смѣси прибавляютъ кислоты, напр., сѣрной или накой либо другой. Если взятый гидратъ былъ основною, то произойдетъ или непосредственно, или при нагреваніи взаимодействіе и образуется соль. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ такая образующаяся соль растворяется въ водѣ и черезъ это можно уже тотчасъ видѣть, что произошло соединеніе нерастворимаго основнаго гидрата съ кислотою, въ результатѣ чего получается растворимая соль. Въ тѣхъ же случаяхъ, когда образующаяся соль нерастворима, вода теряетъ кислотную реакцію послѣ прибавленія кислоты, конечно, если кислоты прибавлено не въ избыткѣ. Такъ можно узнать основныя свойства гидратовъ окиси мѣди, свинца и т. д. Если кислоты не дѣйствуютъ (ни при какой темпер.) на взятый нерастворимый гидратъ, то онъ не имѣетъ основнаго свойства, и потому необходимо испытать, не представляетъ ли онъ характера кислотнаго гидрата. Для этого берутъ вмѣстѣ кислоты щелочь и наблюдаютъ, не происходитъ-ли при этомъ растворенія, не исчезаетъ-ли (вполнѣ или отчасти) щелочная реакція послѣ прибавленія щелочи. Такимъ, напр., образомъ можно доказать, что гидратъ кремнезема есть кислота, потому что онъ растворяется въ щелочахъ, но нерастворимъ въ кислотахъ. Если имѣютъ дѣло съ промежуточнымъ гидратомъ, нерастворимымъ въ водѣ, то нерѣдко замѣчаютъ взаимодействіе и съ кислотою, и со щелочью. Таковы, напр., гидратъ глинозема: растворяется и въ ѣдкомъ кали, и въ сѣрной кислотѣ.

[51] Для того, чтобы доказать, что при взаимодействіи кислотнаго и щелочнаго гидратовъ дѣйствительно выделяется вода, замѣнимъ воду другимъ промежуточнымъ гидратомъ, напр., глиноземомъ; возьмемъ растворъ глинозема въ сѣрной кислотѣ; онъ будетъ имѣть, какъ кислота, кислотную реакцію, слѣдовательно, сообщитъ красный цвѣтъ лакмусу. Съ другой стороны, возьмемъ растворъ того же глинозема въ щелочи, напр. въ ѣдкомъ кали. Этотъ послѣдній; какъ щелочь, будетъ имѣть щелочную реакцію, будетъ красный цвѣтъ лакмуса превращать въ синий. Прибавимъ такой щелочной растворъ глинозема къ кислотою, тогда образуется соль, составленная изъ сѣрнаго ангидрида и окиси калия. При этомъ, какъ и при взаимодействіи гидратовъ, выделяется промежуточный окисель, т. е. глиноземъ. Его выдѣленіе здѣсь будетъ очень ясно видно, потому что глиноземъ нерастворимъ въ водѣ.

Степень сродства или химической энергіи, свойственной окисламъ и ихъ гидратамъ, неодинакова; нѣкоторые крайніе члены ряда обладаютъ ею въ большой мѣрѣ; дѣйствуя другъ на друга, они отдѣляютъ большое количество тепла; при соединеніи такихъ окисловъ образуются соли прочныя, трудно разлагаемыя и нерѣдко обладающія весьма характерными свойствами. Не таковы соедине-

ставляютъ тотъ примѣръ соединений, который какъ въ исторіи науки служилъ, такъ и понынѣ служить къ утверженію понятія объ опредѣленныхъ химическихъ соединенияхъ. Дѣйствительно, всѣ признаки опредѣленныхъ химическихъ соединений ясно видны въ образованіи и въ свойствахъ солей. Такъ, соли происходятъ при опредѣленномъ отношеніи окисловъ, при образованіи ихъ отдѣляется теплота [53], характеръ окис-

лѣнія промежуточныхъ окисловъ между собою и даже иногда съ крайними окислами. Сколько бы мы ни растворили глинозема въ сѣрной кислотѣ, мы не насытимъ кислотныхъ свойствъ сѣрной кислоты; во всякомъ случаѣ, полученный растворъ будетъ имѣть кислую реакцію — на лакмусъ. Точно также, какое бы количество глинозема ни растворяли въ ѣдкой щелочи, во всякомъ случаѣ получится щелочной растворъ.

[53] Для сужденія о количествѣ тепла, выделяющагося при образованіи солей, привожу таблицу данныхъ для *слабымъ разбавленнымъ водно-растворовъ* щелочей и кислотъ, по опредѣленіямъ Бертелло и Томсена. Числа даны въ большихъ калоріяхъ, т. е. въ тысячахъ единицъ тепла. Значитъ: 49 грам. сѣрной кислоты H_2SO_4 , взятые въ слабомъ водянномъ растворѣ, при смѣшеніи съ такимъ количествомъ слабого же раствора ѣдкого натра $NaHO$, чтобы получилась средняя соль (весь водородъ сѣр. кислоты замѣнился бы натріемъ), выделяетъ 15800 ед. тепла.

	49 ч. H_2SO_4	63 ч. HNO_3
$NaHO$	15,8	13,7
KHO	15,7	13,8
NH_3	14,5	12,5
CaO	15,6	13,9
BaO	18,4*	13,9
MgO	15,6	13,8
FeO	12,5	10,7?
ZnO	11,7	9,8
Fe^2O_3	5,7	5,9

Числа эти нельзя считать теплотою нейтрализации, потому что вода здѣсь играетъ свою роль. Такъ, напр., сѣрная кислота и ѣдкій натръ, растворяясь въ водѣ, выделяютъ очень много тепла, а происходящая сѣрноватровая соль, растворяясь въ водѣ, выделяетъ тепла очень мало, слѣд. въ безводномъ видѣ будутъ теплоты иныя, въ гидратномъ видѣ опять другими. Малоэнергическія кислоты, соединяясь съ такимъ же количествомъ щелочей, какъ и при образованіи среднихъ солей сѣрной или азотной кислотъ, даютъ однако всегда меньше тепла. Напр. съ ѣдкимъ натромъ: углекислота 10,2, синильная 2,9, сѣроводородная 3,9. А такъ какъ и слабыя основанія (напр. Fe^2O_3) выделяютъ тепла менѣе сильныхъ основаній, то нѣкоторое общее отношеніе между термохимическими свѣдѣніями и понятіемъ о мѣрѣ сродствъ выступаютъ и здѣсь, какъ въ другихъ случаяхъ (см. гл. 2, вып. 7), что од-

ловъ и многія физическія ихъ свойства скрываются въ соляхъ. Такъ, газообразный угольный ангидридъ образуетъ твердыя соли, упругость газа совершенно исчезла при переходѣ въ соль [54], какъ упругость водорода и кислорода при образованіи воды.

Судя по предыдущему, соль есть соединеніе окисловъ основного и кислотнаго, или результатъ дѣйствія гидратовъ этого рода другъ на друга съ выдѣленіемъ воды. Но соли могутъ быть получены и иными способами. Припомнимъ, что окислы основные образуются металлами, а кислотные часто металлоидами. Металлы же и металлоиды способны между собою соединяться, а черезъ окисленіе такихъ соединений происходятъ нерѣдко соли; такъ, напр., желѣзо весьма легко соединяется съ сѣрою, получается сѣрнистое желѣзо FeS , какъ мы видѣли еще во введеніи; на воздухѣ оно способно притягивать кислородъ, въ особенности же въ присутствіи воды, и тогда происходитъ такая соль $FeSO_4$, которая можетъ произойти черезъ соединеніе окисловъ желѣза и сѣры между собою ($FeO + SO_3$) или гидратовъ того и другого рода ($FeH_2O^2 + H_2SO_4 = FeSO_4 + 2H_2O$). Вообще, соли могутъ происходить при многихъ разнообразнѣйшихъ реакціяхъ [54 bis]. Значитъ,

нако не даетъ никакого права судить по теплотѣ образованія солей въ слабыхъ растворахъ о мѣрѣ сродствъ, связывающихъ элементы солей. Особенно ясно это изъ того, что вода можетъ разлагать многія соли, а при ихъ образованіи выделяется.

[54] Углекислый газъ, растворяясь въ водѣ, развивая тепло, растворъ диссоциируетъ легко, выделяетъ CO_2 по закону Генри-Дальтона (см. гл. 1). Онъ же, растворяясь въ ѣдкомъ натрѣ, даетъ или среднюю соль Na_2CO_3 , не выделяющую CO_2 , или кислую соль $NaHCO_3$, которая легко при нагрѣваніи выделяетъ $\frac{1}{2} CO_2$. Тотъ же газъ, растворяясь въ растворахъ солей, дѣйствуетъ и тѣмъ, и другимъ образомъ (см. гл. 2, вып. 38). Здѣсь видно, какой послѣдовательный рядъ отношеній существуетъ между соединеніями различнаго порядка, образующимися тѣла различной степени прочности. Рѣзко выдѣляя раствореніе отъ химическаго соединенія, мы бы не могли видѣть тѣхъ естественныхъ переходовъ, какіе существуютъ въ дѣйствительности.

[54 bis] Такъ напримѣръ, натровая соль муравьиной кислоты $CHNaO_2$ происходитъ при прямомъ поглощеніи углекислаго газа CO_2 водородистымъ натріемъ NaN , азотисто-аммиач-

нельзя сказать и полагать, что въ соли находятся элементы окисловъ и что соль непременно содержитъ въ себѣ два рода окисловъ. Такимъ образомъ, происхождение солей изъ окисловъ есть одинъ способъ ихъ образованія. Мы видѣли, напр., что въ сѣрной кислотѣ можно замѣнить непосредственно водородъ цинкомъ и что чрезъ это образуется сѣрнопциновая соль; такъ точно и во множествѣ другихъ кислотъ водородъ можно замѣнить цинкомъ, желѣзомъ, калиемъ, натріемъ и цѣлымъ рядомъ металловъ, съ ними сходныхъ, и получить соответственные соли. Водородъ въ водѣ кислоты замѣняется въ этомъ случаѣ металломъ; получается изъ гидрата соль. Въ этомъ смыслѣ должно сказать, что **соль есть кислота, въ которой водородъ замѣненъ металломъ**. Такое опредѣленіе показываетъ, что кислота и соль въ сущности составляютъ соединенія одного разряда, съ тѣмъ различіемъ, что въ первой находится водородъ, а во второй металлъ. Такое опредѣленіе еще и въ томъ отношеніи удобно, что оно относится и къ такимъ кислотамъ, которыя не содержатъ въ себѣ кислорода, а мы увидимъ далѣе, что есть рядъ такихъ кислотъ. Такой элементъ, какъ хлоръ, образуетъ съ водородомъ соединеніе HCl , въ которомъ водородъ можно замѣнить металлами и получать вещества, по своимъ реакціямъ и по внѣшнему характеру сходственные съ солями, образованными окислами. Такова, напр., поваренная соль, которая можетъ быть получена черезъ замѣну въ хлористомъ водородѣ HCl водорода металломъ натріемъ NaCl , совершенно точно такъ же, какъ сѣрнатріевая соль Na^2SO^4 получается черезъ замѣну въ сѣрной кислотѣ H^2SO^4 водорода натріемъ. Внѣшній видъ получающихся продуктовъ, ихъ средняя реакція, даже ихъ соленый вкусъ показываетъ даже ихъ взаимное сходство.

Къ кореннымъ свойствамъ солей нужно прибавить еще и то что онѣ

ная соль NH^4NO^3 образуется во многихъ случаяхъ какъ побочный продуктъ окисленій, происходящихъ въ воздухѣ, прямо изъ азота воздуха N^2 и воды $2\text{H}^2\text{O}$, сѣрноватистая соль кальція происходитъ при окисленіи сѣрнистаго и многосѣрнистаго кальція и т. д.

способны при дѣйствіи гальваническаго тока болѣе или менѣе легко разлагаться. Разложеніе это бываетъ весьма разнообразно въ результатѣ, смотря по тому, какая взята соль, и даже по тому, возьмемъ ли мы растворъ или расплавленную соль. Но всё разложеніе солей можно представить себѣ такъ, что на электроотрицательномъ полюсѣ (катодѣ) появляется металлъ — катионъ (какъ при разложеніи воды или ея смѣси съ сѣрною кислотою—водородъ), а на положительномъ полюсѣ (гдѣ кислородъ изъ воды) появляются всё остальные части соли—анионъ. Если мы будемъ дѣйствовать токомъ, напримѣръ, на сѣрнатровую соль Na^2SO^4 въ водяномъ растворѣ, то—можно представить, что на электроотрицательномъ полюсѣ появится натрій, а на положительномъ полюсѣ кислородъ и ангидридъ сѣрной кислоты, т. е. анионъ— SO^4 ; но въ растворѣ будетъ иное, потому что натрій, разлагаетъ воду съ выдѣленіемъ водорода и съ образованіемъ ѣдкаго натра, слѣдовательно, на отрицательномъ полюсѣ будетъ выдѣляться водородъ и появится ѣдкій натръ, а на положительномъ полюсѣ сѣрный ангидридъ соединяется съ водою и образуетъ сѣрную кислоту; слѣдовательно, около этого полюса будетъ образоваться кислота и выдѣляться кислородъ [55]. Въ другихъ случаяхъ, когда выдѣляющийся металлъ не способенъ разлагать воды, онъ будетъ выдѣляться въ свободномъ видѣ. Таково, напримѣръ, разложеніе сѣрно-мѣдной соли; на катодѣ тогда появляется мѣдь, на положительномъ же полюсѣ будетъ появляться кислородъ и сѣрная кислота, и если на положительномъ полюсѣ укрѣпить мѣдную пластинку, то выдѣляющийся кислородъ будетъ окислять мѣдь, и окиселъ мѣди будетъ растворяться, а на отрицательномъ осаждаться металлъ, т. е. произойдетъ перенесеніе мѣди съ положительнаго полюса на отрицательный. На этомъ свойствѣ

[55] Такого рода разложенія весьма легко наблюдать, если въ изогнутую въ видѣ буквы V трубку налить раствора сѣрнатровой соли и въ обѣ вѣтви опустить электроды; подкрашенная растворомъ лакмусовымъ настоємъ, можно прямо видѣть, что на катодѣ растворъ лакмуса будетъ синѣть отъ образующагося ѣдкаго натра, а на анодѣ или положительномъ полюсѣ краснѣть отъ образующейся сѣрной кислоты.

солей основана гальванопластика [56]. Поэтому самыя коренныя и общія свойства всякихъ солей (включая, значить, въ число ихъ и такія соли, какъ поваренная, кислорода не заключающія) могутъ быть выражены, если представимъ соль состоящую изъ металла M и галоида X , т. е. изображая соль, какъ MX . Въ обыкновенной или поваренной соли металлъ есть натрій, а галоидъ есть тѣло элементарное—хлоръ. Въ сѣрнонатровой соли, Na^2SO^4 , опять натрій есть металлъ соли, а сложная группа SO^4 есть галоидъ. Въ сѣрномѣдной соли или мѣдномъ купоросѣ $CuSO^4$ металлъ есть мѣдь, а галоидъ тотъ же, какъ и въ предшествующей соли. Такое представлениe о соляхъ выражаетъ съ большою простотою—**способность солей вступать съ другими солями въ двойныя соляныя разложенія**, состоящія въ мѣнѣ мѣста металлами солей. Такая мѣна металловъ солями составляетъ ихъ коренное свойство [56 bis]. Если имѣются

[56] Въ другихъ случаяхъ разложенія солей дѣйствиемъ гальваническаго тока могутъ получаться обстоятельства гораздо болѣе сложныя; такъ, если элементы, входящія въ соль, способны образовать высшую степень окисленія, то на положительномъ полюсѣ можетъ образоваться такая высшая степе окисленія, при содѣйствіи отдѣляющагося на немъ кислорода. Это совершается, напримѣръ, при разложеніи солей серебра, свинца и марганца дѣйствиемъ гальваническаго тока, причѣмъ образуются высше окиси металловъ. Вслѣдствіе тѣхъ же условій при электролизѣ раствора KCl образуется $KClO^3$, а изъ сѣрной (отвѣчающей SO^3) кислоты—надсѣрная кислота, соответствующая перекиси S^2O^6 . Но всѣ явленія, извѣстныя до сихъ поръ, могутъ быть выражены вышеприведенною гипотезою, что отъ дѣйствія тока соли разлагаются на іоны: на металлъ, появляющійся на отрицательномъ полюсѣ, и на все то, что съ нимъ соединено, что и является на положительномъ полюсѣ. Относительно механизма переноса іоновъ, ихъ скорости движенія и состоянія ихъ въ растворахъ произведено много физико-химическихъ изслѣдованій, исходя отъ Фарадея, Гитторфа и Кольрауша, особенно за послѣднія лѣтъ десять. Подробности этого сложнаго предмета и оцѣнку существующихъ здѣсь представлений должно искать уже въ современныхъ сочиненіяхъ по физической химіи. Здѣсь неумѣстно развивать этотъ предметъ уже потому, что прямого вліянія на движеніе специально-химическихъ знаній онъ еще не успѣлъ оказать.

[56 bis] Содержаніе въ соляхъ MX металлическаго элемента M (въ кислотахъ онъ равенъ водороду въ амміачныхъ соляхъ—аммонію и т. п.), способнаго легко вступать въ

двѣ соли съ разными металлами и галоидами и если эти двѣ соли въ растворѣ, сплавѣ, или какимъ либо другимъ образомъ придуть во взаимное прикосновеніе, то металлы солей въ большей или меньшей мѣрѣ мѣняють свои мѣста. Если одну соль обозначимъ черезъ MX , а другую черезъ NV , то изъ нихъ или вполнѣ, или отчасти получаютъ двѣ новыя соли MV и NX . Такъ, напр., мы видѣли во введеніи, что при смѣшеніи растворовъ поваренной соли $NaCl$ и ляписа $AgNO^3$ образуется бѣлый, въ водѣ нерастворимый осадокъ хлористаго серебра $AgCl$, а въ растворѣ получается новая соль, и именно азотнатровая $NaNO^3$. Если въ двойныхъ соляныхъ разложеніяхъ металлы солей мѣняють свои мѣста, то понятно будетъ, что и самыя металлы, взятые въ отдѣльности, могутъ дѣйствовать на соли; такъ, цинкъ выдѣляетъ водородъ изъ кислоты, такъ, мѣд-

двойныя разложенія съ металлами, взятыми въ видѣ ли другихъ солей и вообще солеобразныхъ соединеній, или въ видѣ самихъ металловъ (особенно Na , K , Zn и т. п.)—составляетъ основную характеристику солеобразныхъ веществъ или первичныхъ сложныхъ тѣлъ, образуемыхъ элементами, а потому и подлежащихъ первому изученію при знакомствѣ съ химіею. При ея разработкѣ оказался громадный разрядъ болѣе сложныхъ соединеній, особенно углеводородныхъ, не обладающихъ ясно выраженными особенностями солей. Таковы преимущественно „органическія“ или сложныя углеродистыя соединенія, изучаемыя „Органическою Химіею“. Хотя между ними есть свои кислоты, основанія и соли, но первичная группировка элементовъ, въ нихъ содержащихся, очевидно иная, чѣмъ въ соляхъ, кислотахъ и т. п., такъ какъ въ углеводородахъ, изъ которыхъ они могутъ происходить, нѣтъ или лишь въ ничтожной мѣрѣ и рѣдко (напр. въ ацетиленѣ C^2H^2) развита способность „металлическаго“ водорода (какъ въ HCl , H^2SO^4 , $NaHO$ и т. п.) замѣщаться металлами. Очевидно, что причину этого должно искать въ основныхъ свойствахъ углерода, входящаго въ такія соединенія, и нельзя не признать, что до нынѣ нѣтъ никакого, сколько либо допустимаго и удовлетворительнаго, объясненія или наведенія (индукціи) этихъ особенностей (признаніе „сложныхъ радикаловъ“ и подобныя имъ допущенія—составляютъ только схему или обобщеніе явленія, а не толкованіе его) или кореннаго различія между солеобразными соединеніями элементовъ и тѣми—органическими, которые не обладаютъ соляными свойствами. Это одна изъ крупныхъ задачъ, предстоящихъ для выясненія въ химіи, наукѣ—по существу—еще молодой или новой.

ный купоросъ съ желѣзомъ выдѣлаетъ мѣдъ. Когда, сколько и какіе металлы вытѣсняють другъ друга, или какъ металлы распредѣляются между галлоидами — это мы отчасти разберемъ въ главѣ 10, руководясь тѣми соображеніями и выводами, какіе ввелъ въ науку Бертоле еще въ началѣ XIX-го столѣтія.

Кислота по всему предыдущему есть ничто иное, какъ соль водорода. Самую воду H^2O можно разсматривать какъ соль, въ которой водородъ соединенъ или съ кислородомъ, или съ воднымъ остаткомъ, т. е. съ группою OH ; тогда вода будетъ HOH , и щелочи, или основные гидраты, MOH . Группа OH , или **водной остатокъ**, иначе называемый **гидроксломъ**, можетъ быть разсматриваемъ, какъ галлоидъ (особый X), подобный хлору поваренной соли, не только потому, что элементъ Cl и группа OH чрезвычайно часто замѣняютъ одна другую и соединяются съ одними и тѣми же элементами, но еще и потому, что свободный хлоръ чрезвычайно сходенъ, во многихъ отношеніяхъ и реакціяхъ, съ перекисью водорода, представляющею составъ водного остатка, какъ увидимъ въ гл. 4. Щелочи, или гидраты оснований, поэтому суть также своего рода соли MX , составленныя изъ металла и водного остатка, напримеръ, ждкій натръ $NaOH$. **Кислою солью** должно назвать при этомъ такую, въ которой часть водорода замѣнена металломъ, а часть водорода кислоты осталась. Такъ, сѣрная кислота H^2SO^4 съ натріемъ даетъ не только среднюю соль Na^2SO^4 , но и кислую $NaHSO^4$. **Основною** солью должно назвать такую, въ которой металлъ соединенъ не только съ галлоидами кислотъ, но и съ воднымъ остаткомъ — основныхъ гидратовъ, напр., висмутъ даетъ не только среднюю соль азотной кислоты $Bi(NO^3)^3$, но и основныя, какъ $Bi(OH)^2(NO^3)$. Такъ какъ въ основныхъ и кислыхъ соляхъ, отвѣчающихъ кислороднымъ кислотамъ, содержатся водородъ и кислородъ, то онѣ могутъ выдѣлать ихъ въ видѣ воды и давать ангидридные соли, которыя, очевидно, будутъ равны соединеніямъ среднихъ солей съ ангидридами кислотъ или съ основаніями. Такъ, вышеуказанной кислой сѣрнатровой

соли отвѣчаетъ ангидросоль $Na^2S^2O^7$, равная $2NaHSO^4$ безъ воды H^2O . Потеря воды происходитъ здѣсь и часто въ другихъ случаяхъ прямо при нагреваніи, а потому такія соли часто называютъ **пиросолями**, напр., пиросѣрнатровая соль $Na^2S^2O^7$ равна предшествоющей или также равна средней соли Na^2SO^4 + сѣрный ангидридъ SO^3 . **Двойными солями** называютъ такія, въ которыхъ содержится или два металла, напр. квасцы $KAl(SO^4)^2$ или два галлоида [57].

[57] Вышеизложенное обобщеніе понятія о соляхъ, какъ соединеніяхъ металловъ (простыхъ или сложныхъ, подобныхъ аммонію NH^4) съ галлоидами (простыми, какъ хлоръ, или сложными, какъ синеродъ CN или остатокъ сѣрной кислоты SO^3), способныхъ вступать въ двойныя солянныя разложенія, удовлетворяя совокупности свѣдѣній о соляхъ, сложилось лишь мало по малу, послѣ сѣми разнообразнѣйшихъ *представленій о химическомъ строеніи солей*.

Соли принадлежатъ къ разряду тѣлъ, давно известныхъ въ практикѣ и потому изученныхъ во многихъ отношеніяхъ издавна. Впрочемъ, первоначально не отличали понятія обт основаніяхъ, кислотахъ и соляхъ. Въ половинѣ 17 столѣтія Глауберъ произвелъ много искусственныхъ солей. До тѣхъ поръ большинство солей получалось изъ естественныхъ источниковъ, и та соль, о которой мы нѣсколько разъ говорили, именно сѣрнатровая соль, получивъ название, отъ имени этого химика, глауберовой соли. Руаль различилъ среднія, кислыя и основныя соли, показать вліяніе кислотъ, щелочей и солей на растительныя цвѣта; но онъ еще смѣшивалъ многія соли съ кислотами; впрочемъ, и нынѣ мы должны считать всякую кислую соль кислородъ, способный замѣняться металлами, т. е. водородъ кислоты. Бохе оспаривалъ мнѣніе Руаля о раздѣленіи солей, утверждая, что только среднія соли суть истинныя, а что основныя суть простыя смѣси среднихъ солей съ основаніями, а кислыя съ кислотами, полагая, что однимъ прожываніемъ можно отнять отъ нихъ кислоту или основаніе. Руалью, въ срединѣ XVIII столѣтія, принадлежитъ главная заслуга изученія солей и распространенія въ своихъ увлекательныхъ лекціяхъ ученія объ этомъ родѣ соединеній. Онъ, какъ и большинство химиковъ того времени, не пользовался при своихъ изслѣдованіяхъ вѣсами, а довольствовался однимъ изученіемъ качествъ. Первые вѣсовыя изслѣдованія солей были сдѣланы Венцелемъ около того же времени. Онъ былъ управляющимъ Фрейбергскими рудниками въ Саксоніи. Венцель изучилъ двойныя разложенія солей и замѣтилъ, что при двойномъ разложеніи среднихъ солей всегда получается средняя же соль. Путемъ взвѣшиванія онъ доказалъ, что это происхо-

Такъ какъ кислородныя соединенія въ природѣ преобладаютъ, то въ ней

дѣтъ отъ того, что для насыщенія даннаго количества любого основанія требуются равныя относительныя количества разныхъ кислотъ. Взвѣсивъ двѣ среднія соли, наприм., сѣрнонатровую соль и азотнозвестковую, смѣшавъ ихъ вывѣстъ въ растворахъ. При этомъ произойдетъ двойное разложеніе, потому что образуется мало растворимая сѣрнозвестковая соль. Сколько бы мы ни прибавляли каждой изъ солей, все-таки средняя реакція сохранится; слѣдовательно, черезъ замѣну металловъ не нарушается средней характеръ солей; значитъ, то количество сѣрной кислоты, которое насыщало натръ, достаточно для насыщенія извести, и то количество азотной кислоты, которое насыщало известъ, достаточно для насыщенія натра, содержащагося въ соединеніи съ сѣрною кислотой въ сѣрнонатровой соли. Венцель даже былъ убѣжденъ въ томъ, что вещество не пропадаетъ въ природѣ, и, на основаніи этого, въ своемъ ученіи о сродствѣ*, онъ дѣлалъ поправки результатовъ своихъ изслѣдованій, если замѣчалъ, что полученныя имъ величины менѣе тѣхъ, которыя онъ взялъ. Хотя Венцель и вывелъ совершенно точно законъ относительно двойного разложенія солей, но онъ еще не опредѣлилъ тѣхъ количествъ, въ которыхъ кислоты и основанія дѣйствуютъ другъ на друга. Это сдѣлано было въ самомъ концѣ XVIII столѣтія Рихтеромъ. Онъ опредѣлилъ вѣсовыя количества основаній, насыщающихъ кислоты, и кислотъ, насыщающихъ основанія, и достигъ до чиселъ уже довольно вѣрныхъ, хотя его выводы и невѣрны, а именно онъ утверждалъ, что количества основаній, насыщающихъ данную кислоту, измѣняются въ арифметической прогрессіи, а количества кислотъ, насыщающихъ данное основаніе, въ геометрической. Вслѣдъ за тѣмъ Рихтеръ изучилъ осажденіе металловъ изъ солей посредствомъ другихъ металловъ и замѣтилъ, что при этомъ средняя реакція растворовъ не нарушается. Онъ опредѣлилъ и тѣ вѣсовыя количества металловъ, которыя замѣняютъ другъ друга въ соляхъ. Онъ указалъ, что мѣдь вытѣсняетъ серебро изъ солей, что цинкъ вытѣсняетъ мѣдь и тѣмъ рядъ другихъ металловъ. Тѣ количества металловъ, которыя способны замѣнять другъ друга, названы были эквивалентами, т. е. равнозначными количествами.

Ученіе Рихтера не имѣло послѣдователей, потому что онъ хотя и вѣрилъ истиннаму, открытому Лавуазье, но однако держался еще флогистоннаго воззрѣнія, вслѣдствіе чего его изложеніе очень темно. Труды шведскаго ученаго Берцеліуса въ первой четверти XIX ст. освободили данныя Венцеля и Рихтера отъ неясности прежнихъ понятій и привели къ толкованіямъ въ смыслѣ мнѣній Лавуазье и въ смыслѣ закона кратныхъ отношеній, открытаго уже Дальтономъ. Прилагая къ солямъ то, что вывелъ въ этомъ отношеніи Берцеліусъ цѣлымъ рядомъ изслѣдованій, замѣчательныхъ по точности, должно признать слѣдующій законъ эквивалентовъ: всякій ме-

должно ждать, судя по всему вышеизложенному, преобладанія именно со-

такая замѣняетъ въ кислотѣ одну вѣсовую часть водорода своимъ эквивалентомъ, ему свойственнымъ, а потому если металлы замѣняютъ другъ друга, то вѣса ихъ относятся между собою, какъ ихъ эквиваленты. Такъ, напримѣръ, на мѣсто 1 части водорода становится 23 части натрія, 39 частей калия, 12 частей магнія, 20 частей кальція, 28 частей желѣза, 108 частей серебра, 33 части цинка и т. д., и потому, если цинкъ вытѣсняетъ серебро, то на мѣсто 108 частей серебра становится 33 части цинка, или на мѣсто 33 частей цинка становится 23 части натрія и т. д.

Ученіе объ эквивалентахъ было бы отчетливо и просто, если бы каждый металлъ давалъ только одну степень соединенія съ кислородомъ или одну соль. Оно усложняется тѣмъ, что многіе металлы даютъ нѣсколько степеней окисленія, слѣдовательно, представляютъ въ различныхъ степеняхъ окисленія различныя эквиваленты. Таково, напримѣръ, желѣзо: существуютъ соли, заключающіе желѣзо, въ которыхъ его эквивалентъ 28; это соли, образованныя закисью, и другой рядъ солей, въ которыхъ эквивалентъ желѣза равенъ $18\frac{1}{2}$, т. е. заключающія менѣе желѣза, слѣдовательно, больше кислорода, и соответствующія высшей степени окисленія — окиси желѣза. Правда, что первыя образуются легко черезъ прямое дѣйствіе металлическаго желѣза и кислоты, а вторыя происходятъ только при дальнѣйшемъ окисленіи образующихся соединеній; но это только въ этомъ частномъ случаѣ. При мѣди, ртути и оловѣ въ различныхъ обстоятельствахъ происходятъ соли, отвѣчающія разнымъ степенямъ окисленія этихъ металловъ, и потому многіе металлы имѣютъ два эквивалента въ различныхъ своихъ соляхъ, т. е. въ соляхъ, отвѣчающихъ разнымъ степенямъ окисленія. Черезъ это каждому простому тѣлу нельзя придать одного опредѣленнаго эквивалентнаго вѣса. Поэтому понятіе объ эквивалентахъ, играя весьма важную роль въ историческомъ отношеніи, представляетъ при болѣе полномъ изученіи химіи только вводное понятіе, подчиненное болѣе высшимъ, съ которыми мы впоследствии познакоимся.

Съ исторіею солей долго были связаны судьбы теоретическихъ воззрѣній химіи. Яснѣйшее представленіе объ этомъ предметѣ ведетъ свое начало отъ Лавуазье и было особенно строго развито Берцеліусомъ. Это представленіе называется дуализмомъ. Всѣ сложныя соединенія, а соли по преимуществу, представлялись состоящими изъ двухъ частей. Соли представляли себѣ, какъ соединенія основнаго окисла (основанія) съ кислотнымъ (т. е. съ ангидридомъ кислоты, его тогда называли кислоткою); гидратъ же представляли какъ соединеніе безводнаго окисла съ водою. Такое выраженіе употребляли не только для того, чтобы выразить обыкновеннѣйшій способъ полученія этихъ веществъ (было бы совершенно вѣрно), но также и для выраженія того внутренняго распредѣленія элементовъ, которымъ предполагали объяснять всѣ свойства названныхъ

лей, а не кислоты или основаній, ибо послѣднія, встрѣчаясь, особенно при

соединеній. Въ сѣрномѣдной соли предполагали двѣ ближайшія составныя части: окисъ мѣди и сѣрный ангидридъ. Это есть гипотеза. Ея развитіе совпало съ электрохимической гипотезой, предполагающей, что двѣ составныя части удерживаются во взаимной связи потому, что одна часть (ангидридъ кислоты) имѣетъ электроотрицательныя свойства, а другая (въ соляхъ основанія) положительныя. Обѣ части притягиваются, какъ тѣла, обладающія противоположными электричествами. Но такъ какъ разложеніе расплавленныхъ солей токкомъ даетъ всегда металлъ, то развитое въ текстѣ представленіе о составѣ и разложеніи солей, называемое водородною теоріею кислотъ, болѣе вѣроятно, чѣмъ предположеніе о составѣ солей изъ основаній и ангидридовъ кислотъ. Но и такъ называемая водородная теорія кислотъ есть гипотеза дуалистическая, она не противорѣчитъ электрохимической, и скорѣе есть только ея измѣненіе. Дуализмъ ведетъ начало отъ Руаля и Лавуазье, электрохимическое представленіе развивалъ съ особою силою Берцеліусъ, а водородную теорію кислотъ Деви и затѣмъ Либихъ.

Эти гипотетическія представленія облегчали и обобщали изученіе сложнаго предмета, давали опору въ сужденіяхъ, но было почти безразлично удобно слѣдовать тому или другому изъ представленій, когда рѣчь шла о соляхъ. Но эти же соображенія переносили на всѣ другія вещества, на всѣ сложныя тѣла, въ нихъ отыскивали двѣ составныя части, полярно-противоположныя, и ходъ химическихъ реакцій стремились выразить электрическими или тому подобными различіями. Если цинкъ вытѣсняетъ водородъ изъ кислоты, то заключали, что онъ болѣе электроположительный элементъ, чѣмъ водородъ, а между тѣмъ забывали, что водородъ можетъ въ другихъ обстоятельствахъ вытѣснять цинкъ, напримѣръ, при накалываніи, изъ окиси цинка. Хлоръ и кислородъ считали полярно-противоположными водороду, ибо они легко съ нимъ соединяются. А между тѣмъ и тотъ, и другой способны замѣщать водородъ, и что особенно характерно, чрезъ замѣну водорода хлоромъ углеродистыя соединенія нерѣдко не измѣняются ни въ химическомъ характерѣ, ни даже во внѣшней (кристаллической) формѣ, какъ то открыли Лоранъ и Дюма. Эти соображенія и факты колеблютъ дуализмъ и особенно электрохимическую систему. Не въ полярномъ различіи тѣлъ, а въ совокупномъ влияніи всѣхъ элементовъ на свойства образуемаго соединенія стали искать потомъ объясненія извѣстныхъ реакцій. Это есть отрицаніе предыдущихъ гипотезъ. Такое отрицаніе, однако, не ограничилось однимъ разрушеніемъ шаткихъ основъ предшествовавшаго, оно выступило съ ученіемъ новымъ, положило основаніе всему современному направленію нашей науки. Это ученіе носитъ названіе унитарнаго ученія, то-есть такого, которое въ сложномъ тѣлѣ строго признаетъ совокупное влияніе всѣхъ элементовъ, отрицаетъ въ немъ существованіе противоположныхъ составныхъ

посредствѣ всюду проникающей воды, образуютъ соли. И дѣйствительно, соли мы находимъ всюду въ природѣ. Въ животныхъ и растенійхъ онѣ находятся однако въ небольшой массѣ, потому что, представляя послѣднія ступени химическаго взаимодействія, онѣ способны лишь къ немногимъ простымъ химическимъ превращеніямъ, организмы же представляютъ тѣла, въ которыхъ происходитъ рядъ непрерывныхъ, разнообразныхъ и дѣятельныхъ химическихъ превращеній, къ какимъ соли, легко вступающія только въ двойныя между собою разложенія, сами по себѣ мало способны. Но и въ организмахъ всегда содержится соли. Такъ, напр., въ костяхъ содержится фосфорноизвестковая соль, въ сокѣ винограда кислая виннокислая соль (кремортартаръ), въ нѣкоторыхъ лишайныхъ растенійхъ много шавеловоизвестковой соли, въ раковинахъ мягкотѣлыхъ — углеизвестковая соль и т. д. Что же касается до водъ и почвы, какъ частей земли, въ которыхъ менѣе дѣятельны химическіе процессы, то онѣ полны

частей, смотритъ, напримѣръ, на сѣрномѣдную соль, какъ на строго опредѣленное соединеніе мѣди, сѣры и кислорода, отыскиваетъ затѣмъ сходственныя, по свойствамъ и реакціямъ, соединенія и, сопоставляя ихъ, стремится выразить вліяніе каждого элемента на совокупность свойствъ его соединеній. Оно достигаетъ въ большинствѣ случаевъ системы разсмотрѣнія, сходной съ тѣми, какія получаются при вышеназванныхъ гипотезахъ, но въ нѣкоторыхъ частныхъ случаяхъ практическіе выводы унитарнаго ученія идутъ прямо въ разрѣзъ съ понятіями дуализма и ихъ слѣдствіями. Такой случай встрѣчается особенно часто при разсмотрѣніи болѣе сложныхъ соединеній, чѣмъ соли, особенно органическихъ, то-есть соединеній, содержащихъ углеродъ. Но не въ этомъ, хотя и весьма важномъ, поворотѣ отъ искусственной систематики къ естественной, главная заслуга и сила унитарнаго ученія. Оно, при простомъ взглядѣ на обширный запасъ свѣдѣній о реакціяхъ типическихъ тѣлъ, успѣло при первомъ своемъ появленіи выставить новый важный законъ, внесло въ науку новое понятіе, а именно: понятіе о *цѣлостности*, съ которымъ мы скорѣе познакомимся. Выводъ понятія о цѣлостности оправдался на дѣлѣ во множествѣ случаевъ, и это послужило поводомъ къ тому, что большинство химиковъ нашего времени (однако далеко не всѣ и не всегда) оставило дуализмъ и приняло унитарное ученіе, лежащее въ основѣ и всего предлагаемаго мною труда. Проповѣдниками унитарнаго ученія должно считать Лорана и Мерапа.

солей. Такъ, воды океановъ и всякія инія (гл. 1) изобилуютъ солями, а въ почвѣ, въ горныхъ породахъ земной коры, въ извергаемыхъ лавахъ и въ падающихъ метеорныхъ камняхъ преобладаютъ соли, образованныя кремнекислотою, особенно же двойныя кремнекислыя соли. Таковъ, напр., полевой шпатъ, представляющій двойную кремнекислую соль калия и алюминія. Солеобразныя вещества составляютъ и тѣ известковые камни, которые образуютъ часто массивы горъ и цѣлыя толщи пластовъ земли, потому что они содержатъ углеизвестковую соль CaCO_3 .

Такимъ образомъ мы видимъ кислородъ въ свободномъ состояніи и въ разнообразныхъ соединеніяхъ различной прочности, отъ нестойкихъ до малостойкихъ (подобныхъ бертолевой соли) и до прочнѣйшихъ кремнеземистыхъ соединеній гранита. Совершенно то же различіе въ относитель-

ной степени прочности мы видѣли въ соединеніяхъ воды и водорода. Во всѣхъ видахъ, кислородъ, какъ элементъ, какъ вещество остается тѣмъ же, равнымъ себѣ, хотя и въ разнообразнѣйшихъ химическихъ состояніяхъ, подобно тому, какъ одно и то же вещество можетъ являться въ разнообразныхъ физическихъ (агрегатныхъ) состояніяхъ. Но понятіе объ этомъ великомъ разнообразіи химическихъ состояній, въ которыхъ можетъ находиться кислородъ, было бы не полно, если бы мы не узнали его въ томъ видѣ, въ какомъ онъ находится въ озонѣ и перекиси водорода, потому что здѣсь онъ наименѣе стоекъ и наиболѣе дѣятеленъ; его энергію, оказывается, можно увеличить, и при этомъ выступаютъ съ явностію новыя стороны химическихъ отношеній и богатство формъ, въ которыхъ можетъ являться вещество. Поэтому, особо разсмотримъ два названные вещества [58].

ЧЕТВЕРТАЯ ГЛАВА.

Озонъ и перекись водорода. Законъ Дальтона.

Ванъ-Марумъ еще въ XVIII-мъ столѣтіи замѣтилъ, что воздухъ, подверженный дѣйствию ряда электрическихъ искръ, приобретаетъ особенный запахъ и свойство соединяться со ртутью при обыкновенной температурѣ. Это первоначальное наблюдение подтвердилось впоследствии множествомъ новыхъ опытовъ. При дѣйствіи электрической машины, когда электричество распростра-

няется въ воздухѣ или проходить чрезъ него, слышенъ особенный, характеристическій запахъ, свойственный озону, происходящему отъ дѣйствія электричества на кислородъ воздуха. Въ 1840 году базельскій профессоръ Шёнебейнъ обратилъ вниманіе на это пахучее вещество и показалъ, что оно же образуется при разложеніи воды дѣйствіемъ тока вмѣстѣ съ кислородомъ на положительномъ полюсѣ, при окисленіи фосфора

[58] Это выдѣленіе—въ особую главу—озона и перекиси водорода тѣмъ необходимѣе, что во всемъ моемъ сочиненіи проводится различіе солеобразныхъ окисловъ (способныхъ давать кислоты, основанія и соли) отъ „перекисей“. Первые, кратко разсмотренные въ этой главѣ, отвѣчаютъ водѣ, вторыя перекиси водорода и озону. Эти послѣдніе всегда содержатъ кислорода болѣе, чѣмъ солеобразныя окислы, легко выдѣляютъ избытокъ кислорода, и этотъ кислородъ такъ окисляетъ и вообще реагируетъ, какъ избытокъ кислорода въ озонѣ и перекиси водорода. Хотя въ ариеметическомъ смыслѣ перекись водо-

рода H_2O^2 такъ же относится къ водѣ H_2O , какъ SO^2 къ SO , или Cu^2O^2 къ Cu^2O , или вообще высшая степень окисленія къ низшей, но по реакціямъ, какъ понемногу, надѣюсь, убѣдится и читатель, тутъ разность глубже. Притомъ вода и отвѣчающіе ей солеобразныя окислы изучены несравненно болѣе перекисей, и эти послѣднія въ природѣ и промышленности играютъ иную, менѣе выдающуюся, роль сравнительно съ водой и солеобразными окислами и солями. У перекисей есть свой, особый и важный интересъ, но все же не столь общій, какъ у воды и солей.

во влажной атмосферѣ, а также при окисленіи множества друг. веществъ (особенно же скипидара), хотя отличается непрочною и способностію окислять всякія вещества. Тотъ же газъ происходитъ, во многихъ случаяхъ, когда кислородъ образуется при обыкновенной (или пониженной) температурѣ, напр. при разложеніи (подкисленной) воды гальваническимъ токомъ, при дѣйствіи газообразнаго фтора ($3\text{H}_2\text{O} + 3\text{F}_2 = 6\text{HF} + \text{O}_3$) на воду, при дѣйствіи сѣрной кислоты на марганцевокалиевую соль (минерал. хомелеонъ) [1] и т. п. Запахъ этого вещества (подобенъ запаху раковъ) далъ поводъ назвать его **озономъ** (отъ греческихъ словъ „чувствую запахъ“). Шёнебейнъ показалъ, что озонъ способенъ окислять множество веществъ, на которыя кислородъ при обыкновенной температурѣ не дѣйствуетъ; такъ, онъ окисляетъ при обыкновенной температурѣ и весьма скоро серебро, ртуть, уголь, желѣзо, обезцвѣчиваетъ (окисляя) синее индиго и многія др. органическія краски и т. п. Можно было думать, что озонъ есть какое-либо новое сложное вещество, какъ и предполагали первоначально, но тщательныя наблюденія, сдѣланныя въ этомъ отношеніи, привели давно уже къ тому заключенію, что озонъ есть ничто иное, какъ обыкновенный кислородъ, только видоизмѣненный въ своихъ свойствахъ. Особенно разительнымъ этому доказательствомъ служить превращеніе кислорода, содержащаго озонъ, вполне въ обыкновенный кислородъ, при пропусканіи чрезъ трубку, нагрѣтую до 250° ; при низкой же температурѣ чистый кислородъ, при пропусканіи чрезъ него электрическихъ искръ (Ма-

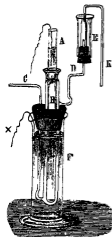
риньякъ и Деларивъ), даетъ озонъ. Слѣдовательно, анализомъ и синтезомъ доказуется, что озонъ есть тотъ же самый кислородъ, съ которымъ мы уже познакомились, только съ особенными свойствами или въ особенномъ состояніи. При всѣхъ способахъ приготовленія газообразнаго озона содержаніе его въ кислородѣ всегда незначительно, обыкновенно лишь нѣсколько долей процента, рѣдко 2% и только при очень пониженной температурѣ оно можетъ достигать 20% . Причину этого должно искать прежде всего въ томъ, что *озонъ, образуясь изъ кислорода, поглощаетъ теплоту*, т. е. превращаясь въ обикн. кислородъ, выдѣляетъ теплоту. Если въ калориметрѣ сожигать какое-либо вещество насчетъ озонированнаго кислорода, то отдѣляется болѣе тепла, чѣмъ при сожиганіи въ кислородѣ, и Бертелло показалъ, что разность эта очень велика, а именно на каждыя 48 вѣс. частей озона равняется 29600 ед. тепла. Это значитъ, что превращеніе 48 ч. кислорода въ озонъ сопровождается поглощеніемъ этого количества тепла, а обратный переходъ служить къ развитію этого количества теплоты. Поэтому переходъ озона въ кислородъ долженъ совершаться легко и вполне (какъ реакція экзотермическая), какъ горѣніе. При 250° озонъ совершенно исчезаетъ, образуя кислородъ. Всякое повышеніе температуры, слѣдовательно, можетъ вести къ распаденію озона, при дѣйствіи же электрическаго разряда происходитъ повышеніе темпер., а потому въ электрическомъ разрядѣ есть условія какъ для полученія озона, такъ и для его разрушенія. Отсюда уже понятно, что превращеніе кислорода въ озонъ, какъ *реакція обратимая*, имѣетъ предѣлы, когда наступаетъ равновѣсіе между продуктами двухъ противоположныхъ реакцій, что явленія этого перехода совпадаютъ съ явленіями *диссоціаціи* и что пониженіе температуры должно содѣйствовать образованію большого количества озона [1 bis].

[1] При этомъ опытѣ легко происходитъ взрывъ, а потому опытъ надо дѣлать лишь въ малыхъ размѣрахъ и осторожно

Jbriissen (1897) нашелъ, что во всѣхъ тѣхъ случаяхъ, когда кислородъ дѣйствуетъ окислительно при обикн. температурѣ (при медленномъ окисленіи цинка, $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, свинца въ присутствіи сѣрной к., калия въ KCN при дѣйствіи на золото и т. п.), образуется озонъ, всегда частица кислорода какъ бы распадается на двѣ части, одна идетъ на окисленіе, а другая на образование озона, что согласно съ тѣмъ, что развивается далѣе по отношенію различія кислороднаго газа O_2 отъ озона O_3 , въ которомъ дѣйствуетъ лишь $\frac{1}{3}$ кислорода.

[1 bis] Это заключеніе, выведенное мною еще въ 1878 году (Moniteur Scientifique) изъ понятія о болѣеи чѣмъ у кислорода сложности частицы озона (см. далѣе) и изъ содержанія въ озонѣ большого количества тепла, чѣмъ въ

Сверхъ того изъ предшествующаго видно, что для полученія озона лучше чѣмъ электрическими искрами [2], повышающими температуру, пользоваться постепеннымъ разсвѣяніемъ электричества (его истеченіемъ), т. е. **тихимъ разрядомъ** [3]. Поэтому всѣ (весьма



Приборъ Бертелло для приготовления озона при помощи тихаго разряда. $\frac{3}{4}$.

разнообразные) **озонизаторы**, или приборы для полученія озона изъ кислорода дѣйствіемъ электричества, нынѣ представляютъ металлическіе листы (напр., оловянные) или растворъ сѣрной кислоты (съ хромовою) и т. п., раздѣленные тонкими, недалеко другъ отъ друга поставленными стеклянными поверхностями, между которыми и происходитъ тихій разрядъ [4], и гдѣ пропускаютъ озонируемый кислородъ (или воздухъ). Такъ, въ приборѣ Бертелло

кислородъ, нашло опытное доказательство въ изслѣдованіяхъ Майльфера (1880), показавшаго, что при 0° въ литрѣ кислорода чрезъ тихій разрядъ можно довести содержание озона до 14-ти миллигр., а при -30° до 60 миллигр., болѣе же всего въ опредѣленіяхъ Шапюи и Готфейля (1880), которые нашли, что на холоду при -25° тихій разрядъ превращаетъ до 20% кислорода въ озонъ, а при $+20^\circ$ невозможно достигъ содержанія болѣе 12% озона, при 100° происходитъ менѣе 2%.

[2] Рядъ электрическихъ искръ получается или обычною электрическою машиною, или электрофорными машинами Гольда, Теплова и т. п., или лейденскими банками, или спирально Румкорфа и т. п. средствами, когда противоположныя электричества могутъ скопляться на оконечностяхъ проводниковъ, и чрезъ не проводникъ-воздухъ или кислородъ—совершается разрядъ при достаточномъ напряженіи электричества.

[3] Тихимъ разрядомъ называется такое соединеніе противоположныхъ статическихъ (напряженныхъ) электричествъ, которое происходитъ (обыкновенно между большими поверхностями) равномерно, безъ искры, медленно и спокойно (какъ при разсвѣяніи электричества). При тихомъ разрядѣ свѣтъ видѣнъ только въ темнотѣ. При такомъ разрядѣ нѣтъ замѣтнаго повышенія температуры, а потому озона образуется больше. Но все же при продолжительномъ проходѣ тихаго разряда чрезъ озонъ—онъ разрушается. Для яснаго дѣйствія

въ стаканъ *F* и въ трубку *A* наливается сѣрная кислота, соединенная съ полюсами источника электричества (съ зажимами румкорфовой спирали). Трубка *A* вставлена (чрезъ пришлифованное горло) въ болѣе широкую также стеклянную трубку *B*, погруженную въ кислоту стакана *F*. Тихій

необходимы большія поверхности, а следовательно, и сильные источники электрическаго напряжения. А потому для тихаго разряда лучше брать румкорфову спираль, какъ самое подручное средство достиженія значительнаго напряжения статическаго электричества, пользуясь лишь сравнительно слабымъ токомъ гальванической батареи.

[4] Приборъ Бабо былъ однимъ изъ первыхъ, устроенныхъ для озонирования кислорода при помощи тихаго разряда (и нынѣшнѣ онъ изъ лучшихъ). Для составленія его приготавливаютъ много (около 20 и болѣе) длинныхъ тонкостѣнныхъ, капиллярныхъ стеклянныхъ трубокъ, запаянныхъ съ одного конца, съ другого вставляютъ въ каждую трубочку платиновую проволоку (длиною во всю трубку) такъ, чтобы конецъ проволоки выходилъ наружу. Эти концы трубокъ должно послѣ того запаять, то-есть припаять къ проволокамъ. Выдающіяся проволоки располагаютъ попеременно въ двѣ стороны, такъ что съ каждой стороны будетъ одинаковое число закрытыхъ концовъ и проволочекъ. Пучекъ такихъ трубокъ (штукъ 40 должны составить пучокъ толщиной не болѣе 10 мм.) вставляется въ общую стеклянную трубку, а концы проволоки соединяются въ два проводника и выставляются (впаиваются) по концамъ этой общей трубки. Чрезъ эти концы проволоки производятъ разрядъ румкорфовой спирали, а чрезъ трубку пропускаютъ сухой воздухъ или кислородъ для озонирования. При пропусканіи кислорода озонъ получается въ болѣе шомъ количествѣ и безъ примѣси окисловъ азота, которые образуются отчасти при пропусканіи воздуха. При пониженіи температуры озонъ образуется въ болѣе шомъ количествѣ. Такъ какъ озонъ измѣняется отъ пробочекъ и каучука, то весь приборъ долженъ быть стеклянный. При сильной румкорфовой спирали и 40 трубочкахъ озонированіе столь сильно, что газъ, пропущенный въ растворъ йодистаго калия, не только освобождаетъ іодъ, но и окисляетъ его въ іодноватокалиевую соль, такъ что въ теченіи пяти минутъ газопроводная трубка засоряется кристаллами мало растворимой іодноватокалиевой соли.

Въ большинствѣ озонизаторовъ примѣняютъ обкладку двухъ трубокъ листовымъ оловомъ или др. металлами и въ кольцеобразный промежутокъ, гдѣ происходитъ тихій разрядъ, пропускаютъ кислородъ. При помощи озонизаторовъ этого разряда можно озонировать воздухъ, входящій въ больницы и т. п. жилища помѣщенія, когда желаютъ достигъ дезинфекціи (гл. 5); примѣняютъ озонъ для бленія тканей и т. п. цѣлей, но предметы эти нельзя считать достаточно разработанными.

разрядъ проходить чрезъ тонкія стѣнки стеклянныхъ цилиндровъ А и В на всей ихъ поверхности, а потому въ кольцеобразномъ пространствѣ между А и В происходитъ озонированіе кислорода, если его пропускать чрезъ трубку С, впаивную въ дно В. Озонированный кислородъ выходитъ изъ трубки D и можетъ быть пропущенъ въ другіе приборы [5].

Свойства озона [6].—во многомъ его отличаютъ отъ кислорода. Озонъ обезцвѣчиваетъ весьма скоро индиго, лакмусъ и многія другія краски, окисляя ихъ. Серебро имъ окисляется при обык-

[5] Для того, чтобы присоединять другіе приборы къ озонизатору—нельзя пользоваться пробками, каучукомъ, ртутью, мастикой и т. п. средствами, потому что они измѣняются сами и измѣняютъ озонъ. Надо, чтобы соединеніе было заперто сѣрною кислотой, которая не измѣняетъ озона, какъ это стали примѣнять по предложению Броди. Для этого на обращенномъ кверху концѣ трубки D надѣвается на пробкѣ болѣе широкая трубка Е такъ, чтобы конецъ трубки D выдвигался изъ пробки, а поверхность пробки наливается сперва ртутью (для того чтобы предохранить пробку отъ дѣйствія сѣрной кислоты), а потомъ сѣрная кислота. Тогда на выдающийся конецъ трубки D надѣвается колпачекъ трубки, входящій въ трубку Е и погруженный въ сѣрную кислоту. Запоръ будетъ полный и газъ въ этомъ мѣстѣ соединенія выходить не будетъ.

[6] Только выше описанный способъ хорошо изслѣдованъ. Подѣвъ азота, даже водорода, а особенно фтористаго кремнія оказалась при немъ помогающею образованію и сохраненію озона. Между другими способами полученія озона укажемъ слѣдующіе: 1) при дѣйствіи кислорода на фосфоръ при обыкновенной температурѣ, часть кислорода превращается въ озонъ. Если оставить при обыкновенной температурѣ палочки фосфора, погруженные отчасти въ тепловатую воду, отчасти въ воздухъ, въ большой стеклянкѣ, то воздухъ приобретаетъ запахъ озона. Должно, впрочемъ, замѣтить, что при оставленіи на долгое время воздуха въ приспособленіи съ фосфоромъ или безъ присутствія воды, образовавшійся озонъ разрушается фосфоромъ. 2) При дѣйствіи сѣрной кислоты на перекись барія. Если облить эту послѣднюю крѣпкою сѣрною кислотой (разбавленная даже $\frac{1}{10}$ воды кислота уже не даетъ озона), то при низкой температурѣ отдѣляющийся кислородъ содержитъ въ себѣ озонъ и притомъ въ количествѣ гораздо болѣе значительномъ, чѣмъ тѣ, въ коихъ получается озонъ при дѣйствіи электрической искры и фосфора. 3) Для приготовленія озона предложено также разлагать крѣпкою сѣрною кислотой марганцово-калевую соль, особенно прибавляя къ ней перекись барія, но этотъ приемъ, повидимому, не даетъ озона или даетъ очень мало.

Основы химіи.

новенной температурѣ,—тогда какъ отъ кислорода этого не происходитъ и при возвышенной: блестящая серебряная пластинка быстро чернѣетъ (отъ окисленія) въ озонированномъ кислородѣ. Онъ поглощается очень быстро ртутью, образуя окись, превращаетъ низшія степени окисленія въ высшія, такъ, напримѣръ, сѣрнистую кислоту въ сѣрную, закись азота въ окись, мышьяковистую кислоту (As_2O_3) въ мышьяковую (As_2O_5) и т. п. [7]. Но особенно характерно для озона разлагающее дѣйствіе, оказываемое имъ на іодистый калий. Кислородъ не дѣйствуетъ, а озонъ, пропущенный въ растворъ іодистаго калия, **выдѣляетъ іодъ**, а калий получается въ видѣ ѣдкаго кали, который остается въ водномъ растворѣ: $2KI + H_2O + O = 2KHO + J_2$. Такъ какъ есть возможность посредствомъ крахмального клейстера открыть очень малые слѣды *свободнаго* іода, потому что этотъ послѣдній съ крахмаломъ даетъ вещество, окрашенное въ весьма темно-синій цвѣтъ, то смѣсь іодистаго калия съ крахмаломъ представляетъ возможность открыть весьма малые слѣды озона [8]. Озонъ

[7] Утверждаютъ, что озонъ воду окисляетъ, превращая въ перекись водорода. Онъ отнимаетъ водородъ отъ хлористаго водорода, хлоръ становится свободнымъ и растворяетъ золото. Іодъ прямо окисляется озономъ, но не кислородомъ. Амміакъ NH_3 окисляется озономъ въ азотисто (и азотно) амміачную соль $2NH_3 + O_3 = NH_4NO_2 + H_2O$, а потому кашля амміака даетъ въ газѣ, содержащемъ озонъ, густой дымъ образующейся соли. Озонъ переводитъ безцвѣтную водную окись свинца въ бурую окись, закись (безцвѣтна) талія въ окись (бурого цвѣта), чѣмъ пользуются для открытія озона. Сѣрнистый свинецъ (чернаго цвѣта) PbS переводится озономъ въ сѣрнокислую соль (безцвѣтна) $PbSO_4$. Средній растворъ сѣрно-марганцовистой соли $MnSO_4$ даетъ осадокъ двуокиси марганца, а кислотъ можетъ окисляться до марганцовой кислоты $MnHO_4$. Изъ окисленій, производимыхъ въ органическихъ веществахъ, упомянемъ о томъ, что съ эфиромъ $C_4H_{10}O$ озонъ даетъ перекись этила, способную разлагаться со взрывомъ (по наблюденію Бертелло), а водою разлагаемую на спиртъ $2C_4H_{10}O$ и перекись водорода H_2O_2 .

[8] Этимъ обыкновенно и пользуются, употребляя притомъ въ большей части случаевъ бумагу, пропитанную одновременно растворомъ іодистаго калия и крахмала. Такая **озонометрическая** или **іодокрахмальная** бумага въ сырмомъ состояніи въ присутствіи озона окрашивается въ синій цвѣтъ, и, смотря по степени продолжительности дѣйствія и по содер-

разрушается или превращается въ обыкновенный кислородъ не только отъ нагрѣванія, но также при долгомъ храненіи, особенно въ присутствіи щелочей, двуокиси марганца, хлора и т. п., равно какъ и тогда, когда дѣйствуетъ окислительно (см. далѣе).

Итакъ, озонъ, хотя представляетъ составъ кислорода, но отличается отъ него своею непрочною и тѣмъ, что окисляетъ множество веществъ весьма энергически при обыкновенной температурѣ. Въ этомъ отношеніи озонъ сходенъ съ кислородомъ нѣкоторыхъ нестойкихъ сложныхъ тѣлъ, или съ кислородомъ въ моментъ выдѣленія.

Въ примѣрѣ озона можно видѣть, что одно и то же тѣло, и притомъ простое, является въ двухъ состояніяхъ: въ видѣ обыкновеннаго кислорода и въ видѣ озона. Это показываетъ, что свойства тѣла, даже простого, могутъ быть видоизмѣнены безъ измѣненія его состава. Подобныхъ случаевъ извѣстно весьма много. Такіе случаи химическаго пре-

жанія озона въ изслѣдуемомъ газѣ, степень окрашиванія бываетъ весьма различна до черноты. Можно даже, до нѣкоторой степени, сдѣлавши предварительное испытаніе, по степени окрашиванія іодокрахмальной бумаги, судить о количествѣ или содержаніи озона въ данномъ газѣ.

Реактивную бумагу для озона приговляютъ слѣдующимъ образомъ: берутъ 100 граммовъ дистиллированной воды, 10 гр. крахмала и 1 гр. средняго іодистаго калия; растворяютъ эту послѣднюю соль въ водѣ и разбалтываютъ крахмалъ въ этой жидкости, а затѣмъ такую смѣсь нагрѣваютъ до тѣхъ поръ, пока крахмалъ не разварится и не превратится въ клейстеръ. Тогда этотъ клейстеръ намазываютъ на пропускную бумагу и сушатъ. Необходимо однако замѣтить, что *іодокрахмальная бумажка измѣняетъ свой цвѣтъ не только отъ озона, но и отъ многихъ другихъ окислителей*, напримѣръ, отъ окисловъ азота (особенно отъ N^2O^3) и перекиси водорода. Гузо предложилъ просто лакмусовую бумажку смачивать растворомъ іодистаго калия: въ присутствіи озона она синѣетъ отъ KNO . Для проверки, часть бумажки не смачиваютъ KI , а увлажняютъ водою; если въ газѣ была щелочь (аммиакъ), она и эту часть лакмусовой бумажки окраситъ въ синий цвѣтъ. Реактива для яснаго отличія озона отъ перекиси водорода неизвѣстно, а потому эти вещества въ очень малыхъ количествахъ (напр. въ воздухѣ) легко смѣшать. Прежде часто дѣлали ту ошибку, что измѣненіе іодокрахмальной бумажки на воздухѣ приписывали одному озону; нынѣ (выноска 13 bis) должно думать, что это чаще всего происходитъ отъ содержанія въ воздухѣ азотистой кислоты (Poussu 1889).

вращенія называются **изомерією**, которая состоитъ въ различіи свойствъ при одномъ и томъ же элементарномъ составѣ. Изомерія простыхъ тѣлъ называется **аллотропією**. Причина изомеріи, очевидно, лежитъ глубоко въ сущности природы вещества и ея изслѣдованіе ведетъ и привело уже ко множеству результатовъ неожиданной важности и огромнаго химическаго значенія. Весьма ясно понимается различіе тѣлъ, содержащихъ различныя элементы, или одни и тѣ же, но въ разной пропорціи. Ясность представленія о различіи въ этомъ послѣднемъ случаѣ зависитъ отъ того, что вся совокупность знаній заставляетъ допускать коренное различіе въ простыхъ тѣлахъ или элементахъ. Но когда качество и количество простыхъ тѣлъ (составъ) одни и тѣ же, а свойства различны — тогда оказывается недостаточность одного понятія о элементахъ и о составѣ сложныхъ тѣлъ для выраженія всего разнообразія свойствъ тѣлъ природы. Нѣчто другое, еще болѣе глубокое и внутреннее, чѣмъ въсовой составъ тѣлъ, судя по изомеріи, опредѣляетъ свойства и превращенія веществъ [8 bis].

[8 bis] При томъ атомическомъ (гл. 7) представленіи о веществѣ, которое принято современнымъ естествознаніемъ, нельзя понимать изомерию инымъ способомъ, какъ различіемъ въ распредѣленіи одинаковыхъ атомовъ въ пространствѣ, то-есть въ отношеніи другъ къ другу. Поэтому среди изомеровъ различаютъ полимеры, у которыхъ разность опредѣляется прежде всего числомъ атомовъ, образующихъ самостоятельную систему или частицу (молекулу) вещества. Озонъ O^3 , на основаніи плотности газа, признается полимеромъ кислорода O^2 . Но изомерія можетъ существовать и при одинаковости числа атомовъ въ частицахъ, если взаимное расположеніе ихъ или *строеніе* (структура, конституція) различны. Въ органической химіи, гдѣ полимеры и другіе изомеры очень обычны, особенно важно имѣть въ виду не одинъ составъ, но и строеніе сложныхъ веществъ, въ ученіи же о элементахъ, которому посвящена эта книга, предметъ этотъ играетъ лишь второстепенную роль, потому что свойства веществъ прежде всего опредѣляются свойствами элементовъ, въ нихъ содержащихся, и главную задачу изученія должно видѣть въ выводѣ свойствъ веществъ изъ свойствъ элементовъ, а потому первѣйшей цѣлью этой книги я считаю выраженіе свойствъ химическихъ элементовъ. А такъ какъ химич. элементы узнаются только изъ простыхъ и сложныхъ веществъ, ими образуемыхъ, то ими опредѣляется главное содержаніе нашей

Отчего же зависятъ изомерія озона съ кислородомъ и особенности озона? Въ чемъ, кромѣ запаса энергіи, которыми ясно выражаются особенности озона, причины его отличія отъ кислорода? Эти вопросы долго занимали умы изслѣдователей и служили поводомъ къ разнообразнѣйшимъ опытамъ, которые направлены были главнымъ образомъ на изученіе тѣхъ объемныхъ отношеній, которыя представляетъ озонъ. Для ознакомленія съ прежними изслѣдованіями этого рода привожу извлеченіе изъ мемуара Соре, помѣщенного въ 1866 году въ запискахъ французской академіи наукъ:

„То, что мы знаемъ относительно объемовъ, отвѣчающихъ озону, можетъ быть выражено въ настоящее время слѣдующимъ образомъ:

„1) Обыкновенный кислородъ, превращаясь въ озонъ, при дѣйствіи электричества, показываетъ уменьшеніе въ объемѣ“. Это нашли Ендрьюсъ и Теть.

„2) Дѣйствуя на озонированный кислородъ іодистымъ калиемъ и другими веществами, способными окисляться, уничтожимъ озонъ, но при этомъ объемъ газа останется неизмѣннымъ“. Дѣйствительно, изслѣдованія Ендрьюса, Соре, Вабо и др. показали, что количество кислорода, поглощаемого іодистымъ калиемъ, равно первоначальному уменьшенію объема кислорода, т. е. при поглощеніи озона объемъ газа не измѣняется. Можно было думать изъ этого, что озонъ, такъ сказать, не занимаетъ мѣста — безконечно плотенъ.

„3) При дѣйствіи жара озонированный кислородъ увеличивается въ своемъ объемѣ, превращаясь въ обыкновенный кислородъ. Это увеличеніе въ объемѣ соответствуетъ тому количеству кислорода, которое отдается іодистому калию, при его разложеніи“ (тѣ же наблюденія).

„4) Эти несомнѣнные опытные выводы ведутъ къ тому заключенію, что озонъ болѣе сгущенъ, чѣмъ кислородъ,

а именно, что при окислительномъ своемъ дѣйствіи озонъ выдѣляетъ ту часть своего вещества, которая отличается его по плотности отъ кислорода обыкновеннаго“.

Если представимъ себѣ (говорить Вельдинъ), что n объемовъ озона состоитъ изъ m объемовъ кислорода, соединенныхъ съ m объемами того же элемента, и что при окислительномъ дѣйствіи озонъ отдаетъ m об. кислорода и оставляетъ n кислороднаго газа, то всѣ предыдущіе факты можно изъяснить—иначе должно предположить, что озонъ безконечно плотенъ. „Чтобы узнать плотность озона (приводимъ опять слова Соре), нельзя употребить непосредственнаго опредѣленія въ са данного объема газа, потому что нельзя получить озонъ въ чистомъ состояніи. Онъ всегда смѣшанъ съ весьма большимъ количествомъ кислорода. Нужно, значить, прибѣгнуть къ такимъ веществамъ, которыя поглощали бы озонъ, не поглощая кислорода и не разрушая озонъ. Тогда по уменьшенію объема, происходящему съ газомъ, при дѣйствіи на него этого растворителя, и при сравненіи съ количествомъ кислорода, отдаваемого іодистому калию, можно судить о плотности озона. Должно также воспользоваться и опредѣленіемъ увеличенія объема, происходящаго съ озонномъ при прокалываніи его, если знать при этомъ предварительно объемъ, занимаемый озонномъ до прокалыванія“. Соре нашелъ два такихъ тѣла, терпентинное масло, или скиндаръ, и афирное коричное масло. „Обработываемая озонированный кислородъ терпентиннымъ масломъ, замѣчаютъ исчезновеніе озона. При этомъ наблюдается появленіе плотнаго пара, который наполняетъ сосудъ небольшой емкости (0,14 литр.) до такой степени, что черезъ него не проходятъ прямые лучи солнца“. Измѣряя газовый объемъ передъ и послѣ дѣйствія обоихъ летучихъ маселъ, замѣчается значительное уменьшеніе объема. Введя всѣ необходимыя поправки (на растворимость кислорода въ названныхъ маслянистыхъ жидкостяхъ, на упругость ихъ пара, на переѣмъ давленія и проч.) и дѣлая рядъ сравнительныхъ опредѣленій, Соре получилъ слѣдующій резуль-

книги. Она отнюдь не содержитъ всего сущаго химіи, а только знакомитъ съ ея частью: ученикъ о химическихъ элементахъ, или составляетъ введеніе въ химію, какъ науку. Тѣмъ не менѣе даже въ такомъ введеніи недѣзя избѣгнуть первыхъ понятій о строеніи и изомеріи.

татъ: 2 объема озона, способные рас-
творяться, при разрушеніи (нагрѣвая
проволагою, накаливаемою гальвани-
ческимъ токомъ) увеличиваются на
1 объемъ. Отсюда уже очевидно, что
при образованіи озона 3 объема кис-
лорода даютъ 2 объема озона, т. е. его
плотность (по водороду) = 24, если
плотность об. кислорода = 16. Исслѣ-
дованія Ладенбурга (1900) оправдали
и укрѣпили этотъ выводъ Соре, видо-
измѣняя способъ опредѣленія и произ-
водя прямыя звѣщиванія.

Наблюденія и измѣренія Соре такимъ
образомъ показали, что озонъ не только
тяжелѣе кислорода и даже углекис-
лаго газа (потому что озонированный
кислородъ выходитъ изъ тонкихъ от-
верстій меденнаго кислорода и его
смѣси съ углекислымъ газомъ), хотя
и легче хлора (скорѣе его вытекаетъ
изъ отверстій), но и указали, что **озонъ
въ полтора раза плотнѣе кислорода**,
что и можно выразить, означая ча-
стицу кислорода O^2 , а озонъ O^3 . Это
уподобляетъ озонъ OO^2 сложнымъ тѣ-
ламъ [9], образованнымъ кислородомъ,

[9] Озонъ есть, такъ сказать, окись кисло-
рода, какъ вода есть окись водорода. Какъ
водяной паръ составленъ изъ 2 объемовъ во-
дорода и 1 объема кислорода, сгущенныхъ
при соединеніи, такъ что происходитъ 2 объ-
ема водяныхъ паровъ, такъ 2 объема кисло-
рода соединились въ озонъ съ 1 объемомъ
кислорода, чтобы дать 2 объема озона. При
дѣйствіи озона на различныя вещества, при-
соединяется къ другимъ тѣламъ только та
доля его состава, которую озонъ отличается
отъ обыкновеннаго кислорода, а потому, при
подобныхъ дѣйствіяхъ, объемъ озонирова-
ннаго кислорода не измѣняется. Было 2 объема
озона, выдѣляется $\frac{1}{3}$ его вѣса и остается 2
объема кислорода. Вышеприведенныя наблю-
денія Соре надъ способностью терпентиннаго
масла растворять озонъ, сопоставленныя съ
наблюденіями Шенебейна надъ образованіемъ
озона при окисленіи скипидара (= терпентин-
ное масло) и подобныхъ ему летучихъ рас-
тительныхъ маслъ (входящихъ въ души), —
объясняютъ намъ также и дѣйствіе этого
эфирнаго масла на многія вещества. Известно,
что терпентинное масло, подмѣшанное къ
веществамъ, способствуетъ ихъ окисленію. При
этомъ оно, по всей вѣроятности, не только
само способствуетъ образованію озона, но и
растворяетъ озонъ воздуха и чрезъ то при-
обрѣтаетъ способность окислять многія веще-
ства. Оно бѣлитъ полотно и пробку, обез-
цвѣчиваетъ индigo, способствуетъ окисленію и
затверднѣнію варенаго льнянаго масла и т. д.
Этими свойствами терпентиннаго масла поль-
зуются въ практикѣ. Грязное бѣлье и многія

напр., CO^2 , SO^2 , NO^2 и т. п. Это объ-
ясняетъ главныя отличія озона отъ
кислорода и причину изомеріи, а въ
то же время заставляетъ [10] ждать,
что озонъ, какъ газъ болѣе плотный,
чѣмъ кислородъ, будетъ сгущаться го-
раздо легче его въ жидкость, что и
показали въ 1880 году опыты Шапюи и
Готфейля, изучавшихъ **физическія свой-
ства озона**. Онъ оказался дѣйствительно
способнымъ легче переходить въ жид-
кость, чѣмъ кислородъ, а потому, если
пропускать озонированный воздухъ или
кислородъ чрезъ трубку, охлажденную
жидкимъ воздухомъ, озонъ превра-
щается въ синюю жидкость, уд. вѣса
1,46, съ которой должно обращаться
очень осторожно, такъ какъ она экзо-
термически (т. е. съ отдѣленіемъ тепла)
съ сильными взрывами (отъ быстрого
увеличенія объема и нагрѣванія) пре-
вращается въ обыкновенный кислородъ.
Температура кипѣнія его (при давл.
760 мм.) около -106° по Ольшевскому;
а по Ладенбургу — 125° . Жидкій и
сдавленный [11] озонъ оказался **синяго
цвѣта**, сходнаго съ лазурью небеснаго
свода. При быстромъ сдавливаніи и
нагрѣваніи озонъ сильно взрывается,
превращаясь въ обыкновенный кисло-

пятна легко отмываются терпентиннымъ мас-
ломъ не только потому, что оно растворяетъ
жиры, но и потому, что окисляетъ. Подмѣсь
скипидара къ олифѣ (вареному маслу), ма-
слянымъ краскамъ и лакамъ способствуетъ
ихъ скорому засыханію, потому что привле-
каетъ озонъ. Озонированіе объясняетъ намъ,
быть можетъ, то освѣжающее дѣйствіе, кото-
рое оказываютъ эфирныя масла въ видѣ ду-
ховъ и тому подобнаго препаратовъ, а также
и особенность воздуха смолистыхъ, пахучихъ,
хвойныхъ лѣсовъ. Вода, на которую налить
слой терпентиннаго масла, оставленная на
свѣту, приобретаетъ дезинфецирующія и во-
обще окисляющія свойства озонированнаго
терпентиннаго масла. (Не зависить ли это
отъ H^2O^2 ?)

[10] Плотнѣйшія, сложнѣйшія, тяжелѣйшія
частицы вещества, при прочихъ равныхъ усло-
віяхъ, очевидно должны быть менѣе способны
приходить въ состояніе газоваго движенія,
скорѣе должны достигать жидкаго состоянія,
обладать большою силою сцепленія. Это тео-
ретическое предвидѣніе, оправдываемое дѣй-
ствительностію, сильно подкрѣпляетъ совре-
менное (Авогадро-Жераровское) ученіе о ли-
мич. частицахъ (гл. 7).

[11] Трубка длиною въ метръ, содержащая
кислородъ, котораго 10% озонировано, даетъ
уже возможность видѣть синий цвѣтъ, свой-
ственный озону.

родъ и развивая, какъ всѣ взрывчатые тѣла [12], теплоту, отличающую его отъ кислорода.

Судя по предыдущему, озонъ долженъ образоваться въ природѣ не только при многихъ процессахъ окисленія, происходящихъ въ ней, но и при дѣйствіи атмосфернаго электричества. Значеніе озона въ природѣ неоднократно останавливало вниманіе наблюдателей; существуетъ рядъ озонометрическихъ наблюдений, которыя показываютъ различное количество озона въ воздухѣ въ разныхъ мѣстностяхъ, въ различныхъ времена года и при различныхъ условіяхъ, но наблюдены, въ этомъ отношеніи сдѣланныя, не могутъ считаться достаточно точными, потому что прежніе способы опредѣленія озона были не вполне строги. Однако, несомнѣнно [13], что количество озона въ воздухѣ подвергается измѣненіямъ, что въ воздухѣ жилищъ нѣтъ озона (онъ исчезаетъ, окисляя органическія вещества), что воздухъ полей и лѣсовъ содержитъ всегда озонъ или вещества (перекись водорода), съ нимъ сходно дѣйствующія (на іодокрахмальную бумажку и т. п.) [13 bis], что послѣ грозы

[12] Всѣ взрывчатые тѣла и смѣси (порохъ, гремучій газъ и т. п.), взрывая, даютъ тепло, то есть реакціи, взрывъ сопровождающія, суть экзотермическія. Такимъ образомъ озонъ, разлагаясь, выдѣляетъ скрытое тепло, хотя обыкновенно при разложеніи тепло поглощается. Это и составляетъ смыслъ и причину взрыва.

[13] Въ Парижѣ нашли, что чѣмъ дальше отъ центра города, тѣмъ больше озона (т. е. веществъ дѣйствующихъ окислительно на КJ). Оно и понятно—въ городѣ много условій измѣниться озону. Отъ того мы и отличаемъ, конечно, впечатлѣніе свѣжаго воздуха, загороднаго отъ душнаго—городскаго. Весною больше озона въ воздухѣ, чѣмъ осенью, на дугу—чѣмъ въ городѣ.

[13 bis] Вопросъ о содержаніи озона въ атмосферномъ воздухѣ остается до сихъ поръ еще не вполне выясненнымъ, такъ какъ тѣ реакціи, при помощи которыхъ обыкновенно открываютъ озонъ, вызываются также азотистой кислотой (и ея амміачною солью). Чтобы исключить при открытіи озона вліяніе подобныхъ примѣсей, Posvaу de Posva (1889) проводилъ атмосферный воздухъ черезъ 40% растворъ ѣдкаго натра и затѣмъ черезъ 20% растворъ сѣрной кислоты (растворы эти, по показанію автора, не уничтожаютъ озона) и въ очищенномъ такимъ путемъ воздухѣ испытывалъ содержаніе послѣдняго. Такъ какъ озона при этомъ не было обнаружено, то авторъ дѣлаетъ заключеніе, что всѣ тѣ отношенія, которыя прежде приписывались озону,

количество дѣйств. вещества возрастаетъ, что, озонируя воздухъ, уничтожаютъ миазмы (озонъ легко окисляетъ органическія вещества, а миазмы представляютъ вещества органическія и зародыши организмовъ, легко измѣнчивые и окисляемые) и т. п. Дѣйствительно, многие миазмы, напримѣръ, летучія вещества гнѣющихъ организмовъ, ясно уничтожаются или измѣняются не только озономъ, но и многими сильно окисляющими веществами, какъ-то: перекисью водорода, хлоромъ съ водою, марганцовокаліевою солью и др. [14]. Современныя свѣдѣнія по отношенію къ озону воздуха должно выразить такъ: въ воздухѣ, особенно свѣжемъ, напр. послѣ грозы, несомнѣнно наблюдается и опредѣляется малое количество вещества окислительнаго, сходнаго по реакціямъ съ озономъ, и весьма вѣроятно, что оно содержитъ смѣсь такихъ окисляющихъ веществъ, какъ озонъ, перекись водорода и низшія степени окисленія азота (особенно азотистую кисл. и ея амміачную соль), происходящіе изъ элементовъ воздуха при окисленіи и дѣйствіи электрическихъ разрядовъ [15].

Итакъ, въ озонѣ мы видимъ: 1) способность даже простыхъ тѣлъ (а тѣмъ паче она должна быть въ тѣлахъ сложныхъ), не измѣняя состава, измѣнять свойства, что называется вообще **изомерією**; 2) способность элементовъ сла-

должны быть отнесены къ азотистой кислотѣ. Но этотъ выводъ нынѣ еще подлежитъ болѣе тщательной проверкѣ, особенно въ виду исследований пр. Шене надъ содержаніемъ въ воздухѣ перекиси водорода.

[14] Озонъ, оказывая окислительное дѣйствіе, можетъ имѣть и техническое значеніе, напримѣръ, для разрушенія красящихъ веществъ. Его даже начали употреблять для бѣленія волокнистыхъ веществъ и для скорого приготовленія уксуса, хотя эти способы и не получили еще распространенія.

[15] Связь между озономъ и дальѣе разска- трываемою перекисью водорода столь велика, что тамъ, гдѣ встрѣчается одно изъ этихъ веществъ—находятъ и другое, если реакція идетъ въ присутствіи воды, напр. при полученіи озона съ помощью фосфора, въ пламени, при дѣйствіи BaO на H^2SO^4 и т. п. Если же (какъ надо нынѣ полагать) озонъ съ водою даетъ перекись водорода, то это и понятно. А сущность этой реакціи, вѣроятно, выражается равенствами: $\text{O}^3 + \text{H}^2\text{O} = \text{O}^2 + \text{H}^2\text{O}^2$, хотя это еще не достаточно проверено опытнымъ путемъ.

гаться въ частицы различной плотности, что составляет частный случай изомеріи, называемый полимерією; 3) способность кислорода являться въ еще богѣе напряженномъ, энергическомъ химическомъ состояніи, чѣмъ то, въ которомъ онъ находится въ видѣ обыкновеннаго газообразнаго, свободнаго кислорода, и 4) образование нестойкихъ равновѣсій или химическихъ состояній, что и выражается какъ въ легкости окисленій, производимыхъ озономъ, такъ и въ его способности разлагаться со взрывомъ [16].

Перекись водорода. Многія изъ тѣхъ свойствъ, какия мы видѣли въ озонѣ, принадлежать особому веществу, содержащему кислородъ и водородъ и называемому перекисью водорода или окисленною водою (eau oxugénée). Вещество это открыто въ 1818 г. Тенаромъ. При нагрѣваніи оно разлагается на воду и кислородъ, выдѣляя именно столько кислорода, сколько заключается его въ водѣ, остающейся послѣ разложенія. Та часть кислорода, которою перекись водорода отличается отъ воды, содержится во множествѣ случаевъ точно такъ же, какъ кислородъ, дѣйствующій въ озонѣ и отличающій его отъ обычнаго кислорода. Въ H_2O^2 подобно O^3 , одинъ пай кислорода дѣйствуетъ сильно окислительно, а когда онъ отдѣляется, остается H_2O или O^2 , уже такъ рѣзко недѣйствующія, хотя и содержащія кислородъ [17]. Оба заключаютъ кислородъ сжатый, такъ сказать, втиснутый (внутренними) силами элементовъ въ другое вещество, легко выдѣляющійся изъ соединенія, и потому дѣйствующій, какъ кислородъ въ моментъ выдѣленія. Разлагаясь съ выдѣленіемъ части кислорода, оба вещества *выдѣляютъ* теплоту, тогда какъ

[16] Множество сложныхъ тѣлъ сходны въ томъ или другомъ изъ этихъ отношеній съ озономъ. Такъ, синеродъ C_2N_2 , хлористый азотъ и т. п. разлагаются со взрывомъ и нагрѣваніемъ. Азотистый ангидридъ N_2O^3 , образуя голубую жидкость, какъ озонъ, способенъ окислять во множествѣ случаевъ, какъ озонъ.

[17] Очевидно, что здѣсь недостаетъ словъ, отличающихъ кислородъ O , какъ элементъ, отъ кислорода O^2 , какъ простого тѣла. Его слѣдовало-бы называть—кислороднымъ газомъ, если бы обычай и длиннота словъ тому не препятствовали.

для разложеній обыкновенно требуется поглощеніе теплоты.

Перекись водорода образуется во многихъ обстоятельствахъ при горѣніи и окисленіи, но въ очень ограниченномъ количествѣ; такъ, напр., достаточно взбалтывать цинкъ съ сѣрною кислотю, или даже съ водою, чтобы замѣтить образование въ водѣ нѣкотораго количества перекиси водорода [18]. Оттого, вѣроятно, что въ

[18] Шенебейнъ утверждаетъ, что при всякомъ окисленіи въ водѣ, или въ присутствіи ея паровъ, замѣчается образование перекиси водорода. По наблюденіямъ Струве, перекись водорода заключается въ снѣгу, въ дождевой водѣ, а также образование ея вѣроятно при дыханіи и горѣніи вмѣстѣ съ озономъ и азотоаммиачною солью. Растворъ олова въ ртути или жидкая амальгама олова, при взбалтываніи съ водою, содержащею сѣрную кислоту, даетъ поводъ къ образованію перекиси водорода. Но желѣзо при взбалтываніи съ водою, содержащею сѣрную кислоту, не даетъ перекиси водорода. Присутствіе малыхъ количествъ перекиси водорода въ этихъ и подобныхъ случаяхъ доказывается многими реакціями. Между ними дѣйствіе перекиси водорода на хромовую кислоту, въ присутствіи эфира, весьма характерно; перекись водорода, дѣйствуя на хромовую кислоту, превращаетъ ее въ высшую степень окисленія Cr^2O^7 , имѣющую темносиній цвѣтъ и растворимую въ эфирѣ. Такой эфирный растворъ довольно постояненъ, а потому, для открытія перекиси водорода, смѣшиваютъ испытываемую жидкость съ эфиромъ и прибавляютъ нѣсколько капель раствора хромовой кислоты. При взбалтываніи, эфиръ растворяетъ образующуюся высшую степень окисленія хрома и (всплывая затѣмъ) приобретаетъ синій цвѣтъ.

Образованіе перекиси водорода при горѣніи и окисленіи веществъ, содержащихъ или выдѣляющихъ водородъ, должно понимать въ смыслѣ дальѣ развиваемаго понятія о частицахъ, занимающихъ въ газообразномъ видѣ равные объемы. Въ моментъ выдѣленія частица H^2 соединяется съ частицею O^2 и даетъ H_2O^2 . Такъ какъ тѣло это непрочно, то большая часть его разлагается, остается лишь малая. Если она получается, изъ нея легко образоваться водѣ, реакція эта будетъ выдѣлять тепло, а обратный переходъ мало вѣроятенъ. Прямая опредѣленія показываютъ, что реакція $\text{H}_2\text{O}^2 = \text{H}_2\text{O} + \text{O}$ выдѣляетъ 22000 ед. тепла, совершенно какъ при озонѣ, хотя число иное. Отсюда понимается какъ легкая разлагаемость перекиси водорода, такъ и то, что многія тѣла, не окисляемая прямо кислородомъ, окисляются перекисью водорода и озономъ. Такое представленіе о происхожденіи перекиси водорода съ 70-хъ годовъ развивается мною. Въ послѣдствіи Траубе (1890) высказалъ подобное же мнѣніе, подтвердивъ, что Zn при дѣйствіи воды и воздуха даетъ, кромѣ ZnH_2O^2 еще и H_2O^2 .

природѣ идетъ рядъ разнообразныхъ окислений, находятъ, вслѣдъ за проф. Шене (въ Москвѣ), перекись водорода въ воздухѣ, хотя въ измѣнчивомъ и маломъ количествѣ, и вѣроятно, что ея образование находится въ связи съ озономъ, съ которымъ перекись водорода имѣетъ столь много общаго. Должно даже думать (но это еще недоказано), что озонъ съ водою прямо даетъ перекись водорода. Обыкновенный случай образования перекиси водорода и средство для косвеннаго ея полученія [19] состоитъ въ двойномъ разложеніи между кислотою и перекисями нѣкоторыхъ металловъ, а именно: калия, кальція, барія [20]. Мы видѣли выше (гл. 3), что достаточно безводную окись барія накаливаетъ при темно-красномъ каленіи въ струѣ воздуха или кислорода (или прокаливаетъ съ бертолетовой солью, отмывая потомъ образующійся хлористый калий), чтобы получить перекись барія [21]. Она даетъ

[19] Образование перекиси водорода изъ перекиси барія путемъ двойнаго разложенія, представляетъ прѣмѣръ множества косвенныхъ путей полученія. Тѣло А не соединяется съ В, но получается изъ АС при дѣйствіи на ВD (см. введеніе), когда происходитъ CD. Вода не соединяется съ кислородомъ, но въ видѣ гидрата кислотъ дѣйствуетъ на соединеніе кислорода съ окисью барія, ибо эта окись съ кислотнымъ ангидридомъ даетъ соль. Замѣтимъ, что переходъ окиси барія BaO въ перекись BaO^2 сопровождается выдѣленіемъ 12100 ед. тепла на 16 вѣс. ч. присоединяющагося кислорода, а переходъ H^2O въ перекись H^2O^2 отъ того не идетъ прямо, что должно бы было сопровождаться поглощеніемъ 22000 ед. теплоты на 16 вѣс. частей присоединяющагося кислорода. Перекись барія, дѣйствуя на кислоту, очевидно разовьетъ менѣе тепла, чѣмъ окись, и вотъ эта-то разность тепла скрывается въ перекиси водорода.

[20] Двукисны (перекисны) свинца, марганца и имъ подобныя (см. гл. 3, выноска 9) не даютъ въ этихъ условіяхъ перекиси водорода, а образуютъ съ HCl хлоръ.

[21] Полученную такимъ образомъ нечистую перекись барія легко получить въ чистомъ состояніи. Для этого ее растворяютъ въ разбавленной водою азотной кислотѣ, причемъ всегда остается нѣкоторое количество нерастворимаго остатка, отъ котораго необходимо отдѣлится полученный растворъ посредствомъ процеживанія. Въ растворѣ заключается не только соединеніе перекиси барія, но также и самой окиси барія, часть которой остается несоединенною съ кислородомъ. Кислотныя соединенія перекиси и окиси барія весьма ясно различаются по своей прочности. Перекись даетъ непрочное соединеніе, а окись

перекись водорода при дѣйствіи на нее слабымъ растворомъ кислотъ на холоду [22]. Способъ разложенія при этомъ весьма понятенъ; водородъ кислоты мѣняетъ свое мѣсто съ баріемъ перекиси и изъ кислоты получается баритовая соль, а изъ перекиси барія перекись водорода; послѣдняя остается въ водянномъ растворѣ [23]. Реакція выразится

прочную соль. На этомъ основаніи ихъ легко раздѣлять. Прибавляя къ полученному раствору водяного раствора окиси барія (Куриловъ, 1889, того же очищенія достигаетъ, прибавляя избытокъ BaO^2), можно выдѣлить всю заключающуюся въ растворѣ перекись барія въ видѣ чистаго воднаго соединенія. Въ первыхъ порціяхъ осажденія будутъ поджигъ, напр., окисъ желта. Эту окись брать не надо. Затѣмъ осаждается перекись барія, ее собираютъ на фіалку и промываютъ; тогда она представляетъ вещество опредѣленнаго состава $BaO^2 \cdot 8H^2O$. Для приготовленія чистой перекиси водорода, должно употреблять только такую очищенную перекись барія.

[22] На холоду крѣпкая сѣрная кислота даетъ съ BaO^2 озонъ, разбавленная нѣсколько водою — кислородъ (см. вын. 6), а H^2O^2 получается только при дѣйствіи слабой, разбавленной сѣрной кислоты. Кислоты HCl , HF , CO^2 , H^2SiF^6 и др. при разбавленіи водою также даютъ съ BaO^2 перекись водорода. Шене, подробно изучившій перекись водорода, показалъ ея образование при дѣйствіи многихъ упомянутыхъ кислотъ. При приготовленіи перекиси водорода помощію сѣрной кислоты необходимо тщательное охлажденіе; для достиженія наибольшей концентрации можно примѣнять рядъ послѣдовательныхъ обработокъ сѣрною кислотою, постепенно увеличивая крѣпость ея. Результатомъ такого приѣма получается растворъ, содержащій 2—3 гр. чистой перекиси въ 100 куб. с. воды.

[23] При употребленіи большинства кислотъ, въ этомъ же растворѣ остается та соль барія, которая произошла изъ кислоты; такъ, напримѣръ, при употребленіи хлористаго водорода, въ растворѣ остается перекись водорода и хлористый барій. Для полученія перекиси водорода въ чистомъ состояніи изъ такого раствора, должно употреблять сложные приѣмы. Гораздо лучше употреблять, для полученія перекиси водорода, дѣйствіе углекислаго газа на чистый гидратъ перекиси барія (вын. 21). Для этого въ водѣ размѣшиваютъ этотъ гидратъ и въ такую воду пропускаютъ быструю струю углекислаго газа. При этомъ образуется углекислая соль, въ водѣ нерастворимая, и перекись водорода, остающаяся въ водянномъ растворѣ, а потому однимъ процеживаніемъ удобно уже раздѣлить оба эти вещества. Иногда берутъ кремнефтористоводородную кислоту, потому что ея баритовая соль также въ водѣ нерастворима. Наибольше чистая H^2O^2 получена перегонкою въ пустотѣ. Но безъ воды она очень легко разлагается и хранится лишь недолго; легче сохраняется съ поджигъ неб. количества кислоты.

равенствомъ: $\text{BaO}^2 + \text{H}^2\text{SO}^4 = \text{H}^2\text{O}^2 + \text{BaSO}^4$. Для приготовления перекиси водорода лучше всего брать слабый холодный растворъ сѣрной кислоты и прибавлять къ нему почти до насыщения (судя по лакмусу) перекиси барія. Здѣсь образуется нерастворимая въ водѣ сѣрнобаритовая соль. Лучше, чтобъ оставался малый избытокъ кислоты. Получается болѣе или менѣе слабый (3—4%) , т. е. водою разбавленный, растворъ перекиси водорода. Такой растворъ можно сгущать, т. е. испарять воду подъ колоколомъ воздушнаго насоса надъ сѣрною кислотой. Можно достигнуть этимъ способомъ и полного выдѣленія воды изъ раствора перекиси водорода, только необходимо при этомъ работать при низкой температурѣ и непродолжительное время держать перекись водорода въ разрѣженномъ пространствѣ, иначе она уже разлагается [23 bis]. Растворъ перекиси водорода (смѣшанный съ растворомъ соли натрія NaX) на заводахъ, гдѣ его употребляютъ для бѣленія (особ. шелка и шерсти), готовятъ нынѣ преимущественно при помощи перекиси натрія Na^2O^2 дѣйствуя на нее охлажденными и разбавлен. водою кислотами: $\text{Na}^2\text{O}^2 + 2\text{HX} = 2\text{NaX} + \text{H}^2\text{O}^2$ [24].

Въ чистомъ видѣ перекись водорода представляетъ безцвѣтную жидкость, не имѣющую запаха и обладающую весьма неприятнымъ вкусомъ, свойственнымъ солямъ многихъ металловъ, — такъ называемый, металлическій вкусъ. Вода, которая содержится въ цинковыхъ сосудахъ, представляетъ этотъ вкусъ, вѣроятно отъ содержанія перекиси водорода. Давленіе паровъ перекиси водорода слабѣе, чѣмъ воды, а

[23 bis] Изъ весьма слабыхъ растворовъ перекиси водорода можно извлекать эфиромъ, который ее растворяетъ. Для сгущенія водяного раствора перекиси водорода, можно также употреблять охлажденіе до низкихъ температуръ, причемъ вода кристаллизуется, т. е. превращается въ ледъ, а перекись водорода остается въ растворѣ, такъ какъ она застываетъ при весьма низкихъ температурахъ (въ жидкомъ воздухѣ). Необходимо замѣтить, что перекись водорода, въ особенности въ сгущенномъ растворѣ и чистомъ видѣ, чрезвычайно непостоянна, даже при обыкновенной температурѣ, и потому ее нужно сохранять въ сосудахъ, постоянно охлаждаемыхъ, иначе она выдѣляетъ кислородъ и воду.

потому ее и возможно сгущать въ безвоздушномъ пространствѣ. Безводная перекись водорода слегка сянго цвѣта, имѣетъ удѣльный вѣсъ 1,455 — 1,5. При нагреваніи безводная перекись водорода разлагается, особенно не вполне чистая, выдѣляя кислородъ, но подъ очень уменьшенными давленіями (въ 10—50 мм. ртути) перекись водорода, если нѣтъ твердыхъ порошковатыхъ подмѣсей, улетучивается при нагреваніи — безъ разложенія, чѣмъ и пользуются для очищенія: вода удаляется ранѣе, п. ч. кипитъ ниже. Чѣмъ слабѣе растворъ перекиси водорода въ водѣ, тѣмъ онъ постояннѣе. Она обезцвѣчиваетъ лакмусовый и куркумовый растворы и дѣйствуетъ такимъ же окислительнымъ образомъ на многія красящія вещества органическаго происхожденія, оттого и предложена (Дюма) для бѣленія страусовыхъ перьевъ, кости, тканей и т. п. [24 bis].

Многія тѣла, не претерпѣвая, видимо, никакого видоизмѣненія, **разлагаютъ перекись водорода**, образуя воду и кислородъ. При этомъ вещества въ мелкодробленномъ видѣ оказываютъ несравненно болѣе ясное дѣйствіе, чѣмъ сплошныя массы, изъ чего очевидно, что здѣсь дѣйствіе основано на прикосновеніи (контактѣ, см. введеніе). Достаточно привести перекись водорода въ прикосновеніе съ углемъ, золотомъ, съ двуокисью марганца, съ щелочами, съ металлическимъ серебромъ и платиной, чтобы произвести вышеупомянутое разложеніе [25], которое, при

[24] А перекись натрія (гл. 12, вын. 49) готовятъ сжигая натрій въ сухомъ воздухѣ.

[24 bis] Перекись водорода находится себѣ примѣненія для различныхъ техническихъ цѣлей, а именно 1) при бѣленіи тканей. (Она имѣетъ важное преимущество передъ хлорною известью, SO^2 и пр., ибо не дѣйствуетъ на обрабатываемое вещество). Ею можно бѣлить: перья, волосъ, шелкъ, шерсть, дерево и пр.; она выводитъ грязныя пятна всѣхъ родовъ (винныя, чернильныя, яблонныя). 2) Какъ дезинфекціонное средство. (Она убиваетъ бактерій подобно озону, не имѣя на организмъ ядовитаго вліянія). Можно примѣнять ее для промыванія всякаго рода ранъ, для очищенія воздуха въ комнатѣ больного и т. под. 3) Какъ консервирующее средство. Для сохраненія въ технике часто прибавляютъ къ водному (3%) раствору небольшое количество сѣрной кислоты.

[25] Нѣкоторыя изъ *каталитическихъ* или контактныхъ явленій получили, при тщатель-

быстром теченіи, въ чистой перекиси или крѣпкихъ растворахъ, можетъ достигать до взрыва. Кромѣ того, перекись водорода образуетъ воду и отдаетъ съ большою легкостію свой кислородъ множеству тѣлъ, способныхъ окисляться, или соединяться съ кислородомъ, и въ этомъ отношеніи очень сходна съ озономъ и другими **сильными окислителями** [26]. Къ числу контракт-

номъ изслѣдованіи, совершенно точное объясненіе, которое показываетъ участіе присутствующаго вещества въ ходѣ реакціи, что, однако, не устраняетъ рядъ измѣненій, происходящихъ только отъ механическаго дѣйствія. Такъ, напр., Шене показалъ, что щелочи даютъ съ перекисью водорода перекиси щелочныхъ металловъ, соединяющіяся съ остальную перекисью водорода, а такое соединеніе мало прочно, легко разлагается, а потому щелочи оказываютъ (каталитическое) разлагающее вліяніе на растворы перекиси водорода. Только кислые растворы перекиси водорода, и то слабые, могутъ быть хорошо сохранены.

[26] Перекись водорода во многихъ случаяхъ дѣйствуетъ окислительно, какъ вещество, заключающее много кислорода (а именно—на одну въсовую часть водорода 16 ч.). Такъ, перекись водорода окисляетъ мышьякъ, превращаетъ известь въ перекись кальція, окисляетъ динк и мѣди въ ихъ перекиси; она отдаетъ свой кислородъ многимъ сѣрнистымъ металламъ, превращая ихъ въ соли сѣрной кислоты, и т. п. Такъ, черный сѣрнистый свинецъ PbS превращаетъ она въ бѣлую сѣрновинцовую соль $PbSO_4$, сѣрнистую мѣдь въ сѣрножѣдную соль и т. д. На этомъ дѣйствіи перекиси водорода основывается ея примѣненіе къ окисленію старыхъ масляныхъ картинъ. Въ масляныхъ краскахъ обыкновенно находится подмѣсъ свинцовыхъ бѣлизъ. Цвѣта масляныхъ красокъ во многихъ случаяхъ темнѣютъ по прошествіи времени. Это зависитъ отчасти отъ сѣрнистаго водорода, заключающагося въ воздухѣ и дѣйствующаго на свинцовыя бѣзла. При этомъ образуется сѣрнистый свинецъ—тѣло черного цвѣта. Подмѣсъ черной краски затемняетъ остальные. Обработывая картину растворомъ перекиси водорода, превращаютъ черный сѣрнистый свинецъ въ бѣлую сѣрновинцовую соль, и краски выступаютъ, потому что исчезаетъ затемнявшее ихъ черное вещество. Перекись водорода особенно энергично окисляетъ вещества, заключающія водородъ и способныя легко отдавать его окисляющимъ веществамъ; такъ, она разлагаетъ йодистый водородъ, дѣлая іодъ свободнымъ и переводя заключающійся въ немъ водородъ въ воду; совершенно точно также разлагаетъ она сѣрнистый водородъ, дѣлая сперва стру свободною. Крахмальный клейстеръ съ іодистымъ калиемъ, однако, не окрашивается отъ перекиси водорода, при совершенномъ отсутствіи свободныхъ кислотъ, но, чтобы это произошло, достаточно прибавить къ смѣси нѣкото-

рыхъ явленій, столь свойственныхъ перекиси водорода, какъ веществу нестойкому и легко разлагающемуся съ выдѣленіемъ теплоты, должно отнести то, что она въ присутствіи многихъ кислородныхъ тѣлъ выдѣляетъ кислородъ не только своей собственныи, но и кислородъ тѣхъ веществъ, которыя приведены съ нею въ прикосновеніе, т. е. дѣйствуетъ **возстаивающимъ образомъ**. Сюда относятся окислы серебра, ртути, золота и платины, двуокись свинца и др. И въ этихъ веществахъ кислородъ стоитъ не прочно, а потому достаточно слабого вліянія контакта, чтобы нарушить его положеніе. Въ прикосновеніи съ ними перекись водорода, въ особенности въ сгущенномъ состояніи, выдѣляетъ огромное количество кислорода; такъ что если взять сухіе порошки этихъ веществъ и заставить перекись водорода въ сгущенномъ состояніи падать на нихъ капля по каплѣ, то происходитъ взрывъ и замѣчается чрезвычайно сильное отдѣленіе тепла. Въ разбавленныхъ растворахъ разложеніе происходитъ тоже, но медленно [27].

Подобно тому, какъ водѣ соответствуетъ цѣлый рядъ солеобразныхъ

рое малое количество желѣзнаго купороса или уксусносвинцовой соли. Это составляетъ очень чувствительный реагентъ (средство для открытія) на перекись водорода, также какъ и хромовая кислота съ эфиромъ (см. вын. 18).

[27] Для объясненія явленія Броди, Клаузіусъ и Шенебейнъ полагали, что обыкновенный кислородъ составляетъ электрически, или полярно, среднее вещество, состоящее, такъ сказать, изъ двухъ полярно-противоположныхъ видовъ кислорода—положительнаго и отрицательнаго. Въ перекиси водорода нужно предположить при этомъ одинъ видъ такого полярнаго кислорода, а въ окислахъ названныхъ металловъ кислородъ другой полярности. Предполагается далѣе, что въ окислахъ металловъ кислородъ электро-отрицательный, а въ перекиси водорода электроположительный, и отъ взаимнаго прикосновенія этихъ тѣлъ выдѣляется обыкновенный средній кислородъ, вслѣдствіе взаимнаго притяженія полярно-противоположныхъ кислородовъ. Броди признавалъ полярность кислорода въ соединеніяхъ, а не въ отдѣльномъ состояніи, а Шенебейнъ и въ отдѣльномъ состояніи, считая озонъ отрицательнымъ кислородомъ. Допущеніе въ озонѣ другого кислорода, чѣмъ въ перекиси водорода, противорѣчитъ тому факту, что изъ перекиси барія крѣпкая сѣрная кислота образуетъ озонъ, а слабая—перекись водорода.

соединений, а именно окисей, гидратовъ и солей, точно также и перекиси водорода отвѣчаетъ много аналогическихъ соединений. Такъ, напр. перекись кальція относится къ перекиси водорода совершенно точно такъ же, какъ окись кальція или известь относится къ водѣ. Въ обоихъ случаяхъ водородъ замѣщается кальціемъ [27 bis]. Но

[27 bis] Весьма достойно примѣчанія, что Шилловъ (1893), взявъ 3% растворъ H^2O^2 , прибавивъ къ нему соды, извлекъ изъ смѣси перекись водорода взбалтываніемъ съ эфиромъ, а потомъ испаря эфиръ, получилъ 50% растворъ H^2O^2 , совершенно свободный отъ другихъ кислотъ, но онъ показывалъ явно кислую реакцію на лакмусъ. При этомъ нельзя не обратить прежде всего вниманія на то, что перекиси металловъ отвѣчаютъ H^2O^2 , какъ соли кислотъ, напр. Na^2O^2 , BaO^2 и т. п. Затѣмъ слѣдуетъ указать на то, что O аналогиченъ S (гл. 15 и 20), а сѣра даетъ: H^2S ... H^2SO^3 и H^2SO^4 . Сѣристая же кислота H^2SO^3 не прочна, какъ гидратъ, и даетъ воду и ангидридъ SO^2 . Если подставить вместо сѣры кислородъ, то изъ H^2SO^3 и SO^2 получаются H^2O^3 и O^2 . Последний есть озонъ, а K^2O^2 отвѣчаетъ H^2O^4 , какъ кислотѣ (перекись калия). Между же H^2O и H^2O^4 могутъ существовать промежуточные соединенія, изъ которыхъ первое мѣсто и будетъ занимать H^2O^2 , и въ ней, по соответствію съ соед. сѣры, можно ждать кислотныхъ свойствъ. Сверхъ того укажемъ на то, что для сѣры известны, кромѣ H^2S (онъ есть слабая кислота), еще H^2S^2 , H^2S^3 ... H^2S^8 . Такимъ образомъ, у H^2O^2 съ разныхъ сторонъ имѣются пункты сходства съ кислотными соединеніями, что же касается до качественного сходства (по реакціямъ), то не только Na^2O^2 , BaO^2 и т. п. сходны съ нею, но также и надсѣрная кисл. HSO^4 , которой отвѣчаетъ ангидридъ S^2O^7 , и ей под. аналоги перекиси водорода, которые мы опишемъ въ дальнѣйшемъ изложеніи. Теперь же замѣтимъ—по отношенію къ обширному нѣмѣтъ разряду перекисныхъ соединеній: а) что они получаютъ или въ такихъ условіяхъ, въ которыхъ происходитъ перекись водорода (напр. при электролизѣ на анодѣ), или при посредствѣ ея чрезъ ея двойное разложене или присоединеніе; б) что элементы, подобныя S, C и др., дающіе кислоты, способны образовать перекисныя формы или *надкислоты*, образующіяся съ основаніями свои соли, напр. надсѣрная кислота; в) что металлы, подобныя молибдену, ванадію и т. п., дающіе высшіе кислотные окислы R^2O_n , способны обыкновенно давать и надкислоты, отвѣчающія высшимъ окисламъ + кислороду; г) что металлы, дающіе основанія R^2O_n , способны часто давать и свои перекиси, содержащія еще болѣе кислорода, напр., натрій, барій и т. п., но эти перекиси, способныя соединяться съ другими перекисями и надкислотами, повидимому лишены способности давать соли съ обычными кислотами и д) всѣ подобныя

особо поучительно замѣтить, что ближе всего стоитъ къ перекиси водорода неметаллическое простое тѣло — хлоръ; дѣйствія его на красящія вещества, способность окислять и выдѣлять кислородъ изъ многихъ окисловъ, сходственны съ тѣмъ, что представляетъ перекись водорода. Даже самое образование хлора чрезвычайно аналогично съ образованіемъ перекиси водорода; хлоръ получаютъ изъ двуокиси (перекиси) марганца MnO^2 и соляной кислоты HCl , а перекись водорода изъ перекиси (двуокиси) барія BaO^2 и той же самой соляной кислоты. Въ одномъ случаѣ образуется въ сущности: вода, хлоръ и хлористый марганецъ; а въ другомъ случаѣ происходитъ хлористый барій и перекись водорода. Вода + хлоръ, значитъ, соответствуютъ перекиси водорода, и оттого дѣйствіе хлора, а именно въ присутствіи воды, аналогично съ дѣйствіемъ перекиси водорода. Эта аналогія хлора съ перекисью водорода выражается въ понятіи о водяномъ остаткѣ, уже выше (гл. 3) упомянутомъ. **Водный остатокъ** (HO) есть то, что останется отъ воды, если мысленно отнять отъ нея водородъ, но не весь, а половину. Тѣдкій натръ будетъ, при этомъ способѣ выраженія, соединеніемъ натрія съ воднымъ остаткомъ, потому что онъ образуется изъ воды съ выдѣленіемъ изъ нея половины водорода. Это выражается слѣдующими

перекисныя соед. способны давать перекись водорода и ея реакціи—имъ свойственны. Проф. П. Г. Меликовъ (Одесса), много работавшій надъ перекисными производными разныхъ элементовъ, въ 1902 г., дѣлаетъ слѣдующіе выводы: 1) при дѣйствіи H^2O^2 образуются надкислоты элементами съ высокимъ атом. вѣсомъ изъ четныхъ рядовъ. 2) Изъ типическихъ элементовъ (см. гл. 15) образуетъ при дѣйствіи H^2O^2 надкислоту только боръ и 3) типическіе элементы съ кислотными свойствами (напр. C, N) могутъ образовывать соли надкислотъ только при электролизѣ солей. Отъ дѣйствія H^2O^2 образуются перекисныя соединенія не только основаніями и кислотами, но и солями; такъ напр. Казанецкій показалъ, что поташъ K^2CO^3 съ $2H^2O^2$ способенъ образовывать солеобразное соединеніе, въ которомъ избытокъ кислорода можно считать присоединеннымъ не къ основному или кислотному окислу, а къ образованной имъ соли, или должно предполагать въ самой H^2O^2 способность присоединяться къ готовымъ частицамъ на подобіе кристаллизационной воды.

формулами: вода H_2O или HNO , ѣдкій натръ NaHO , подобно тому, какъ хлористый водородъ есть HCl , а хлористый натрій NaCl . Значитъ водный остатокъ HO есть сложный радикалъ, подобно тому, какъ хлоръ Cl есть простой радикалъ. Они даютъ водородныя соединения HNO — воду и HCl — хлористый водородъ, натріевыя соединения NaHO и NaCl и цѣлый рядъ другихъ аналогическихъ соединений. Свободный хлоръ въ этомъ смыслѣ будетъ ClCl , а перекись водорода HOHO , что дѣйствительно и выражаетъ ея составъ, потому что она заключаетъ вдвое болѣе кислорода, чѣмъ вода [28].

Такимъ образомъ въ озонѣ и перекиси водорода мы видимъ примѣры весьма нестойкихъ, легко (напр., отъ времени и отъ контакта) разлагающихся веществъ, полныхъ энергій, для измѣненій необходимой [28 bis], способныхъ легко перестраиваться (въ этомъ случаѣ разлагающихся съ выдѣленіемъ тепла и кислорода), а потому это суть примѣры **непрочныхъ химическихъ равновѣсій**. Если существуетъ вещество, значитъ, оно уже представляетъ известную форму равновѣсія тѣхъ элементовъ, изъ которыхъ оно сложено. Но равновѣсія химическія, какъ и механическія, представляютъ различныя степени прочности или устойчивости [29].

[28] Тамманъ и Каррара показали, путемъ опред. депрессій (понижен. темпер. образ. льда, гл. 1 и 7), что частіа перекиси водорода содержитъ именно H_2O_2 , а не HO или H^2O^2 .

[28 bis] Низшіе окислы азота и хлора и высшіе марганца — образуются также съ поглощеніемъ тепла, а отъ того, подобно перекиси водорода, дѣйствуютъ сильно окислительно и прямо не происходятъ тѣми путями, какими образуется большинство другихъ окисловъ. Очевидно, что богатыя запасомъ энергій (полученной чрезъ присоединеніе или поглощеніе теплоты) подобныя вещества противу другихъ тѣлъ, болѣе бѣдныхъ энергіею, будутъ представлять наиболѣе разнообразныхъ случаевъ химическаго взаимодействія съ другими тѣлами.

[29] Если точка опоры лежитъ на вертикальной линіи ниже центра тяжести — равновѣсіе совершенно неустойчиво. Если центръ тяжести лежитъ ниже точки опоры, равновѣсіе очень устойчиво и около этого устойчиваго равновѣсія могутъ происходить, какъ въ маятникѣ или вѣсахъ, колебанія, кончающіяся тѣмъ, что тѣло приходитъ къ своему устойчивому равновѣсію. Но если, сохраняя

Сверхъ того, перекись водорода указываетъ другую сторону предмета, не менѣе важную, общую и ясную.

Водородъ образуетъ двѣ степени окисленія: воду или окись водорода, и окисленную воду или перекись водорода; на данное количество водорода въ перекиси заключается вдвое болѣе кислорода, чѣмъ въ водѣ. Это есть новый примѣръ, подтверждающій справедливость закона кратныхъ отношеній, о которомъ мы упоминали, говоря о кристаллизационной водѣ и соляхъ. Теперь мы можемъ формулировать этотъ законъ кратныхъ отношеній: *Если два вещества А и В (простыя или сложныя) образуютъ между собою нѣсколько опредѣленныхъ соединений $A^x B^y$, $A^z B^r$ и т. д., то, выразивши составъ всѣхъ этихъ соединений такъ, чтобы количество (въсовое или объемное) одной составной части было величиною постоянной А, мы замѣчаемъ всегда, что во всѣхъ соединеніяхъ AB^a , AB^b ... количества другой составной части В находятся между собою въ неизмѣнимыхъ отношеніяхъ, а именно, обыкновенно*

тотъ же механическій примѣръ, опорою будетъ служить не точка въ геометрическомъ смыслѣ этого слова, а малая площадка, то и неустойчивое равновѣсіе можетъ сохраняться безъ нарушающихъ причинъ. Такъ и человекъ стоитъ, опираясь на площадку или нѣсколько точекъ поверхности ноги, имѣя центръ тяжести выше точекъ опоры. Колебанія тогда возможны, но ограниченныя, иначе, перейдя за предѣлъ возможнаго равновѣсія, получается другое, болѣе устойчивое положеніе, около котораго колебанія становятся болѣе возможными. Призма, погруженная въ воду, можетъ имѣть на ней нѣсколько болѣе или менѣе устойчивыхъ положеній равновѣсія. Такъ и атомы въ частицахъ. Однѣ частицы представляютъ болѣе устойчивыя равновѣсія, другія менѣе устойчивыя. Отсюда, изъ этого простаго сравненія, уже ясно, что прочность частицъ можетъ быть весьма различною, что одни и тѣ же элементы, въ томъ же числѣ ваятые, могутъ давать изомеры различной устойчивости или прочности, и наконецъ, что могутъ существовать равновѣсія столь малопрочныя, столь эфемерныя, что они будутъ осуществляться лишь въ особыхъ исключительныхъ условіяхъ. Таковы, напримѣръ, нѣкоторые гидраты, упомянутые въ 1-й главѣ (см. вын. 57, 67 и др.), и если въ одномъ случаѣ нестойкость данного равновѣсія выразится въ 'его непрочности при переиѣнѣ температуры или состоянія, то въ другихъ случаяхъ нестойкость выразится въ легкости распадаенія подѣ вліяніемъ контакта или при химическомъ вліяніи другихъ веществъ.

венно, въ простыхъ кратныхъ отношеніяхъ, то есть, что $a:b...$ (или m/n относится къ r/q), какъ цѣлыя числа; напр., какъ 1:2... или 2:3... или 3:4...

Анализъ воды показываетъ, что 100 вѣсовыхъ частей ея содержитъ 11,19 вѣсовыхъ частей водорода и 88,81 кислорода; а анализъ перекиси водорода показываетъ, что въ ней заключается на 5,93 вѣсовыхъ частей водорода 94,07 кислорода. При этомъ анализъ, какъ всегда, выраженъ въ процентахъ, т. е. даетъ содержаніе элементовъ въ сотыхъ вѣса вещества. Прямое сравненіе процентнаго состава воды и перекиси водорода не даетъ никакого простаго вывода. Но онъ тотчасъ замѣчается, если мы перечислимъ составъ воды и перекиси водорода, принявши или количество кислорода, или количество водорода за постоянную величину, напр., за единицу. Пропорціи показываютъ, что въ водѣ на одну часть водорода заключается почти 8 частей кислорода, а въ перекиси водорода почти 16 частей, т. е. отношеніе 1:2. А на одну часть кислорода въ водѣ около $\frac{1}{8}$ доли водорода, а въ перекиси водорода около $\frac{1}{16}$ доли водорода, или 2:1. Конечно анализъ не даетъ вышеприведенныхъ чиселъ абсолютно, — онъ даетъ ихъ съ извѣстной степенью погрѣшности; но они приближаются при уменьшеніи погрѣшности къ тому предѣльному отношенію 1:2, которое приведено.

Такая же точно кратность отношеній замѣчается при образованіи всѣхъ остальныхъ; хорошо изслѣдованныхъ, опредѣленныхъ химическихъ соединеній [30], а потому въ химіи принять

[30] Когда, напримѣръ, какой либо элементъ образуетъ нѣсколько соединеній съ кислородомъ, онъ даетъ окислы, подчиняющіеся закону кратныхъ отношеній. На данное количество металлоида или металла количества кислорода въ разныхъ степеняхъ его окисле-

законъ кратныхъ отношеній, какъ исходная точка для сужденій и всѣхъ остальныхъ соображеній.

Законъ кратныхъ отношеній открытъ былъ въ самомъ началѣ XIX столѣтія манчестерскимъ профессоромъ **Дальтономъ**, при изслѣдованіи соединеній углерода съ водородомъ. Оказалось, что въ двухъ газообразныхъ соединеніяхъ этихъ простыхъ тѣлъ, въ болотномъ CH_4 и въ маслородномъ C_2H_6 газахъ, на одно и то же количество водорода содержатся количества углерода, кратныя между собою; а именно, въ болотномъ газѣ вдвое меньше углерода, чѣмъ въ маслородномъ. Хотя анализъ того времени былъ мало точенъ, но справедливость закона, узнаннаго прозорливостію Дальтона, подтвердилась дальнѣйшими точными изслѣдованіями. Выставляя законъ кратныхъ отношеній, Дальтонъ далъ и гипотетическое ему объясненіе. Объясненіе это основывается на атомической гипотезѣ строенія вещества.

Въ самомъ дѣлѣ, законъ кратныхъ отношеній необыкновенно просто пони-

нія относятся или какъ 1:2, или какъ 1:3, или какъ 2:3, какъ 2:7 и т. д. Такъ, напр., мѣдъ соединяется съ кислородомъ въ двухъ, по крайней мѣрѣ, отношеніяхъ, образуя находящіяся въ природѣ окислы, называемые закисью и окисью мѣди, и въ окиси въ два раза болѣе кислорода, чѣмъ въ закиси Cu_2O и CuO ; свинецъ представляетъ также двѣ степени окисленія: окисъ и двуокисъ или перекисъ, и въ послѣдней въ два раза болѣе кислорода, чѣмъ въ первой: PbO и PbO_2 . Когда между основаніемъ и кислотою образуется нѣсколько солей: среднихъ, кислыхъ, основныхъ и ангидридныхъ, тогда также явно дѣйствуетъ законъ кратныхъ отношеній. Волластонъ это показалъ вскорѣ послѣ открытія закона кратныхъ отношеній. Мы видѣли въ главѣ 1-й, что соли даютъ разныя степени соединенія съ кристаллизационною водою и что онѣ повинуются закону кратныхъ отношеній. Стремясь въ главѣ 1-й гипотетически доказывать, что въ растворахъ мы имѣемъ ничто иное, какъ жидкіе продукты диссоціаціи опредѣленныхъ гидратовъ, подчиненныхъ



Дальтонъ (Dalton). 1766—1844.

мается при допущении атомического строения вещества.

Сущность атомического учения состоитъ въ томъ, что вещество предполагается состоящимъ изъ совокупности малыхъ, уже болѣе недѣлимыхъ (силами природы) частей, — атомовъ, не наполняющихъ сплошь пространства, занимаемаго тѣломъ, а отстоящихъ другъ отъ друга, подобно тому, какъ планеты, солнце и звѣзды не наполняютъ пространства вселенной, а отстоятъ другъ отъ друга [30 bis].

закону кратныхъ отношеній, я имѣю въ виду подвести и этотъ разрядъ неопредѣленныхъ соединеній подъ общее начало, указанное Дальтономъ, подобно тому, какъ астрономы въ пертурбаціяхъ нашли не уклоненія, а оправданія законовъ Ньютона.

[30 bis] Для меня не подлежитъ сомнѣнію, что атомическое ученіе, твердо приложенное въ XIX вѣкѣ къ всему естествознанію—въслѣдъ за признаніемъ его въ химіи, имѣетъ свои философскіе недостатки, материализму свойственные, но нельзя не признать въ атомизмѣ возвышеннаго обобщенія, согласнаго съ основнымъ началомъ философіи, а именно въ томъ, что узаніе изъ успѣховъ астрономіи изъ всего мірозданія строеніе вселенной изъ единенныхъ солнцъ и планетъ, раздѣленныхъ въ пространствѣ, но соединенныхъ взаимодействіемъ силъ, прямо, и не безъ явнаго успѣха въ ясности пониманія вещей и явленій, перенесено на сложеніе вещества изъ атомовъ. Частица вещества поэтому представляюу столь же сложна, какъ цѣлый міръ, и въ ней есть свои единенныя тѣла—атомы—подобные солнцамъ и планетамъ, удерживаемые присутіемъ имъ силами въ подвижномъ, но прочномъ равновѣсіи, свои системы и пр. Найти въ малѣйшемъ сходное съ громаднѣйшимъ—составляетъ одно изъ достоинствъ атомизма, привлеченіе къ нему новые вѣка. У естественной философіи новыхъ вѣковъ нельзя еще не признать того другаго достоинства, по сравненію со всѣмъ до того бывшимъ, что только теперь перестали видѣть въ человѣкѣ центръ вселенной и сознательно покорились не слѣпому прихотливому року, а стройнымъ, объединяющимъ и разумнымъ законамъ, вездѣ и всегда дѣйствующимъ, одинаковымъ по существу для громаднаго солнца и для малѣйшаго атома. Корень недостатковъ современнаго атомизма, по моему мнѣнію, должно искать въ неясности пониманія „эфира“, наполняющаго какъ междупланетное, такъ и междуатомное пространство, и я полагаю, что современное естествознаніе, направляясь преимущественно въ сторону изученія явленій, совершавшихся въ „эфирѣ“ (свѣтовыхъ, электрическихъ и т. п.), идетъ по естественному и вѣрному пути къ раскрытію тайвъ природы. Съ материальнымъ, но не вѣсомымъ, химически дѣйствующимъ, но химически вѣсомыхъ тѣлъ не дающимъ—эфиромъ современное естествознаніе стремится, но еще не

Формы и свойства веществъ опредѣляются расположеніемъ атомовъ въ пространствѣ и ихъ состояніемъ движенія, а явленія, совершающіяся съ веществами, понимаются, какъ перемѣщенія взаимнаго положенія атомовъ и какъ перемѣны движенія, въ какомъ можно предполагать атомы. Родилось атомное представленіе о веществѣ еще въ древности [31] и до послѣдняго

умѣетъ разобратъся съ должною ясностію. Это составляетъ одну изъ задачъ науки, завѣщанной XIX вѣкомъ.

[31] Лейкнпшъ, Демокритъ и особенно Лукрецій въ классической древности представляли вещество состоящимъ изъ атомовъ, то есть болѣе уже не дѣлимыхъ частей. Геометрическая невозможность такого допущенія, равно какъ и тѣ слѣдствія, которыя вывелись атомистами древности изъ ихъ основныхъ положеній, не позволяли другимъ философамъ слѣдовать за ними, и атомическое ученіе, какъ масса другихъ, жило, не справляясь съ дѣйствительностію, въ воображеніи его послѣдователей. Между современными атомистами ученіемъ и ученіемъ названныхъ древнихъ философовъ, конечно, есть отдаленная историческая связь, какъ между ученіемъ Пифагорейцевъ и Коперника, но въ сущности они глубоко различны. Нынѣ атомъ есть недѣлимое не въ геометрическомъ или абстрактномъ смыслѣ, а только въ реальномъ, физическомъ и химическомъ. А потому, лучше было бы назвать атомы индивидуумами, недѣлимыми. Греческое атомъ = индивидууму на латинскомъ языкѣ—по суммѣ и смыслу словъ, но исторически этимъ двумъ словамъ приданъ разный смыслъ. Индивидуумъ механически и геометрически дѣлимъ и только въ опредѣленномъ, реальномъ смыслѣ недѣлимъ. Земля, солнце, человѣкъ, муха суть индивидуумы, хотя геометрически дѣлимы. Такъ, атомы современныхъ естествоиспытателей, недѣлимые въ химическомъ смыслѣ, составляютъ тѣ единицы, съ которыми имѣютъ дѣло при разсмотрѣннн естественныхъ явленій вещества, подобно тому какъ при разсмотрѣннн людскихъ отношеній человѣкъ есть недѣлимая единица, или, какъ въ астрономіи, единицею служатъ свѣтила, планеты, астероиды. Если, какъ увидимъ далѣе, составляется вихревая гипотеза, въ которой атомы суть цѣлые вихри, механически сложные, однако физикохимически недѣлимые, то это одно уже ясно показываетъ, что естествоиспытатели новаго времени, держась атомического ученія, заимствовали отъ древнихъ философовъ лишь слово, форму, но не сущность ихъ атомныхъ понятій. Ошибочно думаютъ предполагающие видѣть въ современныхъ понятіяхъ атомистовъ ничто иное, какъ повтореніе метафизическихъ рассужденій древности. Чтобы показать истинный смыслъ атомизма древнихъ философовъ и глубокое отличие ихъ точекъ отравленія отъ современныхъ, привожу основныя положенія Демокрита (жилъ 470—380 л. до Р. X.), какъ лучшаго

времени борется съ динамическимъ представленіемъ, считающимъ веще-

выразителя атомнаго ученія древности: 1) Изъ ничего ничто произойти не можетъ; ничто существующее не можетъ быть уничтожено (слѣд. и вещество) и всякое измѣненіе состоитъ лишь въ соединеніи и раздѣленіи. 2) Ничто не случайно, на все есть причина и необходимость. 3) Кромѣ атомовъ и пустоты, все остальное есть только сужденіе, а не существованіе. 4) Атомы, безконечные по числу и по формѣ, своимъ движеніемъ, столкновеніемъ и возникающимъ отъ того круговращеніемъ образуютъ видимый міръ. 5) Различіе предметовъ зависитъ только отъ различія числа, формы и порядка атомовъ, изъ которыхъ они образованы, но не отъ качественного различія атомовъ, дѣйствующихъ другъ на друга только давленіемъ и ударами. 6) Духъ, какъ

ство только проявленіемъ силъ. Въ новѣйшее время громадное большинство естествоиспытателей держится атомической гипотезы, но понятія современныхъ атомистовъ совершенно иныя, чѣмъ были у философовъ древности. Въ наше время понятіе объ атомѣ всего ближе къ понятію объ конечномъ, измѣримомъ индивидуумѣ или

Ученіе Босковича изложено имъ въ 1758—1764 гг. въ „Philosophiae naturalis theoria reducta ad unicam legem virium in natura existentium“. Босковичъ считаетъ вещество состоящимъ изъ атомовъ, а атомы точками или центрами силъ (такъ, звѣзды и планеты можно считать точками пространства), дѣйствующихъ между тѣлами и ихъ частями. Эти силы измѣняются съ разстояніемъ такъ, что за нѣкоторымъ, очень малымъ, разстояніемъ всѣ атомы, а слѣдоват. и всякія ихъ совокупности, притягиваются по закону Ньютона, но на меньшихъ разстояніяхъ водообразно сжимаются сферы постепенно ослабляющагося притяженія и нарастающаго (по мѣрѣ приближенія) отталкиванія. Наконецъ, на наименьшемъ разстояніи остается только отталкивательное дѣйствіе. Потому атомы сливаться не могутъ. Въ силу сказаннаго, атомы держатся на нѣкоторомъ разстояніи другъ отъ друга; это ведетъ къ тому, что они занимаютъ пространство. Сферу отталкиванія, окружающую атомы, Босковичъ уподобляетъ сферѣ дѣйствія выстрѣловъ отряда солдатъ. Атомы, по его ученію, не уничтожаемы и не сливаемы, имѣютъ массу, вѣсны и подвижны подъ влияніемъ силъ, имъ присущихъ. Максвелль справедливо называетъ эту гипотезу „крайнею“ между существующими для вещества, но въ современныхъ воззрѣніяхъ повторяется много сторонъ ученія Босковича, съ тѣмъ основнымъ различіемъ, что вмѣсто математической точки, снабженной свойствами массы, атомамъ приписывается тѣлесность, какъ тѣлесны звѣзды и планеты, которыя можно при разсмотрѣніи нѣкоторыхъ сторонъ ихъ взаимодействія размаривать, какъ математическія точки. На современный атомизмъ, по моему мнѣнію, прежде всего должно смотрѣть, какъ на пріемъ или способъ, удобопримѣнимый при изученіи вѣсмага вещества природы (рабочую гипотезу). Какъ геометръ, разсуждая о кривыхъ, представляетъ ихъ состоящими изъ совокупности прямыхъ, ибо такой пріемъ даетъ возможность анализировать кривыя, такъ естествоиспытатель примѣняетъ атомное ученіе прежде всего, какъ способъ анализировать явленія природы. Конечно, и нынѣ, какъ въ древности, какъ будетъ и всегда, найдутся люди, мнѣнующіе реальность на мечтательность, а потому найдутся и атомисты крайняго направленія, но не въ ихъ духѣ должно признавать великія услуги за атомнымъ ученіемъ въ всего естествознанія, которое сочетало, если угодно все производить отъ древнихъ понятій, ученіе древнихъ атомистовъ съ ученіемъ древнихъ динамистовъ, а въ сущности развилось самобытно.



Р. I. Босковичъ (1711—1787).

и огонь, состоитъ изъ мелкихъ, круглыхъ, гладкихъ, наиболѣе легко подвижныхъ и легко и всюду проникающихъ атомовъ, движеніе которыхъ составляетъ явленіе жизни. Эти Демокритовы, преимущественно метафизическія, начала атомизма такъ глубоко отличаются отъ началъ современнаго атомнаго ученія, прилагаетъ исключительно къ объясненію явленій внѣшняго міра, что полезно указать и на сущность атомическихъ представленій Босковича, славянина, жившаго въ срединѣ XVIII в. и считаемаго родоначальникомъ современныхъ ученій объ атомахъ, хотя до Дальтона, т. е. до начала XIX стол., они еще не занимали умы изслѣдователей и рѣдко прилагались.

объ единицъ, недѣлимой лишь силами физическими [32] и химическими, тогда какъ атомъ древнихъ былъ недѣлимъ даже въ геометрическомъ смыслѣ, то есть въ сущности безконечно малымъ. Когда **Дальтонъ** (1804) открылъ законъ кратныхъ отношеній, онъ высказался въ пользу атомнаго ученія, потому что при немъ пониманіе закона кратныхъ отношеній становится весьма простымъ. Если дѣлимость каждаго простого тѣла имѣетъ предѣлъ, а именно — атомъ, то атомы простыхъ тѣлъ суть послѣдніе предѣлы всякой дѣлимости, другъ отъ друга по природѣ различные, а образованіе сложнаго тѣла изъ простыхъ должно состоять въ совокупленіи нѣсколькихъ разнородныхъ атомовъ въ одно цѣлое или въ систему атомовъ, называемую нынѣ **частицею** или **молекулою**. Такъ какъ атомы могутъ соединяться въ системы только цѣлыми своими массами, то очевидно, что къ соединеніямъ атомовъ между собою долженъ примѣняться не только законъ постоянства состава, но также и законъ кратныхъ отношеній; потому что одинъ атомъ вещества можетъ соединяться съ однимъ, съ двумя, тремя атомами другого вещества, или вообще одинъ, два, три атома одного элемента могутъ соединяться съ однимъ, двумя, тремя атомами другого элемента; а это и есть сущность закона кратныхъ отношеній. Многія данныя химіи и физики хорошо объясняются съ помощію атомическаго

[32] Дальтонъ и многіе послѣ него различали атомы простыхъ и сложныхъ тѣлъ, чѣмъ уже явно обозначали различіе своего мнѣнія отъ представленія древнихъ. Нынѣ атомами называютъ лишь индивидуумы простыхъ тѣлъ, недѣлимые ни физическими, ни химическими силами, а индивидуумы сложныхъ тѣлъ, недѣлимые при физическихъ измѣненіяхъ, называютъ частицами, которыя дѣлимы химическими силами на атомы. Но и атомы простыхъ тѣлъ, по мнѣнію многихъ современныхъ ученыхъ (Круксъ, Дж. Томсонъ, Лордъ Кельвиль и др., особенно между англичанами), въ нѣк. условіяхъ дробятся на первичныя малѣйшія доли (электроны, лучистая матерія и т. п.), что ясно указываетъ на то, что по мнѣнію современныхъ — атомы — дѣлимы. Но тутъ мы находимъ явно около самой грани современныхъ познаній, а потому считаю долгомъ посоветовать начинающимъ — не вдаваться въ эту область, ибо тутъ есть возможность, но нѣтъ никакой увѣренности.

ученія. Вытѣсненіе одного элемента другимъ слѣдуетъ закону эквивалентовъ. При этомъ одинъ или нѣсколько атомовъ даннаго тѣла становятся на мѣсто одного или нѣсколькихъ атомовъ другого элемента въ его соединеніяхъ. Какъ песокъ можно смѣшать съ глиной, такъ атомы разныхъ тѣлъ другъ съ другомъ. Совмѣщенія, полнаго сліянія ни въ томъ, ни въ другомъ случаѣ не происходитъ, происходитъ только сопоставленіе, изъ отдѣльныхъ частей образуется однородное цѣлое. Вотъ первая самая простая форма приложенія атомическаго ученія къ объясненію химическихъ явленій [33].

[33] При современномъ состояніи наукъ, динамическая, или атомическая гипотеза о строеніи вещества, всякая неизбѣжно должна допустить въ веществѣ незамѣтныя, невидимыя, скрытыя отъ прямого ощущенія движенія, безъ которыхъ нельзя понять ни свѣта, ни тепла, ни газоваго давленія, ни всей массы механическихъ, физическихъ и химическихъ данныхъ. Для древняго человека оживотворены движеніемъ казались только животныя, для насъ нынѣ безъ самобытнаго движенія не мыслима ни одна малѣйшая доля вещества, всякая снабжена живою силою, энергіею въ той или другой мѣрѣ. Такимъ образомъ, движеніе стало понятіемъ, неразрывно связаннымъ съ понятіемъ матерія, и подготовила почва къ новому возбужденію динамической гипотезы о строеніи вещества. Въ самомъ атомномъ ученіи стала утверждаться все съ болѣею силою та обобщающая мысль, по которой міръ атомовъ устроенъ такъ же, какъ міръ небесныхъ свѣтилъ, со своими солнцами, планетами и спутниками, одушевленными всегдашею живою силою движенія, образующими частицы, какъ небесныя тѣла образуютъ системы, подобныя солнечной, и недѣлимы лишь относительно, какъ недѣлимы планеты солнечной системы, и устойчивыми и прочными, какъ прочна система міра. Такое представленіе, не требующее абсолютной недѣлимости атомовъ, выражаетъ все то, что можетъ требовать наука отъ гипотетическаго представленія о строеніи вещества. Еще ближе къ часто динамическому представленію подходитъ многократно возрождавшаяся **вихревая гипотеза** строенія тѣлъ. Декартъ первый старался развить ее, Гельмгольцъ и Томсонъ (лордъ Кельвиль) дали ей болѣе полную и современную форму. Примѣняли ее къ физикѣ и химіи — многіе. Исходною точкою отправленія служить при этомъ понятіе о вихревыхъ кольцахъ (*anneaux tourbillons, vortex*), а ихъ всякій знаетъ въ формѣ колецъ табачнаго дыма и можно получить искусственно изъ дыма, наполняющаго картонную коробку съ круглымъ отверстіемъ, если по ея стѣнкѣ прозавести сухой ударъ. Фосфористый водородъ,

Нѣкоторое цѣлое число и атомовъ одного простаго тѣла А, соединяясь

съ нѣсколькими m атомами другого простаго тѣла В, даетъ сложное тѣло

какъ увидимъ далѣе, вырывается изъ воды, всегда въ покойномъ воздухѣ даетъ отличныя вихревыя кольца. Въ такихъ кольцахъ легко замѣтить постоянное круговое движеніе около средняго экваторіальнаго линейнаго кольца и замѣтить прочность, какую обладаютъ кольца при своемъ перемѣщеніи. Эта неизмѣнная масса, снабженная быстрымъ внутреннимъ движеніемъ, уподобляется атому. Въ средѣ, лишенной тренія, такое кольцо, какъ показываетъ теоретическое разсмотрѣніе предмета съ механической точки зрѣнія, будетъ неизмѣнно. Кольца могутъ группироваться и разъединяться и, будучи дѣлимы, оставаться нераздѣляемыми на части. Вихревой гипотезѣ положено въ наше время начало, но она не развита, при ней не ясно, хотя и возможно, приложение къ объясненію химическихъ явленій, она не уничтожаетъ недоразумѣній по отношенію къ пространству, между кольцами находящемуся (какъ не ясно и то, что находится между атомами и между планетами), и она не даетъ отвѣта на вопросъ о природѣ движущагося вещества колець, и потому составляетъ помимо лишь зародышъ гипотетическаго понятія о строеніи вещества, вслѣдствіе чего мы считаемъ излишнимъ говорить о ней подробно.

Однако не только во время Дальтона, но и поминѣ (конечно и впредъ) мысль изслѣдователей природы обращалась часто къ вопросу объ ограниченности механической дѣлимости вещества и атомныя пытались найти отвѣтъ въ разнообразнѣйшихъ сферахъ природы. Избираю для примѣра одинъ изъ испытанныхъ путей, вовсе не относящійся къ химіи, для того, чтобы показать, сколь тѣсна связь всѣхъ областей естествознанія.

Воластонъ предположилъ изслѣдованіе атмосферы небесныхъ свѣтилъ, какъ способъ убѣжденія въ существованіи атомовъ. Если дѣлимость матеріи безконечна, то воздухъ долженъ распространяться во всемъ небесномъ пространствѣ, какъ онъ распространяется всюду на землѣ при помощи упругости и диффузіи. При допущеніи безконечной дѣлимости вещества нѣтъ и не можетъ быть нигдѣ во вселенной пространства, совершенно лишеннаго составныхъ частей нашей атмосферы. Если же матерія дѣлима только до извѣстнаго конца, т. е. до атомовъ, то *могутъ быть* небесныя свѣтила, лишенныя атмосферы, и если найдутся такія, то это можетъ служить однимъ изъ важныхъ наведеній для допущенія справедливости атомнаго ученія. Такимъ свѣтиломъ, лишеннымъ атмосферы, давно считалась луна, и это обстоятельство, въ особенности вслѣдствіе близости луны къ землѣ, приводилось, какъ лучшее доказательство справедливости атомнаго ученія. Доказательство лишается, по видимому (Пуассонъ), части своей силы, вслѣдствіе возможности перехода газообразныхъ составныхъ частей нашей атмосферы въ твердое и жидкое состояніе на огромныхъ высотахъ отъ поверхности земли, гдѣ существуетъ весьма низкая температура,

но рядъ изслѣдованій (Дуалье) показалъ, что температура небеснаго пространства сравнительно не очень низка и достижима въ нашихъ опытахъ, а потому нельзя ждать при маломъ давленіи сжиженія газовъ воздуха даже на холодной лулѣ. Поэтому, въ отсутствіи атмосферы на лунѣ все-таки можно было бы видѣть хорошее подтвержденіе атомнаго ученія, если бы оно не подлежало сомнѣнію. Доказательствомъ отсутствія атмосферы на лунѣ приводится то обстоятельство, что луна въ своемъ самостоятельномъ движеніи между звѣздамъ, прикрывая звѣзды, т. е. проходя между глазами и звѣздой, не представляетъ на своихъ краяхъ никакихъ слѣдовъ лучепреломленія. Изображеніе звѣзды не мѣняется своего мѣста на небѣ около края луны; слѣдовательно, нѣтъ въ этомъ мѣстѣ на лунѣ атмосферы, способной преломлять лучи свѣта. Таково заключеніе, по которому признають отсутствіе лунной атмосферы. Но это заключеніе весьма ненадежно и даже находитъ себѣ точныя опроверженія, которыми доказывается существованіе лунной атмосферы. Вся поверхность луны усѣяна множествомъ горъ, имѣющихъ въ большей части случаевъ форму коническую, свойственную вулканамъ. Вулканическій характеръ лунныхъ горъ подтвердился замѣченными (октябрь, 1866) на лунѣ измѣненіемъ формы одной изъ лунныхъ горъ (кратеръ Линнея). Эти горы должны находиться и на краѣ луннаго диска. Видимыя въ профиль, онѣ заслоняютъ другъ друга и препятствуютъ дѣлать наблюденія около лунной поверхности, такъ что намъ приходится наблюдать явленія не на поверхности луны, а на вершинахъ лунныхъ горъ, когда мы смотримъ на край луннаго диска. Эти горы не ниже нашихъ земныхъ, а слѣдовательно на вершинахъ ихъ лунная атмосфера должна быть чрезвычайно разрѣжена, если она и имѣетъ замѣтную для наблюденій плотность около самой лунной поверхности. Зная массу луны, которая въ 82 раза меньше массы земли, можно приблизительно опредѣлить, что напда атмосфера на поверхности луны должна быть почти въ 25 разъ рѣже земной атмосферы: слѣдовательно и около самой поверхности луны преломленіе свѣта въ лунной атмосферѣ должно быть незначительно, но на вершинахъ горъ оно должно быть ничтожно и должно исчезать въ предѣлахъ погрѣшности наблюденій. Поэтому отсутствіе преломленія свѣта около края диска не можетъ еще говорить про отсутствіе атмосферы на лунѣ. Однако есть рядъ наблюденій, которыя заставляютъ допускать существованіе этой атмосферы. Этотъ рядъ наблюденій данъ Джозомъ Гершелемъ. Вотъ что пишетъ онъ: "Часто замѣчали при закрытіи звѣздъ луною особую оптическую иллюзію: звѣзда передъ исчезаніемъ, казалось, переходила край луны, видима была чрезъ лунный дискъ, иногда довольно долго. Я самъ наблюдалъ это явленіе и для него есть несомнѣнные свидѣтели. Я отношу это явленіе къ оптическимъ иллю-

$A^m B^n$, каждая частица котораго будет содержать это отношеніе атомовъ A и B , а потому сложное тѣло будетъ представлять **опредѣленный составъ**, выражаемый формулою $A^m B^n$, гдѣ A и B есть вѣса атомовъ, а m и n относительныя количества атомовъ. Если тѣ же элементы A и B дадутъ, кромѣ тѣла $A^m B^n$, еще другое соединеніе $A^p B^q$, то, выразивъ составъ перваго вещества чрезъ $A^{m'} B^{n'}$ (а этотъ составъ тотъ же, что $A^m B^n$), втораго чрезъ $A^{p'} B^{q'}$, получимъ законъ кратныхъ отношеній, потому что на данное количество перваго элемента A^m

звѣздъ, но нельзя считать невѣроятнымъ, что звѣзда видима на лунномъ дискѣ чрезъ глубокія щели, находящіяся на лунѣ". Женилле (Geniller) въ Бельгій (1856), слѣдуя мнѣніямъ Кассини, Эйлера и др., далъ объясненіе этому явленію; онъ считаетъ, что это зависитъ отъ преломленія свѣта въ долинахъ лунныхъ горъ, существующихъ на краяхъ луннаго диска. Дѣйствительно, хотя эти долины и не представляютъ (по всей вѣроятности) формы прямыхъ щелей, но въ нихъ можетъ иногда такъ преломляться свѣтъ звѣзды, что ея изображеніе будетъ видимо, не смотря на отсутствіе прямого пути для прохожденія свѣта. Притомъ онъ замѣчаетъ, что плотность лунной атмосферы на ея поверхности должна быть весьма неодинакова въ разныхъ ея частяхъ, вслѣдствіе большой продолжительности ночей на лунѣ. На темной или неосвѣщенной части луны, вслѣдствіе этихъ длинныхъ ночей (которыя длятся 13 сутокъ), долженъ быть сильный холодъ, а потому и болѣе густая атмосфера около поверхности; напротивъ того, на освѣщенной части она должна быть гораздо рѣже. Это различіе въ температурахъ разныхъ частей луны объясняетъ также и отсутствіе облаковъ на видимой части луны, не смотря на присутствіе воздуха и водяного пара. Такимъ образомъ нельзя опровергать существованіе атмосферы на лунѣ, и можно даже считать, что она тамъ существуетъ, и вслѣдствіе того допускать, что воздухъ распространенъ всюду въ небесномъ пространствѣ. Существованіе атмосферы около солнца и планетъ, судя по астрономическимъ наблюденіямъ, можно считать вполне доказаннымъ. На Юпитерѣ и Марсѣ можно даже различать облачныя полосы.

Итакъ, атомное ученіе, допускающее лишь конечную механическую дѣлимость, должно быть, до сихъ поръ по крайней мѣрѣ, принимаемо только, какъ пріемъ, подобный тому пріему, который употребляетъ математика, когда сплошную кривую линію разбиваетъ на множество прямыхъ линій. Въ атомахъ—есть простота представленія, но нѣтъ необходимости къ нимъ прибѣгать. Необходимо и достоверно одно понятіе объ индивидуальности частей матеріи, представляемой химическими элементами.

приходится количества втораго элемента, относящіяся между собою, какъ m относится къ qn , а такъ какъ m , n , q и n суть цѣлыя числа, то ими и выражается законъ кратныхъ отношеній. Слѣдовательно, атомное ученіе согласуется и вызываетъ первые законы опредѣленныхъ химическихъ соединеній: законъ постоянства состава и законъ кратныхъ отношеній.

Таково же отношеніе атомнаго ученія къ третьему закону опредѣленныхъ химическихъ соединеній, къ **закону паевъ**, состоящему въ слѣдующемъ. Если нѣкоторый вѣсъ тѣла C соединяется съ вѣсомъ a тѣла A и съ вѣсомъ b тѣла B , то взаимное соединеніе тѣлъ A и B происходитъ въ количествахъ a и b (или въ количествахъ имъ кратныхъ). Изъ понятія объ атомахъ это такъ и быть должно. Пусть A , B и C суть вѣса атомовъ трехъ тѣлъ и пусть, для простоты разсужденія, соединенія происходятъ въ количествахъ одного атома. Очевидно, что если тѣло C даетъ AC и BC , то тѣла A и B дадутъ соединеніе AB или имъ кратное $A^m B^n$. На дѣлѣ или въ природѣ такъ оно и есть. Сѣра соединяется съ водородомъ и кислородомъ. Въ сѣрномъ водородѣ на 2 вѣсовыхъ части водорода 32 вѣсовыхъ части сѣры, что и говоритъ формула H^2S . Въ двуокиси сѣры SO^2 на 32 ч. сѣры—32 части кислорода, а потому заключаемъ, по закону паевъ, что кислородъ съ водородомъ будетъ соединяться въ пропорціи: на 2 вѣс. части водорода 32 вѣс. части кислорода или имъ кратное. Это и видимъ. Въ перекиси водорода на 2 ч. водорода 32 ч. кислорода, въ водѣ 16-ть. Такъ и во всѣхъ другихъ случаяхъ. Это слѣдствіе атомнаго ученія, согласное съ природою (съ результатомъ анализова), составляетъ одинъ изъ важнѣйшихъ законовъ химіи. Это есть законъ, потому что показываетъ *отношеніе между* вѣсами тѣлъ, вступающихъ въ химическія соединенія. Притомъ это есть законъ совершенно точный, а не приближенный. Законы постоянства состава, кратныхъ отношеній и паевъ суть законы природы, а отнюдь не гипотезы, потому что будь все ученіе объ атомахъ совершенно отвергнуто—все же указанные законы

останутся, ибо отвѣчаютъ фактамъ. Предугадать ихъ можно по смыслу атомнаго ученія, исторически законъ паевъ связанъ съ этимъ ученіемъ очень тѣсно, но здѣсь нѣтъ тождества, есть только связь. Усвоается законъ паевъ при помощи атомнаго ученія чрезвычайно легко, тотчасъ, а помимо него даже и понятіе о паяхъ составляется съ трудомъ. Факты для закона были уже и раньше, но его не видѣли, пока не приложили къ толкованію фактовъ— атомное ученіе, которое есть гипотеза, донинѣ не противорѣчащая извѣстнымъ

опытамъ и вообще дѣйствительности, полезная и общепринятая. Таково свойство гипотезъ. Онѣ наукѣ необходимы. Онѣ даютъ стройность и простоту, какихъ безъ ихъ допущенія достичь трудно. Вся исторія наукъ это показываетъ. А потому можно смѣло сказать: лучше держаться такой гипотезы, которая можетъ оказаться современемъ невѣрною, чѣмъ никакой. Гипотезы облегчаютъ и дѣлаютъ правильною научную работу— отысканія истины, какъ плугъ земледѣльца облегчаетъ его работу.

ПЯТАЯ ГЛАВА.

Азотъ и воздухъ.

Хотя дѣятельнѣйшую, то есть наиболѣе легко и часто химически дѣйствующую, часть окружающаго насъ воздуха составляетъ кислородъ, но наибольшую массу его, судя какъ по объему, такъ и по вѣсу, образуетъ азотъ; а именно газообразный азотъ составляетъ болѣе $\frac{3}{4}$ объема воздуха. А такъ какъ азотъ лишь немногимъ легче кислорода, то и вѣсовое содержаніе азота въ воздухѣ составляетъ около $\frac{3}{4}$ всей его массы. Входя въ такомъ значительномъ количествѣ въ составъ воздуха, азотъ повидимому, не играетъ особо-видной роли въ атмосферѣ, химическое дѣйствіе которой опредѣляется преимущественно содержаніемъ въ ней кислорода. Но правильное представленіе объ азотѣ воздуха получается только тогда, когда узнаемъ, что въ чистомъ кислородѣ животныя не могутъ существовать, даже умираютъ, и что азотъ воздуха, хотя лишь медленно и мало по малу, образуетъ разнообразныя соединенія, часть которыхъ играетъ важнѣйшую роль въ природѣ, особенно въ жизни организмовъ. Растенія, а особенно животныя, нуждаясь въ свободномъ, газообразномъ кислородѣ, немислимы безъ питанія азотистыми соединеніями, потому что въ ихъ тѣлѣ азотистыя соединенія составляютъ самую дѣятель-

ную, въ химическомъ смыслѣ, составную часть. Однако ни растенія [1], ни животныя прямо не поглощаютъ газообразнаго азота воздуха, а берутъ его изъ готовыхъ азотистыхъ соединеній, притомъ растенія питаются азотистыми веществами почвы и воды, а животныя азотистыми веществами, содержащимися въ растеніяхъ или другихъ животныхъ. Атмосферное электричество способно содѣйствовать переходу газообразнаго азота въ азотистыя соединенія, какъ увидимъ далѣе, а происшедшія вещества съ дождями вносятся въ почву, служа для питанія растеній. Обильная жатва, хорошій укосъ и сильный приростъ деревъ, при прочихъ равныхъ условіяхъ, наблюдаются только тогда, когда въ почвѣ уже есть **готовыя азотистыя соединенія**, состоящія или изъ тѣхъ, которыя находятся въ воздухѣ и водѣ, или изъ остатковъ разрушенія другихъ растеній или животныхъ (напримѣръ, въ навозѣ). Азотистыя вещества, заключающіяся въ животныхъ, ведутъ свое начало отъ тѣхъ веществъ, которыя образовались въ растеніяхъ. Такимъ образомъ, началомъ для всѣхъ азотистыхъ веществъ, въ животныхъ и растеніяхъ находящихся, служитъ азотъ воздуха, но не

[1] См. далѣе выноску 15 bis.

прямо, а перешедши предварительно въ соединеніе съ другими элементами воздуха.

Азотныя же соединенія, входящія въ составъ растеній и животныхъ, имѣютъ въ нихъ первостепенное значеніе; ни одной растительной или животной клѣтки, т. е. элементарной формы организма, не существуетъ безъ содержанія въ ней азотистаго вещества; жизнь организма прежде всего проявляется въ этихъ азотистыхъ веществахъ. Въ зародышѣ, въ сѣменахъ и въ тѣхъ частяхъ, которыми клѣтки размножаются, изобилуютъ азотистыя вещества: совокупность явленій, которая свойственна организмамъ, зависитъ прежде всего отъ химическихъ свойствъ легко измѣняющихся сложныхъ (бѣлковыхъ) азотистыхъ веществъ, которые входятъ въ ихъ составъ. Достаточно, напримѣръ, указать на то, что ясно отличаемые растительные и животные организмы характеризуются различной степенью энергіи въ своихъ проявленіяхъ и въ то же время различнымъ содержаніемъ азотистыхъ веществъ. Въ растеніяхъ, которые сравнительно съ животными мало дѣятельны, неспособны къ произвольному движенію и т. п., количество азотистыхъ веществъ гораздо меньше, чѣмъ у животныхъ, ткани которыхъ всѣ содержатъ въ себѣ почти исключительно азотистыя вещества. Замѣчательно, что азотистыя части растеній, преимущественно низшихъ, иногда представляютъ и формы, и свойства, приближающія ихъ къ животнымъ организмамъ; таковы, напримѣръ, крупинки размноженія или такъ называемыя зооспоры водорослей, или тѣ части, которыми послѣднія размножаются. Эти зооспоры, выходя изъ водоросли, представляютъ во многихъ отношеніяхъ сходство съ низшими животными, а именно, имѣютъ свойство двигаться подобно послѣднимъ. При этомъ онѣ и по своему составу приближаются къ животнымъ, содержа въ наружной своей оболочкѣ азотистое вещество. Лишь только зооспора покрывается тою безазотистою или клѣтчатою оболочкою, которая свойственна всѣмъ обыкновеннымъ клѣткамъ растеній, она теряетъ всякое сходство съ животнымъ организмомъ и становится

молодымъ растеніемъ. Можно изъ этого думать, что различія въ жизненныхъ отправленіяхъ животныхъ и растеній опредѣляются именно различною степенью содержанія въ нихъ азотистыхъ веществъ. Тѣ азотистыя начала, которые преобладаютъ въ животныхъ и содержатся въ растеніяхъ принадлежатъ къ разряду весьма сложныхъ и сильно измѣняемыхъ химическихъ соединеній; уже одинъ элементарный составъ ихъ это показываетъ: они содержатъ въ себѣ, кромѣ азота, — углеродъ, водородъ, кислородъ и сѣру. Отличаясь весьма большимъ непостоянствомъ при множествѣ такихъ условій, при которыхъ другія сложныя тѣла остаются неизмѣнными, вещества эти легко могутъ служить для тѣхъ постоянныхъ и закономѣрныхъ измѣненій, которые составляютъ первое условіе жизненной дѣятельности. Эти сложныя и измѣняемыя азотистыя вещества организмовъ называютъ **бѣлковыми веществами**. Примѣръ такихъ тѣлъ всякій знаетъ въ бѣлкѣ куриныхъ яицъ, въ ткани мяса животныхъ, въ творожистыхъ началахъ молока, въ вязкомъ веществѣ хлѣбной муки или такъ называемой клейковинѣ, образующей главную массу макаронъ, и т. п. Въ земной корѣ азотъ находится въ видѣ соединеній, составляющихъ или остатки растеній и животныхъ, или происшедшихъ изъ азота воздуха, вслѣдствіе того, что другія составныя части воздуха вошли въ соединеніе съ азотомъ. Въ другихъ формахъ его не нашли въ земной корѣ, такъ что азотъ должно считать, въ отличіе отъ кислорода, элементомъ чисто поверхностнымъ на землѣ, почти не распространяющимся въ ея глубь [1 bis].

[1 bis] Причину того, что въ земной массѣ нѣтъ другихъ азотистыхъ веществъ, кромѣ тѣхъ, которые попали туда съ остатками организмовъ и изъ воздуха съ дождевою водою, должно искать въ двухъ обстоятельствахъ. Во-первыхъ, въ непрочности многихъ азотистыхъ соединеній, стремящихся разложиться съ образованіемъ газообразнаго азота, а во-вторыхъ, въ томъ, что соли азотной кислоты, составляющей продуктъ дѣйствія воздуха на многія азотистыя, особенно органическія, соединенія, легко растворимы въ водѣ, и проникавъ въ глубь земли (съ водою), тамъ отдають свой кислородъ. Результатомъ измѣнній азотистыхъ органическихъ веществъ, подавшихъ

Азотъ образуется въ свободномъ состояніи при разрушеніи **азотистыхъ органическихъ веществъ**, входящихъ въ составъ организмовъ, напримѣръ, при горѣніи ихъ. Всякія органическія вещества, заключающія азотъ, при накаливаніи, напр., съ окисью мѣди, сгораютъ: кислородъ соединяется съ углеродомъ, сѣрою и водородомъ, а азотъ выдѣляется въ свободномъ состояніи, потому что при возвышенной температурѣ не образуетъ какихъ-либо прочныхъ соединений, а становится свободнымъ. вмѣстѣ съ нимъ образуется изъ угля углекислый газъ, а изъ водорода вода, а потому, чтобы получить чистый азотъ, необходимо (послѣ высушивания) удалить изъ полученныхъ при этомъ газообразныхъ продуктовъ углекислый газъ. Это послѣднее производится весьма легко посредствомъ дѣйствія щелочи, напримѣръ ѣдкаго натра. Этимъ способомъ опредѣляютъ содержаніе азота въ органическихъ веществахъ.

Получить азотъ изъ воздуха также весьма легко, потому что кислородъ соединяется со многими веществами. Для отнятія кислорода отъ воздуха, употребляютъ обыкновенно или фосфоръ, или металлическую мѣдь; но конечно, можно употреблять и множество другихъ веществъ. Если на поверхность воды положить пробку, а на ней прикрѣпить чашечку съ фосфоромъ и этотъ фосфоръ зажечь, а потомъ все закрыть стекляннымъ колоколомъ, то воздухъ, подъ нимъ оставшійся, лишится при горѣніи фосфора всего своего кислорода, и подъ колоколомъ останется азотъ, отчего, послѣ охлажденія, вода въ колоколѣ поднимается на нѣкоторую высоту. Той же цѣли (полученія азота воздуха) достигаютъ гораздо удобнѣе и совершеннѣе, когда воздухъ пропускаютъ черезъ накалившую трубку, содержащую въ себѣ

въ землю, безъ сомнѣнія служить, если не всегда, то часто образование газообразнаго азота. Такъ, газъ, выдѣляемый каменными углями, содержитъ всегда много азота (вмѣстѣ съ CH_4 , CO_2 и др.), а показанія о томъ, что небольшое количество азота выдѣляется при вулканическихъ изверженіяхъ — нельзя считать хорошо доказаннымъ, потому что воздухъ легко проникаетъ вглубь земли и вырывается оттуда при изверженіяхъ.

мѣдныя стружки, т. е. металлическую мѣдь. При накаливаніи, металлическая мѣдь соединяется съ кислородомъ и даетъ черный порошокъ окиси мѣди. Если слой мѣди будетъ длиненъ и токъ воздуха медленъ, то весь кислородъ воздуха поглощается и остается одинъ азотъ [2].

Азотъ можно получить также изъ многихъ соединенийъ его съ кислородомъ [3] и водородомъ [4], но лучше всего для этой цѣли служить солеобразная смѣсь, содержащая въ себѣ, съ одной стороны, соединеніе азота съ кислородомъ, называемое азотистымъ ангидридомъ N_2O_3 , а съ другой стороны, амміакъ (берется въ видѣ соли, гл. 6) NH_3 , то есть соединеніе азота съ водородомъ. При нагрѣваніи такой смѣси, кислородъ азотистаго ангидрида соединяется съ водородомъ амміака, образуя воду, а газообразный азотъ выдѣляется: $2\text{NH}_3 + \text{N}_2\text{O}_3 = 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{N}$. Добываютъ азотъ по этому способу слѣдующимъ образомъ: растворъ ѣдкаго кали насыщаютъ азотистымъ ангидридомъ, причемъ образуется азотистокалиевая соль KNO_2 . Съ другой стороны, приготовляютъ растворъ хлористаго водорода, насыщенный амміакомъ; тогда въ рас-

[2] Мѣдь (лучше всего въ видѣ стружекъ— тогда поверхность велика) поглощаетъ кислородъ, образуя окисъ CuO , при обыкновенной температурѣ, въ присутствіи растворовъ кислотъ, а лучше всего въ присутствіи раствора амміака, когда образуется синефіолетовый (лазоревый) растворъ окиси мѣди въ амміакѣ. Этимъ путемъ легко получается азотъ. Цилиндръ набиваютъ стружками мѣди и запираютъ пробкой, чрезъ которую проходитъ воронка съ краномъ. Въ воронку вливаютъ растворъ амміака и заставляютъ его по каплямъ падать на мѣдь. Если чрезъ цилиндръ въ это время (изъ газометра) медленно пропускаютъ воздухъ, то весь кислородъ его поглощается и выходитъ азотъ. Его слѣдуетъ промыть водою, чтобы удержать уносимый амміакъ.

[3] Кислородныя соединенія азота (напр. N_2O , NO , NO_2) сами при накаливаніи разлагаются, а при дѣйствіи накаливающей мѣди, желѣза, натрія и т. п. отдаютъ металламъ кислородъ, такъ что отъ нихъ остается азотъ. По В. Мейеру и Лангеру (1885) закись азота N_2O разлагается ранѣе 900° , хотя все же еще не до конца.

[4] Хлоръ и бромъ (въ избыткѣ), равно какъ и бѣлыя соли (хлорноватистыя) соли, отнимаютъ водородъ отъ амміака NH_3 , образуя азотъ. Проще всего получается азотъ изъ амміака дѣйствіемъ раствора бромноватистой соли натрія на твердый нашатырь.

творѣ образуется солеобразное вещество, называемое нашатыремъ NH^4Cl . Приготовленные такимъ образомъ растворы смѣшиваютъ между собою и нагреваютъ. Реакція происходитъ по уравненію: $\text{KNO}^2 + \text{NH}^4\text{Cl} = \text{KCl} + 2\text{H}^2\text{O} + \text{N}^2$. Эта реакція идетъ въ силу того, что KNO^2 и NH^4Cl суть соли, — мѣняя металлы, онѣ даютъ KCl и азотисто амміачную соль NH^4NO^2 , которая распадается на $2\text{H}^2\text{O} + \text{N}^2$. Безъ нагреванія эта реакція не совершается, а при слабомъ нагреваніи идетъ очень легко. Изъ происходящихъ тѣлъ только азотъ газообразенъ. Высушивая полученный газъ и пропуская черезъ растворъ сѣрной кислоты (потому что при реакціи отдѣляется нѣкоторое количество амміака), получаютъ чистый азотъ [4 bis].

До 1894 г. считалось, что азотъ, приготовленный изъ воздуха и изъ соединеній азота, ничѣмъ — послѣ надлежащаго очищенія — между собою не отличаются, но въ указаномъ году Лордъ Релей (Rayleigh), опредѣляя вѣсъ опредѣленнаго объема азота, полученнаго различными способами, нашелъ, что азотъ воздуха почти на $\frac{1}{200}$ тяжелѣе азота, извлеченнаго изъ его соединеній, а вслѣдъ затѣмъ тотъ же ученый, вмѣстѣ съ Рамзаемъ (W. Ramsay) показали, что эта разность плотности опредѣляется присутствіемъ въ азотѣ воздуха небольшого количества недѣятельнаго, т. е. на азотъ похожаго, аргона и др. газовъ, о которыхъ говорится въ концѣ этой главы [5].

Азотъ представляетъ газообразное вещество, не отличающееся на видъ отъ воздуха; плотность его по отношенію къ водороду 13,9 т. е. азотъ немного легче воздуха, и одинъ литръ азота вѣситъ (при 0° и 760 мм.) 1,251 грамма. Въ смѣси съ кислородомъ, немного бо-

[4 bis] Можно приготовить и отдѣльно азотистоамміачную соль NH^4NO^2 , но она разлагается со взрывомъ и вообще мало удобна (гл. 6, вын. 56).

[5] На основаніи этого нѣкоторыя свойства азота, полученнаго изъ воздуха, немного будутъ отличаться отъ свойствъ чистаго азота, который далѣе приводится. Считаю неизлишнимъ замѣтить, что открытіе Релей и Рамзая должно быть отнесено къ числу примѣчательнѣйшихъ и показывающихъ важность развитія точнаго сравнительнаго изученія веществъ.

лѣе тяжелымъ, чѣмъ воздухъ, азотъ образуетъ послѣдній. Это есть газъ, трудно сгущаемый въ жидкость, подобно кислороду, и мало растворимый въ водѣ и др. жидкостяхъ. Температура абсолютнаго кипѣнія опредѣлена около -146° . Сжиженный азотъ кипитъ при -193° , удѣльный вѣсъ при этой темпер. около 0,89. Около -213° , испаряясь при уменьшенномъ давленіи, азотъ затвердѣваетъ въ безцвѣтную снѣгообразную массу. Азотъ самъ не горитъ [5 bis], не поддерживаетъ горѣнія, не поглощается (химически) ни однимъ изъ реагентовъ, по крайней мѣрѣ при обыкновенной температурѣ, однимъ словомъ, представляетъ цѣлый рядъ отрицательныхъ химическихъ признаковъ; это выражаютъ, говоря, что этотъ газъ не обладаетъ энергіею для образованія соединений. Хотя онъ способенъ образовать соединенія, какъ съ водородомъ, такъ и съ кислородомъ, углеродомъ и нѣкоторыми металлами, но эти соединенія образуются только при особыхъ условіяхъ, къ которымъ мы тотчасъ обратимся. При накаиваніи азотъ прямо соединяется съ боромъ, титаномъ, кремніемъ, баріемъ, магниемъ и литіемъ, образуя очень прочныя азотистыя соединенія [6], показывающія совершенно иныя свойства, чѣмъ въ соединеніяхъ съ Н, О и С. Прямое соединеніе азота съ углемъ, хотя и не совершается при накаиваніи ихъ однихъ, происходитъ сравнительно легко при накаиваніи смѣси угля съ угле-

[5 bis] См. далѣе выноска 11 bis.

[6] Соединеніе напр. съ боромъ сопровождается накаиваніемъ; титанъ такъ легко соединяется съ азотомъ, что его трудно имѣть безъ содержанія азота, литій и магній при накаиваніи поглощаютъ азотъ. Примѣчательно и поучительно, что подобныя соединенія азота очень прочны и сами не летучи. Углеродъ ($\text{C} = 12$) съ азотомъ даетъ синеродъ, очень малопроchnый и газообразный, частіа котораго не велика, C^2N^2 , а боръ ($\text{B} = 11$) образуетъ азотистый боръ, твердый, нелетучій и очень прочный. Его составъ BN въ сущности такой же, какъ и синерода, но вѣроятно частичный вѣсъ B^3N^3 болышій. Составъ его, равно какъ N^2Mg^3 , N^2Na^3 , N^2Hg^3 и многихъ другихъ азотистыхъ металловъ соотвѣтствуетъ амміаку съ замѣною въ немъ всего водорода — металлами. Подробное изученіе превращеній извѣстныхъ нынѣ азотистыхъ соединеній — вѣроятно можетъ служить къ открытію многихъ фактовъ въ исторіи азота.

щелочными солями, особенно съ K^2CO^3 и $BaCO^3$ на воздухѣ, причемъ образуются углекислотистые или синеродистые металлы, напр.: $K^2CO^3 + 4C + N^2 = 2KCN + 3CO$ [7].

Азотъ съ кислородомъ находится въ воздухѣ и они прямо не соединяются. Но уже въ XVIII-мъ столѣтїи Кавендишъ показалъ, что при дѣйствїи ряда электрическихъ искръ азотъ соединяется съ кислородомъ. Электрическія искры, проходя чрезъ влажную [8] смѣсь азота съ кислородомъ (воздухъ), заставляютъ соединиться эти элементы, причемъ образуются краснубурые пары окисловъ азота [9], а изъ нихъ съ водою

[7] Реакція эта, сколько извѣстно, ограничивается предѣломъ, потому вѣроятно, что синеродъ CN самъ разлагается на уголь и азотъ.

[8] Фреми и Беккерель брали сухой воздухъ и замѣчали, что при пропусканїи искръ идетъ образованіе бурныхъ паровъ окисловъ азота.

[9] Если смѣшать одинъ объемъ азота съ 14 объемами водорода и эту смѣсь сожигать, то образуется вода и значительное количество азотной кислоты. Быть можетъ, отчасти отъ этого при медленномъ окисленїи азотистыхъ веществъ, содержащихъ въ себѣ азотъ, происходитъ, при избыткѣ окисляющаго воздуха, нѣкоторое количество азотной кислоты. Этому особенно благоприятствуетъ присутствіе щелочи, съ которою можетъ соединиться образующаяся азотная кислота. Если пропускать чрезъ воду, содержащую въ растворѣ азотъ и кислородъ воздуха, гальваническій токъ, то освобождающіеся водородъ и кислородъ соединяются съ азотомъ, образуя амміакъ и азотную кислоту. Когда мѣдъ окисляется насчетъ воздуха при обыкновенной температурѣ, въ присутствїи амміака, то кислородъ поглощается не только для соединенїя съ мѣдью, но также и для образованїя азотистой кислоты. При соединенїи азота съ кислородомъ, напр., хотя бы при дѣйствїи искры, не происходитъ взрыва или быстрого соединенїя, какъ при дѣйствїи искры на смѣсь кислорода съ водородомъ. Это объясняется тѣмъ, что при соединенїи N съ O не развивается, а поглощается тепло — нужна затрата энергїи, а не происходитъ ея выдѣленїя. Иными словами: соединенїе водорода съ кислородомъ — реакція экзотермическая, а соединенїе азота съ кислородомъ эндотермическая.

Особо благоприятнымъ условїемъ для окисленїя азота служитъ взрывъ въ присутствїи азота гремучаго газа, если онъ будетъ въ избыткѣ. Если взрывать смѣсь 2 об. гремучаго газа и 1 объемъ воздуха, то $\frac{1}{10}$ воздуха превращается въ азотную кислоту и, слѣдовательно, послѣ взрыва остается не весь взятый объемъ воздуха, а только $\frac{9}{10}$ его объема. Если же воздуха взять много, напр., на 2 объема гремучаго газа 4 объема воздуха, то (получится болѣе значительное пониженїе тем-

происходить азотная кислота NHO^3 [10]. Присутствіе послѣдней легко узнать не только по тому, что она окрашиваетъ лакмусовую бумажку, но и потому, что она дѣйствуетъ, какъ сильное окисляющее вещество, даже на ртуть. Обстоятельства, подобныя этимъ, существуютъ въ природѣ во время грозъ и при другихъ электр. разряженїяхъ, совершающихся въ атмосферѣ; оттого и понятно, что въ воздухѣ и въ дождевой водѣ находятъ нѣк. количество азотной и азотистой кислотъ [11]. Круксъ (1892), сверхъ того, показалъ, что при нѣкоторыхъ условїяхъ и при большомъ напряженїи электричества [11 bis], проходящаго чрезъ воздухъ, соединенїе азота съ кислородомъ сопровождается образованїемъ настоящаго пламени, которое замѣчали уже иногда и ранѣе при прохожденїи электрическихъ разрядовъ въ воздухѣ. Дальнѣйшія наблюденїя показали, что подъ вліяніемъ электрическихъ разрядовъ [12], какъ

пературы взрыва) весь воздухъ послѣ взрыва остается въ первоначальномъ объемѣ и азотной кислоты не образуется. Отсюда получается правило пользованїя азидометромъ: если для ослабленїя взрыва прибавляется воздухъ, то его объемъ долженъ быть не меньше объема гремучей смѣси. Много воздуха однако прибавить опять нельзя — взрыва не произойдетъ (см. гл. 3, вын. 34). Должно думать, что при помощи электрическихъ разрядовъ, современемъ, удастся получать технически соединенїя азота, пользуясь неисчерпаемою массою азота воздуха.

[10] Дѣйствительно получается слера окисъ азота NO, но она съ кислородомъ даетъ (бурые пары) азотноватый ангидридъ, а онъ, какъ увидимъ далѣе, съ водою и кислородомъ даетъ азотную кислоту.

[11] Азотная кислота текучей воды (гл. 1, вын. 2), колодцевъ, почвы и пр. обыкновенно происходитъ (какъ и угольная) отъ окисленїя органическихъ соединенїй, попавшихъ въ почву.

[11 bis] Круксъ бралъ токъ въ 15 амперъ и 65 вольтъ, пропускалъ его чрезъ индукционную катушку съ 330 колеб. въ секунду и получалъ пламя между полюсами наведеннаго тока при разстоянїи 46 мм., которое, послѣ появленїя дуги и пламени, можно было увеличивать до 200 мм. Въ происходящемъ пламени горящаго азота тонкая платиновая проволока плавится.

[12] Дѣятельная способность къ реагированїю бездѣятельнаго въ обычныхъ условїяхъ азота наводитъ на мысль о томъ, что подъ вліяніемъ электрическихъ разрядовъ газообразный азотъ измѣняется въ свойствахъ, если не такъ, какъ кислородъ (электризованный кислородъ или озонъ на азотъ не реагируетъ,

тихаго, такъ и искрами, азотъ можетъ вступать во многія реакціи съ водородомъ и многими углеводородистыми соединениями, въ какия вовсе не вступаетъ самъ по себѣ при накаливаніи. Такъ, напримѣръ, рядъ электрическихъ искръ, пропущенный чрезъ смѣсь азота съ водородомъ, заставляетъ ихъ соединиться и образовать амміакъ [13] или водородистый азотъ NH_3 , въ составъ котораго входитъ на одинъ объемъ азота три объема водорода. Такое соединеніе ограничивается предѣломъ образованія шести сотыхъ амміака, потому что электрическія искры разлагаютъ амміакъ, хотя также не до конца ($^{64}/100$). Это значитъ, что подъ влияніемъ электрическихъ искръ реакція $\text{NH}_3 = \text{N} + 3\text{H}$ обратима, слѣдовательно она есть диссоціація и при ней наступаетъ равновѣсіе. Его можно нарушить прибавкою газообразнаго хлористаго водорода HCl , потому что амміакъ съ нимъ даетъ твердый солеобразный нашатырь NH_4Cl , который (образуясь изъ газообразной смѣси 3H , N и HCl) извлекаетъ амміакъ. Оставшаяся масса азота и водорода при дѣйствіи искръ опять даетъ амміакъ, и такимъ образомъ *при дѣйствіи ряда электрическихъ искръ на газообразную смѣсь азота, водорода и хлористаго водорода получается до конца твердый нашатырь*. Это есть также синтезъ азотистыхъ соединеній изъ газообразнаго азота, какъ и происхожденіе азотной кислоты [14]. Бертелло (1876) пока-

по изслѣдованію Бертелло), то быть можетъ временно, въ моментъ дѣйствія разрядовъ, подобно тому, какъ отъ дѣйствія нагреванія одни вещества измѣняются прочно (т. е. въ измѣненномъ видѣ затѣмъ и остаются, напр. желтый фосфоръ переходитъ въ красный и т. п.), а другія лишь временно (диссоціація S^6 въ S^2 , или нашатырь въ NH_3 и HCl). Подобное предположеніе имѣетъ за себя появленіе двухъ видовъ спектра азота. Быть можетъ, что частицы газа азота N^2 тогда даютъ болѣе простыя частицы, содержащія одинъ атомъ, или связъ атомовъ въ частицѣ ослабляется. При тихомъ разрядѣ, вѣроятно, частицы кислорода O^2 также отчасти распадаются и отдѣльные атомы O присоединяются къ O^2 , образуя озонъ O^3 .

[13] Реакція эта, открытая Шабрие и изученная П. Тенаромъ, получила свой истинный смыслъ только отъ Девиля съ приложеніемъ началъ диссоціаціи.

[14] Съ этою реакціею сходно дѣйствіе азота на ацетиленъ (Бертелло). Ихъ смѣсь подъ влия-

ніемъ ряда искръ даетъ синильную кислоту: $\text{C}^2\text{H}^2 + \text{N}^2 = 2\text{CNH}$. Предѣлъ наступаетъ и здѣсь, потому что реакція обратима.

[15] Бертелло съ успѣхомъ употреблялъ для этихъ опытовъ даже слабыя напряженія электричества, что и заставляетъ его думать, что въ природѣ, гдѣ дѣйствіе электричества совершается очень часто, можетъ часть сложных азотистыхъ веществъ происходить этимъ путемъ изъ газообразнаго азота воздуха. Такъ какъ азотистыя вещества организмовъ играютъ въ нихъ весьма важную роль (безъ нихъ жизни органической нѣтъ), такъ какъ азотистыя вещества, введенныя въ почву, способны усилить ея урожай (конечно, въ условіяхъ присутствія другихъ питательныхъ началъ, необходимыхъ растеніямъ), то вопросъ о способахъ превращенія азота воздуха въ почвенныя азотистыя соединенія, или въ ассимилируемый азотъ, способный поглощаться растеніями и давать въ нихъ сложныя (бѣлковыя) вещества, составляетъ одинъ изъ такихъ вопросовъ, которые представляютъ великій теоретическій и практической интересъ. Въ 1000 пуд. навоза обыкновенно не болѣе 4-хъ пудовъ азота въ видѣ сложныхъ азотистыхъ веществъ, а это количество азота содержится всего въ 20 пудахъ сѣрноамміачной соли; а потому то дѣйствіе, которое оказываютъ массы навоза въ отношеніи введенія азота, могутъ быть произведены малыми количествами азотистыхъ искусственныхъ удобреній. (См. 15 bis).

[15 bis] Хотя многочисленныя, возможно точныя и разнообразныя изслѣдованія растительной физиологіи показали, что высшія растенія не способны прямо поглощать азотъ воздуха и превращать его въ сложныя бѣлковыя вещества, но давно и неоднократно замѣчено было, что при разведеніи въ поляхъ бобовыхъ (стручковыхъ) растеній, подобныхъ гороху, акаші, вику и т. п., количество азотистыхъ веществъ въ почвѣ возрастаетъ, и ближайшія изслѣдованія показали Гельригелю, что это связано съ образованіемъ на корняхъ такихъ бобовыхъ растеній особыхъ узловатыхъ утолщеній, зависящихъ отъ развитія специальныхъ видовъ микроорганизмовъ (бактерій), сожительствующихъ въ почвѣ съ корнями бобовыхъ, и способныхъ поглощать азотъ воз-

мимо организмовъ, если даны соединенія азота съ водородомъ или кислородомъ, можно уже получить (какъ въ послѣдствіи отчасти будетъ указано) разнообразнѣйшія и очень сложныя азотистыя вещества, прямо изъ газообразнаго азота вовсе не происходящія. Въ этомъ виденъ примѣръ не только различія простого тѣла отъ элемента (какъ простое тѣло — азотъ есть газъ малодѣятельный, а какъ элементъ азотъ образуетъ множество очень дѣятельныхъ соединений, опредѣляя ихъ рѣзкія особенности, см. слѣд. главу), но и тѣхъ обходныхъ или *косвенныхъ путей*, которыми происходятъ вещества въ природѣ. Открытіе, предугаданіе и вообще изученіе такихъ косвенныхъ путей полученія и образованія веществъ составляетъ одну изъ существенныхъ задачъ химіи. Изъ того, что А не дѣйствуетъ вовсе на В, еще не должно заключать, что не образуется сложное тѣло АВ. Вещества А и В содержатъ элементарные атомы, находящіеся въ АВ, но состояніе ихъ или родъ движенія и сочетанія могутъ быть вовсе не таковы, какъ это необходимо для образованія АВ, и въ этомъ тѣлѣ химическое состояніе элементовъ можетъ быть совершенно инымъ, чѣмъ состояніе атомовъ кислорода въ озонѣ и водѣ. Такъ, азотъ свободный — недѣятеленъ, а въ своихъ соединеніяхъ онъ очень легко перемѣщается и отличается большою дѣятельностію. Знакомство съ азотистыми соединеніями въ этомъ убѣждаетъ. Но прежде чѣмъ приступить къ нему (гл. 6-я), рассмотримъ воздухъ, какъ массу, содержащую свободный азотъ, и какъ среду, въ которой совершается большинство окружающихъ насъ явленій.

Судя по тому, что сообщено выше, уже очевидно, что **атмосферный воздухъ** [16] содержитъ смѣсь нѣсколькихъ газовъ и паровъ. Одни изъ нихъ

духа, т. е. превращающихъ его въ ассимилируемый азотъ. Эта область растительной физиологии, еще разъ показавшая великую роль въ природѣ микроорганизмовъ, не можетъ входить въ предметъ нашего сочиненія, но нельзя не замѣтить, что здѣсь кроется большой теоретическій и практический интересъ.

[16] Подъ именемъ атмосфернаго воздуха химики и физики подразумеваютъ обыкновенно воздухъ, содержащій только кислородъ, азотъ,

встрѣчаются въ немъ почти всегда въ одинаковыхъ пропорціяхъ, другіе же, напротивъ того, очень измѣнчивы въ своемъ содержаніи. Главныя составныя части воздуха, исчисленныя въ послѣдовательномъ порядкѣ своего относительнаго количества, суть слѣдующія: азотъ, кислородъ, водяной паръ, углекислый газъ, аргонъ, криптонъ, ксенонъ, неонъ, азотная кислота, окислы азота (равно какъ озонъ, перекись водорода), амміачныя соли, водородъ, гелій и сложныя углеродисто-азотистыя вещества. Кромѣ этихъ веществъ, въ воздухѣ обыкновенно находятся: вода въ видѣ пузырьковъ, капель и смѣжинокъ и частицы твердыхъ тѣлъ, имѣющихъ, можетъ быть, космическое (въземное) происхожденіе, по крайней мѣрѣ, въ нѣкоторыхъ случаяхъ, но въ большинствѣ случаевъ происходящія отъ механическаго перенесенія

аргонъ и т. п. элементарныя газы, непоглощаемыя (какъ H_2O и CO^2) сѣрною кислотой и щелочью при обыкновенной температурѣ, хотя эти послѣднія составныя части воздуха имѣютъ весьма важное значеніе для жизни земной поверхности. Такое допущеніе въ наукѣ основывается на томъ, что элементарныя составныя части воздуха встрѣчаются въ немъ въ постоянномъ количествѣ, а H_2O и CO^2 въ измѣнчивомъ. Для выдѣленія изъ воздуха, служащаго для физическихъ и химическихъ изслѣдованій, твердыхъ подмѣсей, пыли, служить простое процеживаніе черезъ длинный слой ваты, положенной въ трубку. Подмѣсь органическихъ веществъ удаляется изъ воздуха пропускаемъ его черезъ растворъ марганцовокалиевой соли. Содержаніе угольной кислоты въ воздухѣ уничтожается черезъ поглощеніе ея посредствомъ щелочей, лучше всего натріевой извести, которая въ сухомъ видѣ, въ пористыхъ кускахъ, поглощаетъ угольную кислоту чрезвычайно скоро и вполне. Для удаленія же водянаго пара, воздухъ пропускается черезъ хлористый кальцій, крѣпкую сѣрную кислоту и фосфорный ангидридъ. Воздухъ, очищенный всѣми этими способами отъ подмѣсей, принимается содержащимъ только кислородъ, азотъ, аргонъ и т. п., хотя въ дѣйствительности въ немъ заключается еще нѣкоторое количество водорода и углеродистыхъ водородовъ, отъ которыхъ можно очистить воздухъ пропускаемъ черезъ накалившую окись мѣди. Окись мѣди окисляетъ при этомъ водородъ и углеродистые водороды, сжигаетъ ихъ, образуя угольную кислоту и воду, которыя затѣмъ можно отнять вышеприведенными способами. Если говорить, что вѣсъ воздуха принимается при опредѣленіи плотности газа за единицу, то говорятъ при этомъ именно о такомъ воздухѣ, очищенномъ указаннымъ способомъ.

твердыхъ частей вѣтромъ съ одного мѣста на другое. Эти мелкія (обладающія большою поверхностію и малымъ вѣсомъ) твердыя и жидкія тѣла висятъ въ воздухѣ подобно тому, какъ муть виситъ въ водѣ: онѣ отстаиваются или осѣдаютъ нерѣдко на поверхность земли, но никогда не выдѣляются изъ воздуха вполне, потому что онѣ не находится въ полномъ покоѣ. Въ числѣ ихъ всегда содержатся микроорганизмы и зародыши плесени и т. п. Затѣмъ въ воздухѣ находятся нерѣдко различныя случайныя подмѣси, что всѣмъ извѣстно изъ практики жизни. Эти случайныя вещества иногда относятся къ разряду вредно дѣйствующихъ веществъ и къ числу носителей заразительныхъ болѣзней.

Въ воздухѣ разнообразныхъ странъ земли, съ разныхъ широтъ, съ разныхъ высотъ надъ ея поверхностію, съ моря и суши, словомъ въ воздухѣ разнообразнѣйшихъ мѣстъ земли находится вездѣ постоянное отношеніе между количествомъ кислорода и азота, подразумевая (пока) вмѣстѣ съ нимъ и небольшія количества постоянно въ немъ содержащихся: аргона, криптона и др. газовъ, недѣятельныхъ какъ и самъ азотъ (см. далѣе въ этой главѣ). Это впрочемъ и понятно само по себѣ вслѣдствіе того, что воздухъ постоянно диффундируетъ (перемѣшивается въ силу внутренняго движенія газовыхъ частицъ), движется, перемѣщается вѣтрами, а потому уравнивается въ своемъ составѣ на всей поверхности земли. Въ тѣхъ мѣстахъ, гдѣ воздухъ подвергается измѣненію, находясь въ болѣе или менѣе замкнутомъ пространствѣ или, по крайней мѣрѣ, въ пространствѣ непровѣтриваемомъ, воздухъ можетъ измѣняться весьма сильно въ своемъ составѣ. Оттого - то воздухъ жилыхъ помѣщеній, копей, подваловъ и колодезевъ, въ которыхъ находятся вещества, поглощающія кислородъ, содержитъ менѣе этого газа, тогда какъ воздухъ, находящійся на поверхности стоячей воды, въ которой растутъ многія низшія растенія и выдѣляютъ кислородъ, содержитъ избытокъ этого послѣдняго газа [17]. Постоянство от-

ношенія между кислородомъ и азотомъ воздуха на всей поверхности земли доказано было множествомъ весьма тщательныхъ изслѣдованій [18].

Анализъ воздуха состоитъ въ превращеніи кислорода въ газообразное соединеніе, которое было бы не газообразно и потому выдѣлялось бы изъ воздуха. При этомъ измѣряется первоначально объемъ всего воздуха и потомъ объемъ оставшагося азота. По разности объемовъ или по вѣсу образовавшагося кислороднаго соединенія судятъ о количествѣ кислорода. Всѣ измѣренія объемовъ необходимо поправить на давленіе, температуру и влажность (гл. 1 и 2). Средство, которое употребляется для превращенія кислорода въ негазообразное вещество, должно обладать способностью отнимать отъ азота весь кислородъ до самаго конца и при этомъ не выдѣлять какихъ либо газо-

рода. Это зависитъ отъ того, что при низкой температурѣ кислородъ гораздо болѣе растворяется въ синьговой водѣ и въ синьгу, чѣмъ азотъ.

[18] Вѣсовой анализъ воздуха, произведенный Дюма и Буссенго въ Парижѣ, при разныхъ состояніяхъ погоды, многократно, отъ 27 апрѣля до 22 сентября 1841 г., показалъ, что количество кислорода измѣняется только отъ 22,89% до 23,08%, по вѣсу: среднее же содержаніе равняется 23,07%. Бруниеръ въ Берлинѣ, Браве на Фаулгорнѣ (въ Бернскихъ Альпахъ) на высотѣ двухъ километровъ надъ уровнемъ моря, Мариньякъ въ Женевѣ, Леви въ Копенгагенѣ и Стасъ въ Брюсселѣ въ это же время анализировали (тѣми же способами) воздухъ и нашли, что составъ его не выходитъ изъ предѣловъ, определенныхъ для Парижа. Новѣйшія опредѣленія (точность $\pm 0,05\%$) подтвердили этотъ выводъ—объ относительномъ постоянствѣ состава очищеннаго свободнаго воздуха.

Такъ какъ есть основаніе (далѣе кратко излагаемое) считать, что на большихъ высотахъ составъ воздуха немного иной, чѣмъ на доступныхъ намъ высотахъ, а именно болѣе богатъ легкимъ азотомъ, то нѣсколько наблюдений въ Мюнхенѣ (Жюлли, 1880) подавали поводъ думать, что при восходящихъ теченіяхъ (то есть въ области барометрически наименьшихъ давленій или въ центрахъ метеорологическихъ циклоновъ) воздухъ богаче кислородомъ, чѣмъ въ областяхъ съ нисходящими потоками воздуха (въ областяхъ антициклоновъ или барометрическихъ maximum'овъ). Но многія болѣе тщательныя наблюденія показали невѣрность этихъ наблюдений. Улучшенные методы анализа воздуха показали, что нѣкоторыя небольшія варіація состава воздуха въ дѣйствительности происходятъ, но онѣ во первыхъ зависятъ отъ случайныхъ мѣстныхъ вліяній (отъ прохожденія вѣтра

[17] Воздухъ, заключающійся во впадинахъ ледниковъ, содержитъ только до 10% об. кисло-

образныхъ веществъ. Такъ, напр. [19], смѣсь пирогаллина $C^6H^6O^3$ съ растворомъ ѣдкой щелочи поглощаетъ кислородъ при обыкновен. темпер. очень легко (растворъ чернѣетъ), но мало годится для *точной* анализа, уже потому, что требуетъ раствора щелочи, а онъ измѣняетъ составъ воздуха, дѣйствуя растворяющимъ образомъ. (Однако для приближенныхъ опредѣленій этотъ простой приемъ даетъ вполне надежныя числа [20]). Болѣе точные

черезъ горы и большія водныя поверхности, черезъ области лѣсовъ и растительности и т. п.), во вторыхъ, ограничиваются величинами, едва отличающимися отъ возможныхъ погрѣшностей анализомъ. Особенно убѣдительныя изслѣдованія произведены Крейслеромъ въ Германіи (1885).

Соображенія же, заставляющія считать, что на большихъ высотахъ кислорода въ атмосферѣ будетъ меньше, чѣмъ на поверхностной землѣ, основываются на законѣ парціальнаго давленія (гл. 1). Онъ заставляетъ считать, что равновѣсіе кислорода въ слояхъ атмосферы не зависитъ отъ равновѣсія азота, и смѣна плотностей обѣихъ газовъ съ поднятіемъ на высоту опредѣляется давленіемъ каждаго газа въ отдѣльности. Подробности расчетовъ и соображеній, сюда относящихся, помѣщены въ моемъ сочиненіи: „О барометрическомъ инвертированіи“ 1876 г., стр. 48. На основаніи закона парціальнаго давленія и гипсометрическихъ формулъ, служащихъ выраженіемъ законовъ измѣненія давленій на разныхъ высотахъ, можно вывести заключеніе о томъ, что въ верхнихъ слояхъ атмосферы пропорція азота, по отношенію къ кислороду, возрастаетъ, но прибыль будетъ составлять лишь доли процента, даже на высотѣ 7—9 верствъ, достигнутой человѣкомъ на горахъ и аэростатахъ. Этотъ выводъ подтвержденъ анализами воздуха, собраннаго Вельчемъ въ Англій, въ его аэростатическихъ высокихъ полетахъ.

[19] Вводя въ опредѣленный объемъ воздуха влажный фосфоръ, можно достигъ полного поглощенія кислорода; это узнается потому, что тогда фосфоръ перестаетъ свѣтить въ темнотѣ. Измѣряя объемъ оставшагося азота, этимъ путемъ можно опредѣлить содержаніе кислорода. Этотъ способъ, впрочемъ, не можетъ дать точныхъ результатовъ, что зависитъ отъ растворенія части воздуха въ водѣ, отъ соединенія азота съ кислородомъ, отъ необходимости вводить и вынимать фосфоръ, что не можетъ быть совершенно безъ введенія и выдѣленія воздушныхъ пузырьковъ и т. д.

[20] При анализахъ быстрыхъ и приближенныхъ (техническихъ и гигиеническихъ) такая смѣсь очень пригодна для опредѣленія содержанія кислорода въ газообразныхъ смѣсяхъ, изъ которыхъ сперва удалены вещества, поглощаемыя щелочами. По нѣкоторымъ показаніямъ смѣсь эта, поглощая кислородъ, даетъ нѣкоторое (малое) количество окиси углерода.

результаты даютъ опредѣленія въ эвдиометрѣ (гл. 3), если при этомъ ввести всѣ необходимыя поправки на измѣреніе давленія, температуры и влажности. Сущность такого опредѣленія состоитъ въ томъ, что въ эвдиометръ вводится воздухъ и измѣряется его объемъ. Затѣмъ туда же вводится примерно такой же объемъ сухого водорода и опредѣляется объемъ. Тогда производятъ взрывъ искрою отъ лейденской банки или Румкорфовой спирали. Оставшійся объемъ газовой смѣси снова измѣряютъ; онъ будетъ меньше второго изъ наблюденныхъ раньше объемовъ. Изъ трехъ исчезнувшихъ объемовъ одинъ принадлежитъ кислороду, а два водороду; слѣдовательно $\frac{1}{3}$ уменьшенія объема показываетъ содержаніе кислорода [21]. Самый точный, сопровождающійся наименьшимъ количествомъ допускаемыхъ погрѣшностей, способъ анализа воздуха состоитъ въ прямомъ, по возможности, взвѣшиваніи кислорода, азота, воды и углекислоты, содержащихся въ воздухѣ. Для этой цѣли воздухъ пропускаютъ сперва черезъ взвѣшенные приборы, удерживающіе влагу и углекислоту (о нихъ далѣе), потомъ проводятъ въ трубку, предварительно взвѣшенную и содержащую стружку металлической мѣди, и затѣмъ собираютъ и взвѣшиваютъ оставшійся азотъ. Длинный слой стружекъ мѣди, при накаливаніи, поглощаетъ весь кислородъ воздуха, и не дѣйствуетъ на азотъ. Азотъ опредѣляется (см. рис.) во взвѣшенномъ пустомъ шарѣ, по прибыли его вѣса, а взвѣшивая трубку съ мѣдью до опыта и послѣ опыта, по прибыли вѣса, узнаютъ вѣсовое количество кислорода.

Въ воздухѣ, лишенномъ влаги и углекислоты [22], оказывается по вѣсу отъ

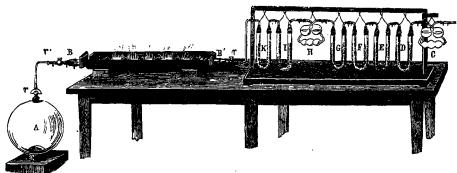
[21] Подробности эвдиометрическаго анализа, какъ указано въ гл. 3, вын. 32, должно искать въ курсахъ аналитической химіи. То же самое замѣчаніе относится и къ другимъ аналитическимъ приемамъ, излагаемымъ въ этомъ сочиненіи. Приемы анализа описываются въ немъ только ради указанія на разнообразіе способовъ химическихъ изслѣдованій.

[22] Воздухъ, лишенный углекислаго газа, послѣ пропусканія ряда ал. искръ въ эвдиометръ, вновь показываетъ содержаніе малого количества углекислоты, какъ замѣтилъ еще Соссюръ, а воздухъ лишенный воды, послѣ пропусканія надъ накаленною окисью мѣди,

23,17 до 23,03% [23] кислорода, среднее содержаніе котораго будетъ около $23,12 \pm 0,05\%$ по вѣсу, а по объему 20,91% кислорода [24].

Возможность измѣненія состава воздуха посредствомъ прямого дѣйствія разл. растворяющихъ веществъ показывается самымъ яснымъ образомъ, что въ воздухѣ составныя его части находятся въ простомъ смѣшеніи, въ какомъ могутъ находиться между собою всякіе газы; они не образуютъ здѣсь

стоянство этого состава въ разныхъ особыхъ обстоятельствахъ подтверждаетъ справедливость этого заключенія, а потому постоянство состава воздуха не должно считать зависящимъ сколько бы то ни было отъ природы входящихъ въ него газовъ; оно происходитъ только отъ сочетанія и взаимодействія явленій, происходящихъ на земной поверхности, содѣйствующихъ этому постоянству. Должно допустить, что явленія, при которыхъ выдѣляется кисло-



Приборъ, употребленный Дюма и Буссенго для вѣсового анализа воздуха. Шаръ А вмѣщаетъ 10—15 литровъ. Изъ него выкачиваютъ насосомъ воздухъ и его вывѣшиваютъ пустой. Трубка ВВ¹, соединенная съ нимъ, наполнена мѣльной и пустая вывѣшена. Ее нагрѣваютъ въ печи на угольяхъ. Когда мѣль распалась, открываютъ по немногу первый кранъ г (подъ В) воздухъ проходитъ черезъ сосуды С съ растворомъ йоднаго кали Д, Е, F и G съ растворомъ и кусками йоднаго кали, отчего и лишается углекислаго газа, а потомъ въ H, I и K съ серною кислотою (прокипяченною, чтобы изгнать растворенный воздухъ) и пемзой, ею смоченною, отъ чего лишается влаги. Чистый воздухъ остываетъ въ ВВ¹; кислородъ мѣди. Когда воздухъ войдетъ въ ВВ¹, открываютъ кранъ г шара А и этотъ послѣдній также наполняется азотомъ. Когда воздухъ болѣе не входитъ, закрываютъ краны и вывѣшиваютъ шаръ А и трубку ВВ¹. Потомъ изъ трубки выкачиваютъ азотъ и пустую снова вывѣшиваютъ. Прибыль противу первого вѣса трубки покажетъ количество кислорода, а разность второго и третьяго вѣзвѣсннй трубки и обонкъ вывѣшнваннй шара покажетъ вѣсъ азота. 1/12.

опредѣленнаго тѣла, хотя составъ атмосферы и оказывается однороднымъ въ обыкновенныхъ условіяхъ. Непо-

оказывается содержащимъ опять малое, но по видимому всегда нѣкоторое количество воды, какъ замѣтилъ Буссенго. Эти наблюденія заставляютъ думать, что въ воздухѣ всегда содержится нѣкоторое количество газообразныхъ углеродистыхъ водородовъ, подобныхъ болотному газу CH_4 , который, какъ узнаемъ далѣе, выдѣляется изъ земли, болотъ и пр. Количество ихъ однако не превосходитъ сотыхъ долей процента. Подробныя изслѣдованія (1898—1901 гг.) Ар. Готье доказали это съ точностію, какъ указано далѣе, но оказалось, что углеводородовъ количество измѣнчиво (даже до исчезанія), а водородъ всегда есть въ количествѣ около 0,02% (см. вын. 29).

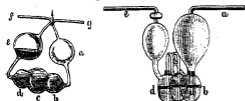
[23] Анализы воздуха представляютъ погрѣшности и различія состава, достигающія сотыхъ долей процента, а потому должно ограничиться десятими для выраженія средняго, нормальнаго состава воздуха.

[24] Приведенныя числа выражаютъ средней составъ очищеннаго воздуха по совокупности точнѣйшихъ опредѣленій; погрѣшности средняго не болѣе $\pm 0,05\%$.

родъ, преимущественно же дыханіе растений, равносильны по массѣ освобождаемаго кислорода тѣмъ процессамъ, которые поглощаютъ кислородъ на всей земной поверхности [25].

[25] Въ гл. 3, вын. 4, сдѣлано приближительное вычисленіе для опредѣленія баланса кислорода во всей атмосферѣ. Поэтому можно полагать, что составъ воздуха современемъ измѣнится, когда отношеніе между растительностію и процессами, служащими для поглощенія кислорода, измѣнится. Но такъ какъ атмосфера земли не имѣетъ и не должна имѣть опредѣленной границы, и мы видѣли даже (гл. 4, вын. 33), что есть наблюденія, это подтверждающія, то наша атмосфера должна мѣняться своими составными частями со вѣмъ небеснымъ пространствомъ, а потому должно думать, что и вѣковыя измѣненія состава воздуха могутъ быть лишь чрезвычайно медленными, для прямаго опыта неощутимыми. Надо полагать однако, что въ теченіи геологическихъ временъ существованія земли (т. е. въ миллионы лѣтъ) составъ атмосферы подвергался сильнымъ измѣненіямъ. Особенно относится это къ количеству углекислаго газа, такъ какъ его много перешло въ почву

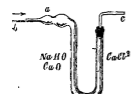
Въ воздухѣ всегда находится болѣе или менѣе влажности [26] и также углекислый газъ, происходящій при дыханіи животныхъ и при горѣніи угля и угле-



Приборъ для поглощенія или промыванія газовъ называется (Либиховымъ) калъ - аппаратомъ. Газъ входитъ чрезъ *f* и давитъ на поглощающую жидкость, входитъ въ *a* въ *b* и постепенно въ *c*, *d*, *e*, выходитъ въ *g*.

Калъ - аппаратъ Гейслера. Газъ входитъ въ *a*, въ шарикѣхъ *b*, *c* и *d* онъ проходитъ чрезъ растворъ ѣдкаго кали, гдѣ и поглощается углекислота, выходитъ чрезъ *e*. Шарикъ *b*, *c* и *d* расположены трехугольникомъ, такъ что приборъ можно ставить.

родистыхъ соединеній. Онъ имѣетъ свойство кислотныхъ ангидридовъ. Чтобы опредѣлить содержаніе его въ воздухѣ, употребляютъ вещества, поглощающія его, а именно, щелочи въ растворѣ или въ твердомъ видѣ. Растворъ ѣдкаго



калий КНО наливаютъ въ легкіе стеклянные сосуды, чрезъ которые пропускаютъ воздухъ, и по прибыти вѣса судятъ о содержаніи углекислаго газа. Но лучше брать твердую пористую щелочную массу,

а именно, натристую известь [27]. При слабомъ токѣ воздуха достаточно 20-ти

(жору земли) въ видѣ осадочныхъ породъ, содержащихъ соли углекислоты (напр. известняки CaCO_3) и въ каменные угли. А отъ содержанія CO_2 въ воздухѣ, безъ сомнѣнія, зависитъ и температура поверхности, потому что теплопрозрачность для земного лученспусканія при этомъ измѣняется (такъ въ парникѣ стекла препятствуютъ охлажденію и скопляется тепло солнечныхъ лучей). Этимъ способомъ нынѣ стараются объяснить несомнѣнное различіе климата въ геологическія времена. Такъ, въ ледниковый періодъ въ средней Европѣ было холоднѣе, чѣмъ нынѣ, а въ періодъ мамонтовъ — много теплѣе. Исслѣдованія Brown и Escombe (1902) показали, противъ многихъ ожиданій, что при увеличеніи содержанія углекислаго газа въ воздухѣ, двуствольныя растенія развиваются не лучше, а гораздо хуже (а папоротники?).

[26] Содержаніе влаги въ воздухѣ подробнѣе рассматривается въ физикѣ и метеороло-

сантиметроваго слоя натристой извести, чтобы совершенно лишитъ куб. метръ воздуха содержащейся въ немъ угольной кислоты. Передъ приборами для поглощенія углекислоты ставится рядъ трубокъ съ хлористымъ кальціемъ, для поглощенія воды [28], и аспираторомъ заставляютъ проходить измѣряемую массу воздуха чрезъ всѣ приборы. Такимъ образомъ, въ большинствѣ случаевъ, опредѣленіе воды соединяется съ поглощеніемъ угольной кислоты. Приборъ, изображенный на предшествующей страницѣ, представляетъ именно такое соединеніе.

Количество углекислаго газа CO_2 [29]

ги и объ этомъ предметѣ сказано выше въ гл. 1, вын. 1, гдѣ указаны и способы поглощенія влаги изъ газовъ.

[27] Натристую известь готовятъ слѣдующимъ образомъ. Негашеную известь должно истощить въ мелкій порошокъ и облитъ самымъ крѣпкимъ растворомъ ѣдкаго натра, слабо нагрѣтаго. Смѣсь должно производить въ желѣзной чашкѣ и постоянно мѣшать, пока известь не начнетъ гаситься. Когда начинается разогрѣваніе массы, она закипаетъ, пучится и сама собою застываетъ, образуя пористое вещество, весьма богатое щелочью, способное поглощать углекислый газъ. Сплошной кусокъ ѣдкаго натра или ѣдкаго кали гораздо меньше представляетъ поверхности для поглощенія и потому дѣйствуетъ несравненно медленнѣе. Вслѣдъ за приборами для поглощенія углекислаго газа необходимо ставить приборы, поглощающіе воду, потому что щелочи, поглощая углекислый газъ, выдѣляютъ воду.

[28] Очевидно, что хлористый кальцій, принимаемый для поглощенія воды, долженъ быть свободенъ отъ извести и другихъ ѣдкихъ щелочей, чтобы онѣ не удержали углекислаго газа. Такой хлористый кальцій готовится слѣдующимъ образомъ: изъ извести и соляной кислоты готовятъ совершенно средней растворъ хлористаго кальция, его сгущаютъ нагрѣваніемъ и испареніемъ сперва на водяной ваннѣ до возможной густоты, а потомъ на песчаной ваннѣ съ большою осторожностью. Когда крѣпость раствора дойдетъ до того, что растворъ начинаетъ пѣниться и пѣна застываетъ во время поднятія, то эту самую пѣну и собираютъ. Необходимо во всякомъ случаѣ испытать употребляющійся хлористый кальцій, иначе, отъ присутствія въ немъ свободной щелочи (извести), можно имѣть большую ошибку. Еще лучше предъ опытомъ долгое время пропускать чрезъ трубку съ хлор. кальціемъ углекислоту, чтобы насытитъ могущую оставаться свободною щелочъ, происходящую чрезъ разложеніе части хлористаго кальция водою: $\text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CaOH}^2\text{O} + 2\text{HCl}$.

[29] Когда опредѣленіе относится къ одной углекислотѣ воздуха, тогда прибѣгаютъ къ

въ свободномъ воздухѣ несравненно болѣе постоянно, чѣмъ количество влажности. Среднее содержаніе угольной кислоты въ 100 объемахъ сухого воздуха близко къ $3/100^0/0$, т. е. въ 10 тысячахъ объемовъ воздуха заключается около 3 объемовъ угольной кислоты, а именно чаще всего около 2,95 об. CO_2 . Такъ какъ уд. вѣсъ CO_2 въ отношеніи къ воздуху = 1,52, то въ 100 вѣсовыхъ частяхъ сухого воздуха содержится около 0,045 вѣсов. частей углекислаго газа. Это количество измѣняется по временамъ года (зимою болѣе), по мѣрѣ возвышенія надъ уровнемъ земли (на высокихъ мѣнѣ), отъ близости къ лѣсамъ и полямъ (тогда менѣе) и городамъ (тогда болѣе) и т. п., но всѣ измѣненія эти малы, рѣдко превосходятъ предѣлы $2\frac{1}{2}$ и 4 десяти тысячныхъ

особымъ приемамъ. Напр., поступаютъ такъ: поглощаютъ CO_2 щелочью, не содержащую углекислыхъ солей, (напр. раств. барита или вѣд. натра, смѣш. съ баритомъ), а потомъ или титрованіемъ или (избыткомъ кислоты) выдѣленіемъ судятъ о количествѣ CO_2 . Скорое (для гигиеническихъ изслѣдованій въ закрытыхъ помѣщеніяхъ) опред. CO_2 производятъ также опредѣляя уменьшеніе упругости при введеніи щелочи (доводя воздухъ до сухости или до насыщенія влагою); таковыя приборы морского врача г. Шидловскаго. Вопросъ о содержаніи углекислоты въ воздухѣ подвергался многимъ обширнымъ и точнымъ изслѣдованіямъ, особенно Рейзета, Шлезинга и Мюнца съ Обономъ, которые и показали, что содержаніе CO_2 не подвергается такой измѣчивости, какую сперва предполагали. Существующія свѣдѣнія о содержаніи CO_2 въ воздухѣ въ 1902 г., дополнились наблюденіями А. Леви и Генриэ (A. Levy et Henriet), показавшими, что, оставляя воздухъ въ прикосновеніи со щелочью на долгое время (на сутки), послѣ поглощенія щелочью всей CO_2 , они получили новое ея количество и притомъ это новое количество CO_2 измѣнчиво, но иногда близко къ нормальному. Комиссія Парижской Академіи Наукъ, назначенная для проверки этого неожиданнаго открытія, убѣдилось въ его реальности и въ одномъ опытѣ (27 іюня 1902 г.) получила, послѣ полного поглощенія CO_2 (около $0,038^0/0$ об.), баритомъ еще $0,0216^0/0$ CO_2 по объему. Henriet показалъ, что эта вторая часть CO_2 происходитъ отъ послѣдующаго окисленія органическаго вещества воздуха, растворяющагося въ водѣ, получающейся при сгущеніи влаги воздуха, и онъ полагаетъ, что это есть амидное соединеніе муравьиной кислоты. Факты эти наблюденны были въ Парижѣ и около него въ Монтсури; они еще очень свѣжи, чтобы о нихъ можно было говорить съ полною увѣренностію и, что по моему воиужѣ всего, еще не извѣстно, всякій ли воздухъ показываетъ

по объему [30]. Такъ какъ въ природѣ много мѣстныхъ вліяній или увеличивающихъ содержаніе углекислоты въ воздухѣ (дыханіе, горѣніе, гніеніе, изверженіе вулкановъ и т. п.), или его уменьшающихъ (поглощеніе растениями и водою), то причину большого постоянства въ содержаніи этого газа въ воздухѣ должно искать, во-первыхъ въ томъ, что вѣтры перемѣшиваютъ воздухъ разныхъ мѣстъ земли, а во-вторыхъ, въ томъ, что воды океановъ, содержа углекислоту въ растворѣ [31], составляютъ громадный резервуаръ, регулирующий запасъ этого газа въ атмосферѣ. Какъ только парціальное давленіе углекислоты въ воздухѣ уменьшится, вода выдѣляетъ ее, а при увеличеніи поглощаетъ, слѣдовательно, въ природѣ существуетъ естественно подвижное равновѣсіе и въ этомъ отношеніи, какъ во множествѣ другихъ [32].

указанное явленіе и не составляетъ ли оно продукта городской жизни, то есть измѣненій воздуха, отвѣчающихъ скученной жизни въ городахъ; будетъ ли тоже наблюдаться тамъ, гдѣ въ воздухѣ наблюдаются окислители (озонъ, перекись водорода, окислы азота). Но во всякомъ случаѣ замѣченное явленіе представляетъ большой научный интересъ.

[30] Иное дѣло въ закрытомъ помѣщеніи, въ дому, въ подвалѣ, колодцѣ, пещерѣ, рудникѣ, гдѣ смѣна воздуха слаба. Здѣсь могутъ накопляться большія массы углекислоты. Даже въ городахъ, гдѣ много условій для развитія CO_2 (дыханіе, гніеніе, горѣніе), количество его болѣе, чѣмъ въ свободномъ воздухѣ, но даже при тихой погодѣ разность не превосходитъ одной десяти тысячной (т. е. рѣдко достигаетъ 4 об. на 10.000 об. воздуха вмѣсто 2,9).

[31] Въ водѣ морей, какъ и въ водѣ прѣсной, углекислый газъ находится въ двоякомъ видѣ: прямо растворенный въ водѣ и соединенный съ известію въ видѣ кислой углекислотной соли (въ жесткихъ водахъ ея иногда очень много въ этомъ видѣ). Упругость CO_2 въ первомъ видѣ измѣняется съ температурою, а содержаніе съ парціальнымъ давленіемъ, но то же самое относится и до CO_2 , находящейся въ видѣ кислыхъ солей въ растворѣ, потому что прямыя опыты показываютъ здѣсь подобную же зависимость, хотя численныя отношенія въ обоихъ случаяхъ различны.

[32] Изучая явленія природы, неизбежно прійти къ понятію о томъ, что всюду царствующее подвижное равновѣсіе составляетъ главную причину того стройнаго порядка, который поражаетъ наблюдателей въ природѣ. Нерѣдко мы не видимъ регуляторовъ порядка и стройности, и въ частномъ примѣрѣ углекислоты (или какомъ иномъ) пора-

Кромѣ азота, кислорода, воды и углекислоты, всѣ другія вещества воздуха находятся въ немъ въ количествѣ ничтожно маломъ по вѣсу, а потому **вѣсъ кубической мѣры** воздуха (при данныхъ t и H) зависитъ въ замѣтной мѣрѣ только отъ однѣхъ названныхъ частей воздуха. Для воздуха очищеннаго, то есть лишеннаго пыли, влажности и углекислоты, найденъ слѣдующій вѣсъ литра (литръ воды, по условію, вѣсится при 4° и 760 мм. 1000 гр.) при 0° и давленіи 760 мм. [33].

	Средн. вѣсъ литра.	При напряженіи тяжести $g =$
Реньо (1847)	1,29347 гр.	9,8100 м.
Жолли (1880)	1,29316 "	9,8073 "
Ледюкъ (1892)	1,29330 "	9,8100 "
Релей (1893)	1,29362 "	9,8126 "

Последній столбецъ даетъ напряженіе тяжести въ метрахъ. Оно вліяетъ на значеніе столба ртути, такъ какъ 760 мм. ртути представляютъ тѣмъ большее давленіе, чѣмъ болѣе напряженіе тяжести. Отсюда въ среднемъ при напряженіи g , вѣсъ литра чистаго воздуха:

$$e_0 = g \ 0,131844 \text{ граммовъ.}$$

зательно именно то обстоятельство, что первоначально искали, и въ случайныхъ (недостаточно точныхъ и отрывочныхъ) наблюденіяхъ даже находили, условія для отсутствія стройнаго, строгаго единообразія, а когда убѣдились въ его господствѣ — нашли и регуляторовъ порядка. Исслѣдованія Шлезинга надъ содерж. CO_2 въ воздухѣ имѣли именно этотъ характеръ. Въ нихъ вложена идея Девиля о диссоціаціи кислыхъ угольныхъ солей морской воды. Во многомъ другомъ также только съ подробнымъ изученіемъ можно ждать правительнаго пониманія. Измѣненія въ частностяхъ при этомъ, конечно, возможны мѣстные и временныя, но общее — сохраняется, и если въ немъ идутъ свои перемены, то лишь съ постепенностію эволюціонныхъ (а не революціонныхъ) явленій. Дѣло наукъ уловить существованіе общаго порядка и причины, его регулируюція. И это относится въ такой же мѣрѣ къ людскимъ (общественнымъ или социальнымъ) отношеніямъ и ко всему міру въ совокупности также, какъ къ міру матеріально мертвыхъ веществъ, у которыхъ естествознаніе постепенно открываетъ равновѣсный порядокъ вѣду, куда направляется должное изученіе.

[33] Численныя данныя опытовъ указанныхъ изслѣдователей вновь разочтены мною во Временникѣ Гл. Палаты мѣръ и вѣсовъ 1894 г. ч. I, стр. 85, причѣмъ введены всѣ необходимыя поправки.

При широтѣ 45° Дефоржъ даетъ среднее $g = 9,80665$ [34], а потому $e_0 = 1,2929$ гр. (по отношенію къ водороду плотность около 14,4), а въ Петербургѣ, гдѣ g близко къ 9,8193 м., $e_0 = 1,2946$ гр. Для воздуха, содержащаго 0,03 об. процента CO_2 , вѣсъ литра надо увеличить на 0,0006 гр. Слѣдовательно, если въ данномъ мѣстѣ наблюдается (по барометру, съ приведеніемъ къ 0° ртути) давленіе H мм., упругость водяного пара h мм. (по психрометру, отнеся влажность къ высотѣ ртутнаго столба), температура t (по столбодному термометру, исправленному по водородной шкалѣ) и дано напряженіе тяжести g метровъ, то вѣсъ литра воздуха (съ погрѣшностію едва ли болѣе 0,0002 гр.):

$$e = \frac{g}{9,80665} \cdot 1,2935 \frac{H - 0,38h}{760} \cdot \frac{273}{273 + t} \text{ гр. [35].}$$

[34] Напряженіе тяжести тогда, при географ. широтѣ мѣста $= L^\circ$ и при высотѣ надъ уровнемъ моря $= H$ метровъ, будетъ (принимая земной шаръ на уровнѣ моря правильнымъ эллипсоидомъ, чего — строго говоря — нынѣ нельзя допустить):

$$g = \frac{9,80663 (1 - 0,0026 \cos 2L)}{1 + 0,000000196 H}$$

Но для точнѣйшихъ опредѣленій необходимо знать изъ прямого опыта величину g даннаго мѣста, потому что близость моря или горъ, свойства горныхъ породъ даннаго мѣста и непрямолинейности въ эллипсоидальности земнаго шара вліяютъ на величину g и помимо измѣненія широты и высоты надъ уровнемъ моря.

[35] Вліяніе мѣстнаго напряженія тяжести на вѣсъ литра воздуха опредѣляется исключительно зависимоію этого вѣса отъ давленія и измѣреніемъ давленія высотой ртутнаго столба. На первый же взглядъ можетъ показаться, что здѣсь идетъ рѣчь о томъ различіи, которое (см. въ механикѣ и физикѣ) существуетъ между понятіемъ о массѣ и о вѣсѣ, такъ какъ послѣдній опредѣляется, принимая во вниманіе напряженіе тяжести, ибо вѣсъ есть давленіе. Но гири — сохранія или выражая опредѣленную массу, остаются тѣ же и, слѣдовательно, когда ими выражается вѣсъ (такъ это принято въ химіи и въ общезжитіи), мнѣняютъ производимое ими давленіе съ перемѣною мѣста. Иными словами: гиря, напр., граммовая, выражаютъ въ сущности ед. массы, но ими измѣряется и вѣсъ — въ общепотребительномъ смыслѣ. Здѣсь дѣло идетъ не болѣе какъ о номенклатурѣ и условномъ выраженіи понятій, надъ чѣмъ, по моему мнѣнію, нѣтъ надобности особо долго останавливаться, ибо наука должна давать ясныя понятія, и не много останавливаться надъ словами, безъ которыхъ, увы, нельзя выразить мыслей, и если въ химіи названіе вѣса (напр., вѣсъ атома, вѣсъ грамма) примѣняется зачастую въ смы-

Знание точнаго вѣса литра воздуха особенно важно при поправкѣ взвѣшиваній на вѣсъ вытѣсненнаго (предметами и гирями) воздуха [36] и при обсужденіи явленій въ атмосферѣ, такъ какъ ея движеніе прежде всего опредѣляется разностями вѣса равныхъ объемовъ воздуха, свободно перемѣщающагося [37] и находящагося на одной высотѣ.

слѣ массы, то отъ этого наша наука ничуть не лишается надлежащей точности, тѣмъ болѣе, что слова зачастую имѣютъ многоразличный смыслъ. Такъ, напр. словомъ „масса“ (masse) выражается не только механическое представление о количествѣ вѣсимаго вещества, но и понятіе о всякомъ множествѣ предметовъ и др., словомъ poids (вѣсъ) означаетъ по французски не только то, что у насъ означаетъ словомъ „вѣсъ“, но и опредѣленная масса или гиря. Вводитъ измѣненіе словъ, сочинять для каждаго понятія особаго слова—составлять, по моему мнѣнію, не облегченіе, а трудность.

[36] Для скорого расчета вѣса литра комнатнаго воздуха въ Петербургѣ, въ указанныхъ условіяхъ (H , t и h), можно брать формулу: $e = 1,20671 + 0,0016 [H - 755 + 2,6 (18^\circ - t^\circ)]$, гдѣ $H = H - 0,38 h$. При опредѣленіи вѣса небольшихъ тяжелыхъ предметовъ (напр. при анализѣ, при опред. уд. вѣса жидкостей и т. п.) въ комнатномъ воздухѣ, можно вводить поправку на потерю вѣса, считая вѣсъ литра вытѣсненнаго воздуха за 1,2 гр., слѣдоват. на каждый куб. сантиметръ 0,0012 гр. Но если взвѣшиваютъ газы или вообще большіе сосуды или взвѣшивание должно быть особо точно, то необходимо опредѣлять въ вѣсахъ всѣ данныя (t , H и h), п. ч. чувствительные вѣсы уже опредѣляютъ возможные измѣненія вѣса воздуха, такъ какъ на литръ вѣсъ воздуха измѣняется въ сантиграммахъ, даже при постоянной температурѣ, отъ перемѣны H и h . Для подобныхъ цѣлей мною давно (1859) предложенъ и примѣненъ слѣдующій способъ: берется большой легкой запаянный сосудъ, его объемъ и вѣсъ въ безвоздушномъ пространствѣ опредѣляется съ точностію и по временамъ проверяется. Взвѣсившая его, получаемъ вѣсъ въ воздухѣ данной плотности, а вычитая этотъ вѣсъ изъ абсолютнаго вѣса и дѣля на объемъ, получаемъ плотность воздуха.

[37] Около нормальнаго давления и въ предѣлѣ $0^\circ - 25^\circ$ увеличеніе давления примѣрно на 3 мм. производятъ такое же измѣненіе въ плотности воздуха, какъ уменьшеніе температуры на 1° , а потому въ метеорологіи было бы, мнѣ кажется, особо важнымъ и поучительнымъ изслѣдовать—притомъ на разныхъ высотахъ (что легко достигается нынѣ змѣями съ регистрирующими приборами)—измѣненіе въ распредѣленіи плотностей воздуха по земной поверхности въ разные эпохи. Для сужденія объ измѣненіи—при ясной погодѣ—плотности воздуха съ высотой привожу таблицу,

Хотя жидкій воздухъ, какъ указано въ гл. 2, сталъ извѣстенъ съ 1877 г. (Пикте, Каильте), но лишь много позднѣе, въ 90-хъ годахъ, благодаря работамъ Ольшевскаго, Вроблескаго, Дьюара, Линде и др., получилась возможность легко и дешево приготовить его въ значительныхъ количествахъ и даже пользоваться имъ для лабораторныхъ и промышленныхъ цѣлей: для полученія низкихъ температуръ и для обогащенія кислородомъ (кипитъ при -181°), остающимся по испареніи болѣе летучаго азота (кипитъ при -193°) [38]. Приборъ Линде, нынѣ наиболѣе распространенный для сжиженія воздуха [39], имѣетъ два насоса V_1 и V_2 (на прилагаемомъ схематическомъ чертежѣ), послѣдовательно сжимающіе втягиваемый атмосферный воздухъ, первый до 15—20, а второй до 200 атмосферъ. Такъ какъ при сжатіи, особенно столь значитель-

составленную мною по совокупности данныхъ Глешера для его наблюденій при аэростатическихъ полетахъ,—принимая на поверхность земли (условно) температуру $+15^\circ$, давление 760 м. и относительную влажность въ 60% :

Давленіе.	°С.	Влаж- ность.	Высота.	Вѣсъ литра воздуха.
760 мм.	$+15,0^\circ$	60%	0 м.	1,222 гр.
700	$11,0^\circ$	64	690	1,141
650	$7,6^\circ$	64	1300	1,073
600	$4,9^\circ$	63	1960	1,003
550	$+1,0^\circ$	62	2660	0,931
500	$-2,4^\circ$	58	3420	0,857
450	$-5,8^\circ$	52	4250	0,781
400	$-9,1^\circ$	44	5170	0,703
350	$-12,9^\circ$	36	6190	0,624
300	$-15,9^\circ$	27	7360	0,542

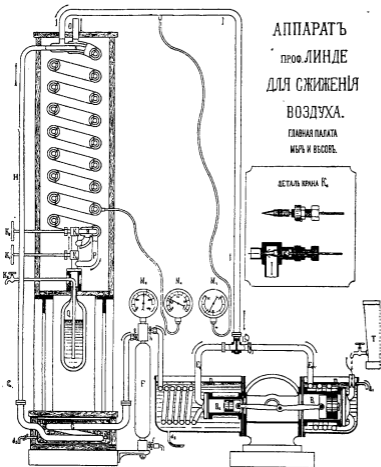
Въ дѣйствительности, особенно при облачной погодѣ, часто встрѣчается распредѣленіе плотностей съ высотами гораздо менѣе послѣдовательное, зависящее особенно отъ неравномѣрности паденія температуры при подъемѣ.

[38] Жидкій воздухъ всплываетъ на водѣ, п. ч. плотность его, отъ большаго содержанія азота, меньше, чѣмъ у воды, но когда много азота испаряется и жидкій воздухъ обогащается кислородомъ, онъ падаетъ подъ воду, п. ч. жидкій кислородъ, при температурѣ жидкаго воздуха, немного тяжелѣе воды. По мѣрѣ обогащенія кислородомъ—бесцвѣтный жидкій воздухъ приобретаетъ синеватый оттѣнокъ.

[39] Его можно имѣть въ различныхъ размѣрахъ въ продажѣ. Тотъ большой приборъ Линде, которымъ Э. Л. Нобель снабдилъ Главную Палату мѣръ и вѣсовъ (въ С.-Петербургѣ), требуетъ двигателя въ 12 силъ и можетъ (при правильномъ дѣйствіи всѣхъ частей) давать въ часъ до 5 литровъ жидкаго воздуха, по наблюденіямъ Ф. И. Блумбаха.

номъ какъ до 200 атмосферъ, развивается много тепла, а для сжиженія воздуха необходимо пониженіе темпе-

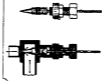
дится небольшое количество воды въ цилиндръ B_1) въ трехъ холодильникахъ D_1 , D_2 и G ; послѣ предварительнаго сжатія (до 15—20 атм.) и послѣ сжатія до 200 атм. А такъ какъ при сжатіи и охлажденіи находящаяся въ воздухѣ влажность отчасти даетъ жидкую воду (которая и собирается въ F) [41] и ледъ, который можетъ запереть отверстия, проводящія сжатый воздухъ, то сверхъ холодильниковъ на пути движенія воздуха необходимо помѣстить отдѣлительное приспособленіе (сепараторъ F) [42]. Охлажденный и сжатый примѣрно до 200 атмосферъ воздухъ поступаетъ во внутреннюю трубку длинной, нисходящей металлической (красной мѣди) спирали H [43], помѣщенной внутри высокаго призматическаго ящика, гдѣ производится дальнѣйшее охлажденіе сжатого газа. Для предохраненія



АППАРАТЪ
ПРОФ. ЛИНДЕ
ДЛЯ СЖИЖЕНІЯ
ВОЗДУХА.

ГЛАВНАЯ ПАЛАТА
МЪРЬ И ВѢСОВЪ.

ДЕТАЛЬ КРАНА K .



А входъ для воздуха (съ небольшимъ количествомъ воды изъ T) въ насосъ двойнаго дѣйствія. B_1 цилиндръ низкаго давленія до 20 атм., B_2 высокаго давленія до 200 атм. D_2 и D_1 сосуды съ протянутой водой (d_2-d_1) для охлажденія сжатого (горячаго) воздуха, проходящаго по мѣдннмъ спиральмъ. F стальной отдѣлитель воды. G стальная спираль, погруженная въ смѣсь льда съ солью (-15°). H внутренняя трубка тройной спирали изъ трубокъ красной мѣди (приборъ съ противоположными теченіями сжатого и расширеннаго газа), окруженныхъ шерстью. K_1 коническій кранъ для расширенія сжатого воздуха, отъ 200 до 18 атм. J спираль, по которой охлажденный газъ возвращается черезъ клапанъ L въ поршень. B_2 кранъ для расширенія отъ 18 атм. до атмосфернаго давленія; жидкій воздухъ собирается въ Дюверновъ сосудъ Q , а испарившійся холодный воздухъ черезъ третью наружную спираль $P-O$ уходитъ изъ прибора. K_2 кранъ сифонъ для иереманія жидкаго воздуха послѣ закрытія отверстия O . M_1 , M_2 и M_3 манометры для системы трубокъ съ давленіями (выше атмосфернаго давленія) до 200, 20 и 1 ати.

ратуры, то насосы и сжатый воздухъ охлаждаются по возможности до низкой температуры [40] (для этого же вво-

отъ нагреванія внѣшнюю температуру, спираль внутри ящика обкладывается

[40] Въ особыхъ холодильникахъ (на рис. D_1 , D_2 и G) охлажденіе производится или холодной водою, или льдомъ, и лучше смѣсью соли со снѣгомъ (около -20° , такъ дѣлается въ Главной Палатѣ мѣръ и вѣсовъ), или смѣсью снѣга (истолченнаго льда) съ кристаллическимъ хлористымъ кальціемъ, или другими холодильными смѣсями (гл. 1, вын. 26; гл. 2, вын. 27).

Вообще надо помнить, что сжиженіе воздуха (гл. 2, выноска 29) не можетъ совершаться при температурахъ выше -150° (критическая темпер. кислорода), а потому, пользуясь расширеніемъ (до 1,5 атм.) сжатого (до 200 атм.) газа, дающимъ пониженную температуру, получимъ тѣмъ большую долю сжиженнаго газа, чѣмъ ниже была его начальная температура въ сжатомъ видѣ (т. е. при 200 атм. давленія).

худыми проводниками тепла (шерсть, пухъ, войлокъ). Сверхъ того внутренняя спираль, проводящая сжатый воздухъ, облечена по своей длинѣ двумя охватывающими болѣе широкими металлическими же спиралями, по которымъ охлажденный воздухъ, оставшійся несжиженнымъ возвращается къ насосу или въ комнату, какъ далѣе объясняется [44]. Это содѣйствуетъ (конечно только при продолжительномъ дѣйствіи такого тока въ приборѣ) дальнѣйшему охлажденію сжатого воздуха, который самъ по себѣ при давленіи въ 200 атмосферъ и температурѣ въ -20° или даже -50° (какъ при охлажденіи смѣсью снѣга съ крист. хлористымъ кальціемъ) сжижаться, конечно, не можетъ, т. к. критическая температура (абсолютнаго кипѣнія) для азота лежитъ гораздо ниже, около -146° . Чтобы достигнута желаемого дальнѣйшаго пониженія температуры, въ концѣ внутренней спирали, при помощи конического затвора K_2 , заставляютъ такъ расширяться сжатый воздухъ, чтобы давленіе изъ 200 атм. опустилось до 15—20 атм. [45]. А такъ какъ при увеличеніи объема, при этомъ происходящемъ, температура понижается примѣрно на 50° , то если

[41] Очевидно, что воду должно отдѣлять ранѣе, чѣмъ впускать сжатый воздухъ въ холодильники (устриваемые часто въ видѣ змѣвинокъ), имѣющіе температуру ниже 0° , чтобы въ нихъ не замерзало много воды, затрудняющей проходъ сжатого воздуха. Это обстоятельство должно имѣть въ виду при устройствѣ холодильниковъ этого рода.

[42] Входящая въ сепараторъ капли воды, встрѣчая металлическую въ немъ воронку, собираются въ струю воды, остающуюся въ сепараторѣ. Такъ какъ при температурѣ, около -190° , сжиженного воздуха какъ остатки водяныхъ паровъ, такъ и углекислота воздуха уже затвердѣваютъ, то получаемый въ приборѣ жидкій воздухъ представляетъ мутную жидкость, для очищенія которой примѣняется простое процеживаніе чрезъ наклеенную бумагу (воронку лучше брать съ двойными стѣнками, какъ сосуды, описанные въ главѣ 2-й, вын. 32 для храненія сжиженныхъ газовъ).

[43] Въ приборѣ Главной Палаты ея длина около 25 метровъ.

[44] Очевидно, что въ кольцеобразномъ пространствѣ, окружающемъ внутреннюю спираль, холодный воздухъ (полученный при расширеніи) движется снизу вверхъ, если во внутренней трубкѣ идетъ сверху внизъ. Эта встрѣча направлений содѣйствуетъ наибольшему охлажденію воздуха, протекающаго по внутренней спирали.

сжатый воздухъ имѣлъ t отъ -15° до -20° , послѣ расширенія—онъ будетъ съ самаго начала имѣть t около -60° . Такъ охлажденный газъ изъ расширительной коробки идетъ по кольцеобразному пространству спирали въ насосъ B_2 и на своемъ пути успѣваетъ охладить сжатый до 200 атм. воздухъ до -50° — -60° , а послѣ онъ расширится, t еще упадетъ и т. д., т. е. когда работа прибора продолжается, сжатый до 200 атм. газъ получается все низшую и низшую температуру, расширяясь до 15—20 атмосферъ. Если теперь приоткрыть кранъ K_1 на столько, чтобы такой охлажденный воздухъ расширился еще разъ, почти до давленія одной атмосферы [46], произойдетъ новое быстрое расширеніе и связанное съ нимъ охлажденіе [47]. Тогда часть воздуха останется въ видѣ оч. холоднаго газа, удаляющагося въ атмосферу по третьей (наружной) мѣдной трубкѣ, охватывающей всю верхнюю долю спирали, помѣщенной въ ящикѣ, и другая часть воздуха превратится въ жидкое состояніе, имѣя температуру около -190° . Струя происходящаго жидкаго воздуха собирается въ двустѣнный сосудъ, описанный во 2-й главѣ (вын. 32). Въ этомъ видѣ жидкій воздухъ можетъ сохраняться много дней (до 14-ти, если взято около 2 литровъ и пустота между стѣнками возможно совершенна), улетаетъ же сперва преимущественно азотъ, такъ что подъ конецъ полу-

[45] Чтобы судить о переизмѣнѣ давленій имѣются въ приборѣ манометры. Изъ нихъ M_2 показываетъ около 200 атм. и помѣщается передъ входомъ сжатого воздуха въ спираль. Манометръ же M_1 ставится послѣ затвора въ коробкѣ, гдѣ происходитъ расширеніе, и долженъ показывать около 15—20 атмосферъ. Третій манометръ M_3 даетъ окончательное расширеніе — около $1\frac{1}{10}$ атм.

[46] Кранъ K_1 отворяютъ лишь на столько, чтобы разрѣженіе давало примѣрно 1,1 атмосферы. Небольшой переизмѣнѣ давленія оставляютъ для того, чтобы заставить холодный расширенный газъ проходить въ наружномъ кольцѣ спирали.

[47] Когда сжатый воздухъ имѣетъ температуру 0° до -50° , то пониженіе давленія на 1 атм. влечетъ охлажденіе лишь на $0,2$ — $0,3^{\circ}$, но когда газъ охладится до -190° или -200° , такое же пониженіе давленія (на 1 атм.) понижаетъ t воздуха уже почти на 2° , то-есть чѣмъ холоднѣе газъ, тѣмъ болѣе онъ охлаждается при одинаковомъ уменьшеніи давленія.

чается жидкій воздухъ, сильно обогащенный кислородомъ.

Такъ какъ жидкій воздухъ имѣетъ и сохраняетъ (испаряясь) очень низкую температуру (отъ -190° до -185° по мѣрѣ обогащенія кислородомъ), то онъ даетъ возможность произвести множество поучительныхъ опытовъ, особенно физическаго характера [48]. Такъ напр. ртуть, облитая жидкимъ воздухомъ, замерзаетъ и до того охлаждается, что ея кусокъ можно ковать и плющить, какъ свинецъ. Спиртъ, многіе др. жидкости, незамерзающія въ самую сильную стужу, легко превращаются отъ жидкаго воздуха въ совершенно твердыя массы. Упругій каучукъ становится, охлажденный жид. воздухомъ, чрезвычайно хрупкимъ, твердымъ и ломкимъ, свинецъ звонкимъ. Если въ пустомъ стеклянномъ шарѣ содержатся пары ртути (напр. выкачиваніе произведено ртутнымъ насосомъ) и какую либо часть шара охладятъ снаружи жидкимъ воздухомъ (напр. вату на палочкѣ обмочить имъ и тереть ею часть стѣнки шара), то ртуть осаждается въ этомъ мѣстѣ въ видѣ зеркальнаго слоя. Если стеклянный шаръ наполнить буро-красными парами брома (изгоняя изъ шара съ жидкимъ бромомъ кипяченіемъ воздухъ и затѣмъ запаивая) и какую либо часть поверхности шара охладить жидкимъ воздухомъ, весь бромъ собирается около холодныхъ точекъ поверхности въ твердомъ видѣ и въ такой полнотѣ, что вся внутренность шара обезцвѣчивается. Такія физическія свойства металловъ, которыя значительно измѣ-

[48] При низкихъ температурахъ часто химическое взаимодействіе настолько уменьшается и даже прекращается, что становится поучительною лишь отрицательная сторона предмета, но и она терять въ назидательности потому, что тогда тѣла сильно твердѣваютъ, а чрезъ это теряется та подвижность, которая нужна для химическаго взаимодействія. Но такъ какъ въ жид. воздухѣ кислородъ сжаты, то онъ особо энергично поддерживаетъ горѣніе зажженныхъ тѣлъ (напр. горящая папироса — ярко загорается). Этѣмъ даже начали пользоваться для взрывовъ, потому что вата или уголь, смоченныя жидкимъ воздухомъ (особенно богатымъ кислородомъ), при зажиганіи искрою или ружейнымъ пистолетомъ даютъ сильный взрывъ. При дешивизнѣ жид. воздуха — это выгодно въ экономич. смыслѣ.

няются съ температурою, въ жидкомъ воздухѣ явственно измѣняются. Такъ напр., гальваническое сопротивление металловъ току, если не совершенно уничтожается, то падаетъ до чрезвычайности и въ такой мѣрѣ, что около -273° (темп. абсолютнаго нуля) видимому для всѣхъ металловъ оно ничтожно мало [49]. Въ жидкій воздухъ, не смотря на чрезвычайный его холодъ, можно на моментъ безопасно опустить палецъ, такъ какъ первоначально — отъ такъ называемаго сферoidalнаго состоянія — между кожей и жидкостью будетъ худой проводникъ тепла въ видѣ газообразнаго слоя — какъ между накалившимся металломъ и каплею брызнутой на него воды. Множество химическихъ реакцій, идущихъ при обык. темп., при холодѣ жидкаго воздуха не совершается (см. введеніе, стр. 25) [49 bis].

Обращаясь къ другимъ составнымъ частямъ воздуха (кромѣ N^2 , O^2 , H^2O и CO^2), прежде всего должно упомянуть о содержаніи въ немъ Аргона Ar (означается иногда просто A), объ открытіи котораго (1894) Релеемъ и Рамзаемъ сказано уже выше. Когда Релей нашель, что азотъ, остающійся изъ воздуха послѣ удаленія O^2 , H^2O и CO^2 , тяжелѣе (на $\frac{1}{200}$) азота, приготовляемаго изъ всякихъ (кислородныхъ, водородныхъ, металлическихъ и углеродныхъ) его соединеній, стало несомнѣннымъ, что въ азотѣ воздуха содержится подмѣсъ газа, болѣе тяжелаго, чѣмъ азотъ. Чтобы его получить въ отдѣльности, надлежало перевести азотъ въ какіе либо изъ его не газообразныхъ соединеній, такъ какъ подмѣсъ та, очевидно, не входитъ въ такія соединенія, какія образуетъ азотъ [50].

[49] Объ увеличеніи фосфоресценціи при низкихъ темп. (парафинъ, кость и др.) упомянуто въ гл. 2 вѣн. 32.

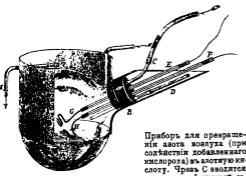
[49 bis] Не подлежитъ сомнѣнію, что полученіе сжиженнаго воздуха, производимое въ большихъ (заводскихъ) размѣрахъ, можетъ быть очень выгоднымъ для многихъ практическихъ прижненій, особенно же для дешеваго полученія воздуха богатаго кислородомъ и для сильнаго охлажденія.

[50] Для разъясненія дѣла Релей и Рамзай, еще ранѣе уединенія аргона, сдѣлали много поучительныхъ опытовъ, показавшихъ, что искомаго подмѣсъ тяжелѣе азота и отъ него отличается явственно. Такъ напр., они раздѣляли воздухъ диффузіею (чрезъ пористую

Два способа, примененные для этого, состоятъ въ окисленіи азота и въ поглощеніи его металлическимъ магніемъ.

Уже Кавендишъ (1786) замѣтилъ, что азотъ воздуха въ соответственныхъ условіяхъ, особенно въ присутствіи щелочи, при дѣйствии элек. разрядовъ и при взрывѣ гремучаго газа [51], можетъ быть превращенъ въ азотную кислоту, если прибавлять къ воздуху достаточное количество кислорода (и

который при накаливаніи переводитъ весь азотъ въ твердый нелегучій азотистый магній N^2Mg^3 , не поглощая аргона [55]. Остатокъ, не поглощаемый магніемъ, оказывается газомъ, имѣющимъ по отношенію къ водороду плотность около 20, тогда какъ азотъ около 14, а кислородъ около 16. Такой же газовый остатокъ, не поглощаемый ни обычнымъ растворомъ реагентовъ (щелочами, кислотами, солями), ни мѣдью, магніемъ, литіемъ и др. нака-



Приборъ для превращенія азота воздуха (при содѣйствіи добавленнаго кислорода) въ азотную кислоту. Черезъ С вводится воздухъ, сѣбянный съ кислородомъ. EG и FH проводники отъ ружьорф. спирали. Въ колбу В налитъ растворъ факата натрия, чтобы поглощать HNO_3 , происходящую отъ проходящихъ испар. Колба охлаждается водою.

влаги), и онъ наблюдалъ уже, что часть азота не превращается въ азотную кислоту [52]. Превратившись въ азотную кислоту, то есть окислившись, азотъ удаляется легко (при помощи щелочи, дающей соль азотной кисл.), и если быль взять избытокъ кислорода—его (пропустивъ черезъ накаленную мѣдь) также легко удалить [53], но все же способъ этотъ сложенъ и потому его замѣнили поглощеніемъ азота съ помощью мелко раздробленнаго магнія [54],

глиняную трубку) на часть болѣе легкую (диффундирующую) и на болѣе тяжелый остатокъ и изъ нихъ обѣихъ получали азотъ (поглощая O^2 мѣдью). Оказалось, что диффундировавшій азотъ былъ явно легче того, который остался, т. е. въ немъ скопилось тяжелая подмѣсь.

[51] См. въ этой главѣ вын. [9.]

[52] Въ этой части Кавендишъ несомнѣнно имѣлъ подъ руками аргонъ и его спутниковъ, но малость остатка служила, вѣроятно, причиною того, что онъ не изслѣдовалъ остающійся газъ ближе.

[53] Весьма важно замѣтить, что Релей и Рамзай получили этимъ путемъ аргонъ не только изъ азота воздуха, но и изъ азота, полученнаго изъ его соединеній, хотя въ первомъ случаѣ получилось изъ 100 об. азота болѣе 1 об. аргона (и его спутниковъ, см. дальѣе), а во второмъ только около 0,1 об. Авторы объясняютъ появленіе въ послѣднемъ случаѣ

аргона тѣмъ, что собирали газъ надъ водою, а изъ нея могъ выдѣлиться растворенный въ ней аргонъ. Пока это неразъяснено, можно полагать, что аргонъ такъ или иначе способенъ происходить изъ азота, о чемъ упоминается въ дальнѣйшихъ выносахъ.

[54] Порошковый магній имѣется въ продажѣ. Гемпель совѣтуетъ его смѣшивать съ негашеною известью. Прибавляютъ къ магнію также мелкіе куски (тонкіе пластинки) металлическаго натрия, но лучше всего прибавлять металлическій литій, такъ какъ онъ жадно поглощаетъ азотъ. Магній (остающійся съ подмѣсью) помѣщаютъ въ трубку (железную, безъ свавъ), куда проводятъ (при накаливаніи) прямо сухой (и безъ CO^2) воздухъ, такъ какъ кислородъ его поглощается магніемъ еще ранѣе азота. Для полнаго поглощенія послѣдняго, газовый остатокъ (еще нечистый аргонъ) необходимо пропускать черезъ магній нѣсколько разъ—пока спектръ (получаемый при помощи электр. искры—большого напряженія, см. гл. 13) окажется не содержащимъ характерныхъ линій азота. А такъ какъ остатокъ аргона малъ и сложный приборъ, служащій для полученія, поневоли долженъ содержать много газоваго пространства, и тѣмъ болѣе, чѣмъ больше взято трубокъ съ магніемъ, то приборъ устраиваютъ такъ, чтобы заставить остатокъ газа многократно проникать черезъ одну и ту же накаленную трубку съ магніемъ. Этого можно достигнуть различными способами, но всео выгоднѣе заставить остаточный газъ возвращаться къ началу его входа въ трубку съ магніемъ. Для этого послѣ выхода газа изъ трубки ставится небольшой ртутный аспираторъ (гл. 2. вын. 16), который отводитъ газовый остатокъ по газопроводной трубкѣ къ началу трубки съ накаленнымъ магніемъ. На пути этомъ помѣщаются впаянные платиновые проводники, черезъ которые проходитъ электр. разрядъ для наблюденія спектра. Ртуть, падающая изъ воронки аспиратора, будетъ при этомъ заставлять газовый остатокъ вновь проходить черезъ трубку съ магніемъ, внутри которой надо устроить металлическую продольную мѣшалку (по временамъ вращаемую рукою), чтобы перемѣшивать магній и возобновлять его поверхность.

[55] Проф. А. П. Лидовъ (1902) показалъ, что путемъ такого поглощенія азота можно пользоваться даже для вѣсового опредѣленія количества азота.

ленными металлами, получается изъ воздуха, выкипяченнаго (бывшаго въ растворѣ) изъ обыкновенной и морской воды и изъ воды многихъ минеральныхъ источниковъ (въ Пиринеяхъ, въ гейзерахъ Исландіи, въ Германіи и др.), и здѣсь такого остатка даже болѣе, чѣмъ въ обн. воздухѣ, для котораго изъ 1000 получается около 7 литр. остатка. Этотъ остатокъ [56], при охлажденіи жидкимъ воздухомъ, испаряющимся подъ уменьшеннымъ давленіемъ (т. е. при температурѣ около -200°), превращается вполне въ жидкость (часть кристаллизуется, особенно при температурѣ жидкаго водорода). Если эту жидкость испарять подъ обыкновеннымъ давленіемъ (760 мм.), то часть ея улетучивается ранѣе -186° , эта часть содержитъ гелій и неонъ, о которыхъ далѣе говорится, а часть остается жидкою при температурахъ гораздо болѣе высокихъ, чѣмъ -186° (это криптонъ и ксенонъ, см. далѣе), но главная масса перегоняется именно около этой температуры. Часть остаточнаго газа, кипящая отъ -185° до -187° (при 760 мм. давленія), представляетъ настоящій аргонъ [57], котораго по объему въ воздухѣ содержится около 0,7% (а его спутниковъ—гелія, неона, криптона и ксенона—всѣхъ вмѣстѣ, судя по имѣющимся даннымъ, менѣе 0,2%). При атмосферномъ давленіи около -190° аргонъ легко застываетъ въ твердую массу, безцвѣтную, какъ ледъ [58]. Въ газообразномъ состояніи аргонъ въ 19,8 разъ тяжелѣе водорода [59], въ жид-

комъ же видѣ (при -186°) въ 1,5 разъ тяжелѣе воды [60]. Будучи, такимъ образомъ, хорошо характеризованъ по своимъ физическимъ свойствамъ, аргонъ въ химическомъ смыслѣ отличается такою недѣятельностію и неизмѣнностію, что представляетъ примѣчательнѣйшее въ этомъ отношеніи вещество. Всѣ попытки ввести его въ какую-либо реакцію до сихъ поръ были неудачны [61]. Это тѣмъ примѣчательнѣе, что аргонъ (и его спутники), вмѣстѣ съ азотомъ, содержатся [62]

въ частицѣ, а именно, для газовъ, содержащихъ 1 атомъ въ частицѣ, около 1,6—1,8, два атома около 1,4, три—1,3 и т. д., а потому это отношеніе опредѣлено для аргона и оказалось (Релей, Дорнъ) = 1,67, откуда и заключаютъ, что аргонъ содержитъ одинъ атомъ въ частицѣ, какъ пары ртути, т. е. что аргонъ есть тѣло простое и въ его частицѣ содержится одинъ атомъ. Однако, такое сужденіе нельзя считать доказательнымъ, потому что величина k значительно измѣняется для газовъ при одномъ и томъ же числѣ атомовъ въ частицѣ и сильно зависитъ какъ отъ предѣловъ температуры, такъ, повидимому, и отъ запаса химической энергіи (напр. для хлора Cl_2 k менѣе, чѣмъ напр. для N_2 , CO и т. п.), что я считаю однако неумѣстнымъ развивать здѣсь подробнѣе.

[60] Для характеристики и опредѣленія самостоятельности аргона и его спутниковъ (гелія, неона, криптона и ксенона) очень важно составъ свѣтящаго спектра, даваемого газомъ, когда въ немъ происходитъ разрядъ (между двумя платиновыми проволоками, какъ въ гейслеровской или плюмкерровской трубкѣ) значительно напряженнаго электричества (см. гл. 13). Спектры аргона и его спутниковъ (какъ и нѣк. другихъ газовъ), измѣняются смотря по напряженности электричества и по упругости газа, въ которомъ происходитъ разрядъ. Характерными линиями для аргона (Круксъ, Дорнъ и др.) считаются двѣ красныя съ длинами волнъ 707 и 696 миллионныхъ долей миллиметра (тысячныхъ микрона).

[61] Бертело однако въ 1895 г., получивъ аргонъ отъ Рамзая, ввелъ его, вмѣстѣ съ бензолемъ C_6H_6 въ приборъ, гдѣ подвергъ „тихому разряду“, и замѣтилъ, что аргонъ поглощается, и присоединяясь даетъ вещество, сходное съ тѣмъ, которое получалъ ранѣе въ этихъ же условіяхъ съ азотомъ. Былъ ли чистъ аргонъ—неизвѣстно. И разясленій до нынѣ нѣтъ.

[62] Въ какомъ именно соединеніи или состояніи азотъ, аргонъ, гелій и т. п. газы содержатся въ клеветѣ, эшинитѣ и т. п. минералахъ до сихъ поръ неизвѣстно, даже неизвѣстно, составляютъ ли они существенную часть ископаемыхъ или происходятъ отъ содержанія какой-либо особой подмѣси. Въ этой области, по причинѣ рѣдкости исходныхъ минераловъ и получаемыхъ изъ нихъ аргона и его аналоговъ, остается еще много

[56] Остатокъ этотъ первоначально (1894—1895) считался чистымъ аргонемъ, но лишь потомъ, особенно благодаря изслѣдованіямъ Рамзая и Траверса, онъ оказался смѣсью крайней мѣрѣ 5 газовъ: гелія, неона, аргона, криптона и ксенона.

[57] Такъ какъ аргонъ не удалось перевести ни въ какое соединеніе, то дальнѣйшее очищеніе до нынѣ невозможно. Убѣжденіе въ однородности вещества получается однако: постоянствомъ темп. кипѣнія и замерзанія, а также тѣмъ, что диффузія (черезъ пористыя перегородки) даетъ части одинаковой плотности.

[58] Критическая температура аргона около -117° , а кр. давленіе около 53 атм.

[59] Въ гл. 14-й (7-я выноска) указано, что k въ отношеніи двухъ теплоемкостей (при постоянномъ давленіи и при постоянномъ объемѣ) уменьшается съ увеличеніемъ сложности частицы газа (т. е. съ числомъ атомовъ

въ довольно прочномъ состояніи въ нѣкоторыхъ (особенно скандинавскихъ) минералахъ, отличающихся содержаниемъ урана, тантала, иттрія и т. п. рѣдкихъ металловъ, напримѣръ въ уранитѣ, клеветитѣ, монацитѣ, шпинитѣ, фергусонитѣ и т. п. Если эти минералы слабо прокалить, они выдѣляютъ воду и углекислоту, но азота, аргона и ихъ спутниковъ не выдѣляютъ. Это послѣднее выдѣленіе происходитъ лишь при сильномъ накаливаніи (до темп. размягченія обик. стекла) съ сѣрною кислотой или лучше съ кислотою сѣрнокислоею солью (KHSO_4) или съ дихромовокислоею солью ($\text{K}^2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Если предварительно выкачать (рутнымъ насосомъ) весь воздухъ, то легко собрать весь выдѣляющійся газъ, какъ оказывается содержащій обыкновенно азотъ, аргонъ и гелій. Его считали — до Рамзая — за азотъ. Очевидно, что газы содержатся въ указанныхъ минералахъ въ состояніи какихъ то довольно прочныхъ соединеній (разлагаемыхъ однако сѣрною кисл. и т. п.), а не просто въ поглощенномъ видѣ, такъ какъ поглощенные газы выдѣляются при накаливаніи въ пустотѣ сами собою, но ни аргонъ, ни гелій (и ихъ аналоги) не удалось донинѣ выдѣлать этимъ путемъ. Поглощеніе же, напримѣръ раствореніе въ водѣ, для аргона происходитъ въ большей мѣрѣ, чѣмъ для азота, а именно около 4 об. аргона растворяются въ 100 об. воды при обик. давленіи и темп. (почти какъ для кислорода).

Такимъ образомъ аргонъ должно опредѣлять, какъ особый газъ, отличающійся безпримѣрною (до его открытія) химическою недѣятельностію, но совершенно опредѣленный по физическимъ свойствамъ, изъ которыхъ должно также обратить вниманіе на самостоятельность спектра аргона (см. выш. 60). А такъ какъ самостоятельными спектрами обладаютъ преимущественно [63] тѣла простые, то аргонъ

такого, надъ чѣмъ долго придется еще работать, и можно надѣяться на много интереснѣйшихъ данныхъ и выводовъ.

[63] Въ гл. 13-й мы увидимъ однако, что у сложныхъ тѣлъ есть свои спектры, если они выдерживаютъ температуру, какой подвергаются при накаливаніи.

принято считать въ ихъ числѣ, хотя главной характеристики простыхъ тѣлъ, то-есть самостоятельныхъ и своеобразныхъ соответственныхъ соединеній — для аргона неизвѣстно [64]. Однако

[64] Признать аргонъ сложнымъ веществомъ также нѣтъ нынѣ оснований, хотя при открытіи аргона (1894 г.) у меня самого (что высказано въ прошломъ изданіи „Основы Химіи“) были поводы считать его за прочный полимеръ азота N^3 (относится къ азоту N^2 , какъ озонъ O^3 къ кислороду O^2), образованный съ выдѣленіемъ тепла (а озонъ — съ поглощеніемъ). Если же считать аргонъ и его спутниковъ (гелій и пр.) за самостоятельные хим. элементы, то ихъ — вслѣдствіе ихъ неспособности образовывать сложные соединения типа RX^n (см. гл. 15) — должно помѣстить въ особую группу, такъ сказать нулевую, предшествующую группѣ I-ой, элементы которой даютъ RX , и составляющую переходъ отъ галлоидовъ (группа VII, дающая съ водородомъ соед. типа RX , а съ кислородомъ типа RX^2). Такое соображеніе, отвѣчающее тому, что мнѣ лично было высказано Рамзеемъ (19 марта 1900 г.), находится въ согласіи съ тѣмъ, что аргонъ и его аналоги содержатъ по одному атому въ частицѣ, что даетъ возможность, судя по плотности газа, знать въсѣ атома, ибо для такихъ элементовъ въсѣ атома, исходя изъ водорода (см. гл. 7), приблизительно равны двойной плотности газа, считая ее также по водороду. Такъ, если у аргона плотность = 19,8 (по водороду), то его атомный въсѣ должно считать близкимъ къ 39,6. Периодическій же законъ (гл. 15) требуетъ, чтобы порядокъ элементовъ по ихъ атомнымъ въсамъ соответствовалъ ихъ свойствамъ, а потому атомные въса аргона и его аналоговъ должны быть болѣе атомныхъ въсовъ галлоидовъ VII-ой группы, но менѣе, чѣмъ атомные въса щелочныхъ металловъ I-ой группы. Это если не совершенно, то очень близко оправдывается числами, наблюдаемыми для плотностей:

He Ne Ar Kr Xe
Плотность (H=1) 2,0 9,95 19,8 40,6 63,5

Поэтому, считая водородъ = 1 (а мы его принимаемъ = 1,008), атомные въса названныхъ элементовъ будутъ:

He=4; Ne=19,9; Ar=39,6; Kr=81,2; Xe=127,0.
гелій неонъ аргонъ криптонъ ксенонъ.

Эти величины атомныхъ въсовъ, дѣйствительно, приходятся между ат. въсами галлоидовъ VII группы и щелочныхъ металловъ I группы (считая H=1):

Группа VII)	F	Cl	Br	J	
	18,9	35,2	79,4	125,9	
I)	Li	Na	K	Rb	Cs
	7,0	22,9	38,9	84,8	132,0

Всѣ аналоги аргона (судя по плотности) имѣютъ слѣдовательно атомные въса болѣе, чѣмъ у соответственныхъ элементовъ VII группы, и меньшія, чѣмъ для указанныхъ металловъ I группы (небольшое изъятіе представляетъ аргонъ, для котораго надо ждать,

можно умственно допустить и такой разрядъ элементовъ, который не соединяется ни съ водородомъ, ни съ кислородомъ для образованія кислотныхъ или основныхъ веществъ, такъ какъ извѣстны многіе элементы, не соединяющіеся съ водородомъ, а фторъ не соединенъ съ кислородомъ — для образованія солеобразныхъ веществъ. Если же это такъ, то мы имѣемъ право образовать особую группу — **аргоновыхъ элементовъ**, причисляя къ ней: Гелій He, Неонъ Ne, Аргонъ Ar, Криптонъ Kr и Ксенонъ Xe, не только потому, что они другъ друга сопровождаютъ при азотѣ воздуха и представляютъ полное между собою сходство — по своей инертности или неспособности вступать извѣстными намъ способами въ соединения, болѣе или менѣе сходныя съ основаніями, кислотами или солями, но также и потому, что [65] эта группа аргоновыхъ элементовъ совершенно сходна (даже по величинѣ атомныхъ вѣсовъ) съ другими наиболѣе характерными группами элементовъ, о чемъ подробнѣе говорится въ главѣ 15.

судя по Cl и K, ат. вѣсъ около 37, т. е. плотность 18,5, вмѣсто 19,8; это заставляетъ полагать, что аргонъ еще содержитъ подмѣсъ другого газа съ высокою плотностію). Притомъ мы узнаемъ, что F, Cl, Br и J имѣютъ между собою столь-же полное сходство, какъ Li, Na, K, Rb и Cs или какъ He, Ne, Ar, Kr и Xe. Параллелизмъ идетъ и далѣе, такъ какъ во всѣхъ трехъ группахъ первые члены имѣютъ свои особенности, какъ увидимъ впоследствии. Эти соображенія укрѣпляютъ понятіе о элементарности аналоговъ аргона, позволяя видѣть ихъ положеніе среди другихъ элементовъ. Но все же, пока не будутъ получены какія либо ихъ соединенія (напр. того рода, какъ въ клеваитѣ, фергусонитѣ и т. п.), нельзя быть совершенно увѣреннымъ въ точномъ опредѣленіи природы описываемыхъ газовъ. О томъ положеніи, кот. занимаютъ аналоги аргона въ періодич. системѣ элементовъ, между галоядами и щелочными металлами, мы сдѣлано было первое сообщеніе самимъ Рамзаемъ въ 1900 г. (см. выше), затѣмъ объ этомъ предметѣ Рамзай опубликовалъ статью, а въ 1902 объ этомъ же предметѣ писали многіе, между прочимъ Н. Н. Бенетовъ, Пичиня и др. Съ своей стороны, замѣтивъ выше указанную правильность, я болѣе чѣмъ прежде сталъ склоняться къ тому, что аргонъ и его аналоги суть элементарныя вещества съ особою совокупностію свойствъ, стоящія отнюдь не въ VIII группѣ (какъ думаютъ нѣкоторые), а образующіе особую (нулевою) группу.

[65] Какъ объяснено въ предшествующей выноскѣ.

Аналоги аргона всѣ найдены, какъ упомянуто выше, въ воздухѣ, а именно въ его азотѣ, но они сопровождаютъ азотъ и аргонъ также въ указанныхъ минералахъ, подобныхъ клеваиту, и геліи He = 4,0 полученъ впервые именно изъ клеваита, при нагрѣваніи его съ сѣрною кислотою Рамзаемъ въ 1895 г. Исторія гелія однако началась гораздо ранѣе его полученія и онъ даже получилъ ранѣе того свое названіе, такъ какъ, судя по спектру солнца, какъ объяснено въ гл. 13-й, Локиеръ предугадалъ элементъ, дающій ярко-свѣтло-желтую линію (длина волны 587,0 тысячныхъ микрона) и болѣе слабую зеленую (съ длиною волны 508), судя по спектральнымъ явленіямъ изслѣдованнымъ въ солнечныхъ выстугахъ (протуберанцахъ). Отдѣленный, какъ аргонъ, отъ азота и другихъ подмѣсей, гелій выдѣляется изъ смѣси съ другими аргоновыми газами на основаніи того, что онъ легче ихъ всѣхъ, а потому проникаетъ чрезъ пористыя перегородки въ наибольшемъ количествѣ, а при дѣйствіи холода, даже разнѣваемого жидкимъ водородомъ, не превращается въ жидкое состояніе [66]; если же гелій смѣшанъ съ др. аргоновыми газами, то при ихъ сжиженіи растворяется въ нихъ, а такой растворъ при -250° (жидкій водородъ) выдѣляетъ въ пустоту почти одинъ гелій. Плотность гелія лишь въ 2,0 раза превосходитъ плотность водорода, такъ что послѣ него это наиболѣе легкія газъ. Въ другихъ отношеніяхъ гелій совершенно сходствуетъ съ аргономъ [67], а неонъ Ne = 19,9, сопровождающій въ воздухѣ гелій и имѣющій плотность 9,95, отличается (и отдѣляется) только тѣмъ, что сжижается въ холодѣ, доставляемомъ жидкимъ воздухомъ и при уменьшенномъ давленіи остается жидкимъ при тем-

[66] Считали сперва, что гелій способенъ превращаться въ жидкость при помощи низкихъ темп., но нынѣ оказалось, что это свойственно только нечистому гелію, они сжижаются и растворяютъ тогда гелій, который изъ нихъ выдѣляется ранѣе слутниковъ.

[67] Для него, также какъ для аргона, отношеніе теплоемкостей около 1,66. Геліемъ, какъ несжижаемымъ газомъ, наполняются термометры для опредѣленія самыхъ низкихъ температуръ.

пературѣ сжиженного водорода, кипитъ ниже — 186° (т. е. летучѣе аргона), а спектръ даетъ съ яркими красно-оранжевыми линиями (650, 641 т. микр.). Въ части аргоновыхъ газовъ, подверженныхъ сжиженію, и въ тѣхъ частяхъ сжиженного воздуха, которыя испаряются наиболѣе трудно, находятся еще два газа, считаемые какъ аргонъ простыми тѣлами, но кипящіе выше аргона, а именно **криптонъ** $Kr = 81,8$ и **ксенонъ** $Xe = 128$, открытые Рамзаемъ и Траверсомъ. У перваго спектръ зелено-желтаго цвѣта (длины волнъ наиболѣе яркихъ [68] линій 558, 477, 474 и 450 тысячныхъ микрона), а у втораго голубаго цвѣта (длины волнъ 492, 481, 474, 467, 463), плотность же у криптона 40,6 и у ксенона 63,5, т. е. эти газы много тяжелѣе всѣхъ другихъ, встрѣчающихся въ атмосферѣ (напр. для CO_2 плотность по водороду = 22). Однако ихъ содержаніе въ атмосферѣ столь мало, что нужна особая настойчивость даже для того, чтобы извлечь хоть сколько-либо такого газа, какъ ксенонъ, такъ какъ изъ 600 милліоновъ объемовъ воздуха удалось получить лишь около 4 об. ксенона. Содержаніе криптона однако гораздо болѣе, хотя много менѣе, чѣмъ аргона.

Сопоставляя пять аргоно-подобныхъ газовъ, видимъ, что всѣ они очень рѣдки на землѣ, химически недѣятельны и представляютъ явную послѣдовательность въ измѣненіи свойствъ:

	He	Ne	Ar	Kr	Xe
Плотн.	1,98	9,95	19,96	40,88	64
Темп. ниже кип.	-262°	-239°	-187°	-152°	-109° (68 bis).

Обратимся теперь къ немногимъ остальнымъ газамъ и парамъ, найденнымъ въ нормальномъ воздухѣ [69].

[68] Такія же зеленныя спектральныя линіи наблюдаются въ свѣтѣ сѣвернаго сіянія.

[68 bis] Такъ какъ спектральныя линіи гелия найдены на солнцѣ и нѣк. звѣздахъ, а криптона и др. замѣчены были въ солнечной коронѣ, въ задиальномъ свѣтѣ и въ сѣверномъ сіяніи, то можно полагать, что разсматриваемые газы входятъ въ составъ междупланетнаго пространства и связаны съ тѣмъ веществомъ, которое образуетъ «эфиръ».

[69] Само собою разумѣется, что въ обычныхъ условіяхъ, когда развиваются особые газы или пары, они могутъ находиться въ окру-

Жизнь Соссюра (1806), Буссенго (1833) и особенно Ар. Готье (1899—1900) показали, что въ воздухѣ всегда, даже на высокихъ горахъ, содержится около 0,02 процента (по объему) **водорода** и измѣнчивое количество (болѣе въ городахъ и лѣсахъ, менѣе въ горахъ) углеводородныхъ веществъ, подобныхъ болотному газу, выделяющемуся при нѣкоторыхъ процессахъ гніенія растений (гл. 8-я) [69 bis]. Опредѣляется ихъ присутствіе тѣмъ, что воздухъ, совершенно освобожденный отъ воды и углекислоты, при пропускании чрезъ длинный слой накаленной окиси мѣди, вновь даетъ эти вещества (см. выноски 22), притомъ на одну вѣсов. часть водорода, опредѣляемаго этимъ путемъ, приходится обыкновенно менѣе 3-хъ вѣсовыхъ частей углерода, а въ горахъ даже въ 10 разъ менѣе, а въ составѣ болотнаго газа CN^4 , содержащаго наиболѣе водорода изъ всѣхъ извѣстныхъ соединений углерода, на 1 часть водорода содержится 3 в. ч. углерода. Такъ какъ водородъ атмосферы отчасти можетъ окисляться въ воду, а отчасти долженъ удаляться въ междупланетное пространство, обладая большою скоростію своего движенія, опредѣляющаго диффузію (гл. 1, выноски 34 и 35), то очевидно, что постоянное присутствіе водорода въ воздухѣ не можетъ быть понято, если не найдутся постоянные источники образованія водорода въ природѣ. Такими источниками, по наблюденію А. Готье, служатъ обычные твердые каменистыя породы, подобныя гранитнымъ, такъ какъ они выделяютъ водородъ (правда въ небольшомъ коли-

жающемъ воздухѣ (напр. SO_2 , H_2S и т. п.), но они или измѣняются, или разбиваются.

[69 bis] Кромѣ десяти тысячныхъ частей (по объему) водорода и углеводородовъ, Готье нашелъ въ воздухѣ, особенно городскомъ, малые слѣды, т. е. нѣсколько милліонныхъ долей по объему, окиси углерода CO , какъ продукта неполнаго горѣнія. Для опредѣленія ея служила реакція (при 60° — 80°) іодноватаго ангидрида (прокаленнаго), а потому и дѣйствительно—безводнаго J_2O_5 , потому что она, какъ нашелъ Литтл, съ окисью углерода даетъ іодъ и углекислый газъ ($J_2O_5 + 5CO = J_2 + 5CO_2$), а оба послѣдніе легко уловить и взвѣсить: іодъ — порошокатою мѣдью, а CO_2 смоченнымъ ѣдкимъ баритомъ, поглощающимъ даже малые слѣды CO_2 изъ газовыхъ смѣсей.

чествѣ) въ пустоту при дѣйствіи паровъ воды и при накаливаніи съ фосфорнымъ ангидридомъ, а потому надо полагать, что часть содержащагося въ массѣ горныхъ породъ водорода постоянно притекаетъ въ атмосферу [70].

Существованіе въ воздухѣ амміака, или соединенія водорода съ азотомъ, указывается тѣмъ, что всякая кислота, оставленная на воздухѣ, поглощаетъ современемъ изъ него амміакъ. Соссюръ наблюдалъ, что сѣрноглиноземная соль отчасти превращается на воздухѣ въ сѣрноамміачноглиноземную соль, или такъ называемые амміачные квасцы. Количественныя опредѣленія показали [71], что въ воздухѣ содержатся неодинаковыя количества амміака въ разное время. Впрочемъ можно принимать, что въ 100 куб. метрахъ воздуха содержится не менѣе 1-го и не болѣе 5 миллигр. амміака [72]. Воздухъ въ тѣхъ мѣстахъ, гдѣ скопляются измѣняющіяся животныя вещества, особенно же въ конюшняхъ и отхожихъ мѣстахъ, содержитъ обыкновенно гораздо болѣе

[70] Исслѣдованія жидкаго воздуха, открывшія въ немъ малыя количества водорода, аргона, гелія и т. п., совершились въ немногіе послѣдніе годы, при помощи обширныхъ и очень тщательныхъ наблюдений, и тѣмъ показали поучительнѣйшимъ образомъ, что во всемъ кругомъ находимся, можно находить при внимательномъ изученіи — аная и соображалъ извѣстное — все новые и новые предметы, расширяющіе область аналій. Это замѣчаніе дѣлается мною для тѣхъ изъ моихъ начинающихъ читателей, которые, видя обширные запасы научныхъ исслѣдованій, могутъ подумать, что для нихъ уже ничего не осталось открывать. Нѣтъ, впередъ предстоитъ еще много болѣе того, что извѣстно. Ньютонъ говорилъ вѣрно, что „мы узнали не болѣе какъ песчинки на берегу безграничнаго океана природы“. И нынѣ, послѣ болѣе чѣмъ 200 лѣтъ постояннаго научной работы, слова великаго исслѣдователя, по моему крайнему разумію, остаются вѣрными, такъ какъ десятки и сотни песчинокъ, даже цѣлыя вывороченныя камни, узаннаго открываютъ новыя бездны неизвѣстнаго въ природѣ.

[71] Шлезингъ изучилъ равновѣсіе амміака атмосферы и водѣ и показалъ особыми опытами, что обмѣнъ ихъ существуетъ. Отношеніе между колич. NH^3 въ куб. метрѣ воздуха и въ литрѣ воды при $0^\circ = 0,004$, при $10^\circ = 0,010$, при $25^\circ = 0,040$, а потому въ природѣ наступаетъ равновѣсіе содержанія NH^3 въ водахъ и атмосферѣ.

[72] Замѣчательно, что на горахъ его нашли больше, чѣмъ въ долинахъ (то же замѣтили для озона и даже для CO^2).

значительное количество этого газа. Отъ него и зависитъ особый острый запахъ этихъ мѣстъ. Впрочемъ, амміакъ способенъ соединяться съ кислотами, какъ увидимъ въ слѣдующей главѣ, а потому онъ долженъ находиться въ воздухѣ въ видѣ такихъ соединеній, такъ какъ въ воздухѣ находятся угольная и азотная кислоты.

Существованіе въ воздухѣ азотной кислоты несомнѣнно доказывается уже тѣмъ, что дождевая вода, особенно послѣ грозы, содержитъ всегда нѣкоторое количество азотной кислоты.

Затѣмъ въ воздухѣ содержится, какъ упомянуто выше (гл. 4), нѣкоторое — малое и перемѣнное количество озона, перекиси водорода и азотистой кислоты (и ея амміачной соли), т. е. веществъ, дѣйствующихъ прямо окислительно напр., на іодокрахмальную бумажку, (гл. 4) [73], но ихъ очень мало въ воздухѣ.

Кромѣ газообразныхъ и парообразныхъ веществъ [74], въ воздухѣ всегда находится болѣе или менѣе твердыхъ частицъ пыли и неперечисленныхъ выше солеобразныхъ и органическихъ веществъ. Если въ совершенно чистый воздухъ поставить полотняную поверхность, смачиваемую кислотой, то въ получающейся жидкости можно доказать присутствіе натрія, кальція, желѣза и калия [75]. Полотно, смачиваемое щелочью, притягиваетъ угольную кислоту, сѣрную, фосфорную и хлористый водородъ. Далѣе, подобнымъ

[73] Образуются въ воздухѣ, окисляющія вещества (N^2O^3 , озонъ и перекись водорода) въ то же время быстро въ немъ исчезаютъ, служа для окисленія веществъ, способныхъ окисляться. Вслѣдствіе такого непостоянства, количество ихъ весьма значительно мѣняется, и, какъ слѣдуетъ ожидать, въ замѣтномъ количествѣ они встрѣчаются въ совершенно чистомъ воздухѣ, тогда какъ въ воздухѣ городовъ и въ особенности въ воздухѣ жилищъ, гдѣ наиболѣе веществъ, способныхъ окисляться, наименѣе условій для ихъ сохраненія.

[74] Между ними упомянемъ содержаніе іода и спирта $\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$, который Мюнтцъ всегда находилъ въ воздухѣ, почвѣ и водѣ, хотя и въ ничтожно малыхъ дозахъ. См. также выш. 29.

[75] Часть воздушной пыли имѣетъ космическое происхожденіе. Это несомнѣнно изъ того, что въ такой пыли есть металлическое желѣзо, какъ въ метеорныхъ камняхъ. Норденшильдъ нашелъ его въ пыли, покрывающей снѣгъ, Тиссандье во всякомъ воздухѣ, конечно, въ очень малой пропорціи.

же опытомъ доказано присутствіе въ воздухѣ органическихъ веществъ. Если стеклянный шаръ наполнить льдомъ и помѣстить въ комнату, въ которой находится много народа, то въ водѣ, осаждающейся на поверхности шара, можно доказать присутствіе органическихъ веществъ, похожихъ на бѣлковыя вещества. Можетъ быть, что миазмы, производящія заразы въ болотистыхъ мѣстахъ, въ больницахъ и при нѣк. эпидемическихъ болѣзняхъ, происходятъ отъ присутствія въ воздухѣ подобныхъ веществъ, равно какъ и отъ присутствія въ воздухѣ (особенно же въ водѣ, гдѣ много микроорганизмовъ) зародышей низшихъ организмовъ, носящихся въ видѣ мелкой пыли. Существованіе въ воздухѣ такихъ зародышей Пастеръ доказалъ слѣдующимъ опытомъ: въ стеклянную трубку кладутъ растворимую нитрохлопчатую (коллодонную) вату, имѣющую видъ обыкновенной хлопчатой бумаги. Она способна раствориться въ смѣси эфира со спиртомъ, что и даетъ такъ называемый коллодіумъ. Черезъ такую трубку пропускаютъ струю воздуха долгое время и потомъ взятую вату растворяютъ въ смѣси спирта и эфира. Тогда получается нерастворимый остатокъ, содержащій въ себѣ зародыши организмовъ, какъ показываютъ микроскопическія изслѣдованія и способность зародышей развиваться въ организмы (плѣсень и т. п.) въ подходящихъ условіяхъ. Присутствіе этихъ зародышей опредѣляетъ способность воздуха производить процессы гніенія и броженія, т. е. особыя измѣненія органическихъ веществъ, которыя сопровождаются полною перемѣною въ ихъ свойствахъ. При этихъ процессахъ постоянно замѣчается появленіе низшихъ организмовъ, растительныхъ и животныхъ. Такъ, напр., при процессѣ броженія винограднаго сока, когда получаютъ вино, выдѣляется осадокъ, извѣстный подъ названіемъ дрожжей. Дрожжи состоятъ изъ особыхъ дрожжевыхъ организмовъ. Для того, чтобы эти организмы могли явиться, необходимы зародыши [76].

[76] Понятіе о самопроизвольномъ зарожденіи организмовъ въ подходящей средѣ, когда-то многими защищавшееся, послѣ работъ Пастера и его послѣдователей (а отчасти и предше-

Они носятся въ воздухѣ, изъ воздуха и попадаютъ въ сладкія способныя къ броженію жидкости. Находя благопріятныя условія, зародыши развиваются въ организмы, питаются на счетъ органическаго вещества и, тѣмъ его измѣняя и разрушая, приводятъ въ броженіе и гніеніе. Оттого напр., виноградный сокъ, заключенный въ ягодной оболочкѣ, проникаемой для воздуха, но непроницаемой для зародышей, не бродитъ, не измѣняется, пока оболочка остается цѣлою. Оттого-то, безъ доступа воздуха, вещества растительныя и животныя могутъ быть сохраняемы. Такъ готовятъ консервы, напр., для дальняго плаванія въ моряхъ [77]. Отсюда видно, что какъ ни ничтожны количества зародышей, носящихся въ воздухѣ, они имѣютъ въ природѣ огромное значеніе [78].

Итакъ, мы видимъ въ воздухѣ весьма разнородныя вещества. Азотъ, встрѣчающійся въ немъ въ наибольшемъ количествѣ, имѣетъ наименьшее видимое вліяніе на тѣ процессы, которые совершаются при дѣйствіи воздуха. Кислородъ, встрѣчающійся въ меньшемъ количествѣ, чѣмъ азотъ, напротивъ того, принимаетъ весьма важное участіе во множествѣ реакцій: онъ поддерживаетъ

ственниковъ) оставлено, потому что удалось доказать, какъ, когда и откуда (изъ воздуха, воды и пр.) являются зародыши, что безъ нихъ нѣтъ броженія, равно какъ и многихъ заразныхъ болѣзней, а главное, искусственнымъ внесеніемъ зародышей (какъ привитіемъ оспы или прибавкою дрожжей) удается вызывать въ подходящей средѣ желаемыя измѣненія, сопровождающіяся развитіемъ внесенныхъ организмовъ.

[77] Въ подтвержденіе того, что отъ зародышей, въ воздухѣ носившихся, зависитъ гніеніе и броженіе, можно привести то обстоятельство, что ядовитыя вещества, убивающія жизнь организмовъ, прекращаютъ или препятствуютъ появленію и вышеозначенныхъ процессовъ. Воздухъ, будучи прокаленъ или пропущенъ чрезъ купоросное масло, не содержитъ уже зародышей организмовъ (стерилизованъ) и теряетъ способность производить броженіе и гніеніе.

[78] Появляются они въ воздухѣ, конечно, чрезъ разсѣянїе зародышей и вслѣдствіе того, что эти послѣдніе имѣютъ весьма ничтожную микроскопическую величину, они какъ бы висятъ въ воздухѣ, вслѣдствіе большой поверхности сравнительно со своимъ вѣсомъ. Въ Парижѣ общее количество висящей въ воздухѣ пыли на 1000 куб. метровъ = отъ 6 (послѣ дождя) до 23 граммъ.

горѣніе, дыханіе, способствуетъ тлѣнію и всякому медленному процессу окисленія. Значеніе влажности воздуха общеизвѣстно: безъ нея и ея „осадковъ“ земля — пустыня. Углекислый газъ, встрѣчающійся въ количествахъ еще меньшихъ, имѣетъ громадное значеніе въ природѣ, потому что служитъ для питанія растений. Значеніе амміака и азотной кислоты также весьма велико, потому что этимъ путемъ въ природѣ образуются азотныя вещества, составляющія неизбѣжную принадлежность всякаго живого организма. Наконецъ, и ничтожнѣйшее количество зародышей оказываетъ свое значеніе во множествѣ процессовъ. Такимъ образомъ не количественное содержаніе, а качественныя отношенія составныхъ частей воздуха опредѣляютъ ихъ значеніе въ природѣ [79].

Воздухъ, представляя смѣшеніе разныхъ веществъ, можетъ претерпѣвать значительныя **измѣненія**, вслѣдствіе случайныхъ обстоятельствъ. Въ особенности важно замѣтить то измѣненіе въ составѣ воздуха, которое происходитъ въ жилищахъ и въ различныхъ помѣщеніяхъ, гдѣ люди должны оставаться долгое время. Дыханіе человѣка и животныхъ измѣняетъ воздухъ [80]. Такую же порчу воздуха производить влияніе разлагающихся въ немъ органическихъ веществъ, а въ особенности горящихъ въ немъ тѣлъ, и тогда въ воздухѣ уменьшается кислородъ, а уве-

личивается количество вредныхъ подмѣсей. [81]. По этой причинѣ необхо-

[81] Оттого свѣча, лампа и газъ измѣняютъ составъ воздуха почти такъ же, какъ дыханіе человѣка. При сжиганіи одного килограмма стеариновыхъ свѣчей, измѣняется 50 куб. метр. воздуха такъ же, какъ и при дыханіи человѣка, т. е. въ этомъ количествѣ воздуха получается 4% углекислаго газа. Дыханіе животныхъ и испареніе ихъ кожи, а въ особенности испареніе ихъ изверженія, и измѣненія, происходящія съ ними, портятъ воздухъ еще значительнѣе, потому что вводятъ, кромѣ углекислаго газа, въ воздухъ и другія летучія вещества. Въ то время, когда происходитъ образованіе углекислоты, уменьшается количество кислорода въ воздухѣ и, вмѣстѣ съ тѣмъ, появляются и мѣзмы, т. е. вещества, въ маломъ количествѣ находящіяся, но весьма ощутимыя при переходѣ изъ пространства съ чистымъ воздухомъ въ пространство, наполненное такимъ испорченнымъ воздухомъ. Исслѣдованія, произведенныя въ этомъ отношеніи Шмидтомъ, Лебланомъ и другими, показываютъ, что уже при содержаніи 20,6% кислорода (вмѣсто 20,9), воздухъ ощутительно становится негоднымъ для дыханія; при меньшемъ содержаніи кислорода тяжелое ощущеніе отъ пребыванія въ такомъ воздухѣ увеличивается. При содержаніи въ воздухѣ 17,2% кислорода уже трудно оставаться въ немъ даже въ теченіи нѣсколькихъ минутъ. Эти отношенія выведены преимущественно изъ исслѣдованія воздуха въ рудникахъ, на различныхъ глубинахъ подъ землею. Воздухъ театровъ и жилыхъ помѣщеній, значительно наполненныхъ, также оказываетъ меньшее содержаніе кислорода: такъ, напр., въ партерѣ театра, подъ конецъ представленія, найдено одинъ разъ 20,75% кислорода; въ это время воздухъ верхнихъ частей театра содержалъ только 20,38%. Количество углекислоты въ воздухѣ можетъ служить мѣрою его порчи (Петтенкоферъ). Когда количество это достигнетъ 1%, то для человѣка весьма трудно оставаться долго въ такомъ воздухѣ и необходимо производить сильное провѣтриваніе для обновленія испорченнаго воздуха. Для того, чтобы достигнуть въ жилыхъ помѣщеніяхъ всегда равномерно хорошаго воздуха, необходимо вводить въ жилыя помѣщенія, *по крайней мѣрѣ*, до 10 куб. метровъ въ часъ на каждого человѣка. Мы видѣли, что человѣкъ выдыхаетъ въ день около $\frac{5}{12}$ куб. метра углекислаго газа. Точныя исслѣдованія показали, что воздухъ, содержащій $\frac{1}{100}$ выдохнутаго углекислаго газа (слѣдов., и соотвѣтственное этому количеству другихъ веществъ, выдѣляющихся вмѣстѣ съ углекислымъ газомъ), еще не ощущается какъ испорченный, а потому $\frac{5}{12}$ куб. метра углекислаго газа должны быть разбавлены въ 420 куб. метрахъ свѣжаго воздуха, если желаютъ, чтобы въ воздухѣ не содержалось болѣе $\frac{1}{10}$ процента (по объему) углекислаго газа. Поэтому въ день нужно на человѣка 420 куб. метровъ воздуха, въ часъ 18 куб. метровъ. При введѣ въ часъ 10 кубическихъ метровъ свѣжаго

[79] Подобныя этому отношенія видимъ всюду. Для примѣра укажу на то, что преобладающая въ почвѣ масса песку и глины не принимаетъ почти никакого химическаго участія въ роли земли для питанія растений. Растеніе отыскиваетъ своими корнями въ почвѣ такія вещества, которыя разсыяны въ сравнительно ничтожныхъ количествахъ. Если взять много этихъ питательныхъ веществъ, то на такой почвѣ растенія даже не развиваются, какъ животное умираетъ въ кислородѣ. Мѣра, равновѣсіемъ опредѣляемая, замѣчается всюду и требуется во всемъ; недосоль и пересоль — зло. Таковы же отношенія и въ общественности или въ социальномъ мѣрѣ.

[80] Человѣкъ сжигаетъ своимъ дыханіемъ въ каждый часъ около 10 гр. углерода, т. е. производить въ день около 880 гр. или (такъ какъ 1 куб. метръ углекислаго газа вѣситъ около 2 килограммовъ) около $\frac{5}{12}$ куб. метра углекислаго газа. Воздухъ, выходящій изъ легкихъ, содержитъ около 4% по объему углекислаго газа. Выдыхаемый воздухъ, по своимъ другимъ подмѣсямъ, прямо ядовитъ.

димо заботиться объ очищеніи воздуха жилыхъ помѣщеній. Освѣженіе воздуха, замѣна выдыхаемаго свѣжимъ, называется вентиляціею, провѣтриваніемъ [82], а удаленіе постороннихъ

воздуха на челоѣка, содержаніе углекислоты можетъ достигнуть $\frac{1}{100}$, и тогда ужъ воздухъ не имѣетъ должной свѣжести.

[82] Вентиляція жилыхъ помѣщеній особенно необходима и особо важна въ больницахъ, школахъ и т. п. помѣщеніяхъ. Она зимою достигается посредствомъ устройства такъ называемыхъ caloriferовъ, то есть печей, производящихъ теплое воздухомъ. Лучшее устройство calorifера, въ этомъ отношеніи, есть такое, гдѣ свѣжій и холодный воздухъ проходитъ чрезъ рядъ каналовъ, кирпичныя стѣнки которыхъ нагреваются дымою. При вентиляціи, въ особенности въ зимнее время, наблюдаютъ, чтобы введенный воздухъ былъ влаженъ, потому что зимою содержаніе воды въ воздухѣ весьма мало. На мѣсто приводимаго вентиляціею воздуха, должно выводить изъ жилого помѣщенія массу воздуха, испорченнаго дыханіемъ и другими причинами, т. е. вмѣстѣ съ трубами для входа воздуха необходимо устроить и трубы для отвода. Въ обыкновенныхъ помѣщеніяхъ, гдѣ не скопляется много жильцовъ, вентиляція производится естественнымъ образомъ, при топкѣ печей, чрезъ щели, форточки и разныя отверстія, въ окнахъ, стѣнахъ и дверяхъ находящіяся. Въ подземныхъ копяхъ и на заводахъ особенно важна вентиляція.

Жизнь животныхъ можетъ продолжаться въ теченіи нѣсколькихъ минутъ еще въ воздухѣ, содержащемъ до 30% угольной кислоты, если остальные 70% будутъ состоять изъ обыкновеннаго воздуха; но по истеченіи нѣ котораго времени прекращается дыханіе и можетъ наступить смерть. Въ атмосферѣ, содержащей 6% углекислоты, пламя свѣчи легко тухнетъ, но жизнь животнаго можетъ продолжаться довольно долгое время, хотя ощущеніе такого воздуха чрезвычайно тяжело даже для явнѣшихъ животныхъ. Присутствіе 1% окиси углерода въ воздухѣ дѣлаетъ его уже смертельнымъ даже для животныхъ холоднокровныхъ. Воздухъ инженерныхъ минъ, гдѣ производятъ взрывы, извѣстенъ, какъ производящій особый видъ болѣзни—минной, весьма сходной съ угаромъ. Глубокіе колодези и подвалы нерѣдко содержатъ подобныя же вещества и ихъ воздухъ часто производитъ удушье. Для испытанія недостаточно опустить въ такое мѣсто свѣчу и судить о безвредности воздуха, если свѣча еще не тухнетъ. Этого достаточно только для того, чтобы судить о содержаніи углекислаго газа. Если свѣча горитъ хорошо, значитъ его менѣе 6%. Въ сомнительныхъ случаяхъ лучше испытать такое помѣщеніе, опустивъ въ него собаку или тому подобное животное. При очень осторожномъ прибавленіи CO_2 пламя свѣчи не тухнетъ (но сильно уменьшается) даже при 12% CO_2 . Исслѣдованія Ф. Словеса (1894) показали, что пламя (величиною въ $\frac{3}{4}$ дюйма) различныхъ горючихъ веществъ гаснетъ отъ

и вредныхъ подмѣсей воздуха носить названіе дезинфекціи [83]. Накопленіе

постепенной подмѣсы къ воздуху неодинаковаго числа процентовъ азота и углекислаго газа, а именно, процентъ подмѣсы, достаточный для тушенія пламени (въ скобкахъ дано содержаніе кислорода въ %), есть слѣдующій:

	% CO_2	% N_2
Абсолют. спирта	14(18,1)	21(16,6)
Свѣчи	14(18,1)	22(16,4)
Водорода	58(8,8)	70(6,3)
Свѣтильн. газа	33(14,1)	46(11,3)
Окисъ углерода	24(16,0)	28(15,1)
Метана	10(18,9)	17(17,4)

Пламя всякихъ твердыхъ и жидкихъ веществъ тухнетъ почти при томъ же % CO_2 или N_2 , но газы при разныхъ, и водородъ продолжаетъ горѣть въ смѣсяхъ гораздо болѣе бѣдныхъ кислородомъ, чѣмъ тѣ, въ которыхъ тухнутъ другіе горючіе газы; легче всѣхъ тухнетъ пламя метана CH_4 . Подмѣсь азота можетъ быть болѣею, чѣмъ подмѣсь CO_2 . Все это, равно какъ и то, что предъ потушеніемъ, производимымъ чрезъ увеличеніе подмѣсей, газовое пламя становится менѣе яркимъ и увеличивается въ размѣрѣ, показываетъ, что главную причину потушенія должно искать въ уменьшеніи температуры пламени.

[83] Дезинфекціонныя вещества способствуютъ очищенію воздуха, чрезъ измененіе или разрушеніе вредныхъ и особенно заразныхъ его подмѣсей, органическаго происхожденія. Въ особенности дезинфекція необходима въ такихъ мѣстахъ, гдѣ въ воздухѣ отдѣляется значительное количество летучихъ веществъ и гдѣ разлагаются органическія вещества; такъ, напр., въ больницахъ, въ отхожихъ мѣстахъ и т. п. Средства для дезинфекціи весьма разнообразны. Ихъ можно раздѣлить на окисляющія, вещества противогнилостныя и вещества поглощающія. Къ окисляющимъ веществамъ, употребляемымъ для дезинфекціи, относятся газообразный хлоръ и различныя вещества, отдѣляющія его, потому что хлоръ въ присутствіи воды окисляетъ большинство органическихъ веществъ. Оттого-то во время чумы и окуриваютъ хлоромъ. Далѣе сюда относятся марганцовошлещочныя соли, перекись водорода и т. п., какъ легко окисляющія, въ водѣ растворимыя вещества; но такъ какъ эти вещества не летучи, то они дѣйствуютъ медленно и въ гораздо болѣе ограниченномъ пространствѣ. Противогнилостныя вещества суть такія, которыя превращаютъ органическія вещества въ мало измѣнчивыя, препятствуютъ гніенію и броженію. Они, по всей вѣроятности, убиваютъ зародыши организмовъ, находящихся въ мѣзмахъ. Между такими веществами первое мѣсто занимаетъ креозотъ и феноль (карболовая кислота), вещества, находящіяся въ дегтѣ и способствующія сохраненію копченаго мяса, потому что находятся также и въ дымѣ. Феноль есть вещество, слабо растворимое въ водѣ, летучее, маслообразное, имѣющее характерный запахъ копченыхъ предметовъ. Дѣйствуя на животныхъ въ значительномъ количествѣ, онъ составляетъ ядъ, но и малыя его количества, употребляемыя въ

въ воздухѣ жилищъ и городовъ всякаго рода поди́сей составляетъ причину того, что воздухъ горь, дѣсовъ, морей и не болотистыхъ мѣстъ суши,

покрытыхъ зеленью или снѣгомъ, отличается своимъ освѣжающимъ и во всѣхъ отношеніяхъ благотворнымъ дѣйствіемъ [84].

ШЕСТАЯ ГЛАВА.

Водородныя и кислородныя соединенія азота.

Въ прошлой главѣ мы видѣли, что непосредственно (т. е. при обык. усло-

видѣ слабого водяного раствора, препятствуютъ измѣненію животныхъ веществъ. Посредствомъ фенола, также какъ и посредствомъ хлора, легко устраняется запахъ отхожихъ мѣстъ, зависящій отъ измѣненія изверженныхъ веществъ. Салициловая кислота, тимолъ, простой деготь (особенно растворъ его въ шелокахъ, какъ предложилъ Ненскій) и т. п. вещества составляютъ подобныя же средства. Вещества поглощающія имѣютъ не меньшее, особенно предупредительное, значеніе, чѣмъ оба рода предыдущихъ средствъ; притомъ этотъ родъ веществъ соверш. безопасенъ. Эти вещества, сверхъ того, поглощаютъ пахучіе газы и пары, выдѣляющіеся при гниеніи, преимущественно амміакъ, сѣрнистый водородъ и разныя другія летучія соединенія. Къ этого рода веществамъ относятся: уголь, нѣкоторыя соли желѣза, гипсъ, соли магнезій и т. п. вещества, а также торфъ, мохъ (сфагнумъ), черноеземъ и глина. Вопросы о дезинфекціи и вентилированіи воздуха принадлежатъ къ весьма серьезнымъ вопросамъ общежитія и гигиены и столь обширны, что мы здѣсь могли только сдѣлать одинъ намекъ на ихъ сущность.

[84] Такъ какъ въ изслѣдованіяхъ разнаго рода (особенно надъ горѣніемъ, дыханіемъ и т. п.) часто приходится дѣлать подробные расчеты, основанные на знаніи состава обычнаго воздуха по вѣсу и объему, то считано нелишнимъ свести въ одно цѣлое свѣдѣнія о составѣ воздуха. Прежде всего должно раздѣлить составныя части воздуха на постоянныя и переменныя, подразумеывая подъ постоянными не только случайныя (напр. продукты дыма или дыханія), но и влажность, потому что абсолютное ея количество (напр. число граммовъ въ куб. метрѣ) сильно измѣняется съ температурою воздуха и съ его степенью сухости. Разсчитъ, дабы приводимыя, относятся къ постояннымъ составнымъ началамъ воздуха, исходя изъ того, что въ сухомъ воздухѣ содержится по вѣсу около 23,12% кислорода съ отклоненіями не болѣе $\pm 0,05\%$ и что вѣсъ литра такого воздуха (при норм. условіяхъ, т. е. при 0° и давленія 760 мм., при геогр. широтѣ 45°) около 1,293 гр. Затѣмъ должно замѣтить, что хотя водородъ, амміакъ и т. п. всегда входятъ въ составъ воздуха, но ихъ количество (напр. 0,02% по объему или

вѣяхъ) азотъ съ водородомъ и кислородомъ не соединяется, но водородомъ

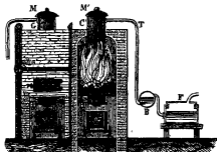
0,0018% по вѣсу водорода) такъ мало влияетъ на вѣсъ, опредѣленнаго объема воздуха и на всѣ расчеты, до него относящіяся, что покрывается разностями въ содержаніи кислорода и азота, а потому далѣе не входитъ въ расчетъ. Эти составныя части воздуха должно подразумевать всѣ вмѣстѣ подъ рубрикою: прочія сост. части, какъ подъ рубрикою аргона должно считать его спутниковъ: криптонъ, неонъ, ксенонъ и гелій. Такимъ образомъ составъ сухого воздуха:

	Составъ по объему.	Вѣсъ литра при 0° и 760 мм.	Въ куб. метрѣ при 0° и 760 мм.	Составъ по вѣсу.
Кислорода	20,91	1,429	129,8	23,12
Азота	78,23	1,251	978,7	75,72
Аргона (и т. п.)	0,80	1,78	14,2	1,10
Углекисл. CO ²	0,03	1,98	0,6	0,05
Прочіе газы	0,03	0,32	0,1	0,01

Сухой воздухъ 100,00 — 1292,4 100,00

Во всѣхъ этихъ числахъ послѣдняя цифра не вполне достовѣрна, такъ какъ наблюденія содержатъ свои погрѣшности и составъ воздуха свои измѣненія (для аргона Шлезингъ даетъ 0,935% по объему). На основаніи того, что сказано о влажности газовъ въ главѣ 1-й, выноска 1-я, т. е. зная упругость водяныхъ газовъ h мм. въ воздухѣ, а также зная барометрическое давленіе H мм. и температуру t° , легко разсчитать содержаніе частей и вѣсъ куб. метра воздуха въ каждомъ отдѣльномъ случаѣ. Напр. если $H = 740$, $t = 20^\circ$, $h = 10$ мм. (относ. влаж. 57,4%), то, считая вѣсъ литра водяного пара (при норм. услов.) = 0,8 гр., получимъ, что объемъ паровъ воды относится къ объему сухого газа какъ $h : H - h$ или какъ 10 : 740 — 10, т. е. въ литрѣ воздуха будетъ 13,5 куб. сант. вод. пара и 986,5 куб. сант. (или миллілитровъ) сухого воздуха, а такъ какъ объемный составъ этого послѣдняго данъ, то найдемъ и об. содержаніе всѣхъ составныхъ началъ. Зная же, что литръ водяныхъ паровъ при нормальныхъ условіяхъ вѣситъ 0,8 гр. и что коэф. расширенія газовъ и паровъ = 0,00367, легко уже разсчитать вѣсовую составъ и вѣсъ литра, не забывая

ные и кислородные соединения азота косвенно происходят и даже содержатся въ воздухѣ, водѣ и почвѣ. Такъ, смѣсь азота съ водородомъ въ присутствіи хлористоводороднаго газа HCl , при пропускании ряда электрическихъ искръ [1], образуетъ нашатырь NH_4Cl . Въ немъ HCl соединенъ съ NH_3 , следовательно, азотъ съ водородомъ прямо даетъ NH_3 или амміакъ [2], и онъ составляетъ простѣйшее, типическое соединеніе азота, а потому съ него мы



Сухая перегонка костей, производимая фабрично. Въ вертикальных цилиндрахъ (около 1½ метра вышины, а въ диаметръ около 30 сантиметровъ) С, установленныхъ въ печь, пожимаются кости и сжигаются. Пары продуктовъ перегонки (т. е. летучіе продукты разложения) проходятъ по трубкамъ Т въ охлаждаемыя трубы В и собираются Г. Когда пары перестанутъ отдѣляться, открываютъ задвижку Н, и обожженные кости вываливаются въ тележку У. Тогда, открывъ крышку М, наполняютъ цилиндры вновь костями. Амміачная вода отставляется и идетъ для переработки въ соли, какъ показано на слѣд. рис.

и начнемъ. Всѣ почти азотистыя вещества растений и животныхъ способны выдѣлять азотъ въ нихъ содержащійся

однако, что законы паровъ и газовъ (Мариотта, Дальтона и др.) даютъ лишь приближенные, а не абсолютно точные результаты.

[1] Въ воздухѣ, водѣ и почвѣ амміакъ и его соли получаются отъ разложения азотистыхъ веществъ растений и животныхъ, а также, вѣроятно, чрезъ восстановление азотнокислыхъ солей. При ржавленіи желѣза всегда образуется амміакъ. Его происхождение, по всей вѣроятности, зависитъ при этомъ отъ разложения воды и отъ дѣйствія водорода въ моментъ выдѣленія на азотную кислоту, заключающуюся въ воздухѣ (Клюэзъ), или отъ образования азотисто-амміачной соли, которая происходитъ при многихъ обстоятельствахъ, а по составу NH_4NO_3 равна азоту N^2 + вода $2\text{H}_2\text{O}$. Около вулкановъ иногда замѣчаютъ выдѣленіе паровъ амміачныхъ соединеній. Азотъ при накаливаніи соединяется прямо съ В, Mg, Са и многими другими металлами, а эти соединенія съ водою или при накаливаніи съ ѣдкими щелочами даютъ амміакъ. Это примѣры косвеннаго соединенія азота съ водородомъ.

[2] Если чрезъ амміачный газъ пропускать тихій разрядъ или же рядъ электрическихъ

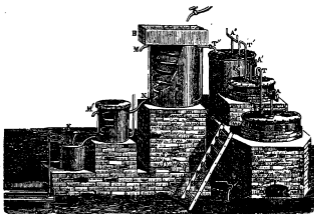
какъ амміакъ при накаливаніи со щелочью. Но и безъ присутствія щелочи большинство азотистыхъ веществъ при гніеніи и накаливаніи, безъ доступа или при маломъ доступѣ воздуха, выдѣляютъ содержащійся въ нихъ азотъ, по крайней мѣрѣ отчасти, если не весь, въ формѣ амміака. При накаливаніи животныхъ веществъ, напр., кожи, костей, мяса, волосъ, роговъ и пр. въ

искрѣ, то амміакъ разлагается на водородъ и азотъ. Это есть явленіе диссоціонное, т. е. рядъ искръ не разлагаетъ амміакъ до конца, а оставляетъ нѣкоторую его часть не разложенною. Изъ 2-хъ объемовъ амміака получается 1 об. азота и 3 об. водорода. Разложение NH_3 при накаливаніи изучали Рамзай и Юнгъ (1884) и показали, что при 500° разлагается $1\frac{1}{2}\%$, при 600° около 18% , при 800° 65% , но результаты едва-ли свободны отъ контактныхъ вліяній. При дѣйствіи такого разряда азотъ съ водородомъ также даетъ амміакъ, но не до конца.

Присутствіе свободнаго (не соединеннаго съ кислотами) амміака въ газѣ или въ водяномъ растворѣ узнается уже по его характеристическому запаху. Но многія амміачныя соли не имѣютъ этого запаха. Впрочемъ, прибавка къ нимъ щелочи (напр., ѣдкой извести, кали, натра) выдѣляетъ изъ нихъ амміачный газъ, особенно при нагреваніи. Чтобы сдѣлать его присутствіе очевиднымъ, достаточно внести въ его пары предметъ, смоченный растворомъ крѣпкой соляной (хлористоводородной) кислоты. Тогда появляется бѣлое облачко, или бѣлые видимыя пары. Это зависитъ оттого, что и NH_3 , и HCl летучи, испаряются, а встрѣчаясь даютъ твердый нашатырь, NH_4Cl , образующій облако. Обыкновенно для подобнаго испытанія обмакиваютъ стеклянную палочку въ соляную кислоту и держатъ ее надъ сосудомъ, выдѣляющимъ амміакъ. При маломъ содержаніи амміака, подобное испытаніе сомнительно — бѣлый паръ мало замѣтенъ. Тогда лучше брать бумажку, смоченную азотнортутную солью, соответствующею закиси HgNO^2 . Отъ паровъ амміака такая бумажка чернѣетъ, вследствие образованія чернаго соединенія закиси ртути съ амміакомъ. Малѣйшіе слѣды амміака, напр. въ текучей водѣ, открываются такъ называемымъ реактивомъ Нессера, содержащимъ щелочной растворъ — Hg въ KJ , потому что онъ даетъ бурый осадокъ ($\text{Hg}^2\text{NHN}^2\text{O}$) отъ малаго количества амміака.

Полезно указать здѣсь термодинамическія данныя (въ тысячахъ единицъ тепла, по Томсену) или количества тепла, отдѣляющіяся при образованіи амміака и его соединеній, взятыя въ количествахъ, выраженныхъ формулами. Такъ, напр., $(\text{N} + \text{H}^2)$ 26,7, показываетъ, что 14 грам. азота, соединясь съ 3 гр. водорода, освобождаютъ такое количество тепла, что 26,7 килограммовъ воды можно нагрѣть на 1° . $(\text{NH}_3 + \text{nH}_2\text{O})$ 8,41 (теплота растворенія), $(\text{NH}_3 + \text{nH}_2\text{O} + \text{HClnH}_2\text{O})$ 12,3; $(\text{N} + \text{H}^4 + \text{Cl})$ 90,6; $(\text{NH}^2 + \text{HCl})$ 41,9.

желѣзныхъ или чугуныхъ ретортахъ, т. е. безъ доступа воздуха, происходитъ, такъ называемая, сухая ихъ перегонка, причѣмъ часть образующихся веществъ остается въ ретортѣ и составляетъ угольный остатокъ, а другая часть, по своей летучести, выдѣляется черезъ трубку, идущую изъ реторты. Выдѣляющиеся пары при охлажденіи даютъ жидкость, раздѣляющуюся на два слоя: одинъ изъ нихъ, маслообразный, составляетъ такъ называемое животное масло (*oleum animale*), а другой слой (воднистый) содержитъ растворъ углеамміачной соли. Если эту воду смѣшать съ известью и нагревать, то известь отнимаетъ элементы угольной кис-



Заводскій способъ извлеченія амміака изъ амміачной воды, получающейся на газовыхъ заводахъ при сухой перегонкѣ каменнаго угля или чрезъ 6, 0-женіе мочы и т. п. Такая вода, смѣшанная съ известью, вливается въ котелъ С¹. Оттуда, по выдѣленіи большей части NH³, переливается въ котлы С² и С³. Последний нагревается топочю и въ немъ не остается въ растворѣ амміака; тогда вода изъ котла С² выливается внизъ. Изъ котла С² пары амміака и воды проходятъ чрезъ трубку Т въ котелъ С¹, изъ него въ С³ еще богаче образуютъ въ С¹ растворъ будетъ крапче, чѣмъ въ С², и въ С³ еще богаче NH³. Чтобы при нагреваніи невестъ не остлала, устроены мѣшалки А, А' и А''. Изъ котла С³ пары воды и амміака идутъ по трубкѣ Т³ въ холодильникъ съ мѣшечками, окруженными холодною водою, а изъ нихъ въ зольфону стьянку Р, гдѣ собирается растворъ амміака въ водѣ и откуда неустоявшіеся пары амміака проводятся въ плоскій, сосудъ R съ кислотомъ, удерживающаюмъ послѣдніе слѣды амміака. Размѣры заводскіе.

лоты отъ углеамміачной соли, и амміакъ, какъ газъ, выдѣляется [3]. Въ древнія времена амміачныя соединенія получа-

[3] Такую же амміачную воду, хотя пропорціонально взятому вѣсу—въ меньшемъ количествѣ, получаютъ при сухой перегонкѣ растений и при сухой перегонкѣ каменнаго угля, который есть остатокъ допотопныхъ растений. Во всѣхъ этихъ случаяхъ амміакъ происходитъ чрезъ разрушеніе сложныхъ азотистыхъ веществъ, находящихся въ животныхъ и растеніяхъ. Этими способами и получаютъ употребляющіяся въ практикѣ амміачныя соли. Въ настоящее время наибольшую массу амміачныхъ солей получаютъ изъ амміачной воды, получаемой въ видѣ побочнаго продукта при

лись въ Европѣ изъ Египта, гдѣ ихъ приготовляли изъ сажи, скоплавшейся при топкѣ пометомъ верблюдовъ, въ мѣстности, называвшейся Аммоніею (въ Ливіи), а потому получающаяся соль называлась *sal ammoniacum*, откуда произошло и самое названіе амміака. Нынѣ въ практикѣ амміакъ получаютъ почти исключительно изъ продуктовъ сухой перегонки каменнаго угля при полученіи изъ него кокса и свѣтильнаго газа (изъ амміачной воды). Получаемую амміачную воду (содержащую въ растворѣ соли амміака, преимущественно углекислыя) помѣщаютъ въ кубъ вмѣстѣ съ известью и нагреваютъ, причѣмъ вмѣстѣ съ водянымъ паромъ будетъ выдѣляться и амміакъ [4].

Только небольшое количество его потребляется въ практикѣ въ свободномъ видѣ, именно въ водяномъ растворѣ; большую же часть превращаютъ въ различныя соли, имѣющія техническое употребленіе, особенно въ нашатырь NH⁴Cl и въ сѣрно-амміачную соль (NH⁴)²SO⁴. Они суть солеобразныя тѣла, образующіяся потому, что амміакъ NH³ соединяется со всякими кислотами HX, образуя амміачныя соли NH⁴X. Нашатырь есть соединеніе амміака съ хлористымъ водородомъ NH⁴Cl.

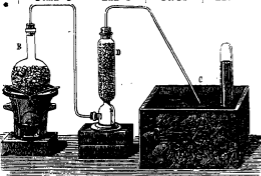
Его получаютъ, пропуская пары амміака и воды, отдѣляющіяся, какъ сказано раньше, изъ амміачной воды, въ водяной растворъ хлористаго водорода, а выпаривая растворъ, получаютъ нашатырь въ видѣ кристалловъ, растворяющихся въ водѣ [5] и подобныхъ по виду и свой-

судой перегонкѣ каменныхъ углей, производимой (въ огромномъ размѣрѣ) для приготовленія кокса и свѣтильнаго газа.

[4] Технические способы полученія амміачной воды и извлеченія изъ нея амміака въ нѣкоторой степени уясняются приложенными въ текстѣ рисунками.

[5] Обыкновенно на заводахъ эти кристаллы возгоняютъ, нагревая въ горшкахъ или котлахъ, при чемъ на холодныхъ покрывкахъ прибора пары нашатыря спускаются въ кору, и въ этомъ видѣ нашатырь поступаетъ въ продажу.

ствамъ обыкновенной соли. Изъ этого **нашатыря** NH_4Cl , какъ изъ всякой другой амміачной соли, весьма легко при готовитъ чистый **амміакъ**, нагревая съ известью. Бѣлая известь CaH_2O^2 , какъ щелочь, **отнимаетъ кислоту** и освобождаетъ амміакъ, образуя хлористый кальцій по уравненію: $2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{CaH}_2\text{O}^2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2 + 2\text{NH}_3$.



Полученіе газообразнаго амміака. Въ колбу В кладутъ смесь извести и нашатыря, въ цилиндрѣ D выдѣляющійся амміакъ высушивается, проходя черезъ куски глинаго кала, а въ ртутной ваннѣ С собирается амміачный газъ. 1/10.

При этомъ амміакъ, какъ тѣло газообразное, выдѣляется [6]. Должно замѣтить, что всѣ сложныя азотистыя вещества растений, животныхъ и почвы при нагреваніи съ избыткомъ сѣрной кислоты разрушаются, и при этомъ азотъ пѣликомъ переходитъ въ сѣрно-амміачную соль, изъ которой его можно

[6] Въ лабораторіи для приготовления амміака, въ стеклянную колбу насыпаютъ смѣсь равныхъ по вѣсу количествъ водной извести и нашатыря, превращеннаго въ мелкій однородный порошокъ, а горло колбы соединяютъ съ приборомъ, назначеннымъ для высушиванія происходящаго газа. Въ этомъ случаѣ для высушиванія нельзя употребить ни хлористаго кальція, ни сѣрной кислоты, потому что они поглощаютъ амміакъ, а потому для высушиванія употребляется твердое бѣлое калъ, способное удерживать воду. Газоводную трубку, идущую изъ прибора для сушенія, приводятъ въ ртутную ванну, если желаютъ имѣть сухой газообразный амміакъ, потому что воду также нельзя употребить для собиранія аммоніакальнаго газа. Расположеніе прибора изображено на рисункѣ. Въ этомъ сухомъ видѣ амміакъ былъ въ первый разъ полученъ Пристлеемъ, а его составъ изученъ Бертоле въ концѣ XVIII столѣтія.

Окись свинца, смѣшанная съ нашатыремъ (Изамберъ), разиваетъ амміакъ еще легче, чѣмъ известь, причина же и ходъ разложенія почти тѣ же самыя: $2\text{PbO} + 2\text{NH}_4\text{Cl} = \text{Pb}_2\text{OCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_3$. Происходить (вѣроятно) хлоръ-окись свинца.

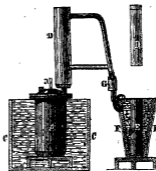
выдѣлитель избыткомъ щелочи. Реакція эта столь полна, что на этомъ основанъ способъ Кьельдаля для опредѣленія количества азота въ его соединеніяхъ.

Амміакъ есть **газъ** хотя безцвѣтный и похожій съ вида на тѣ газы, съ которыми мы уже познакомились, но отличающійся отъ всѣхъ другихъ весьма характеристичнымъ и сильнымъ запахомъ. Онъ раздѣдаетъ глаза и для дыханія положительно невозможенъ: животныя въ немъ умираютъ. Плотность его въ отношеніи къ водороду равна 8,5; онъ, значитъ, болѣе легокъ, чѣмъ воздухъ. Онъ принадлежитъ къ разряду газовъ, легко сжижаемыхъ [7].

[7] Это понятно уже изъ того, что температура его абсолютнаго кипѣнія лежитъ около $+130^\circ$ (гл. 2, выд. 29). Слѣдовательно, его при обыкновенной температурѣ и даже при гораздо высшихъ можно сгустить однимъ давленіемъ.

Скрытое тепло испаренія амміака около 300 ед. т., а потому сжиженный амміакъ можно примѣнять для полученія холода. Для этой цѣли нерѣдко употребляютъ крѣпкіе водные растворы амміака, которые, выдѣляя амміакъ, дѣйствуютъ подобнымъ же образомъ.

Представимъ, что имѣемъ насыщенный растворъ амміака въ замкнутомъ сосудѣ, сообщенномъ съ приемникомъ. Станемъ нагревать амміачный растворъ. Амміакъ (съ малымъ количествомъ воды) тогда выдѣлится и, накопясь, доведетъ давленіе въ приборѣ до значительной величины и затѣмъ начнетъ сгущаться въ болѣе холодныхъ частяхъ прибора. Слѣдовательно, при этомъ получится жидкій амміакъ. Прекратимъ теперъ нагреваніе сосуда съ воднымъ амміакомъ. Послѣ выдѣленія амміака въ немъ останется вода или растворъ, бѣдный амміакомъ. Лишь



Простой приборъ Кьерра для охлажденія и замораживанія. Изображенъ въ послѣднемъ своемъ положеніи, когда сосудъ А охлаждетъ и амміакъ изъ В испаряется. 1/10 натуральной величины.

только онъ начнетъ охлаждаться, въ немъ станутъ растворяться амміачныя пары, пространство раздѣдится, и въ приемникѣ произойдетъ быстрое испареніе сгущеннаго амміака. Испаряясь въ приемникѣ, онъ будетъ производить въ немъ холодъ, а самъ перейдетъ въ водный растворъ. Подъ конецъ получится первоначальный растворъ амміака въ водѣ. Итакъ, здѣсь при нагреваніи одной части замкнутаго сосуда произойдетъ увеличеніе давленія

Для превращенія въ жидкость Фарадей употребилъ слѣдующій способъ. Сухое хлористое серебро AgCl , при пропускании сухого амміака, поглощаетъ значительное количество NH_3 [8], особенно при охлажденіи. Полученное при этомъ твердое соединеніе амміака съ хлористымъ серебромъ вводится въ изогнутый конецъ А толстостѣнной



Сгущеніе амміака въ жидкость. Изогнутая стеклянная трубка из толстаго стекла. Въ А находится соединеніе хлористаго серебра съ амміакомъ, послѣ введенія этого соединенія въ трубку. 1/2.



Трубка, изображенная на рисункѣ, погружается концомъ А въ сосудъ съ водою, нагреваемый лампою, отчего выдѣляется амміакъ. Кончикъ В погружается въ стаканъ со смѣскою сѣды и соли, отчего въ этомъ холодномъ концѣ трубки сгущается амміакъ въ жидкость. 1/2.

стек. трубки, представленной на рисункѣ, и открытый конецъ В запаивается. Тогда слегка нагревають полученное соединеніе $\text{AgCl} \cdot 3\text{NH}_3$, причемъ амміакъ выдѣляется, потому что

вденія и сжатія NH_3 , а при охлажденіи его испареніе, производящее сильное охлажденіе. Такъ устроена простѣйшая *ледяная машина Карре*, изображенная на рис. Въ ней А изображаетъ сосудъ изъ котельнаго желѣза, куда вливается на холоду насыщенный растворъ амміака, DG труба, проводящая пары амміака въ приемникъ В. Всѣ части прибора должны держать газъ и сопротивляться давленію, могущему при нагреваніи амміака достигъ до 10-ти и болѣе атмосферъ. Изъ прибора долженъ быть изгнанъ воздухъ, иначе онъ препятствовалъ бы сгущенію амміака. Манипуляція съ такимъ приборомъ слѣдующая: сперва приборъ наклоняютъ такъ, чтобы жидкость, могущая остаться въ В, стекла въ А. Потомъ сосудъ А ставятъ на жаровню и медленно нагревають до того, чтобы термометръ α показывалъ 130°C . Въ это время амміакъ выдѣляется изъ А и сгущается въ В. Для облегченія сгущенія приемникъ В долженъ въ это время погрузить въ чашъ съ холодною водою. Когда можно полагать, что амміакъ выдѣлился, огонь изъ подъ А удаляютъ и этотъ сосудъ А теперь погружаютъ для охлажденія въ чашъ съ водою С. Въ этомъ положеніи приборъ изображенъ на нашемъ рисункѣ. Тогда сгустившійся амміакъ изъ приемника В переходитъ чрезъ испареніе въ воду сосуда А. При этомъ въ В происходитъ холодъ. Внутри приемника В въ цилиндрическое пространство Е вкладывается сосудъ D съ веществомъ охлаждаемымъ. Нагреваніе и охлажденіе длится около получаса,

оно легко диссоциируетъ. Другой конецъ трубки погружаютъ въ охлаждающую смѣсь. Давленіе отдѣляющагося газа и охлажденіе одной части прибора заставляютъ выдѣляющийся амміакъ сгущаться, и въ сгущенномъ состояніи онъ собирается въ охлажденномъ концѣ В въ видѣ жидкости. Если прекратить нагреваніе, то хлористое серебро снова поглощаетъ амміакъ. (Такимъ образомъ одна трубка можетъ служить для большого числа опытовъ). Сгущеніе амміака можетъ быть произведено также и обыкновенными способами, т. е. посредствомъ накачиванія нагнетательнымъ насосомъ въ охлажденное пространство сухого амміакальнаго газа. Сгущенный амміакъ [9] представляетъ безцвѣтную жидкость, весьма подвижную, имѣющую при 0° удѣльный вѣсъ 0,63 (Е. Андреевъ); при температурѣ, достигаемой въ смѣси жидкой углекислоты съ эфиромъ, сжиженный амміакъ кристаллизуется и въ этомъ твердомъ видѣ имѣетъ слабый запахъ, потому

при обыкновенныхъ размѣрахъ прибора (содержащаго до 2-хъ литровъ амміачнаго раствора) и на одинъ килограммъ сгорѣшаго угля производится до 5-ти килограммовъ льда. На заводахъ устраиваются иногда большія и сложные машины Карре.

[8] Ниже 15° (по Изамберу) получается $\text{AgCl} \cdot 3\text{NH}_3$, выше 20° $2\text{AgCl} \cdot 3\text{NH}_3$. Для послѣдняго вещества при 68° упругость выдѣляющагося амміака равна атмосферной, а для $\text{AgCl} \cdot 3\text{NH}_3$ около 20° , слѣд., при высшихъ температурахъ она болѣе атмосферной, а при низкихъ NH_3 поглощается и даетъ соединеніе. Слѣдовательно, здѣсь всѣ явленія диссоціаціи наблюдаются ясно. Жоанни и Крозье (1894) изслѣдовали подобныя соединенія съ AgBr , AgI , AgCN и AgNO_3 и нашли, что всѣ они даютъ опредѣленные соединенія съ NH_3 , напр.: $\text{AgBr} \cdot 3\text{NH}_3$, $2\text{AgBr} \cdot 3\text{NH}_3$ и $\text{AgBr} \cdot 2\text{NH}_3$, всѣ суть твердыя безцвѣтные вещества, разлагающіяся при давленіи атмосферы при $+3^\circ,5$, $+34^\circ$ и $+51^\circ$.

[9] Сгущеніе амміака въ жидкость можно производить безъ увеличенія давленія, только съ помощію охлаждающихъ смѣсей, дающихъ ниже -35° , а потому можно производить и въ сильное холода нашихъ зимъ. Примѣненіе сгущеннаго амміака къ движению машинъ составляетъ задачу, которая до нѣкоторой степени разрѣшена французскимъ инженеромъ Телье, а затѣмъ и другими. Сжиженный амміакъ, представляя много сходнаго съ водою, имѣетъ близкую къ ней и теплоемкость 1,02 (Eliel), скрытое тепло испаренія при $-30^\circ = 330$ кил. (упруг. = 1,15 ат.), при $0^\circ = 316$ (упругость 4,21 ат.), при $+30^\circ = 300$ килгр. (упруг. 11,62 атм.).

что при низких температурах упругость его паров весьма незначительна. Температура кипѣнія (при 760 мм.) жидкаго амміака лежитъ около -34° , т. плавленія около -78° , т. абс. кипѣнія (критическая) около $+130^{\circ}$.

Содержа въ себѣ много водорода, амміакъ самъ способенъ горѣть; однако, въ обыкновенномъ атмосферномъ воздухѣ его горѣніе непостоянно, или даже не происходитъ вовсе (п. ч. температура низка), въ чистомъ же кислородѣ онъ горитъ желтымъ пламенемъ [10], причемъ образуется вода, а освобождающийся азотъ даетъ отчасти кислородныя свои соединения, т. е. окислы азота, а частью выдѣляется въ свободномъ видѣ. Разложеніе амміака на водородъ и азотъ производится не только при накаливаніи и дѣйствіи

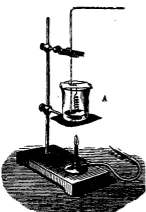
[10] Горѣніе амміака въ кислородѣ можно легко показать при помощи накаленной платины. Въ широкогорлую колбу (или, какъ на рисункѣ, тонкостѣнный стаканъ), способную вмѣщать около литра воды, вливаютъ небольшое количество воднаго раствора амміака, содержащаго 20%, послѣдняго. Въ него погружаютъ газообразную трубку въ 10 мм. діаметромъ, проводящую кислородъ. Но прежде чѣмъ пропускать этотъ газъ, въ ту же колбу вводятъ накаленную платиновую спираль; въ присутствіи платины пары амміака окисляются и горятъ, а платиновая проволока раскаляется еще болѣе. Тогда начинаютъ пропускать кислородъ, подогревъ амміачную жидкость. Проходящій кислородъ уноситъ вмѣстѣ съ собою часть амміака, и эта смѣсь амміака съ кислородомъ, при-

электр. искрѣ, но также посредствомъ многихъ окисляющихъ веществъ, напр. при пропусканіи амміака чрезъ трубку съ накаленною окисью мѣди. Воду можно собрать при этомъ веществами, ее поглощающими, а количество азота можно измѣрить въ газообразномъ видѣ и такимъ образомъ опредѣлить составъ амміака; этимъ способомъ получаютъ, что въ амміакѣ на 14 вѣсовыхъ частей азота находится почти ровно 3 вѣсовыхъ части водорода. По объемамъ же амміакъ состоитъ изъ 3 об. водорода и 1 об. азота, образующихъ 2 объема амміака [11].

Амміакъ способенъ соединяться со множествомъ веществъ, образуя, какъ вода, соединения различной степени прочности. Онъ растворяется больше, чѣмъ другіе изъ описанныхъ газовъ, въ водѣ и во многихъ водныхъ растворахъ. Въ 1-й главѣ мы уже видѣли, что одинъ объемъ воды растворяетъ при обыкновенной температурѣ около 700 объемовъ амміачнаго газа. Кусокъ льда, введенный въ амміакъ, плавится и быстро поглощаетъ его. Большая растворимость амміака даетъ возможность имѣть его всегда подъ руками въ видѣ раствора [12].

[11] Это можно проверить по плотностямъ, такъ какъ азотъ въ 14 разъ плотнѣе водорода, а амміакъ въ $8\frac{1}{2}$ разъ. Если бы 3 объема водорода съ 1 объемомъ азота дали 4 объема амміака, то эти 4 объема вѣсили бы въ 17 разъ болѣе, чѣмъ одинъ объемъ водорода, слѣд., 1 объемъ амміака вѣсилъ бы въ $4\frac{1}{4}$ раза болѣе, чѣмъ такой же объемъ водорода. Но такъ какъ происходитъ только 2 объема амміака, то онъ вѣситъ въ $8\frac{1}{2}$ разъ болѣе водорода, что и видимъ въ действительности.

[12] Водные растворы амміака легче воды и при 15° считая воду при $4^{\circ} = 10000$, ихъ уд. вѣса s въ зависимость отъ p , или процентнаго (по вѣсу) содержанія амміака выражаются параболою $s = 9992 - 42,5p + 0,21p^2$, напр., при 10% $s = 0,9588$. Если температура будетъ $= t$, но не менѣе 10° и не выше 20° , то должно придать къ удѣльн. вѣсу $(15 - t)(1,5 + 0,14p)$. Растворы, содержащіе болѣе 24% , недостаточно изслѣдованы въ отношеніи измѣненія ихъ уд. вѣса. Однако легко получить болѣе концентрированные растворы, а при 0° даже растворы близкіе по составу къ $\text{NH}^3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($48,6\%$ NH^3) и уд. вѣса до 0,85. Но подобные растворы выдѣляютъ при обыкновенной температурѣ много NH^3 , а потому болѣе 24% NH^3 рѣдко содержится въ растворахъ. Амміачные растворы, при значительномъ содержаніи NH^3 , даютъ льду-подобные кри-



Окисленіе амміака (растворъ котораго падаетъ въ стаканъ А) въ струѣ кислорода, проводимаго чрезъ газопроводную трубку. Оно совершается въ этомъ опытѣ при помощи накаленной платиновой проволоки, опущенной въ пары амміака. $\frac{1}{2}$ в.

ходя въ прикосновеніе съ накаленною платиновой проволокой, взрываетъ. Потомъ происходитъ нѣкоторое охлажденіе, отъ прекращенія горѣнія, которое возобновляется спустя нѣкоторое время, такъ что одинъ легкій взрывъ слѣдуетъ за другимъ. Во время окисленія, происходящаго безъ взрыва, появляются въ колбѣ бѣлыя пары азотистоамміачной соли и краснобурыя пары окисловъ азота; а при взрывѣ происходитъ полное горѣніе и, слѣдовательно, образуется вода и азотъ.

который въ практикѣ носить название **нашатырнаго спирта**, т. е. летучаго вещества, получаемаго изъ нашатыря. Водный амміакъ, отдѣляя постоянно амміачные пары, имѣеть запахъ, свойственный самому амміаку (оттого его зовутъ иногда нюхательнымъ спиртомъ). Весьма характерно и для насъ особо важно то, что водный растворъ амміака представляетъ щелочную реакцію, отчего и называется **ѣдкимъ амміакомъ** (летучею щелочью); и потому красная лакмусовая бумажка отъ него синѣеть, совершенно точно такъ, какъ отъ ѣдкаго кали или отъ ѣдкой извести. Посредствомъ воднаго и газообразнаго амміака можно насыщать кислоты точно такъ же, какъ и посредствомъ какихъ-либо другихъ щелочей. При этомъ амміакъ **прямо соединяется съ кислотами**; это составляетъ самую существенную химическую реакцію этого вещества. Если сѣрную, азотную, уксусную и всякую другую кислоту привести въ прикосновение съ амміакомъ, то онѣ растворяютъ въ себѣ этотъ газъ, отдѣляя притомъ большое количество тепла и образуя соединения,

стали много ниже 0° (напр., растворъ $8^{\circ}/_{10}$ при -14° , самые крѣпкіе при -48°), повидимому содержащіе амміакъ. При нагреваніи амміачныхъ растворовъ весь амміакъ изъ нихъ можетъ быть удаленъ, и даже сравнительно при весьма невысокой температурѣ; а потому при нагреваніи водяныхъ растворовъ, содержащихъ амміакъ, въ перегнанной и сгущенной жидкости получается очень крѣпкій растворъ амміака. Спиртъ, эфиръ и многія другія жидкости способны также растворять амміакъ. Растворы амміака, оставленные на воздухѣ, испаряютъ изъ себя часть амміака, вслѣдствіе извѣстныхъ уже намъ законовъ растворенія газовъ въ жидкостяхъ; но въ то же время амміачные растворы поглощаютъ изъ воздуха угольную кислоту и въ растворѣ остается углеамміачная соль.

Растворы амміака въ водѣ находятъ употребленіе какъ въ лабораторіяхъ, такъ и въ техникѣ, а потому приготавливаются весьма часто. Для этой цѣли устраиваютъ въ лабораторіяхъ сложные приборы, подобные изображенному на рис. I, а на заводахъ совершенно имъ подобные, но въ большихъ размѣрахъ (изъ глиняныхъ и металлическихъ сосудовъ). Въ *A* добывается газъ, по *ad* онъ проводится въ воду вульфовой стеклянки *B*, а затѣмъ въ рядъ другихъ *C*, *D*, *E*. Въ *B* газъ и подмѣси растворяются, но скоро растворъ насыщается и выдѣляетъ въ слѣдующіе сосуды

обладающія всеми свойствами солей. Такъ, напр., сѣрная кислота H^2SO^4 , поглощая амміакъ, образуетъ (при выпариваніи раствора) двѣ соли, смотря по относительному количеству амміака и кислоты. Одна соль образуется изъ $NH^3 + H^2SO^4$, слѣдовательно содержитъ NH^4SO^4 ; а другая образуется изъ $2NH^3 + H^2SO^4$, слѣдовательно, содержитъ $N^2H^8SO^4$. Первая соль имѣеть кислую реакцію, вторая среднюю, и онѣ называются: кислую сѣрноамміачною солью и среднюю или, просто, сѣрноамміачною солью. Такія же соли происходят и при дѣйствіи всякихъ другихъ кислотъ; только нѣкоторыя способны образовать однѣ среднія амміачныя соли, другія способны давать и среднія, и кислыя, что зависитъ отъ природы кислоты, а не отъ амміака, какъ мы то увидимъ впоследствии. Амміачныя соли очень подобны на видъ и по множеству своихъ свойствъ солямъ металлическимъ; напр., хлористый натрій или поваренная соль $NaCl$ сходственна съ нашатыремъ или хлористоводороднымъ соединеніемъ амміака NH^4Cl — не только по внѣшнему виду,

промытый, болѣе чистый амміакъ, конечно, только въ этихъ послѣднихъ получается чистый растворъ. Трубка *eff*, называемая *вентеровскою*, предохраняетъ приборъ *A* отъ

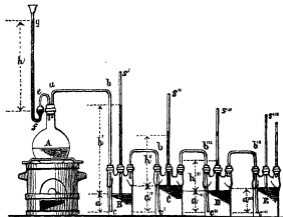


Рис. I. Приборъ для получения растворовъ амміака, снабженный предохранительными трубками *g* (здесь можно влить ртуть, чтобы лабѣжать высокой вѣтви *fg*), *a'*, *a''*, *a'''*.

возможности какъ значительнаго усиленія въ немъ упругости газа (тогда газъ вырвется чрезъ нее въ воздухъ), такъ и отъ значительнаго, случайнаго (напр., отъ охлажденія или отъ окончанія реакціи) уменьшенія давленія въ *A*. Если оно произойдетъ, уровень въ *fg* опустится и воздухъ ворвется въ *A*.

но даже и по кристаллической формѣ, по способности давать осадокъ съ со-

Иначе жидкость изъ *B* втянулась бы въ *A*. Для этой же цѣли служатъ предохранительныя трубки *s'*, *s''*, *s'''* и *s''''*, открытыя съ обоихъ концовъ и погруженныя въ жидкость. Безъ нихъ при случайной остановкѣ выдѣленія газа столь растворимаго, какъ аммиакъ, растворъ всосался бы изъ одной стѣкланки въ другую, напр., изъ *E* въ *D* и т. д. Чтобы ясно видѣть необходимость *предохранительныхъ трубокъ* въ газовыхъ приборахъ, необходимо разобрать, что *газовое давление* внутри замкнутаго снаряда должно превосходить атмосферное на высоту суммы столбовъ въ жидкости, чрезъ которую газу приходится проходить. Если газъ въ водѣ мало растворимъ, подобно углекислотѣ, но его надо пропускать чрезъ воду, напр. для промыванія, то рис. II и III ясно показываютъ, каково

лями серебра, по способности растворяться въ водѣ, выдѣлять хлористый водородъ при нагрѣваніи съ сѣрною кислотой, однимъ словомъ, въ цѣломъ рядѣ реакций замѣчается сходство полнѣйшее. Сходство состава видно, если сопоставить нашатырь NH^4Cl съ NaCl , поваренною солью, NH^4HSO^4 съ NaHSO^4 ,

можетъ происходить обратное движеніе газа, а оттого и всасываніе жидкости, чрезъ которую пропускается газъ въ сосудъ, служащій для выдѣленія газа. Вместо того, чтобы устраивать въ подобныхъ случаяхъ каждый разъ сложныя, громоздкія и ломкія приборы, подобіе представленныхъ на предшествующихъ рисункахъ, нынѣ употребляютъ многіе и разнообразныя готовые приборы, которые сильно упрощаютъ дѣло. Между всѣми ими по простотѣ устройства и полной увѣренности дѣйствія особо отличается приборъ проф. Тищенко, изображенный на рис. V. Это есть ничто иное, какъ обыкновенная стѣкланка съ вертикальною, стѣкланною-же внутри перегородкою; выдвигается въ формѣ изъ двухъ стѣкланыхъ пузырей, взаимно отливаемыхъ, что и образуетъ перегородку, имѣющую внизу одно или нѣсколько отверстій, съ каждаго изъ боковъ вверху по газопроводной трубкѣ, сверху же тубулу съ запираемой пробкой и служащій для вливанія промывной жидкости. Если они налиты въ такомъ количествѣ, что не могутъ наполнить ни одну изъ половинъ стѣкланокъ (раздѣленныхъ вертикальною перегородкою), а покрываютъ отверстия, сдѣланныя внизу перегородки, то газъ можетъ двигаться въ обѣ стороны, не вырсымая изъ прибора промывной жидкости. Если напр. въ правой половинѣ стѣкланки давление будетъ болѣе, чѣмъ въ лѣвой, въ эту послѣднюю перейдетъ жидкость изъ правой половины и

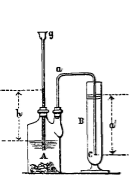


Рис. II. Положеніе уровня жидкостей въ приборѣ, служащемъ для добыванія водорода и т. п. газовъ.

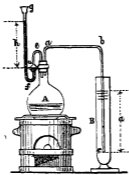


Рис. III. Добываніе газа съ предохранительною трубкою, дающею возможность приливать жидкость въ воронку *g*, не открывая пробки, и выходящаго перебарыванія жидкости изъ *B* въ *A*.

будетъ положеніе уровня жидкости въ предохранительной трубкѣ *g*, препятствующей жидкости изъ *B* попасть въ *A*, если здѣсь случайно произойдетъ уменьшеніе давления. Такія же вельтеровскія предохранительныя трубки присоединяются иногда къ газопроводнымъ, какъ видно на рис. IV.

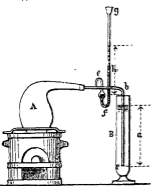


Рис. IV. Добываніе газа въ ретортѣ съ предохранительною трубкою, *g*, не позволяющею жидкости изъ *B* перебарываться въ *A*.

Устройство такихъ приборомъ съ предохранительными трубками особенно необходимо тогда, когда газъ долженъ — по условіямъ опыта — проходить чрезъ жидкости, что встрѣчается очень часто въ лабораторной практикѣ, а тогда легко

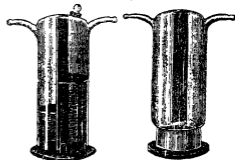


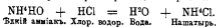
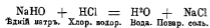
Рис. V. Приборы проф. Тищенко для промыванія и высушанія газовъ, внутри имѣютъ находящуюся стѣкланную перегородку съ отверстиями внизу. Лѣвый можетъ служить также для насыщенія воды аммиакомъ. Въ правой для высушанія помѣщаются куски CaCl_2 , KNO_3 и т. п.

газъ будетъ чрезъ отверстия проходить пузырьками чрезъ поднятый столбъ жидкости. При обратномъ измѣненіи давления произойдетъ то же самое, только въ другой половинѣ стѣкланки. Рядъ такихъ приборовъ Тищенко отлично можетъ служить для полученія насыщенныхъ растворовъ аммиака.

или азотноаммиачную соль NH^4NO^3 съ NaNO^3 , азотнатровою солью [13] и т. п. Очевидно, изъ сравненія вышеупомянутыхъ соединений, что ту роль, которую въ натриевыхъ соляхъ занимаетъ натрій, въ аммиачныхъ занимаетъ группа состава NH^4 , которую называютъ **аммоніемъ**. Если поваренную соль называютъ хлористымъ натріемъ, то нашатырь называется хлористымъ аммоніемъ.

Представленіе о томъ, что аммиачныя соли отвѣчаютъ сложному металлу аммонію, NH^4 , дано извѣстнымъ шведскимъ химикомъ Берцеліусомъ, послѣ предложенія, сдѣланнаго Амперомъ. Сходство между аммоніемъ и металлами приобретаетъ вѣроятность, вслѣдствіе того, что ртуть способна образовывать съ аммоніемъ сортучку (амальгаму) или растворъ, подобный тому, какой она образуетъ съ натріемъ и многими другими металлами. Все различіе сортучки аммонія отъ сортучки натрія состоитъ въ непостоянствѣ аммонія; этотъ послѣдній разлагается весьма легко на аммиакъ и водородъ [14],

[13] Параллелизмъ отношенія аммиачныхъ и натриевыхъ солей, повидимому, нарушается тѣмъ, что послѣднія образуются изъ щелочи или изъ окиси и кислоты съ выдѣленіемъ воды, тогда какъ аммиачныя соли образуются прямо изъ аммиака и кислоты безъ выдѣленія воды; но параллелизмъ выступаетъ, если сравнивать натровую щелочь съ воднымъ аммиакомъ и уподобить жидкій натръ соединенію аммиака съ водою; тогда и самое полученіе аммиачныхъ солей изъ такого гидрата аммиака будетъ вполне подобно полученію натриевыхъ солей изъ жидкаго натра. Приведемъ для примѣра дѣйствіе хлористаго водорода на оба вещества:



Какъ въ жидкомъ натрѣ замѣщается гидроксиль, или водный остатокъ OH, хлоромъ, такъ и въ жидкомъ аммиакѣ. Аналогія NH^4 съ Na и H видна между прочимъ и въ томъ, что безводная перекись водорода прямо поглощаетъ аммиачный газъ (берутъ H^2O^2 въ эфирномъ растворѣ), образуя перекисное соединеніе NH^4HO^2 (кубич. кристаллы, въ эфирѣ нерастворимы), подобное H^2O^2 или Na^2O^2 . Муассанъ, получивъ соединенія Вейля (см. слѣд. выписку) напр. NH^4Na , считаетъ, что свободный аммоній можно считать аналогомъ этихъ соединеній, то есть водородистымъ аммиакомъ NH^3H .

[14] Вейль (1864), дѣйствуя аммиакомъ на натрій при обык. темп. и значительныхъ дав-

натрій же неразложимъ. Таковую амальгаму или сортучку аммонія можно получить, если предварительно приготовить жидкую амальгаму натрія. Если эту послѣднюю облить крѣпкимъ растворомъ нашатыря и взболтать, то ртуть

леніяхъ, получилъ жидкій составъ, который изслѣдовалъ затѣмъ Жоанни (1889), подтвердившій первыя показанія Вейля. При 0° и атмосферномъ давленіи составъ ея Na+5,3 NH^3 . При удаленіи аммиака изъ жидкости (при 0°) выпадаетъ твердое тѣло мѣднокраснаго цвѣта, состава NH^3Na . Опрежденіе частичнаго вѣса этого вещества по пониженію упругости жидкаго аммиака дало вѣсъ частицы $\text{N}^3\text{H}^4\text{Na}^2$. Это есть значить, свободный аммоній, въ котор. одинъ N замѣненъ Na. Аналогичнаго состава оказались и полученныя соединенія K, Li, Ca и др. Сухой NH^3 поглощается лѣтнею при -70° , образуя синюю жидкость, а съ Na и K даетъ жидкость такого же цвѣта при -20° , съ металлическимъ же кальціемъ даетъ при $+20^\circ$ твердое тѣло состава Ca 4NH^3 . Всѣ они при нагреваніи разлагаются на NH^3 и металлъ или на амидъ NH^2R и H^2 (Муассанъ, гл. 14, вып. 62). Разложивъ NH^3Na при обыкновенной температурѣ Жоанни (1891) получилъ водородъ и натрій-амидъ NH^2Na въ мелкихъ безцвѣтныхъ кристаллахъ, растворимыхъ въ водѣ. Металлическій натрій съ насыщеннымъ растворомъ хлористаго натрія при прибавленіи жидкаго аммиака даетъ $\text{NH}^2\text{Na}^2\text{Cl}$, а это вещество подобно нашатырю, въ котор. H^2 замѣнены Na².

Сортучка аммонія была получена сперва совершенно такъ же, какъ сортучка натрія (Девя), а именно: берутъ кусокъ нашатыря, смачиваютъ его водою (чтобы сдѣлать проводникомъ тока): дѣлаютъ въ немъ впадину, наливаютъ въ нее ртуть и кусокъ кладутъ на пластянку платины, сообщающуюся съ положительнымъ полюсомъ гальванической батареи, и отрицательный полюсъ помѣщаютъ въ ртуть. При прохожденіи тока ртуть значительно увеличивается въ объемѣ, приобретаетъ вязкость, сохраняя свой металлическій видъ, какъ и въ томъ случаѣ, если вмѣсто куска нашатыря взять кусокъ соли натрія, калия и многихъ другихъ металловъ. Муассанъ (1901) для приготовленія амальгамы воспользовался сжиженнымъ аммиакомъ и низкими температурами. Амальгама натрія не дѣйствуетъ на сжиженный аммиакъ, но прибавляемый сухой іодистый аммоній реагируетъ, образуя—безъ выдѣленія газа—жидкую амальгаму аммонія, которая при охлажденіи до -80° совершенно отвердѣваетъ въ плотную массу. Если ее нагревать (послѣ промывки и удаленія жидкости), то при -40° она становится жидкою, а затѣмъ пѣнится и вслучивается отъ образующихся газовъ, которые оказались содержащими водородъ и аммиакъ $2\text{NH}^3 + \text{H}^2$. Попытки полученія самого аммонія (напр. реакцію $2\text{NH}^4\text{Li} + \text{H}_2\text{O} = \text{Li}^2\text{S} + 2\text{NH}^3$) при низк. темп. (до -73°) оказались безуспѣшными, получалась лишь смѣсь NH^3 съ H^2 .

сильно увеличивается въ своемъ объемѣ, дѣлается мало подвижною, сохраняя металлическій видъ. При этомъ ртуть растворяетъ аммоній; то есть аммоній ставовится на мѣсто натрія въ ртуть, а натрій ставовится на мѣсто аммонія въ нашатырь, образуя хлористый натрій: $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{HgNa} = \text{NaCl} + \text{HgNH}_4$. Конечно, амальгама аммонія не доказываетъ еще существованія самого аммонія въ отдѣльности, но показываетъ возможность существованія этого вещества и сходство его съ металлами (потому что только металлы растворяются въ ртуть) [15]. Амальгама аммонія кристаллизуется кубами, въ 3 раза тяжелѣе воды, постоянна только на холодѣ, а именно, при весьма низкихъ степеняхъ его. Но уже при обыкновенной температурѣ она разлагается, выдѣляя амміакъ и водородъ, причеиъ на 2 объема амміака выдѣляется 1 объемъ водорода, $\text{NH}_4 = \text{NH}_3 + \text{H}$. При дѣйствіи воды, амальгама аммонія даетъ водородъ и водный амміакъ, точно такъ же какъ амальгама натрія даетъ водородъ и гидратъ натрія, а потому въ водномъ или ѣдкомъ амміакѣ, сообразно съ теоріей аммонія, должно признать существованіе гидрата аммонія NH_4HO [16], точно такъ, какъ въ растворѣ ѣдкаго натра существуетъ NaHO . Гидратъ аммонія NH_4HO , какъ и самый аммоній, есть тѣло непостоянное, легко диссоциирующее и могущее существовать въ отдѣльности только развѣ при низкихъ температурахъ [17]. Обычные растворы амміака въ водѣ можно раз-

[15] Упомянемъ однако о томъ, что въ особыхъ условіяхъ могутъ образоваться амальгамы, сходныя по виду съ амальгамою аммонія и выдѣляющія водородъ. Такъ напр., если вѣбалтывать амальгаму цинка съ растворомъ хлористой платины, безъ доступа воздуха, то образуется губчатая масса, которая легко разлагается съ выдѣленіемъ водорода.

[16] Мы выше [12] видѣли, что растворимость NH_3 въ водѣ доходитъ при низкихъ температурахъ именно до частичнаго отношенія $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$, въ какомъ эти вещества содержатся въ ѣдкомъ амміакѣ, и быть можетъ, что при сильномъ охлажденіи ѣдкій амміакъ NH_4HO удастся уединить въ твердомъ видѣ. Глядя на растворы, какъ на диссоциированные опредѣленные соединенія, мы должны видѣть въ способности амміака сильно растворяться въ водѣ и приближаться при этомъ къ предѣлу NH_4HO подтвержденіе такого воззрѣнія.

смаивать, какъ продукты диссоціаціи этого гидрата, такъ какъ $\text{NH}_4\text{OH} = \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$. По своимъ химическимъ реакціямъ ѣдкій амміакъ (и вообще растворъ NH_3 въ водѣ) совершенно подобенъ ѣдкому натру NaHO , т. е. насыщаетъ кислоты, вступаетъ въ двойныя соляныя разложенія (напр. если дана соль MX , то реакція: $\text{NH}_4\text{OH} + \text{MX} = \text{NH}_4\text{X} + \text{MOH}$) и т. д., съ тою разностью, что эту щелочь можно до конца легко улетучить.

Всѣ амміачныя соли способны при **накаливаніи разлагаться** на амміакъ и кислоту, которые, при охлажденіи, вновь между собою соединяются. Если кислота нелетуча, то амміакальная соль ея при накаливаніи оставляетъ нелетучую кислоту, выдѣляя амміакъ; если же кислота летуча, то при накаливаніи амміачной соли и кислота, и амміакъ улетучиваются вмѣстѣ, образуя, при охлажденіи, вновь ту соль, которая служила для образованія **ка-**ровъ [18].

Амміакъ способенъ соединяться не только съ кислотами, но и со многими солями, какъ это видно прямо изъ его способности образовывать съ хлористымъ серебромъ опред. соединенія AgCl_3NH_4 и $2\text{AgCl}_3\text{NH}_3$ (упомянутыевыше). Точно также амміакъ поглощается различными кислородными металлическими солями, а также хлористыми, іодистыми и бромистыми металлами, причеиъ отдѣляется тепло. Нѣкоторыя изъ

[17] Въ подтвержденіе справедливости этого вывода должно привести тотъ фактъ, что существуютъ въ отдѣльности, какъ тѣла сравнительно весьма прочныя, щелочныя гидраты NR_4HO , совершенно аналогичные гидрату аммонія и представляющіе съ нимъ и съ NaHO поразительное сходство; отличаются же они отъ NH_4HO тѣмъ, что водородъ въ нихъ замѣненъ сложными группами: $\text{R} = \text{CN}^3, \text{C}^2\text{H}^5$ и т. д., напр., $\text{N}(\text{CN})^3\text{HO}$ и т. п. Подробности въ Органической химіи.

[18] Что амміакальныя соли при накаливаніи разлагаются, а не просто возгоняются, видно изъ того, что нашатырь NH_4Cl въ парѣ разлагается на амміакъ NH_3 и хлористый водородъ HCl , какъ это будетъ объяснено въ слѣдующей главѣ. Это видно также изъ того, что растворъ щавелеоамміачной соли разлагается, выдѣляя амміакъ уже при -1° . Слабые растворы амміачныхъ солей при кипѣніи даютъ водяной паръ съ щелочною реакціею отъ присутствія свободнаго амміака, выдѣлившагося изъ соли.

этих соединений лишаются своего аммиака, оставаясь на воздухѣ, другія только при накаливаніи, третьи отдаютъ аммиакъ водѣ при раствореніи; но инныя изъ этихъ соединений растворяются безъ разложенія и, при выпариваніи раствора, выдѣляются въ неизмѣненномъ видѣ. Все это показываетъ, что аммиачныя соединения, какъ водныя, болѣе или менѣе легко диссоціируютъ [19]. Нѣкоторые металлическіе окислы также поглощаютъ аммиакъ и въ водномъ аммиакѣ растворяются, таковы, напр., окиси: цинка, никкеля, мѣди и многихъ другихъ; большинство такихъ соединений непрочно. Способность аммиака соединяться съ окислами нѣкоторыхъ металловъ объясняетъ его дѣйствіе на нѣкоторые металлы: напр., на мѣдь въ присутствіи воздуха [19 bis].

Подобіе отношенія аммиака и воды къ солямъ и др. веществамъ выступаетъ иногда очень ясно, особенно въ томъ случаѣ, когда соль способна соединяться съ NH^3 и H^2O . Такова, напр., сѣрномѣдная соль CuSO^4 . Она, какъ мы видѣли въ 1-й главѣ, даетъ съ водою синіе кристаллы $\text{CuSO}^4 \cdot 5\text{H}^2\text{O}$, но безводная CuSO^4 поглощаетъ газообразный, сухой аммиакъ въ той же частичной пропорціи, образуя синее вещество $\text{CuSO}^4 \cdot 5\text{NH}^3$, а потому присоединяющийся къ солямъ аммиакъ можно назвать кристаллизационнымъ.

[19] Изамберъ изучалъ диссоціацию аммиачно-соляныхъ соединений, какъ мы видѣли въ выноскахъ 8, и показалъ, что многія соли способны при низкихъ температурахъ соединяться съ еще большими количествами NH^3 , что доказываетъ полную аналогію съ гидратами, и такъ какъ здѣсь легко уединяются определенныя соединения и наименьшая возможная упругость аммиака больше, чѣмъ воды, то для пониманія природы водныхъ растворовъ и для утвержденія понятія объ образованіи въ нихъ определенныхъ соединений, аммиачныя соединения представляютъ большой, особый интересъ.

[19 bis] Глава 5, выноска 2. Оттого мѣдныя сосуды не годны для жидкостей, содержащихъ аммиакъ. Желѣзо же имъ не измѣняется. Такъ какъ цинкъ прямо выдѣляетъ водородъ съ аммиакомъ (въ водн. растворахъ), то можно того же ждать и для мѣди, но средства здѣсь малы сами по себѣ, а потому здѣсь требуется присоединить еще кислородное средство. Мѣдныя сплавы можно чистить (удалить съ поверх. окислы) растворомъ аммиака.

Аммиаку, его соединенію съ водою и аммиачнымъ солямъ соотвѣтствуютъ многіе продукты прямого или косвеннаго замѣщенія. Нѣкоторые изъ простыхъ тѣлъ, напр., натрій, цинкъ, хлоръ и др. прямо выдѣляютъ изъ NH^3 часть водорода и становятся на его мѣсто, причѣмъ выдѣляющийся водородъ является или въ свободномъ видѣ, или соединяется съ дѣйствующимъ простымъ тѣломъ. Если металлическій натрій нагрѣвать въ атмосферѣ сухого аммиака, то выдѣляется водородъ, и натрій, становясь на его мѣсто въ аммиакѣ, образуетъ амидъ натрія NaNH^2 по уравненію: $\text{NH}^3 + \text{Na} = \text{NaNH}^2 + \text{H}$. Въ сущности такъ же можетъ дѣйствовать и хлоръ, образуя ClNH^2 , но освобождающийся водородъ, по большому сродству къ хлору, даетъ HCl и вообще реакція усложняется (см. гл. 11-я), хотя въ основаніи она такова же, какъ при дѣйствіи натрія. Нѣкоторые металлические соединения, по составу и реакціямъ соотвѣтствующія аммиаку, съ замѣной водорода металломъ, получаютъ прямо при накаливаніи металла въ азотѣ. Такъ литій и магній легко поглощаютъ при накаливаніи азотъ, образуя азотистыя соединения NLi^3 и N^2Mg^3 , которыя съ водою даютъ аммиакъ (напр. $\text{N}^2\text{Mg}^3 + 6\text{H}^2\text{O} = 3\text{MgH}^2\text{O}^2 + 2\text{NH}^3$), показывая этимъ, что они, какъ амидъ натрія, соотвѣтствуютъ аммиаку и представляютъ его составъ и строеніе, съ замѣною всего водорода металломъ, подобно тому какъ металлические окислы отвѣчаютъ водѣ и могутъ быть хорошо понимаемы, какъ продукты замѣны водорода — металлами. Но еще болѣе поучительны углеводородистые продукты замѣщенія водорода въ аммиакѣ, представляющіе составъ NH^2R , NHR^3 и NR^3 , гдѣ R есть углеводородъ какъ группа (или остатокъ), напр. R:CH^3 , C^2H^5 , C^6H^5 и т. п. Подобныя соединения, подробно описываемыя въ органической химіи, тѣмъ особо поучительны, что онѣ сохраняютъ свойство аммиака соединяться съ кислотами и давать соли, то есть и по химическому характеру совершенно отвѣчаютъ аммиаку. Въ природѣ, именно въ растеніяхъ и животныхъ, встрѣчаются такія азотисто-углеводородныя производныя аммиака и носятъ назва-

ніе алкалоидовъ, именно вслѣдствіе способности соединяться, какъ амміакъ, съ кислотами (напр. хининъ — въ хинной корѣ, никотинъ — въ табакѣ и т. п.) [20].

Перейдемъ теперь къ другимъ соединениямъ азота съ водородомъ и къ соединениямъ его съ кислородомъ. Но для того, чтобы наглядно охватить отношеніе между амміакомъ и другими соединениями азота, полезно узнать общій законъ замѣщеній, прилагающійся ко всѣмъ случаямъ, встрѣчающимся при замѣщеніи между элементами [20 bis], а потому показывающій также, какіе могутъ быть случаи за-

[20] Практическаго примѣненія амміака очень разнообразны. Употребленіе амміака, какъ раздражающаго средства, въ видѣ такъ называемаго нюхательнаго или нашатырнаго спирта, при обморокахъ и различныхъ припадкахъ — известно каждому. Для этой цѣли употребляютъ также углеамміачную легколетучую соль или смѣсь амміачной соли со щелочью. При втираніи въ кожу амміакъ также производитъ известное раздражающее дѣйствіе, отчего и употребляется иногда, какъ наружное средство. Такъ, напримѣръ, известная всѣмъ летучая мазь готовится изъ какаго-либо жидкаго масла, взболтаннаго съ растворомъ амміака. При этомъ часть масла даетъ мылообразное вещество. Растворимость жирныхъ веществъ въ амміакѣ, происходящая отъ образования какъ эмульсий, такъ и мыла, объясняетъ употребленіе его для вывода жирныхъ пятенъ. Употребляютъ его также, какъ наружное средство, при укушеніи насѣкомыхъ и ядовитыхъ змѣй и вообще въ медицинѣ. Замѣчательно также, что опьяненіе происходитъ очень скоро при приѣмѣ внутрь воды съ нѣсколькими каплями амміака. Много амміака идетъ въ красильномъ дѣлѣ для растворенія нѣкоторыхъ красокъ, напримѣръ кармина, для измѣненія оттѣнка другихъ, для уничтоженія дѣйствія кислотъ. Его употребляютъ также для приготовления искусственнаго жемчуга. Для этого разводятъ въ амміакѣ чешуйки особой мелкой рыбы и вдвуютъ полученный растворъ въ большіе стеклянные шарика, подобные жемчужинамъ, внутри пустые. Въ природѣ и искусствахъ, однако, чаще всего употребляется не свободный амміакъ, а его соли. Въ видѣ ихъ доставляется растеніямъ часть того азота, который необходимъ для образования въ нихъ бѣлковыхъ веществъ. По этой причинѣ употребляютъ нымѣ много сѣрноамміачной соли, какъ удобрительнаго вещества. Ту же роль могутъ выполнить селитра и остатки животныхъ, дающіе амміакъ при своемъ гніеніи. При окисленіи эти же, амміакъ дающіе вещества, образуютъ селитру почвы. По этой причинѣ, если весной вносятся въ почву амміачныя (водородистыя) соединения, ѣтомъ они превращаются въ азотнокислыя (кислородистыя) соли.

мѣщенія между кислородомъ и водородомъ, какъ составными частями воды. Законъ замѣщенія можно вывести изъ механическихъ началъ, если принять понятіе о частицѣ, какъ системѣ элементарныхъ атомовъ, находящихся въ известномъ химическомъ и механическомъ равновѣсіи. Удоболяя частицу системѣ тѣлъ, находящейся въ движеніи, напр., совокупности солища, планеты и спутниковъ, находящихся въ условіяхъ подвижнаго равновѣсія, мы должны ждать, что въ этой системѣ дѣйствіе одной части равно противодѣйствію другой, какъ слѣдуетъ по 3-му механическому закону Ньютона. Слѣдовательно, если дана частица сложнаго тѣла, напр., H^2O , NH^3 , $NaCl$, HCl и т. п., то всякія ея двѣ части должны въ химическомъ отношеніи представлять нѣчто одинаковое, силы и способности сходственныя, а потому *всякія двѣ части, на которыя можно раздѣлить частицу сложнаго тѣла, способны замѣщать другъ друга* [21].

[20 bis] Когда хлоръ, какъ мы далѣе подробно узнаемъ, замѣщаетъ водородъ, тогда самая реакція, при которой такая замѣна происходитъ, идетъ, какъ замѣщеніе, $AH + Cl^2 = ACl + HCl$, то-есть дѣйствуютъ два тѣла AH и хлоръ Cl^2 (не элементъ, а тѣло) и происходитъ два ACl и HCl , и притомъ 2 частицы дѣйствуютъ, 2 и происходитъ. Реакція подобнаго рода идти часто очень легко. Но замѣщеніе одного элемента A другимъ X происходитъ не всегда съ такою легкостью, ясностію и простотою. Замѣна между водородомъ и кислородомъ очень рѣдко совершается прямо при дѣйствіи этихъ простыхъ тѣлъ, но все-же замѣна этихъ элементовъ другъ другомъ составляетъ обыкновенный случай окисленія и восстановления. Говоря о законѣ замѣщеній, я имѣю въ виду замѣну элементовъ другъ другомъ, а не прямую реакцію замѣщенія. Законъ замѣщеній опредѣляетъ кругъ соединений даннаго элемента, если известны немногія его соединенія; напр., водородныя. Развѣтленіе понятія о законѣ замѣщенія желаніе найдутъ въ одномъ изъ моихъ лондонскихъ чтеній 1889 (Два лондонскихъ чтенія Д. Менделѣева, изданіе 2-ое).

[21] По существу дѣла понятно, что при замѣщеніи должно свою роль играть и средство, т. е. напр., хотя хлоръ съ натріемъ образуютъ $NaCl$, а потому хлоръ Cl можетъ замѣщать натрій Na , но это не всегда и не во всѣхъ случаяхъ. Закономъ указывается возможность этой замѣны, а затѣмъ, и это всего важнѣе, закономъ предвидятся относителныя количества, въ которыхъ совершается замѣна. Два атома водорода замѣняются, судя по составу воды, не двумя атомами кислорода,

Между сложными тѣлами, очевидно, должно избрать наиболѣе прочныя, чтобы приложеніе закона стало очевиднымъ, а потому возьмемъ хлористый водородъ HCl и воду H^2O , какъ прочнѣйшія соединенія водорода [21 bis]. По закону замѣщений, если элементы H и Cl способны дать частицу HCl , притомъ прочную, то они другъ друга способны замѣщать. И дѣйствительно, мы увидимъ далѣе (гл. 11), что въ массѣ случаевъ замѣщеніе между водородомъ и хлоромъ и обратно — существуетъ и легко воспроизводится. Если дано RH , то возможно и RCl , потому что HCl существуетъ и прочно. Частицу воды H^2O можно раздѣлить двумя способами, ибо въ ней 3 атома: на H и (HO) съ одной стороны и на H^2 и O съ другой. Слѣдовательно, если дано RH , ему отвѣчаетъ по первому виду замѣщений $\text{R}(\text{HO})$, а по второму R^2O ; если дано RH^2 , то ему отвѣчаютъ $\text{RH}(\text{OH})$, $\text{R}(\text{OH})^2$, RO , $(\text{RH})^2\text{O}$ и т. д. Группа (OH) есть тотъ самый **гидроксилъ или водный остатокъ**, о которомъ мы уже говорили въ 3-й главѣ, какъ о составной части гидратовъ щелочей, напр., $\text{Na}(\text{OH})$, $\text{Ca}(\text{OH})^2$ и т. п. Очевидно, судя по HCl , что (OH) замѣнимо Cl , потому что оба замѣнимы H , а такой случай есть обыденный въ

а однимъ, именно въ виду такого состава воды. И, конечно, чѣмъ сложнѣе частица, тѣмъ труднѣе получить продукты замѣщенія ея вслѣдствіе подраздѣленій. Замѣчу еще, что въ указанномъ видѣ законъ замѣщений объобщаетъ одновременно принципы такихъ явленій, какъ металлесія (см. гл. 11-я, замѣна водорода хлоромъ), окисленіе и гомологія (гл. 8), которыя обыкновенно (особенно подъ вліяніемъ электрическихъ и дуалистическихъ представлений) рассматриваются порознь и независимо другъ отъ друга. Обычные или привычные случаи замѣщенія — сходнаго сходнымъ — напр. между металлами, понимаются притомъ, какъ слѣдствіе того, что двѣ величины, равныя порознь нѣкоторой третьей, равны между собою, откуда ясно, что если существуютъ MX и RX , то M можетъ замѣщать R и обратно.

[21 bis] Если исходить изъ перекиси водорода H^2O^2 , то должно ждать еще высшихъ формъ окисленія, чѣмъ тѣ, которыя отвѣчаютъ водѣ, но въ нихъ и должны быть свойства перекиси водорода, то-есть чрезвычайная легкость (даже чрезъ контактъ) выдѣленія кислорода. И такія соединенія известны. Надъ-азотная, надѣрная и т. п. кислоты, дѣйствительно, представляютъ эти свойства, какъ увидимъ при ихъ описаніи.

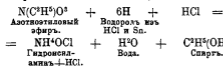
химическомъ отношеніи, потому что гидратамъ щелочей, напр. $\text{Na}(\text{OH})$ или $\text{NH}^4(\text{OH})$, отвѣчаютъ хлористые металлы NaCl и NH^4Cl . Въ углеводородахъ, напр. C^2H^6 , водородъ замѣнимъ хлоромъ и гидроксилломъ. Такъ, обыкновенный спиртъ есть ничто иное, какъ C^2H^6 съ замѣною въ немъ $\text{H} - (\text{OH})$, то есть $\text{C}^2\text{H}^5(\text{OH})$. Очевидно, что замѣщеніе водорода гидроксилломъ, въ сущности, составляетъ явленіе окисленія, потому что RH даетъ $\text{R}(\text{OH})$ или RHO . Перекись водорода въ этомъ смыслѣ можно разсматривать, какъ воду, въ которой водородъ замѣненъ воднымъ остаткомъ: $\text{H}(\text{OH})$ даетъ $(\text{OH})^2$ или H^2O^2 . Другой видъ замѣны, именно O вмѣсто H^2 , также составляетъ обычное химическое явленіе. Такъ, обыкновенный спиртъ $\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$ или $\text{C}^2\text{H}^5(\text{OH})$, взятый въ видѣ вина, окисляясь на воздухѣ, даетъ уксусную кислоту $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$ или $\text{C}^2\text{H}^3\text{O}(\text{OH})$, причѣмъ H^2 замѣщается O . Въ дальнѣйшемъ изложеніи мы будемъ имѣть случай не разъ прибѣгать къ закону замѣщений для уясненія химическихъ явленій и отношеній.

Примѣнимъ теперь эти понятія къ амміаку, чтобы видѣть его отношеніе къ другимъ соединеніямъ азота. Изъ амміака NH^3 и изъ ѣдкаго амміака $\text{NH}^4(\text{OH})$ чрезъ замѣну водорода гидроксилломъ или чрезъ замѣну H^2 кислородомъ могутъ произойти, очевидно, многія тѣла. Такъ оно и есть. Крайніе случаи такой замѣны получатся, съ одной стороны, когда представимъ замѣну въ NH^3 водорода воднымъ остаткомъ, т. е. когда получится $\text{NH}^2(\text{OH})$, а съ другой стороны, когда представимъ, что въ $\text{NH}^4(\text{OH})$ весь водородъ замѣстится кислородомъ, т. е. получится $\text{NO}^2(\text{OH})$. Оба предвидимыя крайніе случаи примѣненія закона замѣщенія, очевидно, суть продукты окисленія, такъ какъ $\text{NH}^2(\text{OH}) = \text{NH}^3 + \text{O}$, а $2\text{NO}^2(\text{OH}) = 2\text{NH}^3 + 4\text{O}^2 - 2\text{H}^2\text{O}$, и оба они извѣстны какъ самостоятельныя вещества. Первое изъ нихъ $\text{NH}^2(\text{OH})$ носитъ названіе **гидроксиламина**, потому что вещества, содержащія амміачный остатокъ NH^2 , называютъ амидами или аминами, и самый остатокъ NH^2 называютъ амидомъ, остатокъ же воды OH , какъ упомянуто выше, называется гидроксилломъ,

здѣсь же они соединены. Второй же изъ указанныхъ, а именно высшій продуктъ окисленія, $\text{NO}^2(\text{OH})$ есть ничто иное, какъ азотная кислота, которой отвѣчаетъ ангидридъ N^2O^5 и соли NMO^3 . А такъ какъ между двумя указанными крайними примѣрами замѣщешій могутъ быть и промежуточные, то, исходя изъ амміака и его соединенія съ водою, при помощи закона замѣщенія можно понять всѣ извѣстныя соединенія, содержащія азотъ, водородъ и кислородъ. Проще всего при этомъ исходить изъ ѣдкаго амміака и замѣщенія гидроксидомъ.

Первый продуктъ такой замѣны будетъ $\text{NH}^3(\text{OH})^2 = \text{NH}^5\text{O}^2$. Съ выдѣленіемъ H^2O онъ дастъ упомянутый выше гидроксиламинъ $\text{NH}^2(\text{OH})$. Вещество это получено въ 1865 г. Лоссенномъ, какъ продуктъ раскисленія (при дѣйствіи водорода въ моментъ выдѣленія, при дѣйствіи SO^2 и др. возстановителей) азотной кислоты, въ видѣ соли, то есть въ соединеніи съ кислотою. Это послѣднее обстоятельство опредѣляется тѣмъ, что въ гидроксиламинѣ находится еще много водорода, соединеннаго съ азотомъ, а потому полученное вещество, какъ амміакъ, способно съ кислотами давать соли [22]. Но обра-

[22] Хлористоводородное соединеніе гидроксилamina имѣетъ составъ $\text{NH}^2(\text{OH})\text{HCl} = \text{NH}^3\text{ClO}$, т. е. это есть какъ бы окисленный нашатырь. Оно получено Лоссенномъ въ 1866 году, при дѣйствіи олова и хлористаго водорода въ присутствіи воды на вещество, называемое азотноуглевымъ эфиромъ; при этомъ дѣйствуетъ на элементы азотной кислоты водородъ, выдѣляемый оловомъ изъ хлористаго водорода:



Здѣсь, значитъ, раскисляется азотная кислота, но не прямо въ амміакъ, а въ гидроксиламинъ. Азотная кислота, въ смѣси съ водою и сѣрною или соляною кислотою при охлажденіи и прикатодѣ изъ металл. ртути или изъ амальгамы свинца, почти на цѣло возстановляется гальваническимъ токомъ въ гидроксиламинъ (Тафель 1902). Гидроксиламинъ образуется также при пропусканіи окиси азота NO въ смѣсь олова и соляной кислоты, т. е. при дѣйствіи выдѣляющагося водорода на окисъ азота: $\text{NO} + 3\text{H} + \text{HCl} = \text{NH}^3\text{OCl}$ и во многихъ другихъ случаяхъ. По способу Лоссепа, берутъ смѣсь 30 частей азотноугле-

зованіе гидроксилamina $\text{NH}^2(\text{OH}) = \text{NH}^3\text{O}$ даетъ поводъ ожидать еще

ваго эфира, 120 частей олова и 40 частей водяннаго раствора хлористаго водорода, имѣющаго удѣльный вѣсъ 1,06. Спустя нѣкоторое время, наступаетъ реакція сама собою. Послѣ ея окончанія, выдѣляютъ олово посредствомъ сѣрнистаго водорода, выпариваютъ растворъ и получаютъ при этомъ много нашатыря (который происходитъ чрезъ дальнѣйшее дѣйствіе водорода на гидроксиламиновое соединеніе, т. е. водородъ отнимаетъ отъ него кислородъ); подъ конецъ остается растворъ, содержащій гидроксиламиновую соль; эту соль растворяютъ въ безводномъ спиртѣ и очищаютъ, прибавляя хлористую платину, которая выдѣляетъ амміачную соль, еще остающуюся въ растворѣ. Послѣ стужеія спиртовой жидкости, выдѣляется въ видѣ кристалловъ NH^3OCl . Это вещество плавится около 150° и тогда же разлагается, выдѣляя азотъ, соляную кислоту, воду и нашатырь. Смѣшивая растворъ этой соли съ сѣрною кислотою, получаютъ сѣрнокислое соединеніе гидроксилamina, также растворимое въ водѣ, какъ и хлористоводородное соединеніе; это показываетъ, что гидроксиламинъ, подобно самому амміаку, образуетъ рядъ солей, въ которыхъ одна кислота можетъ замѣняться другою. Смѣшивая крѣпкій растворъ гидроксиламиновыхъ солей съ растворомъ ѣдкой щелочи, можно было бы ожидать выдѣленія самого гидроксилamina, подобно тому, какъ въ этихъ обстоятельствахъ амміачныя соли выдѣляютъ амміакъ, но освобождающійся гидроксиламинъ тотчасъ разлагается, причемъ образуется азотъ и амміакъ (върѣзотно и закисъ азота): $3\text{NH}^3\text{O} = \text{NH}^3 + 3\text{H}^2\text{O} + \text{N}^2$. Разбавленные растворы даютъ такую же реакцію, хотя очень медленно. Разлагая растворъ сѣрнокислой соли гидроксилamina гидратомъ барита, получаютъ въ водянномъ растворѣ нѣкоторое количество гидроксилamina (часть разлагается). Гидроксиламинъ въ водномъ растворѣ осаждастъ основныя гидраты, подобно амміаку, а окиси мѣди, серебра и другихъ раскисляетъ.

Свободный гидроксиламинъ полученъ Лобри де Брюинемъ (1891). Это твердое кристаллическое вещество (уд. вѣсъ 1,935), безъ цвѣта и запаха, съ температурой плавленія $+33^\circ$, сильно гигроскопическое, способное при маломъ давленіи легко перегоняться (такъ его очищаютъ), но при обык. давленіи отъ нагнѣванія разлагающагося со взрывомъ. Въ обыкновенныхъ растворителяхъ, какъ въ хлороформѣ, бензинѣ, углесномъ эфирѣ, сѣроуглеродѣ, гидроксиламинъ почти вовсе не растворяется. Водные растворы его, содержащія до 60% (уд. в. 1,15 при 20°), являются довольно прочными: въ теченіи многихъ недѣль они сохраняются безъ измененія. Для приготовленія чистаго гидроксилamina Лобри де Брюинъ исходилъ изъ хлороводородной соли. Послѣдняя обработывалась сначала метиломъ натрія (CH^3NaO) и затѣмъ къ смѣси прибавлялся метиловый спиртъ. Выдѣлившійся въ осадокъ хлористый натрій фильтрованіемъ отдѣлялся отъ раствора. (Введеніе метиловаго спирта

двух других соединений азота: N^2H^4 и NH , то есть свободного амида $(NH^2)(NH^2) = N^2H^4$ и свободного имида NH (азотъ послѣдній равняется NH^3O — H^2O), для которыхъ, какъ для водородныхъ соединений, подобныхъ аммиаку, должно ждать способности соединяться съ кислотами. Ожиданіе свободного амида отвѣчаетъ закону замѣщений, потому что, выразивъ аммиакъ чрезъ $(NH^2)H$, должно видѣть, что группа NH^2 способна замѣщать водородъ, а при подобной замѣнѣ изъ аммиака и получится амидъ $(NH^2)NH^2 = N^2H^4$. Вещество это открыто Курціусомъ (1887 г.) и получило названіе гидразина N^2H^4 [22 bis]. Оно образуетъ жид-

кость, кипящую около 113° , способную давать прочный гидратъ $N^2H^4H^2O$ (его

ствуютъ, какъ сильные восстановители, выделяя азотъ, при накаливании даютъ аммиачныя соли, азотъ и водородъ, съ азотисто-кислыми солями выделяютъ азотъ. Сернокислая соль $N^2H^4H^2SO^4$ трудно (3 ч. на 100 воды) растворима въ холодной водѣ, легко въ горячей, уд. вѣс. 1,378, плавится 254° , и тогда и разлагается. Хлористоводородная соль $N^2H^4H^2Cl$ кристаллизуется октаэдрами, легко растворяется въ водѣ, но не въ спиртѣ, при 198° плавится, выделяя HCl и образуя N^2H^4HCl , при быстромъ нагреваніи разлагается со взрывомъ, съ $PtCl^3$ тотчасъ выделяетъ азотъ, образуя $PtCl^3$. При дѣйствіи щелочей соли $N^2H^4H^2X$ даютъ гидратъ амида $N^2H^4H^2O$, образующій дымящую жидкость, застывающую около 10° (уд. вѣс. 1,03), кипящую при 199° , почти неизбѣжную запаха: водный растворъ ея развѣиваетъ стекло и каучукъ, имѣетъ щелочной вкусъ и ядовитыя свойства. Гидратъ съ окисью барія даетъ безводный гидразинъ, въ видѣ жидкости (уд. в. 1,01), кипящей при 113° (но все же лучше перегонять подъ уменьш. давлениемъ, ибо легко разлагается) и застывающей около $+1^\circ$. Восстановляющая способность гидрата ясно видна потому, что изъ растворовъ Pt и Ag онъ восстанавливаетъ металлы. Съ HgO даетъ взрывъ. Иодноватая кислота HJO^3 и ея соли (даже нерастворимая въ водѣ баритовая соль Ba^2O^6) окисляютъ соли гидразина при обыкновенной температурѣ и нацѣло превращаются въ іодистый водородъ, образуя газообразный азотъ (Диттъ), напр. $Ba^2O^6 + 3N^2H^4H^2SO^4 = 2HJ + 2H^2SO^4 + BaSO^4 + 6H^2O$ (эта реакція столь полна, что, измѣряя объемъ азота, можно точно судить о количествѣ баріа, что Риглеръ предложилъ примѣнять при анализахъ). Съ алдегидомъ RO прямо реагируетъ, образуя N^2R^2 и воду, напр., съ бензойнымъ алдегидомъ даетъ очень прочный, малорастворимый бензалазминъ $(C^6H^5CHN)^2$, желтаго цвѣта (въ этомъ видѣ легко очищается). Замѣтимъ, что гидразинъ часто образуетъ двойныя соли, напр. $MgSO^4N^2H^4H^2SO^4$ или $KClN^2H^4HCl$ и что при дѣйствіи азотистой кислоты на алдегидаммиакъ также образуется гидразинъ. Продукты замѣщенія въ гидразинѣ водорода углеводородными группами R ($R = CH^3, C^2H^5, C^3H^7$ и т. п.) получены ранѣе самого гидразина, напр. $NHRNH^2, NR^2NH^2$ и $(NRH)^2$.

Изъ теплоты горѣнія, опредѣленной сжиганіемъ $N^2H^4H^2SO^4$ въ калориметрической бомбѣ $+127,7 K$, выводится теплота образованія изъ элементовъ воднаго гидразина $-9,5 K$. Слѣдовательно гидразинъ—соединеніе эндотермическое; переходъ его въ аммиакъ съ присоединеніемъ водорода сопровождался бы выдѣленіемъ 51,5 K. Въ присутствіи кислоты числа эти были бы еще болѣе на $+14,4 K$. Поэтому прямой обратный переходъ отъ аммиака къ гидразину невроятенъ. Что касается перехода гидроксилamina къ гидразину, то такой переходъ сопровождался бы выдѣленіемъ тепла $(+21,5 K$ въ водномъ растворѣ).

На амидъ должно смотрѣть, какъ на веще-

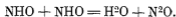
производится съ тою цѣлью, чтобы образующійся осадокъ хлористаго натрія не облекалъ нерастворившейся хлороводородной соли гидроксилamina. При дѣйствіи восстановителей NH^2O даетъ NH^2 , при дѣйствіи $NaHO$ даетъ NH^2 и NHO^2 или N^2O , а при окисленія азотноватякую кислоту (Колотвы, 1893).

Гидроксилaminъ полученъ во многихъ случаяхъ, напр., при дѣйствіи олова на разбавленную азотную кислоту, при дѣйствіи цинка на азотно-этиловый эфиръ и слабую соляную кислоту, при дѣйствіи HCl на гремучую ртуть и др. Отношеніе между гидроксилaminомъ $NH^2(OH)$ и азотистою кислотою $NO(OH)$, столь ясное по смыслу закона замѣщений, выступаетъ въ дѣйствительности въ тѣхъ случаяхъ, когда восстановители дѣйствуютъ на соли азотистой кислоты. Такъ, Raschig (1888) предложилъ для полученія гидроксилaminовой соли сѣрной кислоты слѣдующій способъ: берется смѣсь кристичныхъ растворовъ пайныхъ количествъ азотистокислой соли KNO^2 и ѣдкаго кали KHO и въ эту смѣсь пропускается, при охлажденіи, въ избытокъ сѣрнистый газъ, а потомъ полученный растворъ долгое время кипятятъ, причемъ получается смѣсь сѣрнокислыхъ солей калия и гидроксилamina. Въ результатѣ: $KNO^2 + KHO + 2SO^2 + 2H^2O = NH^2(OH)H^2SO^4 + K^2SO^4$. Смѣсь солей раздѣляютъ кристаллизацией (См. гл. 20, выв. 40).

[22 bis] Свободный амидъ, называемый гидразиномъ N^2H^4 или $2NH^2$, полученъ Курціусомъ (1887) при посредствѣ диазо-уксуснаго эфира или изъ триазоуксусной кислоты. Curtius and Jay (1889) показали, что триазоуксусная кислота $CHN^2(COHO)$ (частичную формулу должно утратить) при нагреваніи съ водою или минеральными кислотами даетъ (вполнѣ точно) шавелевую кислоту и амидъ (гидразинъ): $CHN^2COOH + 2H^2O = (COOH)^2 + N^2H^4$, т. е. (эмпирически) кислородъ воды становится на мѣсто азота триазоуксусной кислоты. Амидъ при этомъ получается въ видѣ соли. Съ кислотами амидъ даетъ очень прочныя соли двухъ типовъ N^2H^4HX и $N^2H^4H^2X^2$, напр., съ HCl, H^2SO^4 и т. п. Соли легко кристаллизуются, въ кислыхъ растворахъ дѣй-

можно разсматривать, какъ ѣдкій амміакъ NH^4OH , въ которомъ Н замѣнено NH^2 , обладающій рѣзкими свойствами щелочей. Гидразинъ между прочимъ образуется чрезъ восстановление (сѣрнистымъ аммоніемъ) азотноватистой кислоты $\text{N}^2(\text{HO})^2$, съ которою мы далѣе познакомимся ($\text{N}^2\text{H}^2\text{O}^2 + 3\text{H}^2 = \text{N}^2\text{H}^4 + 2\text{H}^2\text{O}$), потому что она составляетъ, какъ и амидъ, одно изъ промежуточныхъ веществъ — между амміакомъ и азотною кислотою, а до сихъ поръ подобныя промежуточные продукты удалось получить почти исключительно путемъ восстановления изъ болѣе окисленныхъ продуктовъ, а не путемъ окисленія болѣе водородныхъ соединений. Что же касается до свободнаго имида NH (или быть можетъ N^aH^a), равнаго гидроксиламину безъ воды, то его до сихъ поръ не получили и если получать, то это должно быть тѣло, легко разлагающееся на азотъ и водородъ [23].

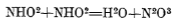
Второй продуктъ замѣщенія гидросиломъ водорода въ ѣдкомъ (водномъ) амміакѣ $\text{NH}^2(\text{OH})^3 = \text{NH}^5\text{O}^3$ чрезъ потерю воды долженъ дать NH^3O^2 и NHO . Это есть азотноватистая кислота, являющаяся, впрочемъ, въ видѣ полимера $\text{N}^2\text{H}^2\text{O}^2$; она далѣе описывается. Но такъ какъ въ ней еще есть водородъ и кислородъ, то и для нея должно ждать выдѣленія воды и образованія описываемой далѣе закиси азота:



ство, относящееся къ NH^4 , какъ H^2O^2 относится къ H^2O . Вода $\text{H}(\text{OH})$ даетъ, по закону замѣщенія, $(\text{OH})(\text{OH})$, то-есть перекись водорода, амміакъ $\text{H}(\text{NH}^2)$ образуетъ гидразинъ $(\text{NH}^2)(\text{NH}^2)$, то-есть свободный амміачный остатокъ NH^2 , или амидъ. Для фосфора подобное вещество, какъ увидимъ далѣе, давно известно подъ именемъ жидкаго фосфористаго водорода P^2H^4 .

[23] Въ свободномъ состояніи имидъ NH не полученъ, но его хлористоводородная соль NHNCI повидимому получена (1890) Моме при накаливаніи двойной соли двухлористой платины и вазштыря: $\text{PtCl}^2\text{NH}^2\text{Cl} = \text{Pt} + 2\text{HNCI} + \text{NHNCI}$. Она растворима въ водѣ, изъ раствора кристаллизуется въ шестигранныхъ ромбическихъ призмахъ, а съ FeCl^3 даетъ двойную соль $\text{FeCl}^3\text{NHNCI}$. Соль NHNCI по составу тождественна (изомерна) съ первымъ возможнымъ продуктомъ металенсія амміака NH^2Cl , но что либо общее по свойствамъ съ нимъ имѣть едва ли можетъ.

Третій продуктъ замѣщенія: $\text{NH}(\text{HO})^4 = \text{NH}^5\text{O}^4$ съ потерю воды долженъ дать азотистую кислоту, описываемую далѣе, NHO^2 и ея ортогидратъ $\text{N}(\text{OH})^3$, а чрезъ окончательное выдѣленіе элементовъ воды:



азотистый ангидридъ N^2O^3 , далѣе описываемый.

Четвертый, и послѣдній, продуктъ разсматриваемаго замѣщенія, т. е. $\text{N}(\text{HO})^5$, съ потерю воды дастъ ортоазотную кислоту NH^3O^4 [24], а затѣмъ высшую степень окисленія азота — азотную кислоту NHO^3 и ея ангидридъ N^2O^5 [25] $\text{NHO}^3 + \text{NHO}^3 = \text{H}^2\text{O} + \text{N}^2\text{O}^5$.

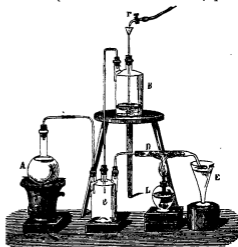
[24] Фосфоръ, какъ увидимъ въ 19 главѣ, даетъ PH^3 , отвѣчающій NH^3 , и образуетъ фосфористую кислоту PH^3O^3 , которая аналогична азотистой, какъ фосфорная азотной, но фосфорная или, лучше, ортофосфорная PH^3O^4 кислота способна терять воду и давать пиро- и мета-фосфорныя кислоты. Послѣдняя равна орто-кислотѣ безъ воды $= \text{PHO}^3$, а потому азотная кислота NHO^3 есть собственно мета-азотная. Такъ и азотистая NHO^2 есть мета-азотистая (ангидридная) кислота, а тогда орто-азотистая кислота есть $\text{NH}^3\text{O}^3 = \text{N}(\text{OH})^3$; для азотной же кислоты должно ждать, кромѣ обыкновенной или мета-азотной кислоты $\text{NHO}^3 (= \frac{1}{2} \text{N}^2\text{O}^4\text{H}^2\text{O})$, еще орто-азотной кислоты $\text{N}^2\text{HO}^4 (= \frac{1}{2} \text{N}^2\text{O}^4\text{H}^2\text{O})$ и промежуточной пироазотной $\text{N}^2\text{H}^2\text{O}^2$, соответствующей пирофосфорной кислотѣ P^2HO^4 . Мы увидимъ (напр. гл. 16, выносокъ 21), что въ азотной кислотѣ дѣйствительно наблюдается склонность обычныхъ солей (мета-кислоты) MNO^3 соединяться съ основаніями M^2O и приближаться къ составу орто-соединеній, которыя равны метасоед. + основанію ($\text{MNO}^3 + \text{M}^2\text{O} = \text{M}^2\text{NO}^4$).

[25] Азотная кислота отвѣчаетъ ангидриду N^2O^5 , который далѣе описывается, но его должно считать высшимъ солеобразнымъ окисломъ азота, какъ для натрія Na^2O и гидратъ NaHO , хотя натрій даетъ перекись, обладающую свойствомъ выдѣлять кислородъ столь же легко, какъ перекись водорода, если не при накаливаніи, то при реакціяхъ, напр., съ кислотами. Такъ и азотной кислотѣ отвѣчаетъ своя перекись, которую можно назвать **надъазотною кислотою** (acide pernitrique). Составъ ея хорошо неизвѣстенъ, вѣроятно NHO^4 , такъ что ей отвѣчаетъ N^2O^7 . Образуется при дѣйствіи тихаго разряда на смѣсь, содержащая азотъ и кислородъ, такъ что въ ней часть кислорода такая же, какъ и въ озонѣ. Малое постоянство этого вещества (полученнаго Готффедемъ, Шапко и Бертелло), легко распадающагося съ образованіемъ NO^2 , и сходство его съ надсѣрною кислотою, которую мы впоследствии опишемъ, даютъ право избѣгать дальнѣйшаго разсмотрѣнія немногихъ свѣдѣній объ этомъ, въ шестѣхъ.

А такъ какъ въ написанныхъ ра-
венствахъ должно представить, что бе-
рется два гидрата, то должно ждать
и промежуточныхъ окисловъ азота N^2O^2
и N^2O^4 или ихъ полимеровъ NO и NO^2 .
Всѣ эти тѣла извѣстны и далѣе опи-
сываются. Но сперва на двухъ примѣ-
рахъ покажемъ, что, во-первыхъ, пере-
ходъ амміака въ кислородныя соеди-
ненія азота, вплоть до азотной кислоты,
равно какъ и обратное полученіе изъ
азотной кислоты—амміака (а слѣдова-
тельно и промежуточныхъ соединений),
составляютъ реакціи, идущія прямо и
легко во многихъ условіяхъ [26], и,
во-вторыхъ, что вышеуказанное общее
начало замѣщеній даетъ возможность
понимать многія на первый взглядъ
неожиданныя и сложныя отношенія
и превращенія, къ числу которыхъ
должно причислить полученіе азоти-
стоводородной кислоты HN^3 . Въ при-
родѣ дѣло усложнено множествомъ
влияній и обстоятельствъ, а въ видѣ за-
кона тѣ же отношенія представляются
въ наиболѣе простомъ видѣ. Простота
законовъ при сложности дѣйствитель-
ныхъ явленій и составляетъ сущность
научнаго пониманія вещей.

Легко показать возможность окис-
ленія амміака въ азотную кислоту, про-
пуская смѣсь амміака и воздуха чрезъ
нагрѣтую губчатую платину. Она спо-
собствуетъ окисленію амміака, при ко-
торомъ происходитъ азотная кислота,
отчасти соединяющаяся съ избыткомъ
амміака. Въ колбѣ А готовится амміакъ,
въ вульфовою стеклянкѣ С онъ смѣши-
вается съ воздухомъ, вытѣсняемымъ
струею воды (изъ крана г) изъ аспи-
ратора В. Смѣсь воздуха и амміака
проходитъ чрезъ нагрѣтую лампою L
трубку D съ губчатой платиной. Кисло-

родъ воздуха съ амміакомъ даетъ воду
и азотную кислоту. Образовавшаяся
кислота (и оставшійся амміакъ) рас-



Способъ превращенія амміака (получаемаго изъ раствора
калотаго въ А) при дѣйствіи воздуха (вытѣсняется во-
дою изъ В) и губчатой платины (нагрѣвается въ D) въ
азотную кислоту. 1/2.

творяется въ водѣ сосуда E и тамъ
можно открыть присутствіе азотной
кислоты лакмусовою бумажкою и др.
способами.

Обратный переходъ азотной кислоты
въ амміакъ происходитъ при дѣйствіи
водорода въ моментъ выдѣленія [27].
Такъ, металлическій алюминій, выдѣ-
ляющій съ растворомъ ѣдкаго натра
водородъ, способенъ всю азотную ки-
слоту, прибавленную къ такой смѣси
(въ видѣ соли, потому что щелочь съ
кислотою даетъ соль), превратить въ
амміакъ: $NHO^3 + 4H^2 = NH^3 + 3H^2O$.

А такъ какъ, судя по сказанному
выше, амміакъ и азотная кисл. суть
крайнія соединенія азота съ водородомъ
и кислородомъ, всѣ же проч. соединенія
этихъ элементовъ могутъ быть разсмат-
риваемы, какъ промежуточные, то пе-
реходъ NH^3 въ HNO^3 и обратно ясно ука-

[26] Дѣйствительность повидимому показы-
ваетъ однако донынѣ, что путь окисленія ве-
детъ къ образованію азотной и азотистой
кислотъ, но не промежуточныхъ водороди-
стыхъ соединений, которыя получаются до
сихъ поръ исключительно путемъ восстано-
вленія изъ высшихъ степеней окисленія. При
дѣйствіи гальваническаго тока на растворахъ
азотной кислоты—въ присутствіи H^2SO^4 или
 HCl на катодахъ, особенно если онъ состоитъ
изъ ртути (или амальгамированнаго металла),
происходитъ нацѣло гидроксиламиновая соль
(Тафель 1902), но восстановленіе чаще до-
стигается до амміака, особенно при катодахъ
изъ мѣди.

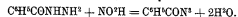
[27] Во многихъ случаяхъ при окисленія
азотною кислотою замѣчается образованіе ам-
міака; напр. при дѣйствіи на холоду слабой
азотной кислоты на олово. Еще болѣе значи-
тельное количество NH^3 получается тогда,
когда, при дѣйствіи азотной кислоты, есть
прямые условія для выдѣленія водорода,
который восстанавливаетъ ее въ амміакъ, наприм.,
при дѣйствіи на Zn смѣси NHO^3 и H^2SO^4 . Но
и самъ водородный газъ прямо можетъ—въ
присутствіи платины, при нагрѣваніи—превра-
щаться окислы азота, напр. NO , въ амміакъ:
 $2NO + 5H^2 = 2NH^3 + 2H^2O$.

зываетъ на то, что всѣ водородныя и кислородныя соединенія азота образуютъ одинъ естественный рядъ, что и выступаетъ при помощи закона замѣненій — съ очевидностію.

Тотъ же законъ даетъ возможность ожидать и видѣть соотношенія трехъ азотистаго водорода HN^3 .

Въ 1890 году Курціусъ въ Германіи получилъ это вещество, состава HN^3 , въ видѣ легко летучей (при $+ 37^\circ$) въ водѣ растворимой и очень легко взрывчатой жидкости, обладающей свойствами ясной кислоты, растворяющей цинкъ, алюминій и др. металлы съ выдѣленіемъ водорода, дающей, подобно соляной кислотѣ, соли, напр., натровую NaN^3 , амміач. $\text{NH}^4\text{N}^3 = \text{N}^4\text{H}^4$, баріевую $\text{Ba}(\text{N}^3)^2$ и т. п., а потому названной азотистоводородной кислотю HN^3 [27 bis]. Неожиданность

[27 bis] Исходнымъ матеріаломъ Курціусу послужилъ бензолгидразинъ $\text{C}^6\text{H}^6\text{CONHNH}^2$ (гидразинъ см. выноску 22 bis). (Это вещество получается при дѣйствіи воднаго гидразина на сложный эфиръ бензойной кислоты). Бензолгидразинъ при дѣйствіи азотистой кислоты даетъ бензоилазоимидъ и воду:



Бензоилазоимидъ же при обработкѣ алкоголатомъ натрія даетъ натріевую соль азотистоводородной кислоты:



При прибавленіи къ полученному раствору эфира, NaN^3 выдѣляется въ осадокъ. При обработкѣ натріевой соли сѣрной кислотой получается газообразная азотистоводородная кислота HN^3 . Она имѣетъ острый запахъ и легко растворяется въ водѣ. Водный растворъ обнаруживаетъ сильно кислую реакцію. Металлы растворяются въ этомъ растворѣ и даютъ соответствующія соли. Газообразный амміакъ съ азотистоводородной кислотой образуетъ бѣлое облако соли аммонія NH^4N^3 . Соль эта изъ раствора въ спиртѣ выдѣляется въ видѣ бѣлыхъ блестящихъ листочковъ. Соли азотистоводородной кислоты получаютъ реакціей двойного обмена съ натріевой и аммоніевой солями. Такимъ образомъ Курціусомъ получены и изслѣдованы соли серебра (AgN^3), свинца (PbN^3) и барія (BaN^3). Съ гидразиномъ N^2H^4 азотисто-водородная кислота даетъ солеобразныя соединенія, въ составъ которыхъ на 1 частицу гидразина входитъ 1 или 2 частицы N^3H , таковы: N^2H^5 и N^2H^6 . Первое соединеніе получено въ достаточномъ чистомъ видѣ. Оно кристаллизуется изъ воднаго раствора въ плотныхъ легколетучихъ блестящихъ призмахъ (до 1 дюйма длиною), влѣвающихся при 50° и расплывающихся на воздухѣ; изъ раствора въ кипящемъ спиртѣ это вещество выдѣляется въ видѣ блестящихъ кристаллическихъ пла-

этого открытія, необычайность состава (въ амміакѣ NH^3 содержится одинъ N и три H, въ HN^3 наоборотъ, три N и одинъ H), легкая разлагаемость съ сильнымъ взрывомъ большинства солей азотистоводородной кислоты и особенно ясно кислотный характеръ HN^3 (водный растворъ показываетъ ясную кислотную реакцію, напр., на лакмусъ)—не только показали важность открытія, сдѣланнаго Курціусомъ, но и заставили сперва недоумѣвать въ отношеніи природы вновь полученнаго вещества, потому что на первый взглядъ вовсе не видно тѣхъ отношеній, въ которыхъ HN^3 стоитъ къ другимъ, давно и столь хорошо извѣстнымъ, простѣйшимъ соединеніямъ азота, духъ же науки, между прочимъ, требуетъ во всемъ новомъ, во всякомъ открытіи увидѣть явную связь съ твердо-установленнымъ и извѣстнымъ, ибо на этомъ основаніи аргументъ, сперва мало понятное, сочетаніе въ наукѣ: консервативной прочности съ неустойчивымъ и постояннымъ прогрессивнымъ совершенствованіемъ. Эту недостающую

стинковъ. Соль эта N^6H^6 представляетъ тотъ же элементарный составъ, N^6H^6 , какъ имидъ, но всѣ ихъ частицы и строеніе иныя. Пропуская пары N^6O^6 (развиваемые при дѣйствіи HNO^3 на As^2O^3) въ растворъ гидразина N^2H^4 —Курціусъ (1893) также получилъ азотистоводородную кислоту. Ангелі же, дѣйствуя крѣпкимъ раст. гидразина на насыщ. раст. азотисто-серебряной соли, получилъ легко взрывающую соль AgN^3 въ осадкѣ, и эту реакцію, основанную на равенствѣ: $\text{N}^2\text{H}^4 + \text{HNO}^2 = \text{HN}^3 + 2\text{H}^2\text{O}$ считаетъ столь легко иудущемъ, что омытъ этотъ можно удобно воспроизводить въ аудиторіи. Амидъ калия NH^2K (получается дѣйствуя сухимъ NH^3 на нагрѣтый калий) при дѣйствіи закиси азота прямо даетъ соль кали: $\text{NH}^2\text{K} + \text{N}^2\text{O} = \text{N}^3\text{K} + \text{H}^2\text{O}$, что представляетъ самый доступный способъ полученія соли азотистоводородной кислоты, а потому и ея самой.

Термическое изученіе азотистоводородной кислоты по Бертелю и Матиньону, дало слѣдующія цифры для теплоты растворенія амміачной соли $\text{N}^6\text{H}^6\text{N}^3$ (1 гр. на 100 ч. воды)—7,08 K, для теплоты нейтрализаціи ѣдкимъ баритомъ $+ 10,0$ K и амміакомъ $+ 8,2$ K.

Изъ теплоты горѣнія N^6H^6 ($+ 163,8$ K при пост. об.) выводится теплота образованія соли N^6H^6 (твердой $= - 23,3$ K и растворенн. $= - 32,3$ K); величина эта объясняетъ варьированность этого соединенія. По теплотѣ образованія изъ элементовъ $\text{N}^6\text{H} = - 62,6$ K; азотистоводородная кислота изъ всѣхъ водородистыхъ соединеній азота характеризуется наибольшимъ поглощеніемъ тепла, чѣмъ объясняется малое постоянство этого вещества.

связь вновь открытой азотистоводородной кислоты HN^3 съ давно извѣстными амміакомъ NH^3 и азотною кислотою HNO^3 —можно почерпнуть изъ закона замѣщений, исходя изъ хорошо извѣстныхъ свойствъ и состава азотной кислоты и амміака, какъ показано было мною въ „Журналѣ Русскаго Физико-Химическаго Общества“ (1890). Сущность дѣла состоитъ въ томъ, что гидрату аммонія или ѣдкому амміаку NH^4OH должна отвѣчать, по закону замѣщения, орто-азотная кислота (см. выше) $\text{H}^3\text{NO}^4 = \text{NO}(\text{OH})^3$, которая = $\text{NH}^4(\text{OH})$ съ замѣною въ немъ: а) двухъ атомовъ водорода—кислородомъ ($\text{O}-\text{H}^2$) и б) двухъ водородовъ—воднымъ остаткомъ ($\text{H}-\text{OH}$). Аналогъ азотной кислоты фосфорная к. даетъ соответственныя орто и мета-кислоты PH^3O^4 и PHO^3 очень легко, какъ увидимъ впоследствии (гл. 19). Ортоазотную кислоту NH^3O^4 должно ждать и на основаніи другихъ аналогій (гл. 15). Обыкновенная или метаазотная кислота HNO^3 равна этой орто-азотной кислотѣ безъ воды. Орто-азотной кислотѣ H^3NO^4 должны отвѣчать амміачныя соли: одно-замѣщенная $\text{H}^2(\text{NH}^4)\text{NO}^4$, дву-замѣщен. $\text{H}(\text{NH}^4)^2\text{NO}^4$ и три-замѣщенная $(\text{NH}^4)^3\text{NO}^4$. Соли эти, содержа водородъ и кислородъ, какъ многія подобныя амміачныя соли (см., напр., гл. 9—синеродистыя соединенія), способны ихъ выдѣлять до конца въ видѣ воды. Тогда изъ первой соли получится $\text{H}^2\text{NH}^4\text{NO}^4 - 2\text{H}^2\text{O} = \text{N}^2\text{O}$ —закись азота, изъ второй: $\text{H}(\text{NH}^4)^2\text{NO}^4 - 4\text{H}^2\text{O} = \text{HN}^3$ —азотистоводородная кислота, а изъ третьей: $(\text{NH}^4)^3\text{NO}^4 - 4\text{H}^2\text{O} = \text{N}^4\text{H}^4$ —амміачная соль той же кислоты. Такъ понимается составъ HN^3 ; кислотныя же свойства ея выясняются изъ того, что изъ $\text{H}(\text{NH}^4)^2\text{NO}^4$ вода ($4\text{H}^2\text{O}$) образуется на счетъ водорода аммонія и кислорода азотной кислоты, слѣдовательно остается водородъ азотной кислоты, способный замѣщаться металлами и давать соли. Притомъ, азотъ несомнѣнно принадлежитъ къ числу металлоидовъ, дающихъ съ кислородомъ кислоты, какъ S, Cl, C, P, а потому подъ влияніемъ трехъ атомовъ азота одинъ атомъ водорода пріобрѣтаетъ тѣ свойства, какія имѣетъ онъ въ кислотахъ; подобно тому какъ въ HCN (синильная кислота) водородъ получилъ эти

свойства подъ влияніемъ углерода и азота (а на HN^3 можно смотрѣть, какъ на HCN, гдѣ вмѣсто C встали N^3). Сверхъ того, что предшествующимъ способомъ объясняются составъ и кислотныя свойства HN^3 , онъ даетъ возможность предвидѣть и близость связи азотистоводородной кислоты съ закисью азота, такъ какъ $\text{N}^2\text{O} + \text{NH}^3 = \text{HN}^3 + \text{H}^2\text{O}$. Эту реакцію, предвидимую изъ предыдущаго, воспроизвелъ Вислиценусъ (1892) синтезомъ натріевой соли, взявъ амидъ натрія NH^2Na (полученъ накаливаніемъ Na въ струѣ NH^3) и дѣйствуя на него (при нагреваніи) закисью азота N^2O ; причемъ: $2\text{NH}^2\text{Na} + \text{N}^2\text{O} = \text{NaN}^3 + \text{NaHO} + \text{NH}^3$. Образовавшаяся же соль NaN^3 при дѣйствіи сѣрной кислоты даетъ азотистоводородную кислоту: $\text{NaN}^3 + \text{H}^2\text{SO}^4 = \text{NaHSO}^4 + \text{HN}^3$. Эта послѣдняя даетъ съ соответственными растворами солей нерастворимыя (и легко взрывающія) соли серебра AgN^3 (какъ нерастворимы AgCl или AgCN) и свинца $\text{Pb}(\text{N}^3)^2$.

Такимъ образомъ законъ замѣщенія, изложенный въ вышеуказанной формѣ даетъ возможность въ нѣкоторой мѣрѣ тѣснѣе связать разнообразныя соединенія азота съ водородомъ и кислородомъ.

Соединенія азота съ кислородомъ въ тоже время представляютъ прекрасный примѣръ закона Дальтона или кратныхъ отношеній, потому что въ нихъ на 14 вѣсовыхъ частей азота приходится 8, 16, 24, 32 и 40 вѣсовыхъ частей кислорода, т. е. количества, относящіяся какъ 1 : 2 : 3 : 4 : 5. Составъ этихъ соединеній поэтому слѣдующій:

N^2O закись азота; гидратъ: NHO .
 N^2O^2 окись азота, NO .
 N^2O^3 азотист. ангидр., гидратъ: NHO^2 .
 N^2O^4 азотноватый ангидридъ, NO^2 .
 N^2O^5 азотный ангидр., гидратъ: NHO^3 .

Изъ этихъ соединеній наибольшимъ постоянствомъ [28] характеризуются:

[28] Изъ термехимическихъ опредѣленій Фавра, Томсена и особенно Бертелло слѣдуетъ, что при образованіи такого количества окисловъ азота, какое выражаютъ формулы, если исходомъ принять газообразные азотъ и кислородъ и если происходящія тѣла также газообразны, получается (от-

закись и окись азота, азотноватый ангидрид и азотная кислота, NHO^3 . *Низшія степени окисленія, приходя въ прикосновеніе съ высшими, могут давать промежуточные*, напр., NO съ NO^2 образуетъ N^2O^3 , а *промежуточные окислы могут, распадаясь, дать высше и низшіе*, такъ N^2O^4 даетъ N^2O^3 , и N^2O^5 или съ водою ихъ гидраты.

Мы видѣли уже, что азотъ въ извѣстныхъ условіяхъ соединяется съ кислородомъ, и знаемъ, что амміакъ окисляется. Въ этихъ случаяхъ, обыкновенно, происходятъ разныя степени окисленія азота, но въ присутствіи воды и избытка кислорода онѣ даютъ всегда азотную кислоту. Азотная кислота, какъ отвѣчающая высшему окислу, способна давать, раскисляясь, низшіе окислы; она одна встрѣчается въ своихъ соединеніяхъ довольно часто въ природѣ и имѣетъ много приложений въ практикѣ, а потому мы съ нею и начинаемъ.

Азотная кислота, NHO^3 , называется иначе крѣпкою водкою или селитряною кислотою. Въ свободномъ состоя-

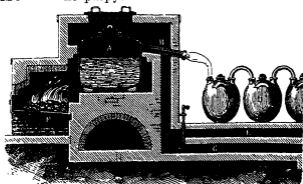
того знакъ —) слѣдующее количество тепла, выраженное въ тысячахъ ед. тепла.

N^2O	N^2O^2	N^2O^3	N^2O^4	N^2O^5
-21	-43	-22	-5	-1
-22	+21	+17	+4	

Въ послѣдней строкѣ дана разность. Напримеръ, если N^2 или 28 граммовъ азота соединился съ O , т. е. съ 16-ю граммами кислорода, то поглощалось бы 21000 ед. тепла, или тогда присоединялось бы тепло, достаточное для нагреванія 21000 грам. воды на 1°C . Конечно, прямое наблюденіе здѣсь невозможно, но если сжечь уголь, фосфоръ и т. п. вещества въ закиси азота и въ кислородѣ и слѣдить мѣру получаемого въ обоихъ случаяхъ тепла, то разность (при горѣніи въ N^2O — отдѣлится тепла больше) покажетъ несомну величину. Если затѣмъ N^2O^3 , соединяясь съ O^2 , даетъ N^2O^4 , то, какъ видно по таблицѣ, *выдѣляется* тепло, а именно 38 тыс. ед. тепла, или $\text{NO} + \text{O}$ 19 тыс. ед. тепла. Разности, приведенныя въ таблицѣ, даютъ возможность видѣть, что наибольшее поглощеніе тепла отвѣчаетъ окиси азота, а изъ нея высшія степени окисленія происходятъ уже съ отдѣленіемъ тепла. Если бы жидкая азотная кислота NHO^3 разложилась бы на газы $\text{N} + \text{O}^2 + \text{H}$, то для того потребовалось бы около 41 тыс. ед. тепла, то есть при образованіи ея изъ газовъ происходитъ выдѣленіе тепла. Замѣтимъ, что образованіе амміака NH^3 изъ газовъ $\text{N} + \text{H}^2$ отдѣляетъ 12,2 тыс. ед. тепла, то есть у свободного азота болѣе склонности къ соединенію съ водородомъ, чѣмъ къ соединенію съ кислородомъ.

ни она въ природѣ встрѣчается лишь въ малыхъ количествахъ въ воздухѣ и дождевой водѣ, послѣ грозъ, но даже и въ воздухѣ азотная кислота не остается долго свободною, соединяется съ амміакомъ, слѣды котораго также находятся постоянно въ воздухѣ. Попадающая же въ почву, текущую воду и т. п., азотная кислота встрѣчаетъ вездѣ основанія (или ихъ соли), легко дѣйствующія на нее, и потому она превращается въ соли этихъ основаній. Потому-то въ природѣ азотная кислота всегда встрѣчается въ видѣ солей. Растворимыя соли азотной кислоты носятъ названіе **селитръ**. Это названіе есть испорченное латинское *sal nitri*. Калиевая соль, KNO^3 , есть обыкновенная (призматическая или поташная) селитра; натровая соль, NaNO^3 , есть чилийская или кубическая селитра. Селитры образуются въ почвѣ изъ азотистыхъ веществъ, медленно окисляющихся въ присутствіи щелочей. Примѣры такого окисленія въ природѣ чрезвычайно часты. Оттого нѣкоторыя почвы и известковыя массы, напримеръ, мусоръ отъ зданій (отъ присутствія основанія — извести), содержатъ болѣе или менѣе значительное количество селитръ. Одна изъ такихъ селитръ, именно натровая, извлекается въ большихъ массахъ въ Перу и Чили изъ почвы, гдѣ образовалась чрезъ окисленіе животныхъ остатковъ. Этотъ видъ селитры и служитъ въ практикѣ для приготовленія азотной кислоты и другихъ соединеній азота съ кислородомъ. Азотная кислота получается **изъ чилийской селитры** посредствомъ **нагрѣванія ея съ сѣрною кислотою**. При этомъ водородъ сѣрной кислоты мѣняетъ мѣсто съ натріемъ селитры. Изъ H^2SO^4 чрезъ это происходитъ или кислая соль NaHSO^4 или средняя Na^2SO^4 , а изъ селитры образуется азотная кислота, которая и улетучивается. Разложеніе выражается уравненіями: 1) $\text{NaNO}^3 + \text{H}^2\text{SO}^4 = \text{HNO}^3 + \text{NaHSO}^4$, если происходитъ кислая соль, и 2) $2\text{NaNO}^3 + \text{H}^2\text{SO}^4 = \text{Na}^2\text{SO}^4 + 2\text{HNO}^3$, если происходитъ средняя сѣрнатровая соль. При избыткѣ сѣрной кислоты при слабомъ нагреваніи (до 200°) и при началѣ реакціи идетъ разложеніе по первому уравненію, при даль-

нѣйшемъ нагрѣваніи (выше 230°) и при достаточномъ количествѣ селитры — по второму, потому что кислая соль NaHSO^4 сама дѣйствуетъ, какъ кислота (въ ней Н какъ въ кислотахъ), по уравненію: $\text{NaNO}^3 + \text{NaHSO}^4 = \text{Na}^2\text{SO}^4 + \text{HNO}^3$. Сѣрная кислота, какъ говорится, при этомъ вытѣсняетъ азотную изъ ея соединенія съ основаніемъ [29]. Итакъ, при реакціи сѣрной кислоты на селитру образуется нелетучая соль сѣрной кислоты, которая остается вмѣстѣ съ избыткомъ этой кислоты въ перегонномъ аппаратѣ, и азотная кислота, которая превращается въ пары и можетъ быть сгущена въ холодильникъ, потому что представляетъ вещество жидкое и летучее. Такое разложеніе въ маломъ видѣ производится въ стеклянной ретортѣ, со стекляннымъ же холодильникомъ. Въ большемъ видѣ на заводахъ поступаютъ совершенно такъ же, только употребляютъ, для смѣси селитры и сѣрной кислоты, чугунныя реторты, а вмѣсто холодильниковъ берутъ глиняныя трех-



Заводскій способъ полученія азотной кислоты. Въ печи съ очагомъ F вмазана чугунная реторта А, куда помѣщаютъ чилийскую селитру и сѣрную кислоту и крышку замазываютъ глиною съ гипсомъ. Въ шейку В вставляютъ глиняную трубку (чтобы азотная кислота не раль-залаа чугуна) и надѣта изогнутая стеклянная трубка, отводящая пары D. Въ первомъ собирается кислота съ подмѣсью сѣрной $\frac{1}{30}$.

[29] Это даетъ нѣрѣдко поводъ предполагать особенно значительную степень сродства или энергіи въ сѣрной кислотѣ сравнительно съ азотной; но мы въ послѣдствіи увидимъ, что понятіе объ относительной степени сродства кислотъ и оснований во многихъ случаяхъ весьма шатко; его не нужно принимать до тѣхъ поръ, пока есть возможность объяснить наблюдаемые явленія безъ допущенія какого-либо предположенія о степени силы сродства, потому что послѣднее не можетъ быть явно измѣряемо. Можно объяснить дѣйствіе сѣрной кислоты на селитру только тѣмъ, что образующаяся азотная кислота летуча. Азотная кислота одна изъ всѣхъ веществъ, участвующихъ въ реакціи, способна превращаться въ пары: она одна и улетучивается, остальные же вещества нелетучи или, правильнѣе, весьма мало летучи. Представимъ себѣ, что сѣрная кислота способна освобождать только малое количество азотной кислоты изъ ея соли, и этого будетъ достаточно, чтобы объяснить разложеніе всей селитры сѣрною кислотою, потому что какъ только выдѣленная азотная кислота, при нагрѣваніи превращаясь въ пары, выходитъ изъ круга дѣйствія остальныхъ веществъ, вновь свободная сѣрная кислота освобождаетъ новое малое количество азотной кислоты, пока не вытѣснитъ ее всю. Очевидно, что при этомъ послѣднемъ объясненіи необходимо,

горлыя бутылки, какъ изображено на рисункѣ [30].

Азотная кислота получается обыкновенно съ содержаніемъ воды. Лишить ее всей воды, кромѣ гидратной, не разрушая части самой азотной кис-

лоты и не превративъ ее отчасти въ низшія степени окисленія, чрезвычайно затруднительно, потому что азотная кислота безъ присутствія избытка воды весьма непостоянна. При быстрой перегонкѣ уже часть ея разлагается: по-

чтобы сѣрная кислота до самаго конца была (хотя бы въ небольшомъ) въ избыткѣ; по уравненію, выражающему реакцію, требуется, чтобы на 85 частей чилийской селитры было 98 частей сѣрной кислоты; но при употребленіи этого отношенія, азотная кислота не вытѣсняется до конца сѣрною, — необходимо взять избытокъ: обыкновенно берутъ на 98 частей сѣрной кислоты только 80 частей селитры, и потому часть сѣрной кислоты подъ самымъ даже концемъ реакціи остается въ свободномъ состояніи.

[30] Должно замѣтить, что сѣрная кислота, по крайней мѣрѣ крышка (60° Вома), трудно, разлѣдается чугуна, и потому ее можно нагрѣвать въ чугунныхъ котлахъ; но все-таки нѣкоторое дѣйствіе какъ азотная, такъ и сѣрная кислота, оказываютъ на чугуна, а потому получающаяся кислота будетъ содержать нѣкоторые слѣды желѣза. Въ технику берутъ натровую селитру, потому что она дешевле; но въ лабораторіяхъ чаще употребляютъ поташную, потому что она чище и не такъ гнѣнится при нагрѣваніи съ сѣрною кислотою, какъ натровая. При дѣйствіи избытка сѣрной кислоты на селитру и азотную кислоту, часть послѣдней разлагается, образуя низшія степени соединенія азота съ кислородомъ, которыя растворяются въ азотной кислотѣ; часть самой сѣрной кислоты увлекается въ видѣ брызгъ парами азотной кислоты. А потому

лучаются вода, свободный кислородъ и низшіе окислы азота, которые вмѣстѣ съ водою и остаются въ растворѣ въ азотной кислотѣ. Поэтому, для получения чистаго гидрата азотной кислоты HNO_3 , необходимо вести перегонку съ большою осторожностью, и

въ продажной азотной кислотѣ будетъ находиться подмѣсъ сѣрной кислоты. Затѣмъ въ ней находится еще нѣкоторое количество хлористаго водорода, потому что въ селитрѣ обыкновенно находится подмѣсъ хлористаго натрія, который при дѣйствіи сѣрной кислоты даетъ хлористый водородъ. Въ азотной кислотѣ, получаемой въ большомъ видѣ, находится сверхъ того, значительный избытокъ воды противъ того, сколько необходимо для образованія гидрата, потому что въ глиняные сосуды, назначаемые для сгущенія азотной кислоты, наливаются предварительно вода, чтобы облегчить охлажденіе и сгущеніе азотной кислоты. Притомъ кислота состава HNO_3 очень легко разлагается съ выдѣленіемъ кислорода и окисловъ азота. Такимъ образомъ, заводская азотная кислота содержитъ много подмѣсей. Для того, чтобы очистить такую кислоту отъ подмѣсей, поступаютъ часто такимъ образомъ: сперва прибавляютъ къ продажной азотной кислотѣ азотносвинцовой соли, потому что послѣдняя даетъ со свободною сѣрною кислотою и съ хлористымъ водородомъ нелетучія и малорастворимыя (осаждающіяся) вещества, напр.: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{HCl} = \text{PbCl}_2 + 2\text{HNO}_3$. Затѣмъ къ нечистой азотной кислотѣ прибавляютъ хромовокалиевую соли; при этомъ освобождается кислородъ изъ хромовой кислоты и этотъ кислородъ въ моментъ своего выдѣленія окисляетъ низшіе окислы азота и превращаетъ ихъ въ азотную кислоту. Перегоняя съ большою осторожностью (подъ уменьшеннымъ давленіемъ) обработанную такимъ образомъ азотную кислоту и въ особенности собирая при этомъ только среднюю порцію перегонки (потому что въ первой порціи находится еще часть хлористаго водорода), можно получить азотную кислоту чистую, не содержащую другихъ подмѣсей, кромѣ воды. Такая азотная кислота не должна давать осадка ни съ растворомъ хлористаго барія (осадокъ показываетъ присутствіе сѣрной кислоты), ни съ растворомъ азотносеребряной соли (осадокъ показываетъ присутствіе хлористаго водорода); она не должна послѣ разбавленія водою давать окрашиванія съ крахмаломъ, содержащимъ іодистый калий (окрашиваніе показываетъ подмѣсъ другихъ окисловъ азота). Окислы азота можно удалить изъ нечистой азотной кислоты, проще всего, нагревая ее нѣкоторое время съ небольшимъ количествомъ чистаго угля. Отъ дѣйствія на него азотной кислоты получается углекислый газъ, который выдѣляется, унося нѣзнішія степени окисленія азота. Перегоняя затѣмъ вновь, получаютъ чистую кислоту. Пропуская воздухъ чрезъ азотную кислоту, можно также удалить окислы азота, находящіеся въ растворѣ.

именно смѣшать азотную кислоту, полученную изъ селитры вышеуказаннымъ путемъ, съ сѣрною кислотою, отнимающею воду, и перегонять при самой низкой температурѣ, т. е. уменьшая давленіе и помѣщая реторту, содержащую смѣсь, въ водяную или масляную ванну и осторожно нагревая послѣднюю. При этомъ перегоняется въ первой порціи азотная кислота, кипящая при 86° , имѣющая при 15° удѣльный вѣсъ 1,526, застывающая при -50° и очень непостоянная при повышеніи температуры. Это есть нормальный гидратъ, HNO_3 , соотвѣтствующій солямъ NMO_3 азотной кислоты. Разбавленная водою азотная кислота представляетъ температуру кипѣнія высшую, не только сравнительно съ температурою кипѣнія самой азотной кислоты, но даже и воды, а потому, если азотную кислоту разбавить большимъ количествомъ воды и перегонять, то въ первыхъ порціяхъ будетъ гнаться почти чистая вода, пока температура кипѣнія въ парахъ не достигнетъ 121° . При этой температурѣ перегоняется соединеніе азотной кислоты съ водою, содержащее около 70% аз. кислоты [31],

[31] Дальтонъ, Смитъ, Вино и друг. опредѣлили постоянно кипящій гидратъ (см. гл. 1, вын. 60) азотной кислоты, какъ содержащій $2\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, но Роско показали, что составъ его измѣняется при измѣненіи давленія и температуры, при которыхъ происходитъ перегонка. Такъ, при давленіи въ 1 атм. постоянно кипящій растворъ содержитъ 68,6%, а при $\frac{1}{10}$ атм. 66,8%. Судя по сказанному (l. c.) для растворовъ соляной кислоты и по измѣненію удѣльнаго вѣса, я думаю, что сравнительно большое уменьшеніе упругости паровъ зависитъ отъ образованія гидрата $\text{HNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (= 63,6%). Такой гидратъ можно выразить $\text{N}(\text{OH})_2$, какъ $\text{NH}^+(\text{OH})$, въ которомъ всѣ два водорода замѣщены воднымъ остаткомъ. Постоянная тем. кипѣнія будетъ тогда температурою разложенія этого гидрата. Измѣненіе удѣльнаго вѣса при 15° отъ воды ($p = 0$) до гидрата $\text{HNO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (41,2%, HNO_3) выражается чрезъ $s = 9992 + 57,4p + 0,16p^2$, если при 4° вода = 10000. Напр. при $p = 30^\circ$, $s = 1,186$. Для болѣе концентрированныхъ растворовъ должно принять по крайней мѣрѣ вышеупомянутый гидратъ $\text{HNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, для котораго удѣльный вѣсъ $s = 9570 + 84,18p - 0,240p^2$, но бытъ можетъ (наблюденія надъ удѣльнымъ вѣсомъ растворовъ недостаточно согласны между собою, чтобы рѣшить) слѣдуетъ признать гидратъ $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, на который указываютъ многія азотнокислыя соли (Al, Mg, Co и др.), кристаллизующіяся съ такимъ содержаніемъ

его удельный вес $15^\circ = 1,421$. Если в растворѣ будетъ менѣе воды, чѣмъ 25% , то кислота, имѣя удельный весъ болѣе 1,44, испаряетъ HNO^3 и дымитъ на воздухѣ, образуя вышеупомянутый гидратъ, упругость паровъ котораго менѣе, чѣмъ у воды. Такіе растворы составляютъ *дымящую азотную кислоту*. Она при перегонкѣ даетъ нормальную кислоту [32] HNO^3 и оставляетъ гидратъ, кипящій при 121° , такъ что онъ получается какъ изъ слабыхъ, такъ и изъ крѣпкихъ растворовъ. Дымящая кислота не только отъ дѣйствія органическихъ веществъ воздуха, но даже и отъ нагрѣванія легко теряетъ часть кислорода, образуя низшія степени окисленія азота, которыя сообщаютъ ей *краснобурый цвѣтъ* [33], хотя чистая кислота безцвѣтна.

кристаллизационной воды. Отъ $\text{HNO}^3 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$ до HNO^3 уд. вѣсъ (при 15°) растворовъ $s = 10652 + 62,08p - 0,16p^2$. Гидратъ $\text{HNO}^3 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$ признаетъ Бертелло на основаніи термохимическихъ данныхъ для растворовъ азотной кислоты, потому что около него быстро измѣняется количество тепла, отдѣляющееся при смѣшеніи HNO^3 съ H^2O . Пиккерингъ (1892) при охлажденіи получилъ кристаллическіе гидраты: $\text{HNO}^3 \cdot \text{H}^2\text{O}$, плавящійся при -37° , и $\text{HNO}^3 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$, плавящійся при -18° . Должно думать, что при подробномъ изученіи реакцій водной азотной кислоты окажутся измѣненія въ способѣ и скоростяхъ реактиванія около указанныхъ гидратовъ.

[32] Нормальный гидратъ HNO^3 , отвѣчающій обычнымъ солямъ, можно назвать одноводною кислотой, потому что ангидридъ N^2O^5 съ H^2O образуетъ именно эту нормальную азотную кислоту. Въ этомъ смѣслѣ $\text{HNO}^3 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$ есть пятиводная кислота: $\text{N}^2\text{O}^5 + 5\text{H}^2\text{O}$.

[33] Въ лабораторіяхъ и въ техникѣ употребляютъ нерѣдко *красную дымящуюся азотную кислоту*, т. е. нормальную азотную кислоту HNO^3 или вообще крѣпкую (содержащую въ себѣ менѣе $1\frac{1}{2}\%$ H^2O), въ которой растворены низшія степени окисленія азота (NO^2 и N^2O^3). Такую кислоту получаютъ разлагая селитру половиннымъ количествомъ крѣпкой сѣрной кислоты, или перегоняя азотную кислоту съ избыткомъ сѣрной. Получается сперва нормальная азотная кислота, но она разлагается отчасти и даетъ низшія степени соединенія азота съ кислородомъ, которыя растворяются въ азотной кислотѣ и сообщаютъ ей обыкновенно бурый или красноватый цвѣтъ. Такая кислота дымитъ на воздухѣ и притягиваетъ изъ него влажность, давая менѣе летучій гидратъ. Если въ красно-бурную дымящуюся азотную кислоту пропускать долгое время, въ особенности при слабомъ нагрѣваніи, углекислый газъ, то онъ вытѣсняетъ всѣ низшія степени окисленія азота и оставляетъ безцвѣтную азот-

Азотная кислота, какъ **кислотный гидратъ**, вступаетъ въ реакціи двойного разложенія съ основаніями, ихъ гидратами (щелочами) и съ солями. Въ этихъ случаяхъ получается черезъ двойное разложеніе соль азотной кислоты, напримѣръ: известъ $\text{CaO} + 2\text{HNO}^3 = \text{Ca}(\text{NO}^3)_2 + \text{H}^2\text{O}$ [34]. Составъ обыкновенныхъ солей азотной кислоты выражается общею формулою $\text{M}(\text{NO}^3)_n$, гдѣ М означаетъ металлъ, замѣняющій водородъ въ одной или нѣсколькихъ (*n*) частицахъ азотной кислоты. Мы увидимъ далѣе, что атомы М металловъ бываютъ эквивалентны или одному (K, Na, Ag) атому водорода, или двумъ (Ca, Mg, Ba), или тремъ (Al, In), или вообще и атомамъ водорода. **Соли азотной кислоты** характеризуются тѣмъ, что онѣ **растворимы въ водѣ** [35]. По

ную кислоту, свободную отъ нихъ. При полученіи красной кислоты необходимо приемникъ сильно охладить, потому что только на холоду азотная кислота можетъ растворять много окисловъ азота. Крѣпкая красная дымящаяся кислота имѣетъ удельный вѣсъ при 20° 1,56 и сильный удушливый запахъ окисловъ азота. При смѣшеніи красной кислоты съ водою появляются зеленый и голубой цвѣта, а потомъ жидкость, при избыткѣ воды, обезцвѣчивается. Это зависитъ отъ того, что окислы азота съ водою и азотною кислотой измѣняются и даютъ цвѣтныя растворы. Марклевскій (1892) показалъ, что зеленые растворы содержатъ (кромѣ HNO^3) HNO^2 и N^2O^4 , а голубые только HNO^2 (см. выноски 48).

Дѣйствіе красной дымящейся азотной кислоты (или ея смѣси съ сѣрною кислотой) во многихъ случаяхъ очень рѣзко и сильно: она иногда дѣйствуетъ иначе, чѣмъ чистая азотная кислота. Такъ, желѣзо — въ такой кислотѣ покрывается слоемъ окисловъ и теряетъ способность растворяться въ кислотахъ — становится, какъ говорятъ, пассивнымъ. Такъ, хромовая кислота (и двухромовокалиевая соль) даетъ съ красною кислотой окись хрома, то есть раскисляется. Это зависитъ отъ присутствія въ красной кислотѣ низшихъ степеней окисленія азота, которыя способны окисляться, т. е. переходить въ HNO^3 , какъ высшую степень окисленія. Но обыкновенно дѣйствіе дымящейся кислоты, какъ красной, такъ и безцвѣтной, есть сильно окисляющее.

[34] При дѣйствіи азотной кислоты, особенно крѣпкой, на металлы, даже такіе изъ нихъ, которые съ другими кислотами выдѣляютъ водородъ, не развиваютъ его, потому что водородъ въ моментъ выдѣленія раскисляется азотную кислоту и даетъ низшія степени окисленія азота, какъ далѣе увидимъ.

[35] Однако, нѣкоторые основныя соли азотной кислоты (напр., основная соль висмута) въ водѣ нерастворимы, зато среднія всѣ, и это оставляетъ рѣдкое явленіе между кислотами,

общему свойству всяких солей вступать въ двойныя разложенія и вслѣдствіе летучести азотной кислоты, соли ея при нагреваніи съ сѣрною выдѣляютъ азотную кислоту. Все онѣ, подобно самой азотной кислотѣ, при нагреваніи способны выдѣлять кислородъ, слѣдовательно, дѣйствовать, какъ окисляющія вещества, а потому, наприм., съ раскаленнымъ углемъ даютъ вспышку, причѣмъ уголь горитъ на счетъ кислорода соли и даетъ газообразные продукты горѣнія [36].

потому что съ тѣмъ или другимъ изъ оснований у всѣхъ почти обычныхъ кислотъ образуются нерастворимыя соли. Такъ для сѣрной к. соли Ва, Рь и др., для соляной Ag и т. д. въ водѣ нерастворимы. Однако, среднія соли уксусной кислоты и нѣкоторые другія также всѣ растворимы.

[36] Азотноаммиачная соль или азотнокислый аммиакъ NH^+NO^- легко получается, если къ азотной кислотѣ приливать раствора аммиака или углеаммиачной соли, до полученія средней реакціи. При выпариваніи такого раствора образуются кристаллы соли, не содержащія кристаллизационной воды. Кристаллизуется призмами (какъ и селитра калиевая), имѣетъ освежающій вкусъ. 100 ч. воды растворяютъ при t° по вѣсу $54 + 0,61 t$ соли; растворима въ спиртѣ, плавится при 160° , а около 180° разлагается, образуя воду и закись азота: $\text{NH}^+\text{NO}^- = 2\text{H}^+\text{O} + \text{N}^+\text{O}$. Если смѣшать азотноаммиачную соль съ сѣрною кислотой и нагревать смѣсь около температуры кипѣнія воды, то отдѣляется азотная кислота, а въ растворѣ остается сѣрноаммиачная соль; но если нагреваніе быстро довести до 160° , то выдѣляется закись азота. Въ первомъ случаѣ сѣрная кислота отнимаетъ аммиакъ, а во второмъ—воду. Разсматриваемая соль употребляется въ практикѣ для полученія искусственнаго холода, потому что, растворяясь въ водѣ, понижаетъ ея температуру весьма значительно; при этомъ лучше всего употреблять равныя по вѣсу количества соли и воды. Соль сперва должно растереть въ порошокъ и быстро смѣшать съ водою, тогда температура отъ $+15^\circ$ понижается до -10 , такъ что вода въ такой смѣси замерзаетъ. Азотноаммиачная соль поглощаетъ аммиачный газъ и образуетъ съ нимъ непрочныя соединенія, подобныя соединеніямъ съ кристаллизационною водою (Дайверсъ 1872, Рауль 1873). При -10° образуется $\text{NH}^+\text{NO}^-2\text{NH}^+$ —тѣло жидкое, уд. вѣса 1,15, теряющее при нагреваніи аммиакъ. При $+28^\circ$ образуется $\text{NH}^+\text{NO}^-3\text{NH}^+$, тѣло твердое, легко теряющее аммиакъ при нагреваніи, особенно въ растворѣ. Троостъ (1882), изслѣдовавшій упругость диссоціаціи образующихся соединеній, заключилъ, что образуется опред. соединеніе отвѣчающее формулѣ $2\text{NH}^+\text{NO}^-3\text{NH}^+$, такъ какъ при разложеніи подобнаго состава при 0° упругость диссоціаціи остается постоянною. В. Куриловъ (1893) однако пола-

Азотная кислота вступаетъ также въ двойныя разложенія со множествомъ углеводородистыхъ веществъ, вовсе не имѣющихъ характера щелочи и не реагирующихъ съ другими кислотами. Въ этихъ обстоятельствахъ азотная кислота даетъ съ углеводородистымъ веществомъ воду и новое тѣло, называемое нитросоединеніемъ. Химическій характеръ нитросоединенія таковъ же, какъ и первоначальнаго вещества; такъ, напр., если взято было тѣло безразличное, то и получится изъ него безразличное же нитросоединеніе; если взята была кислота, то получается также кислота [36 bis]. Такъ дѣйствуетъ, напр., бензолъ C^6H^6 по уравненію: $\text{C}^6\text{H}^6 + \text{HNO}^3 = \text{H}^+\text{O} + \text{C}^6\text{H}^5\text{NO}^2$. Происходитъ нитробензолъ. Взятое тѣло C^6H^6 есть жидкій углеродистый водородъ, имѣющій слабый смолистый запахъ, кипящій при 80° , болѣе легкій, чѣмъ вода; дѣйствуя на него азотною кислотой, получаютъ нитробензолъ—вещество, кипящее около 210° , болѣе тяжелое, чѣмъ вода, имѣющее мнѣдальный запахъ и употребляющееся въ большихъ количествахъ въ техникѣ для приготовленія анилина и анилиновыхъ красокъ [37]. Содержа такимъ

гаетъ, что это постоянство упругости выдѣляющагося аммиака обусловливается разложеніемъ не опредѣленнаго химическаго соединенія указаннаго состава, а насыщеннаго раствора; во время разложенія система состоитъ изъ жидкости и твердаго тѣла; самое постоянство упругости начинается съ момента выпаденія твердаго тѣла. Составъ $2\text{NH}^+\text{NO}^-3\text{NH}^+$ отвѣчаетъ насыщенному раствору при 0° ; растворимость же NH^+NO^- въ NH^3 растетъ съ повышеніемъ температуры.

[36 bis] Причину этого выражаютъ въ томъ, что при полученіи настоящихъ нитросоединеній остатокъ азотной кислоты NO^2 становится на мѣсто водорода въ углеводородной группѣ. Напр. если дано $\text{C}^6\text{H}^5\text{OH}$, то $\text{C}^6\text{H}^4(\text{NO}^2)\text{OH}$ будетъ настоящее нитро-тѣло, обладающее коренными свойствами $\text{C}^6\text{H}^5\text{OH}$. Если же NO^2 встанетъ на мѣсто водорода воднаго остатка ($\text{C}^6\text{H}^5\text{ONO}^2$), то химическій характеръ измѣняется, какъ при переходѣ отъ KOH къ KONO^2 (селитрѣ). (См. вын. 37 и Органич. Химію).

[37] Нерѣдко нитро-соединеніями называютъ сложныя эфиры азотной кислоты, въ которой водородъ воднаго остатка (OH) замѣненъ остаткомъ (NO^2) азотной кислоты. Они по химич. характеру отличаются отъ настоящихъ нитро-соединеній (подробности въ Органич. Химіи), но горятъ сходно. Такой призмѣ представляетъ дѣйствіе азотной кислоты на кѣтчатку $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^2$. Это вещество, состав-

образомъ одновременно въ своемъ составѣ какъ горючіе элементы (водородъ и углеродъ), такъ и кислородъ, соединенный непрочно съ азотомъ въ видѣ остатка NO^2 азотной кислоты, нитросоединения, при зажиганіи, иныя даже при ударѣ, разлагаются со взрывомъ, зависящимъ отъ давления образу-

ющихся паровъ и газовъ: азота, углекислоты CO_2 , окиси углерода CO и водяного пара. При взрывѣ нитросоединений [37 bis] отдѣляется много

[37 bis] Способность нитроклѣтчатки, нитроглицерина (находящагося въ динамитѣ) и другихъ нитросоединений сгорать со взрывомъ и ихъ примѣненіе для бездымнаго пороха и вообще для взрывовъ зависятъ отъ тѣхъ же самыхъ причинъ, отъ которыхъ смѣсь селитры съ углемъ даетъ вспышку и взрывъ; какъ въ томъ, такъ и въ другомъ случаѣ элементы азотной кислоты, находящейся въ соединеніи, разлагаются: кислородъ идетъ на сжиганіе угля, а азотъ освобождается; такимъ образомъ изъ взятыхъ твердыхъ веществъ образуется сразу большое количество газовъ, а именно азота и окисловъ углерода. Эти газы занимаютъ объемъ несравненно больший, чѣмъ первоначальное вещество, а потому производятъ весьма сильное давление и взрывъ. Очевидно, что, взрывая съ выдѣленіемъ тепла (т. е. разлагаясь не съ поглощеніемъ энергіи, какъ бываетъ чаще всего, а съ ея выдѣленіемъ), нитросоединения составляютъ магазины энергіи, которую легко освобождаютъ, и слѣд. элементы, въ нихъ заключающіеся, находятся въ состояніи особо энергическаго движенія, притомъ именно оно сосредоточивается въ группѣ NO^2 , такъ какъ она обща всѣмъ нитросоединеніямъ и, какъ увидимъ далѣе, въ кислородныхъ соединеніяхъ азота непрочно, легко разлагаемы и, какъ указано ранѣе (вын. 28), при образованіи кислородныхъ соединеній азота происходитъ поглощеніе тепла. Съ другой стороны, нитросоединения поучительны, какъ примѣръ и доказательство того, что элементы и группы, образующіе соединенія, раздѣлены въ частяхъ сложнаго тѣла. Надобно ударъ, сотрясеніе или повышеніе температуры, или равное, для того, чтобы горючіе элементы C и H вступили въ ближайшее столкновеніе съ NO^2 и элементы расположились по иному, въ новыя соединенія.

Способность нитроклѣтчатки, нитроглицерина (находящагося въ динамитѣ) и другихъ нитросоединений сгорать со взрывомъ и ихъ примѣненіе для бездымнаго пороха и вообще для взрывовъ зависятъ отъ тѣхъ же самыхъ причинъ, отъ которыхъ смѣсь селитры съ углемъ даетъ вспышку и взрывъ; какъ въ томъ, такъ и въ другомъ случаѣ элементы азотной кислоты, находящейся въ соединеніи, разлагаются: кислородъ идетъ на сжиганіе угля, а азотъ освобождается; такимъ образомъ изъ взятыхъ твердыхъ веществъ образуется сразу большое количество газовъ, а именно азота и окисловъ углерода. Эти газы занимаютъ объемъ несравненно больший, чѣмъ первоначальное вещество, а потому производятъ весьма сильное давление и взрывъ. Очевидно, что, взрывая съ выдѣленіемъ тепла (т. е. разлагаясь не съ поглощеніемъ энергіи, какъ бываетъ чаще всего, а съ ея выдѣленіемъ), нитросоединения составляютъ магазины энергіи, которую легко освобождаютъ, и слѣд. элементы, въ нихъ заключающіеся, находятся въ состояніи особо энергическаго движенія, притомъ именно оно сосредоточивается въ группѣ NO^2 , такъ какъ она обща всѣмъ нитросоединеніямъ и, какъ увидимъ далѣе, въ кислородныхъ соединеніяхъ азота непрочно, легко разлагаемы и, какъ указано ранѣе (вын. 28), при образованіи кислородныхъ соединеній азота происходитъ поглощеніе тепла. Съ другой стороны, нитросоединения поучительны, какъ примѣръ и доказательство того, что элементы и группы, образующіе соединенія, раздѣлены въ частяхъ сложнаго тѣла. Надобно ударъ, сотрясеніе или повышеніе температуры, или равное, для того, чтобы горючіе элементы C и H вступили въ ближайшее столкновеніе съ NO^2 и элементы расположились по иному, въ новыя соединенія.

Что касается до состава нитросоединеній, то въ нихъ на мѣсто водорода взятаго вещества поступаетъ изъ азотной кислоты сложная группа NO^2 . То же замѣчается и при реакціи замѣщенія азотной соли; такъ что реакціи замѣщенія азотную кислоту, т. е. образованіе солей и нитросоединеній, могутъ быть выражены такимъ образомъ: въ этихъ случаяхъ на мѣсто водорода становится такъ называемый остатокъ азотной кислоты NO^2 , что видно изъ сравненія ѣднаго калия KNO^2 съ селитрою $\text{K}(\text{NO}^2)\text{O}$; водной известки CaH^2O^2 съ азотноизвестк. солью $\text{Ca}(\text{NO}^2)^2\text{O}$; глицерина $\text{C}^3\text{H}^5\text{N}^3\text{O}^3$ съ нитроглицериномъ $\text{C}^3\text{H}^2(\text{NO}^2)^3\text{O}^3$; фенола $\text{C}^6\text{H}^5\text{O}^1$ съ пикринов. ксл. $\text{C}^6\text{H}^2(\text{NO}^2)^3\text{O}^1$ и т. д.

Различіе между солями, образованными азотною кислоту, и нитросоединеніями состоитъ въ томъ, что изъ солей азотной кислоты весьма легко выдѣлится азотная кислота посредствомъ сѣрной (то-есть путемъ двойного соляного разложенія), но изъ настоящихъ нитросоединеній, напр. изъ нитробензола $\text{C}^6\text{H}^5(\text{NO}^2)$, сѣрная кислота не вытѣсняется

ялющее наружную оболочку растительныхъ клѣтокъ, находится почти въ чистомъ видѣ въ хлопчатой бумагѣ, въ обыкновенной писчей бумагѣ, въ льняныхъ тканяхъ и т. п. При дѣйствіи на него азотной кислоты образуется вода и нитроклѣтчатка (какъ изъ KNO —вода и KNO^2), представляющая видъ взятой хлопчатой бумаги, но свойства уже совершенно не тѣ: при ударѣ она взрываетъ, весьма легко воспламеняется отъ искры и дѣйствуетъ, какъ порохъ, отчего и называется пироксилиномъ или хлопчатобумажнымъ порохомъ; составъ этого пороха $\text{C}^8\text{H}^8\text{N}^2\text{O}^{12} = \text{C}^8\text{H}^{10}\text{O}^5 + 3\text{NHO}^2 - 3\text{H}^2\text{O}$. Ограничивая дѣйствіе азотной кислоты, можно уменьшать содержаніе группы NO^2 въ нитроклѣтчаткѣ и получить соединенія съ разными свойствами, напр. обыкновенный (нечистый, смѣшанный, давно извѣстный) коллодонный хлопчат., содержащій отъ 11-ти до 12%, азота и пирокolloдъ (Менделѣевъ, 1890), содержащій отъ 12,5 до 12,4% азота. Оба растворимы въ смѣси спирта съ эфиромъ (въ коллодін часть вещества растворима въ спиртѣ) и полученный растворъ при испареніи даетъ прозрачную пленку, нерастворимую въ водѣ. Растворъ коллодіума употребляютъ въ медицинѣ для покрытій ранъ и въ фотографіи для полученія на поверхности стекла равнаго слоя вещества, въ которое вводятъ разные реагенты, употребляющіеся фотографами. Пирокolloдъ представляетъ такой составъ $\text{C}^{30}\text{H}^{18}(\text{NO}^2)^{12}\text{O}^{25}$ (т. е. продуктъ замѣны 12-ти атомовъ водорода остаткомъ азотной кислоты NO^2 въ $5\text{C}^5\text{H}^{10}\text{O}^5$), что при взрывѣ весь содержащійся въ немъ водородъ способенъ дать воду, а углеродъ — окисъ углерода CO , занимающую больший объемъ, чѣмъ—при томъ же количествѣ кислорода занимаетъ соответственное количество углекислаго газа CO^2 (п. ч. $\text{CO}^2 = 2$ об. и $\text{CO} = 2$ об., слѣд. $2\text{CO} = 4$ об.), а потому нормальное (безъ побочныхъ реакцій) разложеніе пирокolloдъ выразится равенствомъ: $\text{C}^{30}\text{H}^{18}(\text{NO}^2)^{12}\text{O}^{25} = 30\text{CO} + 19\text{H}^2\text{O} + 6\text{N}^2$. Представляя нитроклѣтчатку, развивающую наибольшее количество (по объему) паровъ и газовъ (изъ даннаго вѣса нитроклѣтчатки), пирокolloдъ составляетъ одну изъ формъ бездымнаго пороха, наиболее пригодную для стрѣльбы, тѣмъ болѣе, что, судя по опытамъ Морской Научно-Технической Лабораторіи (см. Морской сборникъ 1895 г.), правильно изготовленные ленты этого пороха горятъ при взрывѣ послѣдовательными слоями (что и требуется при стрѣльбѣ изъ орудій, чтобы ихъ не разрывало) и хорошо промытый водою онъ сохраняется неопредѣленно долго, хотя содержитъ 58% кислорода.

Различіе между солями, образованными азотною кислоту, и нитросоединеніями состоитъ въ томъ, что изъ солей азотной кислоты весьма легко выдѣлится азотная кислота посредствомъ сѣрной (то-есть путемъ двойного соляного разложенія), но изъ настоящихъ нитросоединеній, напр. изъ нитробензола $\text{C}^6\text{H}^5(\text{NO}^2)$, сѣрная кислота не вытѣсняется

тепла, какъ при горѣніи пороха или гремучаго газа, и сила взрыва въ запертомъ пространствѣ велика именно потому, что изъ твердаго или жидкаго нитросоединенія, занимающаго малый объемъ, происходятъ на цѣло пары и газы, упругость которыхъ велика не только по малости объема, въ которомъ они образуются, но и вслѣдствіе высокой температуры, соответствующей разложенію (взрывному горѣнію) нитросоединеній [38].

азотной. Такъ какъ нитросоединенія образуются исключительно углеродными веществами, то они и описываются вмѣстѣ съ ними въ органической химіи.

Группа NO^2 нитросоединеній во многихъ случаяхъ (какъ всѣ окисленные соединенія азота) переходитъ въ аммиачную группу или въ остатокъ аммиака NH^2 . Для этого дѣйствуютъ восстановителями, выделяющими водородъ: $\text{RNO}^2 + 6\text{H} = \text{RNH}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$. Такъ, Зининъ превратилъ нитробензолъ $\text{C}^6\text{H}^5\text{NO}^2$ въ анилинъ $\text{C}^6\text{H}^5\text{NH}^2$, дѣйствуя сероводородомъ.

Принимая существованіе остатка NO^2 , замѣняющаго водородъ въ разныхъ соединеніяхъ, можно разсматривать азотную кислоту, какъ воду, въ которой половина водорода замѣнена азотнымъ остаткомъ. Азотная кислота въ этомъ смыслѣ есть нитривода (NO^2HO), а ея ангидридъ — двунитривода (NO^2O). Остатокъ азотной кислоты въ азотной кислотѣ соединенъ съ воднымъ остаткомъ, какъ въ нитробензолѣ онъ соединенъ съ остаткомъ бензола.

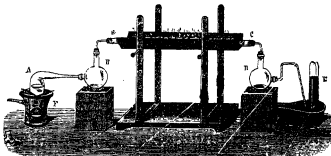
Здѣсь слѣдуетъ также обратить вниманіе на то, что въ соляхъ азотной кислоты можно признать группу NO^2 , потому что соли имѣютъ составъ $\text{M}(\text{NO}^2)^2$, какъ хлористые металлы имѣютъ составъ MCl_2 . Но группа NO^2 никакихъ другихъ соединеній, кромѣ солей и имъ подобныхъ—сложныхъ эфировъ, напр., $\text{C}^2\text{H}^2\text{NO}^2$, не образуетъ, а потому должна быть считаема, какъ водный остатокъ HO , въ которомъ H замѣненъ NO^2 .

[38] Въ мнѣномъ и артиллерійскомъ дѣлахъ нитросоединенія играютъ важную роль. Подробности, къ нимъ относящаяся, должно искать въ специальныхъ сочиненіяхъ, сюда относящихся, между которыми сочиненія А. Р. Шуляченко и И. М. Чельцова занимаютъ видное мѣсто въ нашей специальной литературѣ, а наиболѣе важную и историческую роль играютъ научные труды въ Англии Эбеля (Abel) и во Франціи — Бертелло, которые выяснили взрывчатыхъ соединеній рядомъ опытныхъ и теоретическихъ изслѣдованій. Между взрывчатыми веществами особо важное въ практическомъ отношеніи мѣсто занимаютъ обыкновенный или черный порохъ (гл. 13, вын. 16),

Если пары азотной кислоты пропускать черезъ нагрѣтую, хотя бы слабо, стеклянную трубку, то замѣтно образованіе темнубурыхъ паровъ вышшихъ степеней окисленія азота и выдѣленіе свободнаго кислорода: $2\text{HNO}^3 = \text{H}^2\text{O} + 2\text{NO}^2 + \text{O}$. Даже свѣтъ производитъ такое же разложеніе, хотя оно и не доходитъ до конца. При бѣлокальномъ жарѣ разложеніе доходитъ до конца, то есть образуется азотъ: $2\text{HNO}^3 = \text{H}^2\text{O} + \text{N}^2 + \text{O}^2$. Поэтому понятно, что азотная кислота можетъ отдавать свой кислородъ множеству тѣлъ, способныхъ окисляться [39], то есть она

гремуче-ртутная соль (гл. 16, вын. 26), виды нитроглицерина (гл. 6, вын. 37) и нитроглицеринъ $\text{C}^3\text{H}^5(\text{NO}^2\text{O})^3$ или азотнокислый эфиръ глицерина (гл. 8, вын. 45, гл. 12, вын. 33). Этотъ послѣдній, въ смѣси съ твердыми пороховатыми веществами (напр. магнезію, трипеломъ и т. п.) даетъ динамитъ, главные массы котораго употребляются для взрыва камней при горныхъ работахъ, проведеніи туннелей и т. п. Упомянемъ еще, что простѣйшее по составу истинное нитросоединеніе или болотный газъ CH^4 , въ которомъ весь водородъ замѣненъ группою NO^2 , полученъ І. Н. Шишковымъ: $\text{C}(\text{NO}^2)^4$ также какъ нитроформомъ $\text{CH}(\text{NO}^2)^3$.

[39] При пропусканіи паровъ азотной кислоты чрезъ сильно накаленную мѣдь, можно разложить всю азотную кислоту до конца,



Способъ разложенія азотнаго ангидрида, приложенный и къ другимъ окисламъ азота и мѣстѣй служить для ихъ анализа. Въ А получается NO^2 изъ азотосвинцовой соли. Въ В сгущается азотная кислота и др. легче легкіе продукты. Въ трубкѣ С положена мѣдь. Ее амкаливаютъ жаровой. Въ D сгущаются (если образуются) неразложившіеся легкіе продукты, для чего требуется охлажденіе. Въ этомъ приемникѣ видно положеніе бурыхъ паровъ, если разложеніе не полно. Въ колоколѣ E собирается газообразный азотъ. 1.ю.

потому что образующіеся первоначально окислы азота отдаютъ накаленной металлической мѣди свой кислородъ, такъ что получается одинъ газообразный азотъ и вода. Это составляетъ способъ, которымъ можно определить составъ, какъ азотной кислоты, такъ и всѣхъ другихъ соединеній азота съ кислородомъ, потому что, собирая получающіеся газообразный азотъ, можно, по его объему, судить объ его вѣсѣ, и, слѣдовательно, о содержаніи его во взятомъ количествѣ азотнаго

есть вещество окисляющее. Уголь, какъ мы видѣли уже, горитъ въ азотной кислотѣ: фосфоръ, сѣра, іодъ и большинство металловъ также разлагаютъ азотную кислоту, нѣкоторые при нагреваніи, а другіе даже при обыкновенной температурѣ; взятыя вещества окисляются, а азотная кислота раскисляется, образуя низшія степени соединения азота съ кислородомъ. Только немногіе металлы, какъ золото и платина, не дѣйствуютъ на азотную кислоту; большинство же ее разлагаетъ; при этомъ образуется окись металла, которая, если она имѣетъ свойство основанія, дѣйствуетъ на остальную азотную кислоту такъ, что въ результате реакціи, при употребленіи большинства металловъ, получается не окись, а соответственная ему соль азотной кислоты и въ то же время низшая степень соединения кислорода съ азотомъ. Получающіяся соли металловъ растворяются, оттого-то, какъ говорится, азотная кислота *растворяетъ*, разбѣдаетъ, травитъ почти всѣ металлы [40]. Этотъ случай называютъ *раствореніемъ* металловъ въ кислотахъ, хотя здѣсь происходитъ не простое раствореніе, а уже сложное химическое измѣненіе взятыхъ тѣл. Тѣ ме-

вещества, взвѣсивая же мѣдъ до и послѣ разложенія, можно по прибыли вѣса опредѣ-



Разложеніе закиси азота металлическимъ натріемъ.

пользуются для опредѣленія состава окисловъ азота.

[40] На этомъ основано ея примѣненіе для вытравки мѣди и стали при гравированіи на нихъ. Мѣдъ покрываютъ смолистымъ слоемъ, на который азотная кислота не дѣйствуетъ, и потомъ въ нѣкоторыхъ мѣстахъ смолистый слой снимаютъ иглою и все облизываютъ азотной кислотой. Мѣста, покрытыя смолистымъ веществомъ, остаются нетронутыми, а открытыя разбѣдаются азотною кислотою. Такъ получаютъ мѣдныя доски для гравюры, офортомъ.

таллы, окислы которыхъ не соединяются съ азотною кислотою, даютъ при дѣйствіи азотной кислоты самый окисель, а не соль; такъ дѣйствуетъ напримѣръ, на азотную кислоту слово, образуя при этомъ водную окись SnH^2O^3 въ видѣ бѣлаго порошка: $\text{Sn} + 4\text{HNO}^3 = \text{H}^2\text{SnO}^3 + 4\text{NO}^2 + \text{H}^2\text{O}$. Серебро способно отнимать отъ азотной кислоты еще болѣе кислорода и превращать большую часть азотной кислоты въ азотистый ангидридъ; $4\text{Ag} + 6\text{HNO}^3 = 4\text{AgNO}^3 + \text{N}^2\text{O}^3 + 3\text{H}^2\text{O}$. Мѣдъ отнимаетъ еще болѣе кислорода отъ азотной кислоты, превращая ее въ окись азота NO, а подъ влияніемъ цинка, азотная кислота можетъ отдавать ему и дальнѣйшее количество кислорода, образуя закись азота: $4\text{Zn} + 10\text{HNO}^3 = 4\text{Zn}(\text{NO}^3)^2 + \text{N}^2\text{O} + 5\text{H}^2\text{O}$. [41]. Иногда,

[41] Глядя на такія сложныя уравненія, какъ приведенныя здѣсь, начинающіе часто затрудняются ихъ составленіемъ. Должно замѣтить, что, зная продукты дѣйствія и вещества происходящія, можно легко составить уравненіе реакціи. Такъ, напримѣръ, если желаемъ выразить, что азотная кислота, действуя на цинкъ, даетъ закись азота N^2O и азотнокисловую соль $\text{Zn}(\text{NO}^3)^2$, то для составленія уравненія реакціи должно разсуждать такъ: въ азотной кислотѣ есть водородъ, въ закиси же азота и въ соли его нѣтъ — значитъ образуется вода, а потому дѣйствуетъ какъ бы безводная азотная кислота N^2O^6 . Она для превращенія въ закись азота отдѣляетъ 4 пая кислорода, слѣдовательно, способна окислить 4 пая цинка и превратить его въ окись цинка ZnO. Эти четыре пая окиси цинка потребуютъ для образованія соли еще четыре пая азотнаго ангидрида, слѣдовательно, этого послѣдняго нужно 5 павей или азотной кислоты 10 павей. Слѣдовательно, на 4 пая цинка нужно взять 10 павей азотной кислоты, чтобы выразить реакцію дѣльными паями. Не должно забывать, что немного такихъ реакцій, которыя выражались бы вполне простыми уравненіями. Большею частью уравненія реакціи выражаетъ только главные продукты взаимодѣйствія, и притомъ окончательные. Такъ, ни одно изъ 3-хъ послѣднихъ уравненій не выражаетъ всего, что въ действительности происходитъ при дѣйствіи металловъ на азотную кислоту. Ни въ одной изъ нихъ не образуется одного окисла азота, а всегда нѣсколько вмѣстѣ или послѣдовательно — одинъ за другимъ, по мѣрѣ нагреванія и измѣненія крѣпости кислоты. Оно и понятно. Образующійся окисель самъ способенъ влѣять на металлы и раскисляться, а подъ влияніемъ азотной кислоты онъ можетъ измѣнять ее и самъ измѣняться. Написанныя уравненія должны принимать, какъ схематическое выраженіе главнѣйшихъ видовъ реакцій, какъ предѣлъ, къ которому стремится

особенно при дѣйствіи слабыхъ растворовъ азотной кислоты, раскисленіе идетъ до гидроксилamina и амміака, иногда же оно ведетъ къ образованію самого азота. Образованіе изъ азотной кислоты того или другого азотистаго соединенія опредѣляется не только природою дѣйствующаго вещества, но и относительною массою воды и азотной кислоты, а также температурою и давленіемъ, или всею суммою условій реагированія, а такъ какъ они въ данной смѣси мѣняются даже въ теченіи реагированія (температура и относительная масса измѣняются), то нѣрѣдко образуется смѣсь различныхъ продуктовъ раскисленія азотной кислоты.

Такимъ образомъ, дѣйствіе азотной кислоты на металлы состоитъ въ томъ, что она ихъ окисляетъ, сама же превращается, смотря по температурѣ, концентрации, въ которой взята, по природѣ металла и по различнымъ другимъ обстоятельствамъ, или въ низшія степени соединенія азота съ кислородомъ, или въ газообразный азотъ, или даже въ амміакъ [42]. Подобно

дѣйствительность по мѣрѣ устраненія постоянныхъ обстоятельствъ.

[42] Монтемартини старается показать, что продукты, выдѣляющіеся при дѣйствіи азотной кислоты на металлы (и количество ихъ) находятся въ непосредственной связи какъ съ концентраціей азотной кислоты, такъ и со способностью металловъ разлагать воду. Металлы, разлагающіе воду лишь при высокой температурѣ, при реакціи на азотную кислоту даютъ NO^2 , N^2O^3 и NO ; металлы же, разлагающіе воду при менѣе высокой температурѣ, кромѣ указанныхъ продуктовъ, даютъ еще N^2O , N и NH^3 . Наконецъ, металлы, разлагающіе воду при обыкновенной температурѣ, кромѣ того, разлагаютъ еще и водородъ. Азотная кислота, разведенная большимъ количествомъ воды, не окисляетъ жѣла, но окисляетъ олово. Слабая азотная кислота не окисляетъ также ни серебра, ни ртути; но черезъ прибавленіе азотистой кислоты даже разбавленная азотная кислота дѣйствуетъ на вышеазванные металлы. Это зависитъ, конечно, отъ меньшаго постоянства азотистой кислоты и отъ того, что, послѣ начала дѣйствія, азотная кислота сама превращается въ азотистую кислоту, продолжающую уже дѣйствовать на серебро и ртуть. Подробно изучая дѣйствіе азотной кислоты на Cu , Hg и Bi , оксфордскій химикъ Велей (Veley, 1891), показалъ, что азотная кислота 30%, крѣпости не дѣйствуетъ на указанные металлы при обыкновенной температурѣ, если нѣтъ нисколько азотистой кислоты (слѣды ея разрушены мочевиною) и окислителей, напр. H^2O^2 ,

металламъ и другимъ простымъ тѣламъ, окисляются азотною кислотою и многія сложныя тѣла, напримѣръ, низшія степени окисленія превращаются въ высшія. Такъ, мышьяковистая кислота переходитъ въ мышьяковую, закись желѣза въ окись, сѣрнистая кислота въ сѣрную, сѣрнистые металлы M^2S въ сѣрнокислыя соли M^2SO^4 и т. п., словомъ, азотною кислотою производится окисленіе, отъ нея отнимается кислородъ и передается многимъ другимъ тѣламъ. Нѣкоторыя тѣла окисляются крѣпкою азотною кислотою столь быстро и съ такимъ отдѣленіемъ тепла, что происходитъ вспѣшка и воспламененіе. Такъ, скипидаръ $\text{C}^{10}\text{H}^{16}$ воспламеняется, если его влить въ дымящую азотную кислоту. По способности окислять, азотная кислота *отнимаетъ водородъ* отъ многихъ веществъ. Такъ, она разлагаетъ іодистый водородъ, выдѣляя іодъ и образуя воду, и если въ стклянку съ газообразнымъ іодистымъ водородомъ влить дымящейся азотной кислоты, то идетъ быстрая реакція, сопровождаемая пламенемъ и выдѣленіемъ фіолетовыхъ паровъ іода и бурыхъ — окисловъ азота [43].

KClO^4 и т. п., а въ присутствіи хотя бы малаго количества азотистой кислоты металлы даютъ ея соли, которыя съ HNO^3 образуютъ соли азотной кислоты и окислы азота, возобновляющіе азотистую кислоту, необходимую для начала реакціи, потому что реакція $2\text{NO} + \text{HNO}^3 + \text{H}^2\text{O} = 3\text{HNO}^2$ — обратима. Названные металлы очень скоро растворимы въ 1% растворѣ азотистой кислоты. Притомъ Велей замѣтилъ, что азотная кислота переводится отчасти въ азотистую газообразнымъ водородомъ въ присутствіи азотныхъ солей Cu и Pb .

[43] Когда азотная кислота дѣйствуетъ на многія органическія вещества, часто происходитъ не только отнятіе водорода, но и присоединеніе кислорода; такъ, напримѣръ, азотная кислота превращаетъ толуоль C^7H^8 въ бензойную кислоту $\text{C}^7\text{H}^6\text{O}^2$. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ при этомъ и часть углерода, заключающагося въ органическомъ веществѣ, сгораетъ на счетъ кислорода азотной кислоты. Такъ, напримѣръ, изъ нафталина C^{10}H^8 получается фталевая кислота, $\text{C}^8\text{H}^6\text{O}^4$. Итакъ, дѣйствіе азотной кислоты на углеродистыя вещества часто весьма сложно: происходитъ (кромѣ нитрированія) выдѣленіе углерода, отнятіе водорода, присоединеніе кислорода. Но вообще немного такихъ сложныхъ углеродистыхъ или органическихъ веществъ, которыя бы сопротивлялись дѣйствію азотной кислоты.

Такъ какъ азотная кислота весьма легко разлагается съ выдѣленіемъ кислорода, то долгое время полагали, что она не способна образовать отвѣчающаго ей азотнаго ангидрида N^2O^5 , но сперва Девильтъ, а потомъ Веберъ и др. показали способы его образованія. Девильтъ получилъ азотный ангидридъ, разлагая азотносеребряную соль хлоромъ, подъ влияніемъ слабого нагреванія. Хлоръ дѣйствуетъ на названную соль при температурѣ 95° ($2AgNO^3 + Cl^2 = 2AgCl + N^2O^5 + O$); разъ начавшееся разложеніе само собою продолжается даже безъ дальнѣйшаго нагреванія. При этомъ отдѣляются бурые пары, которые сгущаются въ трубкѣ, окружаемой охлаждающею смѣсью; часть вещества сгущается въ этой смѣси, а часть остается въ газообразномъ состояніи. Этотъ газъ содержитъ свободный кислородъ. Въ охлаждаемой трубкѣ получается кристаллическая масса и жидкое вещество; послѣднее сливаютъ и пропускаютъ черезъ приборъ сухой углекислый газъ, для того, чтобы струею его увлечь слѣды летучихъ веществъ (жидкихъ окисловъ азота), приставшихъ къ кристалламъ азотнаго ангидрида. Эти послѣдніе представляютъ объемистую массу ромбическихъ кристалловъ (плотн. 1,64), иногда довольно большихъ; они плавятся около 30° , перегоняются около 47° . При этой перегонкѣ часть вещества разлагается. Съ водою эти кристаллы даютъ азотную кислоту. Азотный ангидридъ получаютъ также при дѣйствіи фосфорнаго ангидрида P^2O^5 на холодную (ниже 0°), чистую азотную кислоту, причемъ во время очень осторожной перегонки равныхъ по вѣсу количествъ обоихъ веществъ часть N^2O^5 разлагается, часть даетъ жидкое

Оттого-то азотная кислота дѣйствуетъ сильно-измѣняющимъ образомъ на многія органическія вещества: на кожѣ она оставляетъ желтыя пятна, въ большомъ количествѣ производитъ раны и раздѣдаетъ совершенно ткань тѣла; ткань растеній точно также раздѣдается весьма легко крѣпкою азотною кислотою. Одна изъ самыхъ прочныхъ синихъ растительныхъ красокъ, употребляющихся для окрашиванія тканей, есть *индиго*, или кубовая краска; она легко *превращается въ желтое вещество* отъ дѣйствія азотной кислоты, и этимъ способомъ можно открыть малые слѣды свободной азотной кислоты.

соединеніе $N^2O^2N^2O^5$ или $N^2O^5 \cdot 2HNO^3$, а главная масса азотной кислоты даетъ ангидридъ по уравненію: $2HNO^3 + P^2O^5 = 2PHO^3 + N^2O^5$. При нагреваніи азотный ангидридъ со взрывомъ или постепенно разлагается на азотноватый ангидридъ и кислородъ: $N^2O^5 = N^2O^4 + O$.

Азотноватый ангидридъ N^2O^4 , и **двуокись азота, NO^2** , составъ выражаютъ одинъ и тотъ же, но должны быть отличены, какъ обыкновенный кислородъ отъ озона, хотя здѣсь взаимный переходъ совершается легче (какъ при испареніи); притомъ O^3 теряетъ тепло, переходя въ O^2 , а N^2O^4 поглощаетъ тепло образуя NO^2 . Азотная кислота, при дѣйствіи на олово и на многія органическія вещества (напр., на крахмаль), даетъ бурые пары, состоящіе изъ смѣси N^2O^3 съ NO^2 . Болѣе чистый продуктъ получается при разложеніи азотносвинцовой соли $Pb(NO^2)^2 = 2NO^2 + O + PbO$, когда образуется нелетучая окись свинца, кислородный газъ и двуокись азота, сгущающуюся въ сильно охлаждаемомъ сосудѣ въ бурую жидкость, кипящую при $+22^\circ$. Наиболѣе чистый азотноватый ангидридъ, застывающій при -9° , получается, когда сухой кислородъ смѣшиваютъ въ охлаждающей смѣси съ двойнымъ объемомъ сухой окиси азота NO ; тогда въ приемникѣ образуются прозрачныя призмы азотноватаго ангидрида, плавящагося въ бездвѣтную жидкость около -10° . Когда температура приемника будетъ выше -9° , то кристаллы плавятся [44] и при 0° даютъ уже красновато-желтую жидкость, подобную той, которая получается при разложеніи азотносвинцовой соли. Пары азотноватаго ангидрида имѣютъ характеристическій запахъ и при обыкновенной температурѣ темнобурый цвѣтъ,

[44] Сплавленные кристаллы, если изъ нихъ образовалась, чрезъ нагреваніе выше -9° , бурая жидкость, уже не застываютъ при -10° , по показаніямъ нѣкоторыхъ изслѣдователей, вѣроятно потому, что образуется нѣкоторое количество N^2O^3 (и кислорода), а жидкость, не застываемая даже при -30° , или же, быть можетъ, что переходъ NO^2 въ N^2O^4 не совершается столь легко, какъ переходъ N^2O^4 въ $2NO^2$.

Жидкій азотноватый ангидридъ (т. е. смѣсь NO^2 и N^2O^4) примѣняютъ въ смѣси съ углеводородами для взрывовъ.

а при низкихъ температурахъ цвѣтъ паровъ гораздо слабѣе. При нагрѣваніи, особенно же выше 50° , цвѣтъ становится густымъ темнобурымъ, такъ что пары почти теряютъ прозрачность. Причина такихъ особенностей азотноватаго ангидрида оставалась не ясною, пока Девильтъ и Тростъ, опредѣливъ плотность и диссоціацію паровъ этого вещества при различныхъ температурахъ, не показали, что при этомъ плотность паровъ измѣняется. Если ее относить къ водороду при той же температурѣ (и томъ же давленіи), то она измѣняется отъ плотности 38 — при температурѣ кипѣнія или около 27° , до 23 — при 135° , послѣ чего плотность остается постоянною, до тѣхъ высокихъ температуръ, когда окислы азота разлагаются. Такъ какъ на основаніи законовъ, излагаемыхъ въ слѣдующей главѣ, плотность 23 отвѣчаетъ соединенію NO^2 (п. ч. вѣсъ, отвѣчающій этой частичной формулѣ $= 46$, а плотность, какъ увидимъ далѣе, въ 2 раза менѣе частичнаго вѣса, выраженнаго по водороду), то при температурахъ выше 135° должно признать существованіе только двуокиси азота NO^2 . Этотъ то газъ обладаетъ бурнымъ цвѣтомъ. При пониженіи температуры онъ даетъ азотноватый ангидридъ N^2O^4 , частичный вѣсъ котораго, а потому и плотность пара, въ два раза болѣе, чѣмъ у двуокиси азота. Это вещество, полимерное двуокиси азота, какъ озонъ полимеренъ съ кислородомъ, обладая вдвое большею плотностію паровъ (46 по водороду), образуется тѣмъ въ большемъ количествѣ, чѣмъ ниже температура и при -10° кристаллизуется. При такомъ представленіи становится понятнымъ какъ измѣненіе въ окрашиваніи газа (N^2O^4 даетъ пары прозрачные и безцвѣтные, а NO^2 бурные, непрозрачные), такъ и переиѣна плотности паровъ при измѣненіи температуры. Изъ того, что при температурѣ кипѣнія получилась плотность 38, легко вывести, что тогда имѣется смѣсь 79 вѣс. части N^2O^4 съ 21 в. ч. NO^2 [45].

[45] Потому что, назвавъ чрезъ x вѣсовое количество N^2O^4 , получимъ его объемъ $= x/46$, количество NO^2 будетъ $100 - x$ и, слѣдовательно, объемъ $(100 - x)/23$, а смѣсь, имѣющая плотность 38, будетъ вѣсить 100, слѣдо-

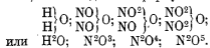
Очевидно, что здѣсь происходитъ разложеніе, особенность котораго состоитъ въ томъ, что продуктъ разложенія NO^2 полимеризуется (т. е. уплотняется, самъ съ собою соединяется) при пониженіи температуры, то-есть реакція $\text{N}^2\text{O}^4 = \text{NO}^2 + \text{NO}^2$ принадлежитъ къ числу весьма легко обратимыхъ и, слѣдовательно, все явленіе представляетъ диссоціацію въ гомогенной газообразной средѣ, гдѣ начальное вещество N^2O^4 и окончательное NO^2 суть газы (или пары). Мѣра диссоціаціи выразится, если найдемъ отношеніе количества разложеннаго вещества къ количеству всего вещества. При температурѣ кипѣнія поэтому мѣра диссоціаціи азотноватаго ангидрида $= 21\%$, при 135° она $= 1$, при -10° она $= 0$, то-есть N^2O^4 не разложено. Слѣдовательно, предѣлы диссоціаціи здѣсь отъ -10° до 135° при атмосферномъ давленіи [46]. Въ

вательно, ея объемъ $= 100/38$. Отсюда $x/46 + (100 - x)/23 = 100/38$, а потому $x = 79,0$.

[46] Явленія и законы диссоціаціи, разсматриваемой нами только въ отдѣльныхъ частныхъ примѣрахъ, подробно разбираются въ сочиненіяхъ по теоретической химіи. Тѣмъ не менѣе, по отношенію къ азотноватому ангидриду, какъ исторически важному примѣру диссоціаціи въ гомогенной газовой средѣ, приведемъ результаты тщательныхъ изслѣдованій (1885 — 1886) Е. и Л. Натансоновъ, которые опредѣляютъ плотности при переиѣнѣ температуръ и давленій. Мѣра диссоціаціи, выраженная вышеказаннымъ способомъ (се можно выразить и иначе, напр., отношеніемъ количества разложеннаго вещества къ неизмѣненному), оказывается при вѣсхъ температурахъ увеличивающеюся съ пониженіемъ давленія, какъ и должно было ждать для гомогенной газовой среды, въ которой уменьшающееся давленіе, такъ сказать, помогаетъ образованію легчайшаго (имѣющаго меньшую плотность, или больший объемъ) продукта диссоціаціи. Такъ, въ опытахъ Натансоновъ при 0° , мѣра диссоціаціи растетъ отъ 10 до 30% , при уменьшеніи давленія отъ 251 до 38 милл.; при $49,7^\circ$ она возрастаетъ отъ 41% до 93% , при уменьшеніи давленія отъ 498 до 27 милл.; при 100° она растетъ отъ 89,2 до $99,7\%$; при паденіи давленія отъ 732,5 до 11,7 милл. При 130° и 150° разложеніе полное, то есть остается лишь NO^2 , при тѣхъ малыхъ давленіяхъ (менѣе атмосферы), при которыхъ Натансоны дѣлали свои опредѣленія, но вѣроятно, что при значительныхъ (въ нѣскольکو атмосферъ) давленіяхъ уже будутъ образовываться частицы N^2O^4 , и было бы чрезвычайно интересно прослѣдить явленіе какъ въ сторону очень значительныхъ давленій, такъ и въ сторону относительно большихъ объемовъ.

этомъ предѣлѣ температуръ нѣтъ постоянной плотности паровъ азотнаго ангидрида, а ниже и выше существуютъ опредѣленные тѣла. Такъ, выше 135° нѣтъ уже N^2O^4 , остается одна двуокись NO^2 . Очевидно, что при обыкновенной температурѣ есть равновѣсная, отчасти диссоциированная система или смѣсь азотнаго ангидрида N^2O^4 и двуокиси азота NO^2 . Въ бурой жидкости, кипящей при 22° , вѣроятно также уже часть N^2O^4 перешла въ NO^2 , и только безцвѣтную жидкость и кристаллическое вещество при -10° можно считать за чистый азотноватый ангидридъ [47].

Предшествующія свѣдѣнія объясняютъ дѣйствіе азотнаго ангидрида на воду—при низкихъ температурахъ. Тогда N^2O^4 дѣйствуетъ на воду, какъ смѣшанный ангидридъ азотистой и азотной кислотъ. Первый (N^2O^3) можно разсматривать, какъ воду, въ которой два пая водорода замѣнены остаткомъ NO , а во второмъ остаткомъ NO^2 , свойственнымъ азотной кислотѣ, въ азотноватомъ же ангидридѣ одинъ пай водорода воды замѣненъ NO , другой NO^2 , какъ видно по формуламъ:



Дѣйствительно, азотноватый ангидридъ при низкихъ температурахъ даетъ

[47] Въ жидкомъ видѣ азотноватый ангидридъ, кипящій при $22^\circ-26^\circ$, имѣетъ удѣльный вѣсъ при $0^\circ = 1,494$, при $15^\circ = 1,474$, по Гейтеру. Очевидно, что измѣненіе плотности съ переменною температурою зависитъ въ жидкомъ состояніи, какъ и въ газообразномъ, не отъ одной физической перемены, но и отъ химическаго измѣненія, такъ какъ съ нагреваніемъ уменьшается количество N^2O^4 и возрастаетъ количество NO^2 , а они въ жидкомъ состояніи (какъ вещества полимерныя) должны обладать различною плотностію, какъ и видно, напр., въ углеводородахъ: C^2H^{10} и $C^{10}H^2$.

Считаю неизлишнимъ обратить здѣсь вниманіе на измѣненіе теплоемкости парообразной смѣси N^2O^4 съ NO^2 , давшею Вертелю возможность узнать, что превращеніе $2NO^2$ въ N^2O^4 сопровождается отдѣленіемъ тепла, около 13000 ед., и такъ какъ реакція идетъ столь же легко въ одну сторону, какъ и въ другую, то въ одномъ направленіи это будетъ реакція экзотермическая, а въ противоположномъ эндотермическая, и это отлично демонстрируетъ возможность хода реакцій обоимъ видовъ, хотя обыкновенно реакціи тепловыдѣляющія идутъ легче.

съ водою (льдомъ) азотную HNO^3 и азотистую HNO^2 кислоты. Последняя же, какъ далѣе увидимъ, распадается на воду и ангидридъ N^2O^3 . Если же теплая вода дѣйствуетъ на азотноватый ангидридъ, то образуется только азотная кислота и окись азота: $3NO^2 + H^2O = NO + 2HNO^3$.

Хотя NO^2 не разлагается на N и O даже при 500° , однако и она во множествѣ случаевъ дѣйствуетъ окислительно. Такъ, напр., она окисляетъ ртуть, переводя ее въ азотнокислую соль закиси: $2NO^2 + Hg = HgNO^3 + NO$, сама раскисляясь въ окись азота, въ которую двуокись азота переходитъ и во многихъ другихъ случаяхъ и изъ которой она легко образуется [48].

Азотистому ангидриду N^2O^3 соответствуетъ [49] азотистая кислота NHO^2 , а этой послѣдней рядъ солей, напр., натріевая соль $NaNO^3$ [49 bis], амміачная $(NH^4)NO^2$ [50], серебряная соль

[48] Азотная кислота, имѣющая плотность 1,51, растворяя азотноватый ангидридъ, окрашивается въ бурый цвѣтъ; кислота, имѣющая плотность 1,32, окрашивается въ зеленоголубой; кислота же болѣе слабая, чѣмъ 1,15, остается при поглощеніи азотнаго ангидрида безцвѣтною (выносокъ 33).

[49] Азотноватому ангидриду, какъ смѣшанному, самостоятельныхъ солей не отвѣчаетъ, но Сабатье и Сандеранъ (1892) показали, что NO^2 способна соединяться прямо въ извѣстныхъ условіяхъ съ нѣкоторыми металлами, напр., мѣдью и кобальтомъ, образуя Cu^2NO^2 и Co^2NO^2 въ видѣ темнокаштановаго порошка, не называющаго реакцій солей. Такъ, если пропустить при $25^\circ-30^\circ$ чрезъ свѣже возстановленную (изъ окисленныхъ соединений) при накаливаніи въ водородѣ) мѣдь газообразную двуокись азота, прямо образуется Cu^2NO^2 ; съ водою выдѣляетъ отчасти NO^2 , отчасти же даетъ азотнокислую соль мѣди, оставляя металлическую мѣдь и ее закись. Природа подобныхъ соединений до нынѣ неизслѣдована.

[49 bis] Изъ всѣхъ солей азотистой к. натровая соль $NaNO^2$ приготавливается въ наиб. количествѣ, а именно для примѣненія въ промышленности, такъ какъ реагируетъ съ аммиакомъ диокрасящихъ веществъ, образуя краски на тканяхъ. Ее называютъ „нитритомъ“. Приготавливается, какъ KNO^2 (см. далѣе).

[50] Азотистоамміачная соль легко можетъ быть получена въ растворѣ такимъ же путемъ двойного разложенія (напр., соль барія съ сѣрноамміачною солью), какъ и другія соли азотистой кислотъ; но при выпариваніи она весьма легко разлагается выдѣляя газообразный азотъ, какъ это было упомянуто ранѣе (гл. 5). Если же выпаривать растворъ при обыкновенной температурѣ, подъ колоколькомъ воздушнаго насоса, то получается твердая со-

AgNO_3 [51], и т. д. Ни ангидридъ, ни гидратъ кислоты неизвѣстны въ совершенно чистомъ состояніи. Ангидридъ полученъ только, какъ весьма непостоянное вещество и не изслѣдованъ до сихъ поръ съ надлежащею полнотою; а когда изъ солей стремятся получить кислоту NHO^2 , она всегда даетъ воду и ангидридъ; этотъ же послѣдній, какъ промежуточный, отчасти или вполнѣ распадается на $\text{NO} + \text{NO}^2$. Но соли азотистой кислоты отличаются большимъ постоянствомъ. Отнимая кислородъ отъ селитры KNO_3 , а именно, плавя ее (безъ излишняго разогрѣванія) съ металлами, напр., свинцомъ, превращаютъ ее въ азотистокаліевую соль: $\text{KNO}_3 + \text{Pb} = \text{KNO}^2 + \text{PbO}$ [51 bis]. Получающаяся соль растворяется въ водѣ, а окись свинца въ ней нерастворима. Растворъ KNO^2 [52] съ сѣр-

леобразная масса, которая, при нагреваніи, легко разлагается. Сухая соль отъ удара и около 70° разлагается даже со взрывомъ: $\text{NH}^4\text{NO}^2 = 2\text{H}^2\text{O} + \text{N}^2$. Она образуется также при дѣйствіи воднаго амміака на смѣсь окиси азота и кислорода, при дѣйствіи озона на амміакъ и во многихъ другихъ случаяхъ. Для приготвленія NH^4NO^2 Зеренсень (1894) дѣйствуетъ смѣсью N^2O^3 и др. окисловъ азота на твердые куски углеаміачной соли, извлекаетъ образовавшуюся NH^4NO^2 абсолютнымъ спиртомъ и осаждастъ изъ этого раствора эфиромъ. Соль эта имѣетъ кристаллическое сложеніе, растворяясь въ водѣ, поглощаетъ тепло, на воздухѣ притягиваетъ влагу. Для сохранения соли лучше обливать ее слоемъ безводнаго чистаго эфира.

[51] Азотистосеребряная соль AgNO^2 получается, какъ вещество мало растворимое, въ осадкѣ при смѣшеніи растворовъ азотносеребряной соли AgNO_3 и азотистокаліевой соли KNO^2 . Въ большомъ объемѣ воды AgNO^2 растворима, чѣмъ пользуются для отдѣленія отъ AgO , происходящей при полученіи осадка, потому что въ KNO^2 всегда есть нѣкоторое количество K^2O , которая даетъ съ водою KHO и образуетъ съ AgNO^2 окись серебра. Растворъ AgNO^2 чрезъ двойное разложеніе съ хлористыми металлами (напр. BaCl^2) даетъ нерастворимое AgCl и азотистую соль ваятаго металла (напр. $\text{Ba(NO}^2)^2$).

[51 bis] Leroy (1889) для полученія KNO^2 смѣшиваетъ въ порошокъ KNO^3 съ BaS , бросаетъ въ тигель и промываетъ сплавъ, причѣмъ остается BaSO^4 , а KNO^2 растворяется: $4\text{KNO}^3 + \text{BaS} = 4\text{KNO}^2 + \text{BaSO}^4$.

[52] Должно думать, что азотистокаліевая соль KNO^2 при сильномъ накалываніи, особенно съ металлическими окислами, выдѣляетъ N и O и даетъ окись калия K^2O , потому что селитра способна къ такому разложенію, но оно до сихъ поръ мало изслѣдовано.

ною и другими кислотами выдѣляетъ тотчасъ бурый газъ азотистаго ангидрида: $2\text{KNO}^2 + \text{H}^2\text{SO}^4 = \text{K}^2\text{SO}^4 + \text{N}^2\text{O}^3 + \text{H}^2\text{O}$. Такой же газъ получаютъ, пропуская при 0° окись азота чрезъ жидкій азотноватый ангидридъ [53]. При нагреваніи крахмала съ азотной кислотой удѣльнаго вѣса 1,3 образуется тотъ же газъ состава N^2O^3 . На сильномъ холоду онъ сгущается въ синюю жидкость, кипящую около 0° [54], но и тогда уже отчасти разлагающаяся на $\text{NO} + \text{NO}^2$. Азотистый ангидридъ оказываетъ замѣчательную способность окислять; въ немъ горятъ зажженные тѣла. Азотная кислота его поглощаетъ и тогда пріобрѣтаетъ способность дѣйствовать на серебро и другіе металлы, даже въ разбавленномъ состояніи (см. выноску 42). **Иодистый калий** окисляется этимъ газомъ, также какъ и озономъ (и перекисью водорода, хромовою кислотою и друг., но ни разбавленною азотною, ни сѣрною), причѣмъ **выдѣляется іодъ**. Этотъ іодъ, какъ при озонѣ, можно открыть посредствомъ крахмала (гл. 4), потому что онъ отъ іода синѣетъ. Этимъ путемъ легко открыть малые слѣды азотистыхъ солей. Если, напримѣръ, къ раствору азотистокаліевой соли прибавить крахмала и іодистаго калия (измѣненія нѣтъ, потому что нѣтъ свободной азотистой кислоты) и потомъ сѣрной кислоты, то освобождающаяся азотистая кислота (или ея ангидридъ) выдѣляетъ іодъ, а онъ со-

[53] Можно думать, что реакція $\text{N}^2\text{O}^3 = \text{NO}^2 + \text{NO}$ обратима, т. е. подобна превращенію N^2O^4 въ NO^2 . Бурый цвѣтъ паровъ N^2O^3 зависитъ отъ образованія NO^2 .

Если азотноватый ангидридъ охладить до -20° и приливать къ нему капля по каплѣ половинное по вѣсу количество воды, то азотноватый ангидридъ разлагается, какъ мы говорили, на азотистую и азотную кислоты: первая изъ нихъ при этомъ не остается въ видѣ гидрата, а прямо переходитъ въ ангидридъ, и потому при слабомъ нагреваніи полученной жидкости выдѣляются пары N^2O^3 , которые сгущаются въ синюю жидкость, какъ показалъ Фришше. Такой способъ полученія азотистаго ангидрида, повидимому, даетъ наиболее чистый продуктъ, но и онъ легко диссоциируетъ образуя NO и NO^2 (а потому съ водою и азотною кислоту).

[54] По показаніямъ Торпе N^2O^3 кипитъ при $+18^\circ$. По Гейтеру, при $+3,5^\circ$ и уд. ея вѣсъ $0^\circ = 1,440$.

общаетъ крахмалу синее окрашиваніе. Азотная кислота этого не производитъ; но если къ ней прибавить цинка, то окрашиваніе происходитъ, что доказываетъ образованіе азотистой кислоты при раскисненіи азотной кислоты [55]. Азотистая кислота прямо дѣйствуетъ на амміакъ, образуя азотъ и воду: $\text{HNO}^2 + \text{NH}^3 = \text{N}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$ [56].

Такъ какъ азотистый ангидридъ легко распадается на NO^2 и NO , то съ теплою водою онъ, какъ и NO^2 , даетъ азотную кислоту и окись азота по уравненію: $3\text{N}^2\text{O}^3 + \text{H}^2\text{O} = 4\text{NO} + 2\text{HNO}^3$.

Составляя низшую степень окисленія, чѣмъ азотная кислота, азотистая кислота и ея ангидридъ окисляются въ растворахъ многими окислителями, напр., MnKO^2 , въ азотную кислоту [57].

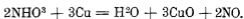
Окись азота NO есть постоянный [58], то-есть безъ охлажденія не сжижаю-

[55] При окисляющемъ дѣйствіи азотистый ангидридъ даетъ окись азота $\text{N}^2\text{O} = 2\text{NO} + \text{O}$. Тогда аналогія его съ озономъ еще болѣе увеличивается, потому что изъ O^3 получается O , дѣйствующій окислительно, и обыкновенный кислородъ O^2 . Съ физической стороны сходство N^2O^3 съ O^3 выражается тѣмъ, что оба вещества имѣютъ синій цвѣтъ въ жидкомъ состояніи.

[56] Этимъ пользуются и для того, чтобы амиды NH^2R (гдѣ R есть элементъ или сложная группа) превратить въ гидраты RHO . При этомъ $\text{NH}^2\text{R} + \text{HNO}^2$ образуетъ $2\text{N} + \text{H}^2\text{O} + \text{RHO}$; NH^2 замѣняется HO , остатокъ амміака — остаткомъ воды. Эта реакція употребляется для превращенія многихъ азотистыхъ органическихъ веществъ, имѣющихъ свойства амидовъ, въ соответственные гидраты. Такъ анилинъ $\text{C}^6\text{H}^5\text{NH}^2$, получающійся изъ нитробензола $\text{C}^6\text{H}^4\text{NO}^2$ (вын. 37), превращается съ азотистымъ ангидридомъ въ фенолъ $\text{C}^6\text{H}^5\text{HO}$, находящійся въ красоолѣ, извлекаемомъ изъ каменноугольнаго дегтя. Такъ, H бензола замѣняется послѣдовательно NO^2 , NH^2 и HO — путь, который пригоденъ и для другихъ случаевъ. Съ кислотными амидами изъ ряда ароматическихъ (бензольныхъ) углеродистыхъ соед. азотистая к. даетъ сильно окрашенные диазосоединенія.

[57] Дѣйствіе раствора марганцовокалиевой соли (хамелеона) KMnO^4 на азотистую кислоту въ присутствіи сѣрной кислоты опредѣляется тѣмъ, что высшая степень окисленія марганца Mn^7O^4 , заключающаяся въ хамелеонѣ, переходитъ въ низшую MnO , которая, какъ основаніе, даетъ сѣрномарганцовистую соль MnSO^4 , а кислородъ служитъ для окисленія HNO^2 въ HNO^3 . Такъ какъ растворъ KMnO^4 краснаго цвѣта, а MnSO^4 почти безцвѣтенъ, то реакція ясно видна и можетъ служить для открытія и опредѣленія азотистой кислоты и ея солей.

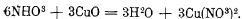
щійся газъ, образующійся изъ всѣхъ вышеописанныхъ кислор. соединеній азота, когда они теряютъ часть кислорода; обыкновенно пользуются для его полученія азотною кислотою, которую раскисляютъ посредствомъ металловъ. Для приготовленія берутъ разбавленную азотную кислоту (уд. вѣса 1,18, но не крѣпче — тогда происх. N^2O^3 и NO^2) и ею обливаютъ въ колбѣ металлическую мѣдь [59]. Взаимодѣйствіе начинается при обыкновенной температурѣ. Ртуть и серебро съ азотною кислотою также даютъ окись азота. При этихъ реакціяхъ съ металлами одна часть азотной кислоты идетъ на окисленіе металла, а другая, притомъ гораздо большая, идетъ на соединеніе съ образующимся металлическимъ окисломъ для образованія азотной соли, соответствующей взятому металлу. Первое дѣйствіе мѣди на азотную кислоту выражается уравненіемъ:



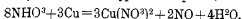
[58] Темп. абсолютнаго кипѣнія = -93° . См. гл. 2, вын. 29. Сжиженный кипитъ -142° , плавится -152° .

[59] Кеимереръ предложилъ для добыванія NO мѣдную стружку обливать насыщеннымъ растворомъ NaNO^3 и приливать по каплямъ H^2SO^4 . Соли закисъ желѣза (напр. желѣзный купоросъ), окисляясь азотною кислотою, также даютъ NO . Берутъ 1 ч. крѣпкой соляной кислоты, растворяютъ въ ней желѣзо (FeCl^2), прибавляютъ потомъ еще 1 ч. соляной кислоты и селитры. При нагреваніи выделяется окись азота. Окись азота происходитъ изъ азотной кислоты начисто (т. е. безъ полученія другихъ продуктовъ и до конца), при избыткѣ сѣрной кислоты и ртути, на чемъ основывается одинъ изъ способовъ опредѣленія азотной кислоты (въ нитрометрахъ разнаго устройства, описываемыхъ въ аналитической химіи), такъ какъ количество NO легко измѣрять съ точностію по объему. Такъ напр. опредѣляется азотъ въ нитрокрѣтчаткѣ, растворяя ее въ сѣрной кислотѣ. Подобнымъ же образомъ дѣйствуетъ азотистая кислота. На основаніи этого Эмихъ (1892) даетъ слѣд. способъ полученія чистой NO . Въ колбу наливаютъ ртуть, а затѣмъ она до-верху наполняется сѣрною кислотою, въ которой растворено нѣкоторое количество NaNQ^2 или т. п. вещества, отвѣчающаго HNO^2 или HNO^3 . Выдѣленіе NO идетъ при обыкновенной температурѣ и тѣмъ медленнѣе, чѣмъ менѣе поверхность ртути (при забалтываніи очень быстро). Если газъ пропустить чрезъ KHO , то онъ получается въ чистомъ видѣ, п. ч. при обыкновенной температурѣ KHO на NO не дѣйствуетъ (при нагреваніи происходитъ KNO^2 и N^2O или N^2).

Затѣмъ образуется азотомѣдная соль:



Соединяя эти два уравненія вмѣстѣ, получимъ, общее уравненіе реакціи:



Окись азота есть газъ безцвѣтный, мало растворимый въ водѣ ($\frac{1}{20}$ объема при обыкновенной температурѣ). Легко идущихъ реакцій двойного разложенія для окиси азота неизвѣстно (т. е. она окисель безразличный, не солеобразный). Отъ накаливанія она, какъ и другіе окислы азота, распадается (начиная съ 900° , при 1200° 60% даютъ N^2 и $2\text{N}^2\text{O}^3$, полное разложеніе на N^2 и O^2 при температурѣ плавленія платины, Эмихъ, 1892). Характернѣйшее свойство окиси азота состоитъ въ способности прямо и легко (съ отдѣленіемъ тепла) соединяться съ кислородомъ. Съ кислородомъ она даетъ азотистый и азотноватый ангидриды: $2\text{NO} + \text{O} = \text{N}^2\text{O}^3$, $2\text{NO} + \text{O}^2 = 2\text{NO}^2$. Если смѣшать NO съ кислородомъ и тотчасъ взбалтывать со щелочью, то получается почти одна азотистокальевая соль, а спустя нѣкоторое время, когда образуется уже N^2O^4 , происходитъ со щелочью смѣсь KNO^3 и KNO^2 . Если въ колоколь, наполненный окисью азота, пропускать кислородъ, то образуются (даже при отсутствіи влаги) бурые пары N^2O^3 и NO^2 , которые въ присутствіи воды даютъ, какъ намъ уже извѣстно, азотную кислоту и окись азота, такъ что, при избыткѣ кислорода и воды, всю окись азота легко прямо и вполне превратить въ азотную кислоту. Техника часто употребляетъ эту реакцію возобновленія азотной кислоты изъ окиси азота, воздуха и воды: $2\text{NO} + \text{H}^2\text{O} + \text{O}^3 = 2\text{HNO}^3$. Опытъ превращенія окиси азота въ азотную кислоту весьма нагляденъ и поучителенъ. По мѣрѣ примѣшванія кислорода къ окиси азота, образующаяся азотная кислота растворяется въ водѣ и, если не прибавить излишняго кислорода, весь газъ окиси азота, превратившись въ HNO^3 , поглощается, и вода до верху наполняетъ колоколь, бывший съ газомъ [60]. Очевидно, что

[60] Это превращеніе постоянныхъ газовъ NO и O въ жидкую азотную кислоту, въ при-

окись азота, соединяясь [61] съ кислородомъ, стремится дать высшіе типы соединеній азота, которые мы видимъ въ HNO^3 или $\text{NO}^2(\text{OH})$, въ N^2O^5 или $(\text{NO}^2)^2\text{O}$ и въ NH^4Cl . Если чрезъ X означимъ атомъ N или ему эквивалентные Cl , (OH) , и т. п., и если O , эквивалентный, по закону замѣщенія, съ H^2 , будемъ подразумѣвать подъ X^2 , то три названныя соединенія азота должно считать за соединенія типа или формы NX^5 . Напр., въ азотной кислотѣ $\text{X}^5 = \text{O}^3 + (\text{OH})$, гдѣ $\text{O}^2 = \text{X}^4$ и $(\text{OH}) = \text{X}$. Окись же азота есть соединеніе формы NX^2 . Слѣдовательно, эта низшая форма, какъ и вообще низшія формы, стремится чрезъ соединеніе достигъ до высшей формы, свойственной соединеніямъ даннаго элемента. NX^2 переходитъ послѣдовательно въ NX^3 , именно въ N^2O^3 и HNO^2 , NX^4 (напр., NO^2) и NX^5 [61 bis].

существованія воды и при отдѣленіи теплоты, представляетъ нагляднѣйшій примѣръ сжатія, производимаго дѣйствіемъ химическихъ силъ. Онъ провозводитъ съ легкостью такую работу, какую физическія (охлажденіе) и механическія (сдавливаніе) силы совершаютъ съ трудомъ. При атомъ движеніи, газовымъ частицамъ столь явно свойственное — гаснетъ.

[61] Окись азота способна вступать во многія характерныя соединенія; она поглощается растворомъ многихъ кислотъ, напр., винной, уксусной, фосфорной, сѣрной, хлористыми металлами (напр. съ SbCl^5 , BiCl^3 и т. п. съ вторыми даетъ опред. соединенія, Бессонъ, 1889), также растворами многихъ солей. въ особенности солей, образованныхъ закисью желѣза, напр., желѣзнымъ купоросомъ. Въ этомъ послѣднемъ случаѣ происходитъ бурое соединеніе, чрезвычайно нестойкое, какъ и всѣ подобныя соединенія окиси азота. Дѣйствуя на происходящее соединеніе жидкою щелочью, получаютъ аммиакъ, потому что кислородъ окиси азота и воды переходитъ къ закиси желѣза, образуя окись, а азотъ соединяется съ водородомъ воды. По изслѣдованіямъ Gay (1885), это соединеніе образуется съ отдѣленіемъ большого количества тепла и легко диссоциируетъ, подобно раствору NH^3 въ водѣ.

Если въ соединеніяхъ азотной кислоты должно признать содержаніе остатка NO^2 , также составленнаго, какъ азотноватый ангидридъ, то въ соединеніяхъ азотистой кислоты можно допустить остатокъ NO , имѣющей составъ окиси азота. Вещества, въ которыхъ допускаютъ остатокъ NO , называются *нитрозо-соединеніями*. Объ этихъ соединеніяхъ см. три сочиненіе проф. Н. Бунге, Кіевъ, 1868 г.

[61 bis] Въ указанномъ примѣрѣ можно видѣть одинъ изъ примѣровъ переменнаго атомности, о чемъ говорится далѣе многократно, а особенно въ главѣ 10-й, выноски 1-я.

Такъ какъ выше 900° окись азота уже разлагается, то многія тѣла горятъ въ окиси азота; такъ, напр., зажженный фосфоръ продолжаетъ горѣть въ окиси азота; но сѣра и уголь тухнуть въ ней; это зависитъ отъ того, что жаръ, развиваемый горѣніемъ этихъ двухъ послѣднихъ веществъ, недостаточенъ для разложенія окиси азота, тогда какъ степень жара горящаго фосфора производитъ это разложеніе. Что окись азота дѣйствительно поддерживаетъ горѣніе по причинѣ разложенія дѣйствіемъ жара, доказываетъ тѣмъ, что горѣніе весьма сильно накалиннаго угля продолжается въ той же самой окиси азота [62], въ которой слабо макаленный уголь потухаетъ.

Разсмотрѣнные нами до сихъ поръ кислородныя соединенія азота всѣ могутъ быть получены изъ окиси азота и сами въ нее превращаются, а потому окись азота стоитъ въ тѣсной съ ними связи [63]. Переходъ окиси азота въ

[62] Смѣсь окиси азота и водорода воспламеняется при зажиганіи. Если смѣсь обожжъ газомъ пропустить черезъ губчатую платину, то образуется даже соединеніе азота съ водородомъ — аммиакъ. Окись азота, смѣшанная со многими горючими парами и газами, легко воспламеняется; въ особенности характерно пламя, получающееся при зажиганіи смѣси окиси азота и паровъ горючаго сѣрнистаго углерода CS^2 . Это послѣднее вещество легко превращается изъ жидкаго состоянія въ паробразное, такъ что достаточно пропустить окись азота черезъ слой сѣрнистаго углерода (напримѣръ, въ вульфовою стеклянкѣ), чтобы выходящій газъ содержалъ уже значительное количество паровъ этого вещества. Такая смѣсь газомъ воспламеняется при зажиганіи и продолжаетъ горѣть пламенемъ, испускающимъ большое количество такъ называемыхъ ультрафиолетовыхъ лучей, способныхъ производить химическія дѣйствія, а потому такое пламя можетъ служить для снятія фотографическихъ изображеній при недостаткѣ дневнаго свѣта (магній и электрическій свѣтъ даютъ ту же возможность). Смѣсь окиси азота со многими газами даетъ взрывъ въ эдіометрѣ, напр. съ аммиакомъ.

[63] Они не происходятъ прямо изъ кислорода и азота черезъ одно ихъ прикосновеніе, конечно, потому, что ихъ образованіе сопряжено съ поглощеніемъ большого количества тепла, а именно (см. вын. 28), на 16 ч. кислорода и 14 ч. азота поглощается около 21500 ед. тепла, слѣдовательно, разложеніе окиси азота на O и N сопряжено съ развитіемъ этого количества тепла, а потому для окиси азота, какъ для взрывчатыхъ веществъ и смѣсей, разъ начавшаяся реакція можетъ идти сама собою. Дѣйствительно, при взрывѣ гремуче-

высшія степень окисленія и обратно служить въ практикѣ средствомъ для передачи кислорода воздуха веществамъ, способнымъ окисляться. Имѣя окись азота, легко можно перевести ее, при помощи кислорода воздуха и воды, въ азотную кислоту, въ N^2O^3 и NO^2 , а съ помощію ихъ окислять тѣла. При этомъ окислительномъ дѣйствіи вновь получается окись азота; ее можно перевести вновь въ азотную кислоту и такъ далѣе, безъ конца, лишь-бы былъ кислородъ воздуха и вода. Оттого-то и существуетъ тотъ фактъ, на первый разъ кажущійся парадоксальнымъ, что, съ помощію небольшого количества окиси азота, въ присутствіи воздуха и воды, можно окислить неопредѣленно большое количество веществъ, неспособныхъ прямо окисляться, ни при дѣйствіи кислорода воздуха, ни при дѣйствіи самой окиси азота. Такой примѣръ представляетъ тотъ сѣрнистый газъ SO^2 , который получается при горѣніи сѣры и при сожиганіи многихъ сѣрнистыхъ металловъ на воздухѣ. Такой газъ получаютъ на заводахъ, сожигая сѣру или желѣзный колчеданъ FeS^2 , который при этомъ превращается въ окись желѣза и сѣрнистый газъ SO^2 . Этотъ послѣдній не переходитъ, въ прикосновеніи съ кислородомъ воздуха, въ высшую степень окисленія, сѣрный ангидридъ SO^3 [63 bis] и если образуетъ съ водою и кислородомъ воздуха сѣрную кислоту $H^2SO^4 = SO^2 + H^2O + O$, то весьма медленно. Съ азотною (а особенно съ азотистою, но не съ азотноватомъ

ртутной соли, Бертело замѣтилъ разложеніе окиси азота. Само же по себѣ и такое разложеніе не совершается, даже тѣла трудно горятъ въ окиси азота, вѣроятно потому, что нѣкоторая доля окиси азота, разлагаясь, даетъ кислородъ, а онъ съ другою частію окиси азота образуетъ NO^2 , какъ дов. прочное соединенія окиси азота съ кислородомъ. Дальнѣйшія же соединенія окиси азота съ кислородомъ идутъ всѣ съ выдѣленіемъ тепла и совершаются сами собою чрезъ одно прикосновеніе съ воздухомъ. Изъ этихъ примѣровъ видно, какъ дѣйствительность ограничиваетъ пользованіе термхимическими данными.

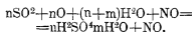
[63 bis] Но въ присутствіи губчатой платины (и др. контактныхъ веществъ) и при нагреваніи SO^2 съ кислородомъ воздуха даетъ SO^3 , чѣмъ нынѣ пользуются на заводахъ для производства сѣрной кислоты, что разсматривается въ главѣ 20-й (контактный способ).

ангидридомъ) кислотою и водою сѣрнистый газъ, напротивъ того, даетъ весьма легко, особенно при слабомъ нагрѣваніи (около 40°), сѣрную кислоту, причемъ азотная кислота (также, и еще легче, азотистая) превращается въ окись азота:



Вода здѣсь дѣйствительно необходима; иначе образуется сѣрный ангидридъ SO^3 , который соединяется съ окислами азота (азотистымъ ангидридомъ), переходя въ кристаллическія вещества, заключающія окислы азота (*камерные кристаллы*, которые будутъ описаны въ главѣ 20). Вода разрушаетъ такое соединеніе, образуя сѣрную кислоту и выдѣляя окислы азота. Воды надо взять даже больше того, сколько слѣдуетъ для образованія гидрата H^2SO^4 , потому что этотъ послѣдній растворяетъ окислы азота, при избыткѣ же воды растворенія не происходитъ. Если при указанной реакціи будутъ взяты только вода, сѣрнистый газъ и азотная или азотистая кислоты въ опредѣленномъ количествѣ, то происходитъ опредѣленное предыдущимъ уравненіемъ количество сѣрной кислоты и окиси азота, — тѣмъ и кончается реакція; избытокъ сѣрнистаго газа, если онъ былъ взятъ, останется неизмѣннымъ. Но прибавимъ воздуха и воды: тогда окись азота съ кислородомъ дастъ азотноватую окись, а эта послѣдняя съ водою — азотную и азотистую кислоты, которыя вновь даютъ сѣрную кислоту изъ новаго количества сѣрнистаго газа. Вновь произойдетъ окись азота, которая вновь можетъ начать прекратившееся окисленіе, если будетъ достаточно воздуха. Такъ, можно опредѣленнымъ количествомъ окиси азота превратить неопредѣленно большое количество сѣрнистаго газа въ сѣрную кислоту, для чего нужны только вода и кислородъ [64]. Это легко пока-

зать посредствомъ опыта въ маломъ видѣ, если въ колбу пропускать постоянно сѣристый газъ, водной паръ и кислородъ, а вначалѣ впустить въ ту же колбу нѣкоторое количество окиси азота. А потому описываемую реакцію можно выразить слѣдующимъ образомъ:



если бы мы обратили вниманіе только на взятые и происходящія вещества. Итакъ опредѣленное количество окиси азота можетъ служить для превращенія неопредѣленно большого количества SO^2 , O и H^2O въ сѣрную кислоту. Однако, дѣйствительность полагаютъ этому предѣлу, потому что для окисленія берется не кислородъ, а воздухъ, и тогда приходится удалить азотъ воздуха и вводить новое количество свѣжаго воздуха. При этомъ удаленія азота, будетъ вмѣстѣ съ нимъ удаляться и окись азота, которая, такимъ образомъ, можетъ уходить и пропадать для дѣла [65].

С (съ NO), потому что оно даетъ BC , вещество, которое съ A даетъ AB и осваждаетъ опять C . Слѣдовательно, C есть посредникъ, передающее вещество, безъ котораго дѣло не идетъ само по себѣ. Легко найти въ жизни много такихъ же точно явленій въ другихъ областяхъ: купецъ есть посредникъ необходимѣйшій между производителемъ и потребителемъ, опытъ есть посредникъ между явлениями природы и познавательными способностями; слово, форма, законъ суть посредники, столь же неизбежные для скрѣпленія людскихъ отношеній, какъ NO для отношенія SO^2 къ $\text{O} + \text{H}^2\text{O}$.

[65] Если для полученія сѣрнистаго газа сожигать колчеданъ FeS^2 , то должно вводить для každаго пая сгорающаго колчедана (пая желѣза 56, сѣры 32, колчедана 120) шесть павей кислорода (т. е. 96 ч.) для превращенія его сѣры въ сѣрную кислоту (для образованія съ водою $2\text{H}^2\text{SO}^4$), да еще $1\frac{1}{2}$ пая (24 ч.) для превращенія желѣза въ окись Fe^2O^3 , такимъ образомъ для сожиганія FeS^2 , чтобы получить H^2SO^4 и Fe^2O^3 , требуется ввести равный ему вѣсъ кислорода (на 120 частей колчедана 120 частей кислорода), слѣдовательно, воздуха въ 5 разъ по вѣсу болѣе, чѣмъ колчедана, а 4 вѣсовыхъ части азота останутся безъ дѣйствія и, при удаленіи истощеннаго воздуха, унесется оставшаяся окись азота. Ее можно, однако уловить, если не всю, то, по крайней мѣрѣ, большую часть, пропуская удаляющійся воздухъ, еще содержащій кислородъ, чрезъ вещества, поглощающія окислы азота. Для этого можетъ служить

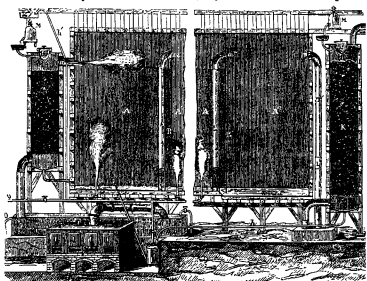
64) Случаи дѣйствія малаго количества NO для возбужденія въ большихъ массахъ опредѣленной химической реакціи ($\text{SO}^2 + \text{O} + \text{H}^2\text{O} = \text{H}^2\text{SO}^4$) очень поучителенъ, потому что частности, къ нему относящіяся, изучены и называютъ, что въ такъ называемыхъ контактныхъ или каталитическихъ явленіяхъ можно удавливать промежуточныя формы взаимодѣйствія. Здѣсь, въ сущности, A ($=\text{SO}^2$) реагируетъ съ B (съ O и H^2O) въ присутствіи

Сказанное служитъ основою фабричнаго приготовления сѣрной H_2SO_4 или, такъ называемой, камерной сѣрной кислоты. Такая кислота готовится въ громадныхъ размѣрахъ на химическихъ заводахъ, потому что это есть дешѣвѣйшая изъ кислотъ, могущихъ оказывать дѣйствіе во многихъ случаяхъ, а потому употребляющаяся въ огромныхъ количествахъ. Для этой цѣли устраиваютъ рядъ комнатъ (камеръ или одну съ перегородками, какъ на рис., гдѣ представлены начало и конецъ камеръ) изъ спаянныхъ свинцовыхъ листовъ. Эти камеры располагаютъ другъ подлѣ друга и сообщаютъ между собою особыми отвер-

стіями такъ, чтобы входныя трубы были на верхнихъ частяхъ камеръ въ одномъ ихъ концѣ, а выходныя трубы въ нижнемъ противоположномъ концѣ. Черезъ эти камеры и трубы проходитъ токъ паровъ и газовъ, необходимыхъ для приготовления сѣрной кислоты. Образующаяся кислота падаетъ въ камерахъ на дно, течетъ по ихъ стѣнкамъ, переливается изъ одной (изъ послѣдней въ первыя) камеры въ другую, оттого дно и стѣнки камеръ должны быть сдѣланы изъ мате-

риала, на который сѣрная кислота не дѣйствуетъ. Свинецъ между обыкновенными металлами, представляетъ единственный для того пригодный материалъ [65 bis].

Въ камеры, для образования сѣрной кислоты, необходимо ввести сѣрнистый газъ, водяной паръ, воздухъ и азотную кислоту, или какой-либо окисель азота. Сѣрнистый газъ добываютъ, сжигая сѣру, или сѣрный или желѣзный колчеданъ. На рис. видна слѣва печь съ 4-мя очагами для сжиганія колчедана. Воздухъ проводится въ камеры и очаги черезъ отверстія въ заслонкахъ очаговъ. Уменьшая и увеличивая эти отверстія,



Разрѣзъ свинцовой камеры для приготовления сѣрной кислоты. Начало и конецъ камеры; середина выкинута. Колонна съ коксомъ, видная слѣва, называется (горячею) Гловеровою, а видная вправо — (холодною) Гей-Люссановою башнею. Натуральные размѣры въ 100 и болѣе разъ превышаютъ размѣры фигуры.

можно управлять притокомъ воздуха и кислорода. Тяга внутри камеры устанавливается отъ того, что въ ней находится нагрѣтые газы и пары, и отъ реакціи температура внутри камеры возвышается, притомъ оставшійся азотъ постоянно вытягивается изъ выходнаго отверстія (на верху колонны К) высоко дымовою трубою, устраиваемою

(Гей-Люссакъ и Гловера), погѣщаемыхъ послѣ и передъ камерами.

[65 bis] Другіе металлы: желѣзо, жѣлѣ, цинкъ, разлагаются ею; стекло и фарфоръ не измѣняются, но способны трескаться отъ тѣхъ переизмѣненій температуры, которыя случаются въ камерахъ; да и труднѣе могутъ быть такъ плотно соединены, какъ свинецъ; дерево и т. п. разлагаются.

близъ камеръ. Въ тѣхъ-же очагахъ (или въ особыхъ), гдѣ получается сѣрнистый газъ, готовятъ азотную кислоту изъ смѣси сѣрной кислоты съ чилийскою селитрою. На 1 часть сгорѣвшей сѣры берутъ не болѣе $\frac{8}{100}$ ч. селитры. Изъ печи пары азотной кислоты и окисловъ азота, смѣшанные съ воздухомъ и сѣрнистымъ газомъ, проводятъ сперва по горизонтальной трубкѣ Т въ ящикъ ВВ, отчасти охлаждаемый (не вполнѣ, водою, протекающею справа и утекающею слѣва въ О), чтобы уменьшить температуру газовъ, входящихъ въ камеру. Послѣ этого газы и пары проходятъ колонну, наполненную коксомъ и изображенную на нашей фигурѣ слѣва. Въ этой колоннѣ положены куски кокса (обоженного каменнаго угля), смачивающіеся сверху изъ резервуара М сѣрною кислотою, поглотившею въ колоннѣ К (на концѣ) окислы азота, уходящія изъ камеръ. Въ колоннѣ К, изъ резервуара М, надъ нею находящагося (направо, сверху), льется струя крѣпкой сѣрной кислоты (она не дѣйствуетъ на коксъ). Она распространяется по кускамъ кокса и поглощаетъ при этой большой поверхности много окисловъ азота. Пройдя эту колонну и насытившись окислами азота, сѣрная кислота по *h* стекаетъ въ особый сосудъ (на фиг. подлѣ очага), а изъ этого послѣдняго по трубкѣ *h'h'* можетъ быть поднимается давленіемъ пара въ резервуаръ М, находящійся надъ передней коковской колонной. Газы, идущіе въ эту колонну (горячую) изъ очага, встрѣчая въ этой колоннѣ сѣрную кислоту, содержащую окислы азота, выдѣляютъ ихъ изъ раствора, и потому выдѣлившіеся изъ камеръ окислы азота вновь входятъ здѣсь въ дѣло. Оставшаяся послѣ ихъ выдѣленія сѣрная кислота стекаетъ въ камеры. Итакъ, изъ первой коковской колонны выходятъ чрезъ верхнюю трубку *m* сѣрнистый газъ, воздухъ и пары азотной кислоты и окисловъ азота. Здѣсь они смѣшиваются съ водяными парами, проводимыми свинцовыми трубами внутрь камеръ въ разныхъ мѣстахъ. Отъ присутствія воды происходитъ реакція, сѣрная кислота падаетъ на дно камеръ и въ слѣдующихъ камерахъ совершается все то-же превращеніе, пока

не истребится вся вошедшая сѣрнистая кислота. Воздуха впускаютъ нѣсколько болѣе надлежащаго, чтобы не осталось сѣрнистаго газа отъ недостатка кислорода. Объ избыткѣ послѣдняго судятъ по цвѣту газовъ, выдѣляющихся изъ послѣдней камеры. Блѣдный цвѣтъ (и присутствіе сѣрнистаго газа) газовъ показываетъ недостатокъ воздуха, потому что иначе образовался-бы азотно-ватный ангидридъ. Очень темный цвѣтъ газовъ показываетъ большой излишекъ воздуха, который также вреденъ, потому что увеличиваетъ неизбежную потерю окиси азота, увеличивая массу выдѣляющихся газовъ [66].

Закись азота N²O [67] составлена по отношенію объемовъ такъ же, какъ вода:

[66] Этимъ путемъ фабрикуютъ въ одномъ приборѣ, вмѣстѣ до 5000 куб. метровъ вмѣстимости, въ теченіи круглаго года (безъ остановокъ) до 2,500,000 килограммовъ камерной сѣрной кислоты, содержащей около 60% гидрата H²SO⁴ и около 40% воды. Эта фабрикація доведена до такой степени совершенства, что изъ 100 частей сѣры получаютъ до 300 частей гидрата H²SO⁴, тогда какъ возможно получить не болѣе 306 частей. Образующаяся въ камерахъ кислота при нагреваніи теряетъ излишнюю воду. Для этого ее нагреваютъ въ свинцовыхъ сосудахъ. Однако, кислота, содержащая около 75% гидрата (въ 60° Бома), уже начинаетъ при нагреваніи разѣдять свинецъ, а потому дальнѣйшее удаленіе воды производятъ посредствомъ испаренія въ стеклянныхъ ретортахъ, или въ особыхъ платиновыхъ кубахъ, какъ то будетъ описано въ 20-й главѣ.

Водная кислота (въ 50° Бома), получающаяся изъ камеръ, называется камерною или англійскою кислотою. Чаше упреждаютъ сгущенную кислоту до 60° Бома, а иногда и гидратъ (66° Бома), называемый купороснымъ масломъ. Этимъ путемъ готовится въ одной Англии болѣе 1000 милліоновъ килограмм. камерной кислоты. Образованіе сѣрной кислоты при дѣйствіи азотной кислоты было открыто было Дреббелемъ, а первая свинцовая камера была устроена Робаккомъ въ Шотландіи въ срединѣ прошлаго столѣтія. Сущность процесса стала известною только въ началѣ этого столѣтія, послѣ работъ многихъ химиковъ, особенно Гей-Люссака, и тогда введенны были въ практику многія усовершенствованія.

[67] Если N²O³ отвѣчаетъ гидратъ HNO³, то N²O соответствуетъ гидратъ HNO—азотно-ватистая кислота, и въ этомъ смыслѣ N²O есть азотноватистый ангидридъ. Азотноватистая кислота HNO получена въ видѣ соответственныхъ ей солей RNO или R²N²O² Дайверсомъ. Получаются онѣ при восстановленіи азотистыхъ (а слѣд. и азотныхъ) солей амальгамы натрія. Если въ охлажденный растворъ азотистошелошной соли прибавлять этой амаль-

изъ двухъ объемовъ азота и одного объема кислорода образуется 2 объема

гамы до тѣхъ поръ, пока прекратится выдѣленіе газовъ, а затѣмъ, насытивъ избытокъ щелочи уксусною кислотой, прилить азотно-серебряной соли, то получается желтый осадокъ азотноватистосеребряной соли NAgO , нерастворимый въ водѣ. Въ уксусной кислотѣ онъ на холоду не растворяется, при нагреваніи же разлагается, отдѣляя закись азота, а при быстромъ нагреваніи разлагается даже со взрывомъ. Слабые минеральныя кислоты растворяютъ его безъ измѣненія: отъ болѣе же крѣпкихъ, напр. отъ сѣрной и соляной кислоты, онъ разлагается, выдѣляя азотъ и оставляя въ растворѣ азотную и азотистую кислоту. Изъ другихъ солей HNO соли свинца, мѣди и ртути нерастворимы въ водѣ. Судя по связи азотноватистой кислоты съ другими соединениями азота, можно полагать, что ея формулу должно удвоить $\text{N}^2\text{H}^2\text{O}^2$. Такъ напр. Туну (1893), постепенно окисляя гидроксилманнъ $\text{NH}^2(\text{OH})$ въ азотистую кислоту $\text{NO}(\text{OH})$ (выноса 22), при помощи щелочнаго раствора KMnO_4 , получалъ сперва азотноватистую кислоту $\text{N}^2\text{H}^2\text{O}^2$, а потомъ особую промежуточную кислоту $\text{N}^2\text{H}^2\text{O}^3$, которая, окисляясь далѣе, даетъ азотноватистую кислоту. Съ другой стороны Вислищенсу (1893) показывалъ, что при дѣйствіи сѣрнокислой соли гидроксилманна на азотисто натровую соль, кромъ закиси азота (по В. Мейеру, $\text{NH}^2\text{OH}^2\text{SO}^4 + \text{NaNO}^2 = \text{NaHSO}^4 + 2\text{H}^2\text{O} + \text{N}^2\text{O}$) образуется въ маломъ количествѣ и азотноватистая кислота, которую можно осадить въ видѣ соли серебра, а эта реакція проще всего выражается, принявъ удвоенную формулу азотноватистой кислот.; $\text{NH}^2(\text{OH}) + \text{NO}(\text{OH}) = \text{H}^2\text{O} + \text{N}^2\text{H}^2\text{O}^2$. Лучшимъ же подтвержденіемъ для такого удвоенія служитъ способность азотноватистой кислоты давать кислыя соли HNaN^2O^2 (Цорнь), а также опредѣленіе частичнаго вѣса въ растворахъ, по способамъ, описываемымъ въ слѣд. главѣ.

Свойства азотноватистой кислоты, по Туну, представляются слѣдующими: будучи выдѣлена сухимъ сѣвородомъ изъ сухой серебряной соли, азотноватистая кислота, даже при низшихъ температурахъ, нестойка и легко взрываетъ. Въ водномъ растворѣ (выдѣляется въ серебряной соли при дѣйствіи соляной кислоты) она является уже постоянною даже при кипяченіи съ разведенными кислотами и щелочами; растворъ представляетъ безцвѣтную сильно кислую жидкость. Съ теченіемъ времени, однако, и въ водномъ растворѣ азотноватистая кислота разлагается на закись азота и воду. Полное окисленіе минеральнымъ хамелеономъ въ кислую растворъ идетъ по уравненію: $3\text{N}^2\text{H}^2\text{O}^2 + 8\text{KMnO}_4 + 12\text{H}^2\text{SO}_4 = 10\text{HNO}_3 + 4\text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{MnSO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$. Въ щелочномъ растворѣ KMnO_4 окисляетъ азотноватистую кислоту только до азотистой, а не до азотной кислоты. Азотистая кислота дѣйствуетъ на азотноватистую кислоту разрушающимъ образомъ. Если слабыя водные растворы обѣихъ кислотъ слить вмѣстѣ, то тотчасъ же начинается отдѣленіе окисловъ азота. Азотноватистая кислота не

закиси азота, что можно узнать по общему приему анализа окисловъ азота (пропуская чрезъ накаленную мѣдь или натрій). Она въ отличіе отъ другихъ окисловъ азота прямо кислородомъ вовсе не окисляется, но можетъ быть получена изъ высихшихъ степеней окисленія азота, черезъ дѣйствіе нѣкоторыхъ раскисляющихъ веществъ; такъ, напр., смѣсь двухъ объемовъ окиси азота и одного объема сѣрнистаго газа, оставленная въ прикосновеніи съ водою и губчатою платиною, превращается въ сѣрную кислоту и закись азота: $2\text{NO} + \text{SO}^2 + \text{H}^2\text{O} = \text{H}^2\text{SO}^4 + \text{N}^2\text{O}$. При дѣйствіи нѣкоторыхъ металловъ, напр. цинка [68], азотная кислота также даетъ закись азота, впрочемъ, въ этомъ случаѣ, смѣшанную съ окисью. Обыкновенный способъ полученія закиси азота состоитъ въ разложеніи азотно-амміачной соли посредствомъ нагреванія, потому что въ этомъ послѣднемъ случаѣ образуется только вода и закись азота: $\text{NH}^2\text{NHO}^2 = 2\text{H}^2\text{O} + \text{N}^2\text{O}$ (чаще берутъ просто смѣсь KNO^3 и NH^4Cl). Разложеніе [69] идетъ весьма легко въ приборѣ, подобномъ тому, въ какомъ получаютъ амміакъ или кислородъ, т. е. въ ретортѣ или въ колбѣ съ газопроводной трубкой. Однако, нагреваніе должно быть производимо съ осторожностью, иначе образуется азотъ отъ разложенія N^2O [70].

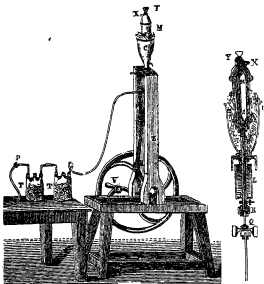
выдѣляетъ CO^2 изъ ея солей, но и ею не вытѣсняется.

[68] Замѣчательно, что гальванически осажденная мелкая мѣдь даетъ съ 10-ти процентнымъ растворомъ азотной кислоты закись азота, а обыкновенная мѣдь—окись. Здѣсь видно, что на ходъ реакцій вліяетъ даже физическое и механическое строеніе вещества, то есть контактные отношенія или состояніе поверхности.

[69] Это разложеніе сопровождается выдѣленіемъ около 25 тыс. калорій на количество NH^4NO^2 , отчего и совершается легко, а иногда и со взрывомъ.

[70] Для отдѣленія могущей содержаться окиси азота, получающей газъ пропускаютъ черезъ растворъ желѣзнаго купороса. Такъ какъ закись азота значительно (при 0° 100 об. воды растворяютъ 130 об. N^2O , при 20° 67 об.) растворима въ холодной водѣ, то ее собираютъ надъ теплою водою. Растворимость закиси гораздо болѣе, чѣмъ окиси, что согласно съ тѣмъ, что закись гораздо легче сгущается въ жидкость, чѣмъ окись. Вилларъ получалъ кристаллогидратъ $\text{N}^2\text{O} \cdot 6\text{H}^2\text{O}$, дов. постоянный при 0° .

Закись азота представляет безцветный газ съ особымъ слабымъ характернымъ запахомъ, способный довольно хорошо растворяться въ холодной водѣ,



Приборъ Наттерера для получения жидкой закиси азота и углек. газа. Газъ проводить чрезъ сосуды Т, Т для высушивания, далее газъ входит по трубкѣ въ насосъ В (видимъ въ разрывѣ верхней части прибора, изображенномъ направо). Первымъ нагнетательнаго насоса является шатуномъ R и рукояткою съ маховикомъ V. Изъ подъ поршня, при его движеніи вверхъ, газъ вталкивается въ желѣзный сосудъ M, гдѣ и сгущается. Клапанъ S позволяетъ ему выходить, но не выходить изъ этого сосуда. Для охлаждения сосуда и высоту окружающаго воронкою G со льдомъ. Когда газъ сгустится, сосудъ M отвинчиваютъ отъ насоса и сгущенную жидкость можно вылить, опрокинувъ сосудъ и открывъа нижнюю кранъ Y. Тогда жидкость выливается чрезъ трубочку X. 1/2м.

мало растворимый въ нагрѣтой (а потому, собираютъ его при изготовленіи при помощи теплой воды). Это газъ непостоянный (абс. т. кип. $+39^{\circ}$), т. е. легко сгущающійся при дѣйствіи холода и сильнаго давленія; при 15° для сгущенія достаточно давленія около 40 атмосферъ. Сгущеніе обыкновенно производятъ нагнетательнымъ насосомъ [71], изображеннымъ на прила-

[71] Фарадей получилъ жидкую закись азота, какъ жидкій NH_3 , нагревая сухую азотно-аммиачную соль въ изогнутой запальной стеклянной трубкѣ, одна вѣтвь которой охлаждается. Въ этомъ случаѣ получается въ охлаждаемой части трубки два слоя: внизу вода, а сверху сгущенная закись азота. Этотъ опытъ должно производить съ большою осторожностью, потому что давленіе закиси азота въ сгущенномъ состояніи значительно, а именно (по Реньо), $+10^{\circ} = 45$ атм., $0^{\circ} = 36$ атм., $-10^{\circ} = 29$ атм., $-20^{\circ} = 23$ атм., около -90° она кипитъ, слѣд. давл. = 1 атм.

гаемомъ рисунокѣ. Такъ какъ сжиженіе закиси азота производится сравнительно легко, а охлажденіе, производимое ею, очень значительно [72], то для изслѣдованій при низкихъ температурахъ часто пользуются именно этимъ веществомъ (я сжиженной углекислотою). Сжиженная закись азота представляетъ весьма подвижную безцветную жидкость, кипящую при $-89^{\circ},8$, разѣдающую кожу, неспособную въ холодномъ состояніи окислять ни металлическаго калия, ни фосфора, ни угля; уд. вѣсъ ея немного менѣе воды ($0^{\circ} = 0,910$, $10^{\circ} = 0,856$, $35^{\circ} = 0,60$, $39^{\circ} = 0,45$, Villard, 1894). При испареніи жидкой закиси азота подъ колоколомъ воздушнаго насоса, когда холодъ доходить до -100° , жидкость застываетъ въ снѣгообразную массу, другая же часть образуетъ прозрачныя кристаллы; оба эти вещества составляютъ твердую форму закиси азота. Плавится около -102° [73].

Введенная въ дыхательные органы (а слѣд.,—по причинѣ растворимости и въ кровь), закись азота производятъ особый родъ опьяненія, сопровождающагося оживленными движеніями, почему этотъ газъ, открытый въ 1776 году Пристлеемъ, и получилъ названіе *увеселяющаго газа*. При долгомъ вдыханіи въ смѣси съ воздухомъ—газъ этотъ производятъ безчувственное состояніе (анестезію, какъ хлороформъ), чѣмъ и пользуются зубные врачи и акушеры при операціяхъ, но продолжительное вдыханіе несомнѣнно смертельно.

Закись азота легко разлагается на азотъ и кислородъ при дѣйствіи жара и ряда электрическихъ искръ, а это

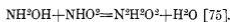
[72] Жидкая закись азота, испаряясь при одинаковомъ давленіи съ жидкою CO_2 , развиваетъ почти одинаковыя и даже еще немного низшія температуры. Такъ, при давленіи 25 мм. CO_2 даетъ охлажденіе до -115° , а N°O — 125° (по Дьюару). Близость этихъ свойствъ и даже темпер. абсолют. кипѣнія ($\text{CO}_2 + 32$, $\text{N}^{\circ}\text{O} + 39^{\circ}$) гѣмъ примѣчательнѣе, что оба эти газа имѣютъ одинъ и тотъ же вѣсъ частицы = 44.

[73] Весьма характеренъ опытъ единороваго горѣнія и весьма сильнаго охлаждения, которое можно произвести посредствомъ жидкой закиси азота: если въ широкую трубку налить жидкой закиси азота и влить потомъ ртуть, то послѣдняя застываетъ; а если потомъ на поверхность жидкой закиси азота бросить зажженный уголь, то онъ горитъ весьма ярко, развивая высокую температуру.

объясняет то, что множество тѣлъ, не могущих горѣть въ окиси азота, напротивъ того, весьма легко горять въ закиси. Дѣйствительно, окись азота, если даетъ кислородъ — тотчасъ же поглощаетъ его образуя NO^2 , а въ закиси азота вовсе нѣтъ этой способности прямо дѣлать соединяться съ кислородомъ [74]. Смѣсь закиси азота съ водородомъ взрываетъ точно такъ, какъ гремучій газъ, причемъ образуется, конечно, газообразный азотъ: $\text{N}^2\text{O} + \text{H}^2 = \text{N}^2 + \text{H}_2\text{O}$. Объемъ остающагося азота равенъ первоначальному объему взятой закиси азота и равенъ объему водорода, входящаго въ соединеніе съ кислородомъ; значитъ, равные объемы азота и водорода въ этой реакціи замѣщаютъ другъ друга. Зажженные сѣра, фосфоръ, уголь горять, хотя и не столь ярко, какъ въ кислородѣ. При горѣніи въ закиси азота развивается болѣе тепла, чѣмъ при горѣніи того-же количества тѣлъ въ кислородѣ, что и показывается, яснымъ образомъ, что при соединеніи азота съ кислородомъ для образованія закиси азота

произошло поглощеніе тепла, (см. вын. 28). Если разлагаютъ данный объемъ закиси азота металломъ, напримѣръ, натріемъ, то по охлажденіи остается совершенно такой-же объемъ азота, какой имѣла закись; слѣдовательно, кислородъ, такъ сказать, располагается между атомами азота, не производя при этомъ увеличенія въ объемѣ азота.

Хотя закись азота N^2O не поглощается ни ѣдкими щелочами, напр. NaHO , ни основными окислами, напр. PbN^2O^2 , солеобразныя соединенія соответственнаго состава N^2NaHO^2 или PbN^2O^2 и соответствующая имъ азотноватистая кислота $\text{N}^2\text{H}^2\text{O}^2$, представляющая какъ бы гидратъ закиси азота, извѣстны и способны образовать при разложеніи закись азота (см. выноски 67-ю). Легче всего соли азотноватистой кислоты происходятъ чрезъ восстановление (амальгамою натрія, водною закисью желѣза и др.) солей азотистой кислоты и чрезъ двойное ихъ разложеніе съ солями гидроксилamina:



СЕДЬМАЯ ГЛАВА.

Частицы и атомы. Законы Гей-Люссакка и Авогадро-Жерара.

Водородъ съ кислородомъ соединяется такимъ образомъ, что на два объема перваго приходится одинъ объемъ втораго. Совершенно таково-же отношеніе объемовъ въ закиси азота: на 2 объема азота въ ней 1 объемъ кислорода. Разлагая амміакъ дѣйствиемъ искръ, легко убѣдиться, что онъ содержитъ одинъ объемъ азота на три

объема водорода. Такъ точно каждый разъ, когда сложное тѣло разлагается и когда измѣряютъ объемы газовъ, изъ него происходящихъ, то оказывается, что объемы газовъ или паровъ, входящихъ въ соединеніе, находятся въ весьма простомъ, между собою кратномъ, отношеніи. Надъ водою, закисью азота и проч. можно это доказать прямымъ наблюденіемъ: въ большей-же части случаевъ, особенно-же для веществъ, хотя и летучихъ, то есть способныхъ переходить въ газообразное (или парообразное) состояніе, но при

[74] Въ слѣдующей главѣ мы узнаемъ объемный составъ окисловъ азота. Онъ объясняетъ различіе закиси отъ окиси. Закись образована со сжатіемъ, окись безъ него, ея объемъ равенъ суммѣ объемовъ азота и кислорода, въ ней находящихся. При окисленіи, если бы такое совершалось прямо, два объема закиси съ 1 об. кислорода дали бы не 3, а 4 об. окиси. Эти отношенія необходимо приниматьъ въ расчетъ, сравнивая теплоту образованія, способность поддерживать горѣніе и другія свойства NO и N^2O .

[75] Считаютъ, что изъ нитроуретана $\text{C}^2\text{H}^4\text{N}^2\text{O}^4$ получается особый изомеръ азотноватистой кислоты $\text{N}^2\text{H}^2\text{O}^2$, но свѣдѣнія о немъ недостаточно полны, чтобы особо останавливаться надъ этимъ предметомъ въ нашемъ начальномъ курсѣ.

обык. темпер. жидкихъ — такое непосредственное наблюдение весьма затруднительно. Но тогда, зная плотности паровъ и газовъ, вычисленіе показываетъ ту-же самую простоту отношеній. Объемъ тѣла пропорціоналенъ его вѣсу и обратно пропорціоналенъ его плотности, а потому, раздѣляя для каждаго изъ входящихъ въ реакцію тѣлъ вѣсовое количество тѣла на плотность его въ газообразномъ или парообразномъ состояніи, получаются частныя, которыя будутъ находиться между собою въ такихъ отношеніяхъ, въ какихъ находятся объемы газовъ, входящихъ въ реакцію [1]. Такъ, напримѣръ, въ водѣ на 1 вѣсовую часть водорода 8 вѣсов. ч. кислорода, плотности ихъ 1 и 16, слѣд. объемы (или вышеупомянутыя частныя) ихъ 1 и $\frac{1}{2}$, а потому, безъ прямого наблюденія, по составу и плотности видно, что въ водѣ на 1 об. кислорода 2 об. водорода. Точно также, зная, что въ окиси азота находится на 14 частей азота 16 частей кислорода, и зная, что удѣльные вѣса обоихъ этихъ газовъ, по водороду, суть 14 и 16, мы получимъ, что объемы, въ которыхъ азотъ и кислородъ содержатся въ окиси азота, относятся между собою такъ, какъ 1 : 1. Приведу еще примѣръ. Въ прошлой главѣ мы видѣли, что плотность NO_2 становится постоянною и равною (по отношенію къ водороду) 23 только послѣ 135° , а потому прямое наблюденіе объемнаго состава этого вещества было бы очень трудно при столь высокой температурѣ. Но по разсчету оно очень просто. Въ NO_2 , какъ видно изъ формулы и анализа, на 14 в. частей азота 32 вѣс. части кислорода, онѣ даютъ 46 вѣс. частей NO_2 ,

[1] Если чрезъ P означимъ вѣсъ, чрезъ D плотность и чрезъ V объемъ, то

$$\frac{P}{D} = kV,$$

гдѣ k есть коэффициентъ, зависящій отъ системы выраженія P , D и V . 1. Но каково бы ни было k , при сравненіи объемовъ — оно сокращается, потому что берется не абсолютная, а лишь относительная мѣра объемовъ. Въ этой главѣ, какъ и во всемъ сочиненіи, вѣса P даются въ граммахъ, если дѣло идетъ объ абсолютныхъ вѣсахъ, а если объ относительныхъ — какъ въ выраженіи химическаго состава, то принимается вѣсъ атома кислорода = 16, а потому для водорода = 1,008.

а зная плотности газовъ, находимъ, что 1 об. азота съ 2 об. кислорода даютъ 2 об. двуокиси азота. Поэтому, зная вѣсовой составъ тѣлъ, участвующихъ въ реакціи или образующихъ данное вещество, и зная плотности газа или пара [2], мы всегда узнаемъ и объемныя

[2] Такъ какъ объемныя отношенія паровъ и газовъ представляютъ, послѣ вѣсовыхъ отношеній, важнѣйшую область химическихъ знаній и средство для химическихъ сужденій, а эти объемныя отношенія опредѣляются по плотностямъ, то способы опредѣленія плотностей паровъ (все равно и газовъ) составляютъ важное орудіе химическихъ изслѣдованій. Эти способы подробно излагаются въ сочиненіяхъ по физикѣ, физической и аналитической химіи, а потому мы касаемся здѣсь этого предмета только въ его общихъ основаніяхъ.

Если мы узнаемъ при температурѣ t и давленіи h вѣсъ p и объемъ v , занятый паромъ данного вещества, то прямо получимъ плотность, раздѣливъ p на вѣсъ водорода (если плотность выражена по водороду, см. гл. 2, вын. 23), взятого въ объемѣ v , при t и h . Слѣдовательно, способы опредѣленія паровъ и газовъ сводятся на приемы опредѣленія p , v , t и h . Но два послѣднихъ данныхъ (темпер. t и давленіе h) находятся изъ отсчетовъ термометра, барометра и высотъ ртути или другой жидкости, заправляющей газъ, а потому не требуютъ дальнѣйшаго разъясненія. Требуется замѣтить только слѣдующее: 1) Для жидкостей легко летучихъ нетрудно имѣть ванну съ постоянною температурою, но все же (особенно вслѣдствіе невѣрности термометровъ) лучше имѣть среду съ дѣйствительно постоянною температурою, а потому берутъ или ванны съ плавящимся веществомъ, напр., съ тающимъ льдомъ 0° , съ плавящимся кристаллами уксусонатрвой соли ($+56^\circ$) и т. п., или чаще помѣщаютъ сосуды съ веществомъ въ шары жидкости, кипящихъ при опредѣленныхъ температурахъ и, зная давленіе, подъ которымъ происходитъ кипѣніе, опредѣляютъ температуру паровъ. Для этой цѣли въ гл. 1-й, вын. 11, даны темп. кипѣнія воды при разныхъ давленіяхъ, и въ гл. 2, выноска 27, даны темп. кипѣнія разныхъ обычныхъ легко получаемыхъ жидкостей при разныхъ давленіяхъ. 2) Что же касается до температуръ, превосходящихъ 300° , то ихъ постоянство, необходимое при опредѣленіи плотностей (чтобы можно было успѣть набросать объемъ и чтобы онъ успѣлъ принять отсчитываемую t), достигается проще всего при помощи паровъ высоко кипящихъ веществъ. Такъ, напр., въ парахъ *суры* (при обыкн. атмосфер. давленіи) получается t около 445° , въ парахъ пятикратнаго фосфора $t = 518^\circ$, въ парахъ хлористаго олова 606° , кадмія 770° , въ парахъ цинка 930° (по Вюлю и др.), 1040° (по Девилю) и т. д. 3) Показанія термометра во всякомъ случаѣ должны подвергаться поправкамъ, о которыхъ ближе говорится въ физикѣ; 4) Температура паровъ при опредѣленіи

отношения газообразных веществ, действующих в реакции или входящих в состав сложного тела.

ни плотности должна быть во всяком случае на несколько градусов выше температуры кипения жидкости, чтобы часть ее не осталась в жидком виде. Но и при этом, как видно из примера NO^2 (гл. 6), плотность паров не всегда остается постоянно при перемене t , всегда должно было бы быть, если бы закон расширения газов и паров был абсолютно точен (гл. 2, вын. 25), если бы не происходило в парах изменений химического и физического рода, подобных тем, какие мы видели в NO^2 , главный же интерес представляют *постоянные* плотности, то есть не изменяющиеся с t , а потому возможность влияния t на плотность должно постоянно иметь в виду, прибавя к этому средству изучения веществ. 5) Обыкновенно, ради удобства наблюдения, плотности паров определяют при давлении атмосферы (по барометру), но для трудно летучих тел, а также для тел, разлагающихся или вообще изменяющихся около температуры их кипения, полезно или необходимо производить определения при меньших давлениях, для веществ же, разлагающихся под малыми давлениями, и при более или менее значительном повышении давления. 6) Во многих случаях полезно и важно определять плотности паров в смеси их с другими газами и, следовательно, под парциальным давлением, которое найдется, зная объем смеси и объем подмешанного газа (см. гл. 1, вын. 1). Особенно важен этот прием для тел, легко разлагающихся, потому что в атмосфере одного из продуктов распада вещества может остаться неизменным, судя по понятию о диссоциации. Так Вюрдж определял плотность PCl^3 в смеси с парами PCl^5 . Если при перемене давления и t относительная плотность не изменяется (по крайней мере в значительной мере, превосходящей погрешности опыта), то такая *постоянная* плотность показывает *газообразное и неизменное* состояние вещества. Только к таким плотностям паров относятся далее излагаемые законы. Но большинство летучих тел и обладает (до начала распада), в некотором удалении от темп. кипения, такою постоянною плотностью. Так, плотность водяного пара почти не изменяется при t от обыкн. темп. до 1000° (далее определения хороших нет) и при давлениях от долей атмосферы до нескольких атмосфер. Если же изменения плотностей с переменною h и t существуют и значительны, то это служит руководящею нитью к исследованию химических изменений, совершающихся с веществом в парообразном виде, или, по крайней мере, указателем отступлений от законов Бойль-Мариотта и Гей-Люссака (для расширения газов от t). В некоторых случаях отделение одного вида отступлений от другого сопряжено с произвольными гипотезами.

По отношению к средствам для определения p и v ради нахождения плотности, дол-

Подобное (непосредственное или по расчету из плотностей и состава) исследование всяких химических взаимодействий, ведущих к образованию определенных химических сое-

жно отличить три главных способа: вѣсовой (определенный объем данъ), объемный (опредѣлъ вещества введень и находится объемъ) и по вытѣсненію. Этотъ послѣдній въ сущности есть объемный, потому что берется извѣстный вѣсъ вещества и опредѣляется объемъ вытѣсняемаго параи воздуха при даннхъ t и h .

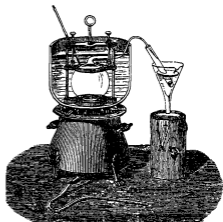


Рис. I. — Приборъ для опредѣленія плотности пара по способу Дюма. Въ стеклянный шаръ помѣщаютъ небольшое колѣцъ жидкости, плотность пара которой требуется опредѣлить, и шаръ погружаютъ въ водную или масляную ванну, выше чѣмъ до кипѣнія жидкости. Когда вся жидкость превратится въ паръ, который вытѣснитъ воздухъ изъ шара, послѣдній закрываютъ и взвѣшиваютъ. Затѣмъ измѣряютъ емкость шара и находятъ такимъ образомъ объемъ, который занимаетъ вытѣсненный вѣсъ пара при опредѣленной температурѣ.

Вѣсовой способъ наиболѣе надеженъ и исторически важенъ. Типомъ служитъ способъ Дюма. Берется обыкновенно парообразный сосудъ, какъ изображено на прилагаемыхъ I и II рисункахъ. Въ него вводится избытокъ вещества. Сосудъ нагревается до t , выспей, чѣмъ темп. кипѣнія, жидкость даетъ паръ, вытѣсняющій воздухъ и наполняющій шаровое пространство. Когда воздухъ и шаръ перестанутъ выходить изъ шара, его закрываютъ или какъ-либо замыкаютъ; охлаждают, опредѣляютъ какъ вѣсъ оставшагося пара (для этого или прямо взвѣшиваютъ сосудъ съ парами, вводя все поправки на вѣсъ вытѣсненнаго воздуха и самого шара, или химическими способами опредѣляютъ вѣсъ оставшагося вещества), такъ и объемъ пара при t и барометрическомъ давлении h .

Объемный способъ, употребленный первоначально Гей-Люссакомъ, а затѣмъ измѣненнымъ Гофманомъ и др., основывается на томъ, что въ дѣленный колоколъ, нагрѣтый до t , или просто въ барометрическую пустоту, какъ изображено на рис. III, вводится отѣшенное (въ ампулахъ, т. е. въ запертыхъ маленькомъ сосудѣ, иногда закрываемомъ при взвѣшиваніи и въ пустотѣ при нагреваніи ложащемся,

динений, показывает, что объемы реагирующих тѣлъ въ газо-и парообразномъ [3] состояніи или одинаковы между собою, или находятся въ простыхъ, кратныхъ отношеніяхъ. Это составляетъ **первый законъ**, открытый Гей-Люссакомъ. Этотъ законъ можно

если жидкость налита до-верху) количество испытываемой жидкости и опредѣляется число объемовъ, занимаемое парами, когда паровое пространство нагрѣто до желаемой температуры t .

Способъ вытѣсненія, предложенный Викторомъ Мейеромъ, основывается на томъ, что въ пространствѣ A , нагрѣтомъ до постоянной температуры t (окруженномъ парами постоянно кипящей жидкости), даютъ нагрѣться заключенному воздуху (или другому газу) и когда это произойдетъ, въ это пространство (сверху изъ C , рис. IV) бросаютъ ампулку съ отвѣшеннымъ количествомъ испытываемой жидкости. Она тотчасъ пре-

формулировать такъ: *Количества тѣлъ, вступающихъ въ химическое взаимодействіе, занимаютъ, при одинаковыхъ физическихъ условіяхъ, въ газообразномъ или парообразномъ состояніи равные или кратные между собою объемы.* Этотъ законъ относится не только къ простымъ, но и къ сложнымъ тѣламъ, вступающимъ между собою въ химическое соединеніе; такъ, напримѣръ,

мныхъ дальѣе законовъ, очевидно, должно брать во вниманіе только возможно совершенное состояніе (удаленное отъ жидкаго) и химическую неизмѣнность, при которыхъ *плотность пара постоянна*, то есть объемъ данного газа или пара измѣняется, какъ объемъ водорода, воздуха или другого газа при переменѣ давления и температуры. Оговорку эту необходимо сдѣлать для того, чтобы ясно видѣть, что законы газовыхъ объемовъ, дальѣе излагаемые, находятся въ тѣснѣйшей связи съ законами переменны объемовъ отъ давления и температуры. А какъ эти послѣдніе законы (гл. 2) не строгі, а только приближенно точны, то это же относится и къ дальѣе излагаемымъ законамъ. И какъ есть возможность найти дальнѣйшіе, болѣе точные (второе приближеніе) законы для измѣненія v отъ p и t (чему примѣромъ и служитъ формула Ванъ-деръ-Ваальса, гл. 2, вын. 33), такъ точно возможно и болѣе точное выраженіе для соотношенія между составомъ и плотностью паровъ и газовъ. Но чтобы въ самомъ началѣ не родилось сомнѣнія въ ширинѣ и общности объемныхъ законовъ, достаточно сказать, что плотность такихъ газовъ, какъ кислородъ, азотъ, углекислота и пр. и такихъ паровъ, какъ ртути или воды — по опыту — *остается постоянно* (въ предѣлахъ точности опытовъ) въ широкихъ предѣлахъ температуръ отъ обыкновенной до бѣлокальнаго жара. При переменѣ же давленій, судя по тому, что дано въ моемъ сочиненіи „Объ упругости газовъ“ (Т. I, стр. 9), можно думать, что плотность сохраняется съ большаимъ постоянствомъ даже тогда, когда отступленія отъ закона Мариотта весьма велики. Однако, въ этомъ послѣднемъ отношеніи число данныхъ еще мало для точнаго сужденія.

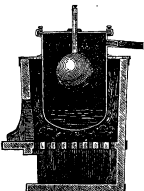


Рис. II.— Приборъ Дезорма и Троста для опредѣленія плотности пара по способу Дюма для тѣлъ, кипящихъ при высшихъ температурахъ. Фарфоровый шаръ съ тѣмъ веществомъ, плотность пара котораго требуется опредѣлять, нагрѣваютъ въ паряхъ ртути (300°), сѣры (410°), надрія (850°) или цинка (1040°). Шаръ закупаютъ посредствомъ пламени грекучаго газа.



Рис. III.— Приборъ Гофмана для опредѣленія плотности паровъ. Внутреннюю трубку, длиною около метра, дѣльную и малоброунавую, наполняютъ ртутью и, опрокинувъ въ ртутную ванну, вводятъ въ барометрическую пустоту маленькій пузырекъ (оцъ виднѣя слѣва въ натур. велич.) съ отвѣшеннымъ количествомъ той жидкости, плотность пара которой желаютъ опредѣлить. Черезъ вѣншиую широкую трубку пропускаютъ пары воды, аммиакаго сваря или т. п., чѣмъ и нагрѣваютъ внутреннюю трубку до t , при которой и измѣняютъ объемъ пара.

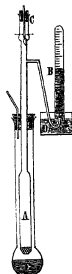


Рис. IV.— Приборъ В. Мейера для опредѣленія плотности паровъ. Трубка A нагрѣвается въ паряхъ постоянно кипящей жидкости. Черезъ пробку C вводятъ ампулку съ жидкостью. Вытѣсняемый воздухъ собираютъ въ цилиндръ B , помѣщенный въ водную ванну D .

вращается въ паръ и онъ вытѣсняетъ воздухъ въ измѣрительный цилиндръ B . По объему этого воздуха судятъ объ его количествѣ, а слѣдовательно и объ объемѣ при t , а потому и объ объемѣ, занятомъ парами. Расположеніе прибора въ общихъ чертахъ дано въ прилагаемомъ рисункѣ IV.

[3] Пары и газы, какъ объяснено во 2-й главѣ, повинуются однимъ законамъ, притомъ лишь приближеннымъ. Для вывода излагае-

одинъ объемъ амміачнаго газа соединяется съ однимъ объемомъ паровъ хлористаго водорода. Дѣйствительно, въ образованіи нашатыря NH_4Cl участвуютъ 17 вѣсовыхъ частей амміака, NH_3 , который въ $8\frac{1}{2}$ разъ плотнѣе водорода, и 36,5 вѣсовыхъ частей HCl , пары котораго имѣютъ плотность въ $18\frac{1}{4}$ разъ большую, чѣмъ водородъ, какъ показали прямыя опредѣленія.

Раздѣляя вѣсана плотности, получаемъ, что объемъ амміака NH_3 равенъ двумъ, точно также и объемъ хлористаго водорода. Принимая во вниманіе, что законъ Гей-Люссака примѣняется не только къ простымъ, но и къ сложнымъ тѣламъ, должно выразить его такъ: **реакціи веществъ происходятъ между соизмѣримыми объемами ихъ паровъ** [4].

Законъ соединенія по объемамъ и законъ кратныхъ отношеній были открыты независимо другъ отъ друга, — одинъ во Франціи Гей-Люссакомъ, другой въ Англіи Дальтономъ, почти одновременно. Переводя на атомическій языкъ, можно прямо видѣть, что атомныя количества простыхъ тѣлъ занимаютъ или равныя, или кратныя между собою объемы въ видѣ газа.

Въ первомъ законѣ Гей-Люссака выражается отношеніе объемовъ составныхъ частей между собою; обратимся теперь къ рассмотрѣнію отношенія, существующаго между газообразными объемами составныхъ частей и сложнаго тѣла, которое изъ нихъ происходитъ. Для того, чтобы видѣть такое отношеніе, можно иногда пользоваться непо-

средственнымъ наблюденіемъ; такъ, напримѣръ, чтобы узнать, какой объемъ занимаетъ вода, образованная однимъ объемомъ кислорода и двумя объемами водорода, можно пользоваться приборомъ, изображеннымъ на рисункѣ. Стеклянная трубка ED, изогнутая, какъ показываетъ фигура, въ видѣ буквы U, имѣетъ одну вѣтвь D запаянную, а другую открытую. Запаянная

вѣтвь снабжена сверху проволоками, какъ эвдиометръ. Такую трубку наполняютъ ртутью и потомъ нѣкоторымъ небольшимъ объемомъ гремучаго газа, полученнаго посредствомъ разложенія воды, слѣдовательно, содержащаго въ трехъ своихъ объемахъ два объема водорода и одинъ объемъ кислорода. Трубку, содержащую газъ, окружаютъ другою стеклянною же трубкою

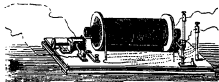


Гей-Люссакъ (Gay-Lussac). 1778—1850.

и въ пространство между стѣнками обѣихъ трубокъ впускаютъ паръ вещества, кипящаго выше 100° , то-есть выше температуры кипѣнія воды: для этого можно взять амиловый спиртъ, температура кипѣнія котораго 132° . Въ колбѣ А кипятъ этотъ амиловый спиртъ и пары пропускаютъ въ пространство между стѣнками трубокъ. Черезъ это гремучій газъ нагрѣвается до температуры 132° . Когда объемъ его перестанетъ измѣняться, тогда его измѣряютъ; пусть этотъ объемъ будетъ V, значить, въ немъ находится $\frac{1}{3}$ V кислорода и $\frac{2}{3}$ V водорода. Передъ этимъ измѣреніемъ объема необходимо изъ открытой вѣтви прибора убавить столько ртути посредствомъ крана R, чтобы уровень ртути въ обѣихъ вѣтвяхъ аппарата былъ одинаковъ; тогда давленіе, подъ которымъ измѣряется газъ, будетъ обыкновенное, атмосфер-

[4] Напоминимъ, что это законъ лишь приближенный, подобно закону Бойль-Мариотта, и слѣдовательно для отступленій возможно найти точныя выраженія.

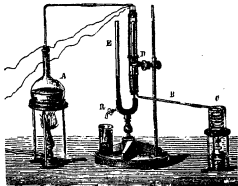
ное. Затѣмъ прекращаютъ пропусканіе паровъ, вливаютъ въ свободный конецъ прибора ртуть, этотъ конецъ запираютъ и производятъ взрывъ, — образуется вода, которая сгущается въ жидкость. Требуется узнать, какой объемъ занимаютъ пары образовавшейся воды. Для этого снова пропускаютъ пары амидоваго спирта чрезъ пространство ме-



Рухморфова спираль для верыа въ элиометръ и дѣйствующая отъ гальванической батарее. 1/10.

жду стѣнками трубокъ и вся образовавшаяся вода превращается въ паръ, имѣющій такую же температуру, какъ и измѣренные газы. Когда уровень ртути въ обѣихъ вѣтвяхъ прибора будетъ одинаковъ, — оказывается, что объемъ образовавшейся воды равенъ $\frac{2}{3} V$, т. е. равенъ объему водорода, заключающагося въ водѣ. Слѣдовательно, объемный составъ воды долженъ быть выраженъ такимъ образомъ: два объема водорода соединяются съ однимъ объемомъ кислорода для образованія двухъ объемовъ водяного пара. Для тѣлъ, имѣющихъ при обыкновенной температурѣ газообразную форму, такое непосредственное наблюденіе иногда весьма легко, напр., для амміака, окиси и закиси азота; такъ напр., для опредѣленія объемнаго состава закиси азота можно взять приборъ, подобный предыдущему, наполнить его закисью азота и пропустить рядъ электрическихъ искръ, предварительно измѣривши искръ, предварительно измѣривши объемъ ввятаго газа; оказывается, что два объема закиси азота даютъ три объема газовъ, именно, два объема азота и одинъ объемъ кислорода, слѣдовательно, закись азота составлена точно такъ же, какъ вода: два объема азота и одинъ объемъ кислорода даютъ два объема закиси азота. Разлагая амміакъ, замѣчаютъ, что онъ составленъ такимъ образомъ, что два объема его даютъ одинъ объемъ азота и три объема водорода; два объема окиси азота составлены изъ одного объема кислорода и одного объема азота. По

расчету плотностей убѣждаемся, конечно, въ этомъ же самомъ.



Приборъ, служащій для показанія объема, закипаннаго кипящимъ паромъ 1/10.

Разнообразныя сличенія, сдѣланныя съ помощью непосредственныхъ наблюденій и вычисленій (примѣръ выше былъ указанъ) привели Гей-Люссака къ тому заключенію, что *объемъ образующагося тѣла въ газообразномъ и парообразномъ состояніи всегда находится въ простомъ кратномъ отношеніи къ объему каждой изъ составныхъ частей, входящихъ въ него (и, слѣд., къ суммѣ объемовъ простыхъ тѣлъ, его образующихъ)*. Это есть **второй законъ Гей-Люссака**, показывающій простоту объемныхъ отношеній, существующихъ для сложныхъ тѣлъ. Не только значитъ, вещества, образующія данное тѣло, но и самое образующееся вещество представляетъ простоту въ отношеніи объемовъ пара и газа [5].

Когда изъ слагаемыхъ происходятъ сложное тѣло, то или не замѣчается сжатія, или оно существуетъ; объемъ дѣйствующихъ тѣлъ въ этомъ случаѣ или равенъ объему происходящаго тѣла,

[5] Этотъ второй законъ объемовъ можно считать слѣдствіемъ перваго закона. Первый законъ требуетъ простоты отношенія между объемами соединяющихся тѣлъ А и В. Чрезъ соединеніе происходитъ тѣло АВ. Оно, по закону кратныхъ отношеній, можетъ соединиться не только съ тѣлами С, D и пр., но и съ А, и съ В. При этомъ новомъ соединеніи объемъ АВ, соединяющійся съ объемомъ А, долженъ находиться къ нему въ простомъ кратномъ отношеніи, слѣдовательно, объемъ сложнаго тѣла АВ находится въ простомъ отношеніи къ объему своихъ составныхъ частей. Поэтому можно принять только одинъ законъ объемовъ. Мы увидимъ далѣе, что третій законъ объемовъ (Авогадро-Жерара) также можетъ соединить въ себѣ оба первые закона.

или его превышает. При разложениях, когда изъ одного тѣла происходитъ нѣсколько простѣйшихъ, замѣчается, конечно, противоположное отношеніе. Поэтому въ дальнѣйшемъ изложеніи мы и станемъ называть **соединеніями** такія реакціи, при которыхъ замѣчается сжатіе, то-есть уменьшеніе въ объемахъ пара или газа; **разложеніемъ** или распаденіемъ будемъ называть реакціи, при которыхъ происходитъ расширеніе; а тѣ реакціи, при

которыхъ въ парообразномъ или газовомъ состояніи не происходитъ измѣненія объемовъ (конечно, если объемы сравниваются при одномъ давленіи и одной температурѣ), будемъ называть **замѣщеніями**, или двойными разложеніями. Поэтому переходъ кислорода въ озонъ есть реакція соединенія, образованіе закиси азота изъ кислорода и азота будетъ также соединеніе, а образованіе изъ нихъ окиси азота — замѣщеніе, дѣйствіе кислорода на окись азота есть соединеніе и т. д.

Степень сжатія, происходящаго при образованіи химическихъ соединеній, даетъ нерѣдко возможность очень ясно видѣть ту степень измѣненія въ химическомъ характерѣ, которая происходитъ при образованіи вещества: въ тѣхъ случаяхъ, когда происходитъ сжатіе, свойства такого сжатого соединенія удаляются отъ свойствъ тѣлъ, въ него входящихъ; оттого амміакъ ни по физическимъ свойствамъ, ни по своему химизму, не напоминаетъ собою элементовъ, въ него входящихъ: въ парообразномъ состояніи произошло сжатіе (изъ 3 об. водорода + 1 об.

азота произошло 2 об. амміака), слѣдовательно сближеніе частей, — разстояніе между атомами уменьшилось и изъ газообразныхъ веществъ происходятъ тѣла жидкія, или легко сжимаемые газы. Оттого и закись азота, происшедшая со сгущеніемъ двухъ постоянныхъ газовъ, есть вещество, довольно легко превращающееся въ жидкость; оттого азотная кислота, образованная изъ элементарныхъ тѣлъ, составляющихъ газы постоянные, есть

тѣло жидкое. Напротивъ того, окись азота, происшедшая безъ сжатія, распадается безъ расширенія, осталась трудно сгущаемымъ газомъ, какъ азотъ и кислородъ. Чтобы получить еще болѣе полное понятіе о зависимости свойствъ сложнаго вещества отъ свойствъ составляющихъ веществъ, необходимо, сверхъ того, знать количество тепла, отдѣляющееся при образова-

ніи тѣла; если оно велико, какъ, напр., при образованіи воды, то въ происшедшемъ тѣлѣ значительно уменьшается энергія элементовъ, въ него входящихъ; напротивъ того, если количество тепла, отдѣляющееся при образованіи тѣла, не велико, или даже если происходитъ поглощеніе тепла, какъ при образованіи закиси азота, тогда энергія элементовъ не нарушается, или измѣняется только незначительно; оттого, несмотря на сжатіе, закись азота подерживаетъ горѣніе.

Выводъ предшествующихъ законовъ чисто опытный, эмпирический и, какъ такой, вызываетъ дальнѣшія требованія, подобно тому, какъ законъ кратныхъ отношеній вызвалъ атомическую



А. Авогадро (A. Avogadro) 1776—1856.

гипотезу и законъ павъ (гл. 4). Всего естественнѣе было спросить, въ виду атомическаго представленія о составѣ тѣлъ: какіе же относительные объемы свойственны тѣмъ физически-недѣлимымъ частицамъ, которыя дѣйствуютъ химически другъ на друга и состоятъ изъ атомовъ простыхъ тѣлъ? Простѣйшее предположеніе, возможное въ этомъ отношенія, конечно, будетъ состоять въ томъ, что объемы частицъ тѣлъ одинаковы, или, что то же самое, предположить въ равныхъ объемахъ паровъ и газовъ одинаковое число частицъ. Такое допущеніе сдѣлано было первѣе другихъ (1810) итальянскимъ ученымъ **Авогадро**. То же допустилъ (въ 1815) французскій физико-математикъ **Амперъ**, ради простоты всякаго рода физико-математическихъ представленій о газахъ. Но пока **Жераръ** въ 40-хъ годахъ не приложилъ такой же гипотезы къ обобщенію химическихъ реакцій, непоказалъ надъ рядомъ явленій, что взаимодействие веществъ дѣйствительно проще всего и первѣе совершается между количествами паровъ и газовъ, занимающими равные объемы, и пока онъ не облекъ гипотезу эту въ точныя формы, да не вывелъ различныхъ изъ нея слѣдствій—предположенія Авогадро и Ампера не распространялись въ наукѣ. Вслѣдъ же за **Жераромъ**, въ 50-хъ годахъ, **Клаузіусъ** положилъ уже гипотезу о равенствѣ числа частицъ въ одинаковыхъ объемахъ паровъ и газовъ—въ основу кинетической теоріи газовъ. Въ настоящее время гипотеза Авогадро-Жерара положена въ основу современныхъ физическихъ, механическихъ и химическихъ представленій

слѣдствія, изъ нея вытекающія, подвергались неоднократно сомнѣнію, пробѣрялись разнообразнѣйшими способами, и нынѣ, когда всѣ попытки опроверженія тѣхъ слѣдствій оказались напрасными, должно считать, что гипотеза оправдалась [6], и потому можно уже говорить о законѣ Авогадро-Жерара, какъ объ основномъ и весьма важномъ для пониманія явленій природы. Законъ этотъ можно формулировать нынѣ съ двухъ сторонъ. Во первыхъ, со стороны физической: **въ одинаковыхъ объ-**



Жераръ (Gerhardt) 1816—1856.

емахъ газовъ (и паровъ), при одинаковыхъ температурахъ и давленіяхъ, содержится одинаковое число частицъ или такихъ количество веществъ, которыя ни механически, ни физически не дѣлимы—до начала химическихъ измѣненій. Во-вторыхъ, съ химической стороны, тотъ же самый законъ слѣдуетъ выразить такъ: количества веществъ, вступающихъ въ химическія взаимодѣйствія, занимаютъ въ газу и паробразномъ состояніи равные объемы. Для нашей цѣли химическая сторона наиболѣе важна, а потому, прежде чѣмъ развивать за-

маютъ въ газу и паробразномъ состояніи равные объемы. Для нашей цѣли химическая сторона наиболѣе важна, а потому, прежде чѣмъ развивать за-

[6] Не должно забывать, что и Ньютоновъ законъ тяготѣній сперва былъ гипотезою, но она достигла полнѣйшей твердости, совершенства теоріи и качества основного закона, вследствие согласія слѣдствій съ дѣйствительностью. Всякій законъ, всякая теорія естественныхъ явленій сперва суть гипотезы. Иныя гипотезы утверждаются быстро точными, согласными съ дѣйствительностью слѣдствіями, другія лишь мало по малу; немало и такихъ, которыя отвергаются по несогласію слѣдствій съ дѣйствительностью, иныя же удерживаются—ради тѣхъ или иныхъ удобствъ и своей возможности, лишь временно, если нѣтъ возможности повѣрить ихъ слѣдствія съ разныхъ сторонъ и до конца.

конъ и его слѣдствія, остановимся на химическихъ явленіяхъ, служащихъ наведеніемъ (индукціею) на указанный законъ или могущихъ его объяснить.

Когда два тѣла только единожды реагируютъ между собою и при томъ легко и прямо (непосредственно), тогда замѣчается, что реакція происходитъ между количествами, занимающими въ газообразномъ состояніи разные объемы. Такъ, амміакъ NH_3 лишь однажды прямо реагируетъ на хлористый водородъ, HCl , образуя нашатырь NH_4Cl , и при этомъ NH_3 или 17 вѣсов. частей амміака занимаютъ такой же объемъ, какъ и 36,5 частей хлористаго водорода [7]. Этиленъ C_2H_4 соединяется съ хлоромъ Cl_2 только въ одной пропорціи, образуя $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, и это соединеніе идетъ очень легко, непосредственно, и реагирующія количества занимаютъ равные объемы. Хлоръ лишь въ одной пропорціи реагируетъ съ водородомъ, образуя хлористый водородъ HCl , и при этомъ дѣйствуютъ равные объемы. Равенство объемовъ замѣчается также при разложеніяхъ, происходящихъ съ веществами, распадающимися лишь на 2 другихъ. Дѣйствительно, уксусная кислота $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ распадается на болотный CH_4 и углекислый CO_2 газы и оба занимаютъ равные объемы, при тѣхъ количествахъ, въ которыхъ образуются изъ уксусной кислоты. Изъ фталевой кислоты $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$ можно получить бензойную к. $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ и углек. газъ. CO_2 и такъ какъ въ эти вещества входятъ

[7] Это можно не только видѣть по расчету, данному выше, но прямо по опыту. Вернуть трубку со стекляннымъ краномъ въ срединѣ. Одну часть наполняютъ сукшимъ (это условіе должно быть хорошо соблюдено, потому что NH_3 и HCl сильно растворимы въ водѣ и, слѣдовательно, малая подмѣсь воды можетъ содержать много этихъ газовъ въ растворѣ) хлористымъ водородомъ, а другую сукшимъ амміакомъ подъ обыкновеннымъ давленіемъ. Одно отверстіе (напр., въ той части, гдѣ амміакъ) трубки плотно запираютъ, а другое погружаютъ въ ртуть и тогда отворяютъ кранъ. Изъ газовъ произойдетъ твердый нашатырь, но часть газа останется, если объемъ одного газа былъ болѣе, чѣмъ другого. Погружая трубку въ ртуть для того, чтобы давленіе внутри трубки было равно атмосферному, легко убѣдиться въ томъ, что объемъ оставшагося газа равенъ разности объемовъ обѣихъ частей трубки и что оставшіяся газъ есть тотъ, котораго объемъ былъ болѣе.

всѣ элементы фталевой кислоты, то хотя они обратно и не образуютъ ея при своемъ прямомъ взаимодействіи (реакція необратима), однако составляютъ ея непосредственные продукты распада и оба занимаютъ равные объемы. Но и сама бензойная кислота $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ также составлена изъ бензола C_6H_6 и углекислаго газа CO_2 , тоже представляющихъ равные объемы [8]. Число подобныхъ примѣровъ громадно между тѣми углеродистыми веществами, изученію которыхъ посвящены были вся жизнь и дѣятельность Жерара, и онъ не упускалъ обращать вниманіе на факты этого рода. Еще чаще въ явленіяхъ замѣшенія, когда два тѣла дѣйствуютъ и два происходятъ безъ измѣненія объемовъ, два дѣйствующихъ тѣла занимаютъ равные объемы, равно какъ и каждое изъ двухъ происходящихъ. Такъ, вообще, летучія кислоты HX съ летучими спиртами R(OH) даютъ, подобно реакціи кислотъ со щелочами, сложные эфиры RX и воду H(OH) чрезъ реакцію замѣшенія, и объемъ пара каждаго изъ реагирующихъ количествъ HX , R(OH) и RX тотъ же, какъ для воды H(OH) , а для нея вѣсь, отвѣчающій формулѣ ($=18$), занимаетъ 2 об., если 1 вѣсовая часть водорода занимаетъ 1 об., такъ какъ плотность водяного пара по водороду $=9$. Подобные обобщенные примѣры, а ихъ много [9], показываютъ, что реагиро-

[8] Покажемъ это здѣсь числами. Изъ 122 гр. бензойной кислоты получается: а) 78 гр. бензола, плотность паровъ котораго по водороду $=39$, слѣдовательно относительный объемъ $=2$ и б) 44 гр. углекислаго газа, котораго плотность 22, слѣдовательно объемъ $=2$. То же и въ другихъ случаяхъ.

[9] Большое число такихъ обобщенныхъ реакцій, показывающихъ реактивное равенство объемами, отвѣчаетъ, именно, углеродистымъ соединеніямъ, потому что между ними много летучихъ. Реакціи щелочи на кислоту, или ангидрида на воду и т. п., столь частыя между минеральными веществами, даютъ мало подобныхъ примѣровъ, потому что многія вещества не летучи и плотность ихъ пара неизвѣстна. Но и здѣсь видно въ сущности то же. Такъ, напр., сѣрная кислота H_2SO_4 распадается на ангидридъ SO_3 и воду H_2O , которые представляютъ равенство объемовъ. Укажемъ хотя на одинъ примѣръ, гдѣ три тѣла соединяются и входятъ въ составъ равными объемами: углекислый газъ CO_2 , амміакъ NH_3 и вода H_2O (всѣхъ объемы равны 2) образуютъ кислоту углеамміачную соль $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$.

ваніе равныхъ объемовъ составляетъ ежечасное химическое явленіе, наводящее на необходимость признанія закона Авогадро-Жерара.

Но спрашивается, каково отношеніе объемовъ, если реакція двухъ тѣлъ совершается по закону кратныхъ отношеній нѣсколько разъ? Отвѣтъ опредѣленный можетъ быть данъ только для случаевъ, особо хорошо изученныхъ. Такъ, хлоръ, дѣйствуя на болотный газъ CH_4 , даетъ четыре тѣла: CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 и CCl_4 , и здѣсь можно установить непосредственнымъ опытомъ, что тѣло CH_3Cl (хлористый метиль) предшествуетъ остальнымъ и эти послѣднія происходятъ уже изъ него при дальнѣйшемъ дѣйствіи хлора. Вещество же это, CH_3Cl , происходитъ именно при взаимодействіи равныхъ объемовъ болотнаго газа CH_4 и хлора Cl_2 , по равенству: $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 = \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$. Множество подобныхъ случаевъ встрѣчается между органическими, то есть углеродистыми, соединениями. Жераръ, разсмотрѣвъ именно многія изъ такихъ реакцій и замѣтя, что въ нихъ взаимодействіе въ равныхъ объемахъ предшествуетъ всякимъ другимъ, былъ этимъ наведенъ на открытіе своего закона.

Если же азотъ или водородъ съ кислородомъ даютъ нѣсколько соединений, то отвѣтъ на выше предложенный вопросъ не можетъ быть вполне яснымъ, потому что послѣдовательное образованіе одной степени соединенія вслѣдъ за другою не можетъ быть строго опредѣлено. Можно предполагать, но нельзя съ увѣренностію утверждать и на опытѣ провѣрить, что азотъ съ кислородомъ даютъ сперва окись азота NO , а потомъ только бурые пары N_2O^3 и NO^2 . Предположить же именно такую послѣдовательность въ соединеніи азота съ кислородомъ можно уже по одному тому, что NO съ кислородомъ даетъ прямо N_2O^3 и NO^2 . Если же допустить, что сперва происходитъ именно NO (не N_2O и не NO^3), то законъ Авогадро-Жерара найдетъ и здѣсь свое подтвержденіе, потому что окись азота содержитъ именно равные объемы азота и кислорода. Точно также можно допустить, что при соединеніи водорода съ кисло-

родомъ сперва образуется перекись водорода (равные объемы H^2 и O^2), которая отъ развивающаго тепла разлагается на воду и кислородъ, тѣмъ болѣе, что этимъ объяснится существованіе слѣдовъ перекиси водорода (гл. 4) при всякомъ почти горѣніи и окисленіи водородистыхъ веществъ, такъ какъ нельзя думать, что сперва образуется вода, а изъ нея перекись водорода, потому что такая реакція донныѣ не воспроизводится, происхожденіе же H_2O изъ H_2O^2 весьма легко воспроизводится [10].

Поэтому масса явленій показываетъ, что химическое взаимодействіе веществъ, дѣйствительно, совершается обыкновенно въ равныхъ объемахъ, но этимъ не устраняется существующая на каждомъ шагѣ возможность реагированія и неодинаковыми объемами, хотя при этомъ очень часто можно уловить предшествующее реагированіе равными объемами [11].

[10] Мнѣніе о первоначальномъ происхожденіи перекиси водорода и объ образованіи уже чрезъ ея распадѣніе воды, всегда мною выставляемое (съ первыхъ изданій этого сочиненія), въ послѣдующее время стало распространяться, особенно благодаря Траубе. Оно, быть можетъ, проще всего уяснить необходимость слѣдовъ воды во многихъ реакціяхъ, напр., при взрывѣ смѣси окиси углерода съ кислородомъ, и, быть можетъ, самая теорія взрыва гремучаго газа и горѣнія водорода выигрываетъ въ ясности и правдивости, если примемъ во вниманіе предварительное образованіе перекиси водорода и ея распадѣніе.

[11] Возможность реакцій неравными объемами, при общности закона Авогадро-Жерара, можетъ, сверхъ сказаннаго, зависѣть отъ того, что участвующія вещества въ моментъ реагированія претергиваютъ предварительное измѣненіе: разложеніе, изомерное (полимерное) превращеніе и т. п. Такъ, если изъ N^2O^4 исходитъ видимо NO^2 , изъ O^2 образуется O^3 и обратно, то нельзя отвергать возможности происхожденія частицъ, содержащихъ лишь одинъ атомъ, напр. кислорода, равно какъ и иныхъ полимерныхъ формъ, напр., образованія H^3 изъ H^2 или N изъ N^2 . Такимъ образомъ, конечно, при помощи произвольныхъ частныхъ гипотезъ, можно объяснить и случай образованія амміака NH^3 изъ 3 об. водорода H^2 и 1 об. азота N^2 . Но необходимо замѣтить, что, быть можетъ, наши свѣдѣнія въ подобныхъ случаяхъ еще далеко не полны. Если есть гидразинъ или амидъ N^2H^4 и имидъ N^2H^2 , въ которомъ 2 об. водорода соединены съ 2 об. азота, то реагированіе и здѣсь быть можетъ сперва совершается въ равныхъ объемахъ. Если окажется, что прежде NH^3 происходитъ менѣе прочный амидъ N^2H^2 , который можетъ

Законъ Авогадро-Жерара легко можетъ быть выраженъ не только вышеизложеннымъ способомъ, но и въ алгебраической формѣ. Если подѣ буквы M_1, M_2, \dots или вообще подѣ буквою M подразумѣвать вѣсъ частицы или такого количества вещества, которое вступаетъ въ химическія реакціи и занимаетъ, судя по закону, въ парообразномъ состояніи объемъ, равный съ частицами другихъ тѣлъ, если подѣ D_1, D_2, \dots или вообще подѣ D подразумѣвать плотность или вѣсъ данного объема газовъ и паровъ соответственныхъ тѣлъ, при нѣкоторыхъ опредѣленныхъ условіяхъ температуры и давленія, то законъ требуетъ:

$$\frac{M_1}{D_1} = \frac{M_2}{D_2} = \dots = \frac{M}{D} = C,$$

гдѣ C есть нѣкоторая постоянная. Такое выраженіе прямо показываетъ, что объемы, отвѣчающіе вѣсамъ частицъ M_1, M_2, \dots, M , равны нѣкоторой постоянной, потому что объемъ пропорціоналенъ вѣсу и обратно пропорціоналенъ плотности. Значеніе величины C , конечно, условно и зависитъ отъ единицъ, избранныхъ для выраженія частичныхъ вѣсовъ и плотностей. Для выраженія частичнаго вѣса (равнаго суммѣ вѣса атомовъ элементовъ, данное тѣло образующихъ) обыкновенно принимаютъ нынѣ вѣсъ атома кислорода = 16; если вѣсъ атома водорода = 1,008 (т. е. почти = 1), а для выраженія плотности газовъ и паровъ въ химіи нынѣ чаще всего за единицу избирается водородъ; поэтому стоитъ только найти значеніе постоянной для какого-либо сложнаго тѣла, оно будетъ то же для всѣхъ другихъ тѣлъ. Возьмемъ же воду. Ея реагирующая масса выражается (конечно, условно и относительно) чрезъ формулу или частицу H^2O , для которой $M = 18,016$ или почти = 18, если $O = 16$ и $H = 1,008$, какъ мы знаемъ уже изъ состава воды. Ея плотность пара по водороду D почти = 9, слѣдовательно, для нея $C = 2$, а потому и вообще для частицъ всѣхъ веществъ:

$$\frac{M}{D} = 2.$$

распадается съ образованіемъ амміака, то и здѣсь первая реакція будетъ между равными объемами азота и водорода.

Слѣдовательно, вѣсъ частицы равенъ (точнѣе сказать близокъ или почти равенъ) двойной плотности пара, выраженной по отношенію къ водороду. И обратно: **плотность пара или газа (почти) равна половинѣ частичнаго вѣса**, если взять по водороду.

Справедливость этого можно видѣть изъ безпредѣльно большого числа наблюденныхъ плотностей пара, сравнивая ихъ съ вычисленными. Лишь для примѣра укажемъ, что для NH^3 вѣсъ частицы или количество реагирующаго вещества, также какъ и составъ и вѣсъ, отвѣчающій формулѣ, выражается очень близко круглымъ числомъ $14 + 3 = 17$ (точнѣе $14,04 + 3 \cdot 1,008 = 17,064$). Слѣд. $M = 17$. Откуда, по закону, $D = 8,5$. Это даетъ и опытъ. Для N^2O , по формулѣ и опыту, плотность 22, для окиси азота 15, для двуокиси 23. Для азотистаго ангидрида N^2O^3 , какъ вещества диссоціирующаго на $NO + NO^2$, плотность должна измѣняться отъ 38 (пока N^2O^3 не измѣнился) до 19 (когда получится $NO + NO^2$). Для H^2O^2 , NHO^3 , N^2O^4 и многихъ тому подобныхъ тѣлъ, переходящихъ въ паръ, но въ немъ разлагающихся вполнѣ или отчасти, нѣтъ чиселъ постоянной плотности. Для солей и т. п. тѣлъ ея или вовсе нѣтъ, если вещества эти не переходятъ въ паръ (напр. KNO^3) потому что ранѣе разлагаются, или плотность пара наблюдается съ трудомъ только при очень высокихъ температурахъ, если вещества эти безъ разложенія переходятъ въ паръ, хотя-бы при столь высокой температурѣ (напр., $NaCl, FeCl^2, SnCl^2$ и т. п.), что практическое опредѣленіе плотности паровъ требуетъ особыхъ приѣмовъ, которые выработаны С. К. Девиллемъ, Крафтсомъ, Нильсономъ и Петерсономъ, В. Мейеромъ, Скотомъ и др. Преодолевъ трудности, нашли для такихъ солей какъ $KJ, BeCl^2, AlCl^3, FeCl^2$ и т. п. оправданіе закона Авогадро-Жерара, т. е. по опыту плотность оказалась равною половинѣ частичнаго вѣса, — конечно, въ предѣлѣ возможной точности опыта и возможныхъ отступленій отъ закона.

Когда же множество наблюдений оправдываетъ слѣдствіе закона, его должно считать утвержденнымъ опы-

томъ. Но это не исключаетъ возможности *кажущихся* отступлений. Они, очевидно, могутъ быть только двухъ родовъ: или частное M/D получается менѣе 2 или оно оказывается болѣе 2, то-есть вычисляемая плотность или болѣе наблюдаемой, или менѣе. Когда различіе опыта отъ расчета впадаетъ въ мѣру погрѣшностей опыта (напр. равняется сотымъ долямъ плотности), или въ мѣру возможныхъ отступлений отъ законовъ газообразнаго состоянія, имѣющихъ значеніе только приближенное (какъ видно изъ отступлений, напр., отъ закона Бойля-Мариотта), тогда частное M/D оказывается лишь мало отличающимся отъ 2 (напр., = отъ 1,9 до 2,2) и такого рода случаи относятся къ числу ожидаемыхъ, предугадываемыхъ — по существу предмета. Иное дѣло, если частное M/D въ нѣсколько разъ или вообще въ кратное число разъ *болѣе* или *менѣе* 2-хъ. Тогда применимость закона должна быть объяснена, или онъ долженъ быть отвергнутъ, такъ какъ законы природы не терпятъ исключеній. Поэтому разберемъ такіе случаи, а сперва случай, когда *частное M/D болѣе 2-хъ или плотность по опыту менѣе, чѣмъ по закону.*

Какъ слѣдствіе разсматриваемаго закона, должно принять, что существуетъ распаденіе въ тѣхъ случаяхъ, когда объемъ паровъ, соответствующій вѣсовому количеству тѣла, вступающему въ реакціи, болѣе, чѣмъ объемъ двухъ вѣсовыхъ частей водорода. Представимъ себѣ, что мы опредѣлили бы плотность водяного пара при температурѣ выше ея разложенія, когда вода, если не вся, то почти вся, или большая часть распалась на водородъ и кислородъ. Плотность такой смѣси газовъ или гремучаго газа менѣе плотности водяныхъ паровъ, а именно: она равна 6 (по отношенію къ водороду), потому что 1 объемъ кислорода вѣситъ 16 и 2 объема водорода 2, слѣдовательно, 3 объема гремучаго газа 18, а одинъ объемъ вѣситъ 6, тогда какъ плотность водяного пара = 9. Слѣдовательно, еслибъ мы опредѣлили плотность водяного пара послѣ его разложенія, то M , дѣленное на D , дало бы въ частномъ 3, а не 2. Мы бы могли

счесть такое явленіе за отступленіе отъ Жерарова закона. Понятно, что такое заключеніе не было бы вѣрно. Если бы потребовалось доказать, что при такихъ температурахъ вода разлагается, то это можно сдѣлать съ помощію диффузіи черезъ пористыя тѣла, какъ описано въ гл. 2-й. Для воды, конечно, не можетъ и явиться сомнѣнія, потому что плотность ея паровъ соответствуетъ закону при всѣхъ температурахъ, въ которыхъ дѣлались опредѣленія [12]. Но есть не мало тѣлъ, разлагающихся гораздо легче, тотчасъ при испареніи, существующихъ только въ твердомъ и жидкомъ видѣ, но не въ состояніи паровъ. Таковы, наприкладъ, многія соли, всѣ опредѣленные растворы, имѣющіе постоянную температуру кипѣнія, всѣ соединенія амміака, наприкладъ, всѣ амміачныя соли и т. п. Опредѣленія плотностей ихъ пара, сдѣланныя Вино, Девиллемъ и др., показываютъ, что они отступаютъ отъ закона Жерара. Такъ, нашатырь NH_4Cl имѣетъ плотность пара, близкую къ 13 (по отношенію къ водороду), а между тѣмъ его частица не менѣе NH_4Cl , то есть 53,5, отчего плотность пара должна быть, по закону, близка 27. Частица нашатыря не менѣе NH_4Cl , потому что она происходитъ изъ частицъ NH_3 и HCl , заключающъ по одному атому N и Cl , слѣдовательно, не можетъ быть дѣлима, въ реакціи (наприкладъ, съ KNO_3 , съ NHO^3 и т. п.) вступаетъ съ частицами другихъ тѣлъ всегда въ количествѣ не меньшемъ 53,5 вѣсовыхъ частей и т. д. Вычисленная плотность (около 27) здѣсь въ два раза болѣе наблюдаемой (около 13,4) плотности, слѣд., $M/D=4$, а не 2; потому

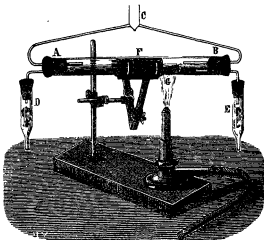
[12] Такъ какъ плотность водяныхъ паровъ остается постоянною, въ предѣлахъ точности опредѣленій, даже при 1000° , когда диссоціація уже навѣрное началась, то должно думать, что при этихъ температурахъ разлагается лишь очень малое количество воды. Если бы разложилось даже 10% воды, то и тогда плотность была бы 8,57 и частное $M/D=2,1$, а при столь высокихъ температурахъ, какія здѣсь необходимы, погрѣшность опыта едва ли не больше отступлений такой величины отъ 2. А вѣроятно диссоціація при 1000° еще далеко не достигаетъ 10% . Поэтому чрезъ измѣненіе плотности паровъ воды нельзя надѣяться открыть начало ея диссоціаціи.

то плотность нашатырных паров долго служила поводом для сомнѣнія въ вѣрности закона. Но при полномъ изученіи оказалось дѣло инымъ. Малая плотность происходитъ отъ разложенія нашатыря при испареніи на NH^3 и HCl . Наблюдаемая плотность есть плотность не нашатыря, а смѣси NH^3 и HCl , которая и должна быть близка къ 13-ти, потому что плотность $\text{NH}^3=8,5$, а $\text{HCl}=18,2$, плотность ихъ смѣси (въ равныхъ объемахъ) должна быть около 13,4 [13]. Дѣйствительность распада паровъ нашатыря была доказана Пибалемъ и Танномъ такимъ же путемъ, какъ и распадѣніе воды: съ помощью пропускания паровъ нашатыря чрезъ скважистое тѣло. Опытъ, доказывающій распадѣніе испаряющагося нашатыря, ведется очень просто и весьма поучителенъ для исторіи закона Авогадро-Жерара, потому что безъ этого послѣдняго нельзя было бы и думать, что нашатырь, испаряясь, разлагается, такъ какъ, послѣ охлажденія, продукты его разложенія (HCl и NH^3) вновь даютъ нашатырь, такъ что разложеніе это имѣетъ всѣ признаки простой перегонки и, слѣдовательно, разложеніе не видно изъ опыта, а предугадано закономъ. А вся главная сила, вся очевидная польза открытія законовъ природы въ томъ и выражается, что они даютъ возможность предсказывать незнаемое, предвидѣть еще не наблюденное. Разсужденіе, ведущее къ построению опыта [14], состоитъ въ слѣдующемъ. По закону и по опыту плотность амміака NH^3 равна $8\frac{1}{2}$, а для хлористаго водорода HCl равна $18\frac{1}{4}$, если плотность водорода

[13] Такое объясненіе плотности паровъ нашатыря, сѣрной кислоты и т. п. веществъ, разлагающихся при перегонкѣ, было естественнѣйшимъ съ самаго начала приложенія закона Авогадро-Жерара къ химическимъ отношеніямъ; оно, напр., дано въ моемъ сочиненіи „Удѣльные объемы“ 1856 г. стр. 99. Въ томъ же сочиненіи уже примѣнена формула $M/D = 2$, которую затѣмъ стали примѣнять очень многие другіе изслѣдователи.

[14] Начиная изученіе опытныхъ наукъ необходимо помнить, что построеніе опыта, его расположеніе и приемы опредѣляются основнымъ разсужденіемъ, заключающимъ въ себѣ принципъ, а не наоборотъ, какъ представляется инымъ. Во главѣ дѣла стоитъ соображеніе, имъ опредѣляется и самое стремленіе дѣлать опыты.

$=1$. Слѣдовательно, если будемъ имѣть смѣсь NH^3 и HCl , то чрезъ пористую массу, чрезъ тонкія отверстія, амміакъ будетъ проникать гораздо быстрѣе, чѣмъ болѣе тяжелый хлористоводородный газъ, подобно тому, какъ водородъ проникаетъ быстрѣе, чѣмъ кислородъ. А потому, если паръ нашатыря придетъ въ прикосновеніе со скважистой массою, амміака пройдетъ чрезъ нее больше, чѣмъ хлористаго водорода, а этотъ избытокъ амміака можно открыть, хотя бы при помощи влажной красной лакмусовой бумажки, которая отъ него должна посинѣть. Если бы въ парахъ нашатыря не было разложенія, нашатырные пары, пройдя цѣликомъ чрезъ пористую массу, не измѣнили бы цвѣта лакмусовой бумажки, потому что нашатырь есть



Опытъ, доказывающій разложеніе въ парахъ нашатыря, дающаго амміакъ (въ D) и хлористый водородъ (въ E). 1/2.

средняя соль. Итакъ, изслѣдуя лакмусомъ вещество, прошедшее чрезъ пористую массу, можно рѣшить, разлагается ли или нѣтъ нашатырь, превращаясь въ пары. Такъ какъ нашатырь испаряется при температурѣ столь невысокой, что опытъ можно сдѣлать въ стеклянной трубкѣ, при помощи накаливанія лампою, то все расположеніе опыта становится простымъ и удобнымъ, какъ видно на прилагаемомъ рисункѣ. Въ стеклянную трубку АВ вводится сперва пробка F изъ гибкаго горнаго льна или азбеста, въ жару не измѣняющагося и составляющаго ту пористую массу, которая необхо-

дима при производствѣ опыта. По одну сторону ея (около G) кладется внутрь сухой нашатырь, который и накаливается горѣлкою. Для того, чтобы удалить образующіеся при накаливаніи пары, изъ газометра или мѣха въ оба конца трубки АВ чрезъ С вдвухается воздухъ, прогоняющій тѣ пары и газы, которые содержатся въ трубкѣ, чрезъ приставленные на пробкахъ цилиндры D и E, а въ этихъ послѣднихъ вложены влажныя лакмусовыя бумажки, въ обоихъ по двѣ — синія и красная. Если нашатырь накаленъ [15], то за азбестовою пробкою (т. е. въ А) появится амміакъ и соответственный лакмусъ D синѣетъ. А такъ какъ по ту сторону, гдѣ накаливается нашатырь, остается избытокъ хлористаго водорода, а онъ влажную лакмусовую бумажку дѣлаетъ красною, потому что HCl есть кислота, то въ трубкѣ E обѣ лакмусовыя бумажки по истеченіи нѣкотораго времени окажутся красными, въ трубкѣ же D — синими. Это именно даетъ опытъ и тѣмъ доказываетъ, что нашатырь, испаряясь, разлагается на амміакъ и хлористый водородъ, что служить примѣромъ возможности правильно предугадывать на основаніи закона Авогадро-Жерара [15 bis].

Точно также и въ другихъ примѣрахъ тамъ, гдѣ M/D оказалось болѣе 2, можно доказать существованіе разложеній, и, слѣдовательно, кажущіяся отступленія — являются въ дѣйствительности прекраснымъ доказатель-

[15] Для успѣха опыта важно, чтобы трубки, азбестъ и нашатырь были сухи, иначе влага удержитъ NH³ и HCl.

[15 bis] Бекеръ (Baker 1894) показалъ, что полное разложеніе NH³Cl при возгонкѣ совершается только въ присутствіи воды, слѣды которой для сего совершенно достаточны, при полномъ же отсутствіи влаги (тщательнѣйшимъ высушиваніемъ съ P²O⁵) разложенія или нѣтъ и плотность паровъ нашатыря получается нормальная, т. е. близкая къ 27, или разлагается лишь часть соли (Гартманъ). Въ чемъ здѣсь роль малаго колич. воды — нынѣ еще не вполне ясно, и должно полагать, что явленіе относится къ разряду контактныхъ, до кинѣ мало еще уясненныхъ (см. гл. 9, вын. 29). В Курбатовъ показалъ, что хлористоводородный анилинъ (въ сущности аналогъ нашатыря) даетъ плотность пара 32,6, отвѣчающую почти полному разложенію на NC⁶H⁷ + HCl, если температура дост. высока, но при низшихъ t — разложеніе не полное.

Основы химіи.

ствомъ общности и значенія закона Авогадро-Жерара.

Въ тѣхъ же случаяхъ, когда частное M/D оказывается менѣе 2 или наблюдаемая плотность болѣе вычисленной въ кратное число разъ, дѣло, очевидно, проще, и наблюдаемое указываетъ лишь на то только, что вѣсь частицы во столько разъ болѣе взятаго, во сколько полученное частное менѣе 2-хъ. Увеличивая M въ это число разъ, мы въ частномъ получимъ 2. Такъ, напр., для этилена, составъ котораго есть CH², находится по опыту плотность 14, для амилена, котораго составъ такой же CH², она оказывается 35, слѣдовательно, частное для этилена = 1, для амилена 2^{1/2}. Если частичный вѣсь этилена принять не за 14, какъ можно думать по составу, а за вдвое болѣе, т. е. за 28, а для амилена въ 5 разъ болѣе, то-есть 70, то частичный составъ перваго будетъ C²H⁴, а втораго C⁵H¹⁰, и для обоихъ M/D окажется = 2. Такое, на первый взглядъ кажущееся совершенно произвольнымъ, примѣненіе закона, оказывается однако строго точнымъ, потому что количество этилена, реагирующее, напр., съ сѣрною и др. кислотами, равняется не 14, а именно 28 вѣс. частямъ, для амилена же не 14, а 70 вѣс. частямъ. Такъ, напр., съ H²SO⁴, Br², HJ и т. п. этиленъ соединяется въ количествѣ C²H⁴, амиленъ C⁵H¹⁰, а не CH². Съ другой стороны, этиленъ есть газъ, трудно сгущаемый (абс. т. кип. = + 10°), амиленъ жидкость, кипящая при 35° (абс. т. кипѣнія = + 192°), и, допуская тяжелыя частицы амилена (M = 70), ясно становится его различіе отъ этилена, обладающаго болѣе легкими частицами (M = 28). Такимъ образомъ, малое частное M/D есть указатель полимеризаціи (различіе плотности кислорода и озона подходит къ этому же случаю), какъ большое — есть указатель разложенія.

Если обратимся къ простымъ тѣламъ, то для нѣкоторыхъ тѣлъ, особенно для металловъ, напр., ртути, кадмія и цинка, тотъ вѣсь атома, какой должно признать въ ихъ соединеніяхъ (о чемъ рѣчь будетъ далѣе) оказывается и частичнымъ вѣсомъ. Такъ, ртути должно приписать атомный вѣсь 200, а плот-

ность ея паровъ = 100, частное = 2. Слѣдовательно, *въ частицѣ ртути одинъ атомъ Hg*. То же относится къ Na, Cd и Zn. Это наиболѣе простыя изъ частицъ, какія и возможны только **для простыхъ тѣлъ**, такъ какъ въ частицѣ сложнаго тѣла по меньшей мѣрѣ будетъ два атома. Однако частицы многихъ изъ простыхъ тѣлъ оказываются сложными. Такъ, напр., для кислорода вѣсъ атома 16 и плотность = 16, слѣдовательно, въ частицѣ его содержится два атома O^2 , что мы уже должны были заключить (гл. 4) изъ сравненія его плотности съ плотн. озона, который содержитъ O^3 . Точно также въ частицѣ водорода H^2 , хлора Cl^2 , азота N^2 и т. д. содержится по 2 атома. Если хлоръ реагируетъ на водородъ, то объемъ остается тотъ же при образованіи хлористаго водорода: $H^2 + Cl^2 = HCl + HCl$. Это хлоръ замѣняетъ водородъ и обратно, объемы потому и сохраняются. Есть простыя тѣла и съ гораздо болѣе сложною частицею, напр., сѣра S^6 , хотя при нагрѣваніи плотность уменьшается въ три раза и образуется S^2 . Въ парахъ фосфора, судя по плотности ($D=62$), четыре атома P^4 . Слѣдовательно, многія простыя тѣла полимеризованы, являются въ частицахъ сложнѣйшихъ, чѣмъ для нихъ возможныя. Въ углѣ, какъ увидимъ далѣе, должно признать частицу очень сложную — иначе его нелетучести и другихъ свойствъ — нельзя понять. И если сложныя тѣла при болѣе или менѣе сильномъ нагрѣваніи разлагаются, если полимерныя вещества тогда *деполимеризуются* (то-есть уменьшаютъ вѣсъ частицы, распадаются на болѣе легкія частицы), какъ N^2O^4 переходитъ въ NO^2 или озонъ O^3 въ обыкн. кислородъ O^2 , то при возвышенной температурѣ *должно ждать распадѣнія сложнѣйшихъ частицъ простыхъ тѣлъ* на простѣйшія, содержащія по одному атому въ частицѣ, то-есть, если изъ O^3 получается O^2 , то можно ждать и O. Указаніемъ (но не доказательствомъ) на подобное предположеніе служатъ *пары іода*. Нормальная ихъ плотность = 127 (Дюма, Девильтъ и др.), что отвѣчаетъ частицѣ J^2 . При повышеніи температуры выше 800° (до нея плотность почти постоянна) плотность эта

явно уменьшается, какъ видно изъ проверенныхъ чиселъ В. Мейера, Крафтса и Троста. При обыкнов. давленіи и 1000° она около = 100, при 1250° около = 80, при 1400° = около 75 и повидимому стремится уменьшиться вдвое, т. е. до 64. При уменьшеніи давленія это распадѣніе или деполімеризація паровъ іода дѣйствительно доходить [16] до плотности 66, какъ показалъ Крафтсъ при уменьшеніи давленія до 100 милл. и при возвышеніи температуры до 1500° . Изъ этого можно думать, что частицы J^2 , при высшихъ температурахъ и малыхъ давленіяхъ, постепенно переходятъ въ частицы J, содержащія одинъ атомъ, какъ ртуть, и что нѣчто подобное встрѣтимъ и для другихъ простыхъ тѣлъ при значительномъ повышеніи температуры, которая стремится разъединить сложныя тѣла и разложить сложныя частицы [17].

Кромѣ двухъ выше рассмотрѣнныхъ случаевъ **важущихся** отступленій отъ закона Авогадро-Жерара, есть еще

[16] Подобно тому, какъ при уменьшеніи давленія мы видѣли (гл. 6, вын. 46) возрастаніе диссоціаціи N^2O^4 и образованіе болѣе пропорціи NO^2 . Распадѣніе J^2 на $J+J$ есть та же диссоціація.

[17] Для хлора, хотя сперва признавали подобное же явленіе, но проверка показала, что если есть уменьшеніе плотности, то лишь малое. Для брома немного болѣе, и далеко не такое, какъ для іода. Такъ какъ химическіе процессы мы вообще очень часто невольно смѣшиваемъ съ физическими, то быть можетъ, что въ дѣлѣ уменьшенія плотностей хлора, брома и іода участвовать, если не вполне, то отчасти физическій процессъ измѣненія коэффиціента расширенія съ переменою температуры и частичнаго вѣса. Такъ мною замѣчено (Comptes rendus 1876), что коэфф. расширенія газовъ возрастаетъ съ ихъ частичнымъ вѣсомъ, и прямой опытъ далъ (гл. 2, вын. 28), напр., для бромистаго водорода коэфф. расширенія 0,00386 ($M=81$), вмѣсто 0,00367 для водорода ($M=2$). Для паровъ іода ($M=254$) поэтому должно ждать очень большого коэфф. расширенія, а отъ одной этой причины должно уже произойти уменьшеніе плотности. Если только принять для паровъ іода коэфф. 0,004, то при 1000° плотность должна быть уже 116. Поэтому быть можетъ, что диссоціація іода есть явленіе лишь кажущееся. Однако съ другой стороны, тяжелые пары ртути ($M=200$, $D=100$) при температурѣ 1500° почти не уменьшаютъ ($D=98$ по В. Мейеру) своей плотности; но не должно забывать, что частица ртути содержитъ одинъ атомъ, а іода два, что должно имѣть большое значеніе.

третій, но это уже послѣдній и одинъ изъ очень поучительныхъ. Когда изучаютъ отдѣльныя вещества, ихъ стремятся уединить въ возможно чистомъ видѣ и тогда опредѣляютъ ихъ свойства химическія и физическія, а между ними и плотность пара. Если она нормальна, т. е. $D = M/2$, то это часто служитъ средствомъ къ убѣжденію въ полномъ очищеніи тѣла отъ всякихъ подмѣсей. Если же она ненормальна, то-есть если D не равно $M/2$, тогда для невѣрнѣйшихъ въ законность Авогадро-Жерара является новый аргументъ противу этого закона, но для тѣхъ, кто постигъ уже важное значеніе закона, становится ясно, что въ наблюденіи есть какая-либо погрѣшность: или плотность опредѣлена въ условіяхъ, когда паръ еще не слѣдуетъ законамъ Бойль-Мариотта и Гей-Люссака, либо тѣло не очищено, какъ слѣдуетъ, содержитъ подмѣсы и т. п. Тогда законъ Авогадро-Жерара является побудительною причиною новаго, точнѣйшаго изслѣдованія. И всегда, по сихъ поръ, находились причины погрѣшностей. Примѣровъ этого въ исторіи новаго времени не мало. Приведу одинъ изъ нихъ. Для хлористаго пиросульфурита $S^2O^3Cl^2$ величина $M = 215$ [17 bis], слѣд., должно ждать $D = 107,5$, а между тѣмъ Розеншиль, Ожье и др. получили 53,8, то-есть вдвое меньшую плотность, и притомъ Ожье (1882) доказалъ, что при перегонкѣ нѣтъ диссоціи на SO^3 и SO^2Cl^2 или на какіе-либо два другихъ продукта, а потому ненормальная плотность $S^2O^3Cl^2$ оставалась необъясненною до тѣхъ поръ, пока Д. П. Коноваловъ (1885) не показалъ, что подъ руками изслѣдователей была смѣсь (содержащая SO^3HCl) и что чистый пиросульфуритъ обладаетъ нормальною плотностію, близкою къ 107. Не будь законъ Авогадро-Жерара руководителемъ, тогда бы и по сихъ поръ нечистая жидкость слыла за чистую, тѣмъ болѣе, что опредѣленіе количества хлора не могло служить здѣсь

[17 bis] Для наибольшей простоты и ясности изложенія въ этой главѣ атомные вѣса элементовъ взяты въ круглыхъ числахъ, напр. $H = 1$, $O = 16$, $C = 12$, $S = 32$, $N = 14$, $Cl = 35,5$ и т. п.

къ открытію подмѣсы. Такъ, слѣдованіе за дѣйствительнымъ закономъ природы помогаетъ достигать правдивыхъ выводовъ.

Такимъ образомъ всѣ случаи, сколько либо изслѣдованные, оправдываютъ законъ Авогадро-Жерара, и такъ какъ по нему, изъ опредѣленія плотности пара (чисто физическаго свойства), получается выводъ о величинѣ частицы или о количествѣ вещества, вступающаго въ химическія реакціи, то закономъ этимъ связываются двѣ области знаній — физика и химія — крѣпчайшимъ способомъ. Сверхъ того, съ закономъ Авогадро-Жерара получаются для понятій о **частицахъ** (молекулахъ) и **атомахъ** незыблемыя основанія, которыхъ до него не существовало. Хотя со времени Дальтона было уже очевидно, что необходимо признать атомы (химич. индивидуумы, недѣлимые химически и др. силами, гл. 4) простые тѣла и группы атомовъ или частицы сложныхъ тѣлъ, недѣлимые механическими и физич. силами, но относительная величина частицъ и атомовъ опредѣлялась недостаточно ясно. Такъ, напр., атомный вѣсъ кислорода можно было принять = 8 или 16 или любому кратному числу и ничто не указывало способа выбора той или другой изъ этихъ величинъ [18], а о вѣсѣ частицы

[18] Такъ и было въ 50-хъ годахъ. Одни принимали $O = 8$, другіе $O = 16$, если $H = 1$. Вода для первыхъ будетъ HO , перекись водорода HO^2 , для вторыхъ, какъ нынѣ, вода H^2O , перекись водорода H^2O^2 или HO . Смута, сбивчивость господствовали. Въ 1860 году химики всего свѣта собрались въ Карльсруэ для того, чтобы на конгрессѣ достигъ соглашения, одлообразія. Присутствовалъ на этомъ конгрессѣ, я хорошо помню, какъ велико было разногласіе, какъ съ величайшимъ достоинствомъ охранялось корифеями науки условное соглашеніе и какъ тогда послѣдователи Жерара, во главѣ которыхъ всталъ итальянскій профессоръ Канницаро, горячо проводили слѣдствія закона Авогадро. При господствѣ научной свободы (безъ нея наука бы не двигалась впередъ, окаменѣла бы, какъ въ средніе вѣка) и при одновременной необходимости научнаго консерватизма (безъ него корни прошлаго изученія не могли бы давать новыхъ плодовъ), условное соглашеніе не было достигнуто и не должно быть достигнуто, а вмѣсто того истина, въ видѣ закона Авогадро-Жерара, при посредствѣ конгресса, получила болѣе широкое распространеніе и скоро затѣмъ покорила всѣ умы. Тогда сами собою

простыхъ и сложныхъ тѣлъ вовсе не было никакого твердаго понятія. Съ установленіемъ же закона, понятіе о частицѣ вполнѣ опредѣлилось, а изъ него и понятіе о величинѣ атома простыхъ тѣлъ.

Частицею, или химическою частицею, или молекулою, должно считать количество вещества, вступающее въ химическое взаимодействие съ другими частицами и занимающее въ газообразномъ состояніи такой же объемъ, какой занимаютъ двѣ вѣсовыя части водорода.

Частичный вѣсъ (въ предшествующемъ онъ означенъ чрезъ М) вещества опредѣляется его составомъ, превращеніями и плотностію пара.

Частицы не дѣлятся при механическихъ и физическихъ измѣненіяхъ вещества, а при химическихъ реакціяхъ онѣ измѣняются или по составу, или по количеству, или по расположенію, или по роду движенія своихъ частей.

Совокупность частицъ, во всѣхъ химическихъ отношеніяхъ между собою одинаковыхъ, образуетъ массы опредѣленныхъ однородныхъ веществъ во всѣхъ ихъ состояніяхъ [19].

Частицы состоятъ изъ атомовъ, находящихся въ извѣстномъ расположеніи и движеніи, какъ солнечная система [20]

укрѣпились новые, такъ называемые *жера-ровскіе* вѣса атомовъ и уже съ 70-хъ годовъ они вошли во всеобщее употребленіе.

[19] Если возможны скопленія разнородныхъ частицъ въ состояніи газовомъ, когда частицы значительно удалены другъ отъ друга, то въ жидкомъ состояніи, когда частицы уже сближены, такое скопленіе становится возможнымъ только при томъ видѣ взаимодействия частицъ, который проявляется при химическомъ ихъ притяженіи, особенно же при способности разнородныхъ частицъ къ взаимному соединенію. Такими должно представлять растворы и другія, такъ называемыя, неопредѣленныя химическія соединенія. Въ нихъ по представленію, развиваемому въ этомъ сочиненіи, должно предполагать какъ самыя соединенія разнородныхъ частицъ, такъ и продукты ихъ распада, какъ въ азотноватомъ ангидридѣ $N^{\circ}O$ и NO° .

[20] Чрезъ это укрѣпилась основная мысль объ единствѣ и стройности всего мірозданія, составляющая одну изъ тѣхъ мыслей, которыми человѣкъ во всѣ времена провинкался и которая открываетъ надежду современемъ, при накопленіи дальнѣйшихъ наблюденій, опытовъ, законовъ, гипотезъ и теорій, достигъ въ пониманіи внутренняго невидимаго строя сплошныхъ тѣлъ такой же степени ясности и точности, какой достигнуто познаніе видимаго

изъ своихъ недѣлимыхъ (солнца, планеты, спутниковъ, кометъ и т. п.). Чѣмъ больше атомовъ соберется въ частицѣ, тѣмъ сложнѣйшее получится вещество. Равновѣсіе разнородныхъ атомовъ можетъ быть при этомъ болѣе или менѣе прочно, и они отъ того дадутъ болѣе или менѣе прочныя сложныя вещества. Физическія и механическія превращенія измѣняютъ скорость движенія и разстояніе отдѣльныхъ частицъ или атомовъ въ частицахъ, или цѣлой ихъ совокупности (тѣла), но не измѣняютъ бывшаго равновѣсія системы, а химическія превращенія измѣняютъ самыя частицы, т. е. скорость движенія, относительное расположеніе, качество и количество атомовъ въ частицахъ.

Атомы суть наименьшія количества или недѣлимыя химическія массы элементовъ, **образующія частицы** простыхъ и сложныхъ тѣлъ.

Атомы вѣсомы, сумма ихъ вѣса составляетъ вѣсъ частицы, а сумма вѣса частицъ — вѣсъ массы вещества, опредѣляющій тяготѣніе и всякія явленія, отъ массы вещества зависящія.

Элементы характеризуются не только самостоятельнымъ существованіемъ, отсутствіемъ способности превращаться другъ въ друга и т. п., но и вѣсомъ своихъ атомовъ.

Химическія и физическія свойства веществъ зависятъ отъ вѣса, состава и свойства частицъ, образующихъ вещество, и отъ вѣса, свойства и расположенія (строенія, движенія) атомовъ, образующихъ частицы.

Вотъ совокупность тѣхъ понятій **частичной механики**, которыя легли въ основу всѣхъ современныхъ физическихъ и химическихъ построеній со времени утвержденія закона Авогадро-Жерара. Въ совокупности частей

строения небесныхъ свѣтилъ. Прошло еще немного лѣтъ, какъ сталъ укрѣпляться въ наукѣ законъ Авогадро-Жерара. Это на памяти у многихъ дѣйствующихъ еще естествоиспытателей, въ томъ числѣ и на моей памяти. Неудрено, поэтому, что немного еще успѣли выработать въ области молекулярной механики, но одна теорія газовъ, тѣсно связанная съ понятіемъ о частицахъ, показываетъ, по своимъ успѣхамъ, что близко время, когда знаніе внутренняго строенія веществъ будетъ создано и укрѣплено.

современнаго запаса химическихъ свѣдѣній на каждомъ шагѣ видна плодотворность изложенныхъ началъ. Далѣе приводятся немногіе примѣры такого примѣненія.

Такъ какъ подъ вѣсомъ атома должно подразумѣвать наименьшее количество элемента, входящее въ составъ всякихъ частицъ, имъ образуемыхъ, то для нахождения вѣса атома кислорода возьмемъ частицы его соединеній, какъ тѣхъ, которыя описаны, такъ отчасти и тѣхъ углеродистыхъ соединеній, къ описанію которыхъ вслѣдъ затѣмъ перейдемъ:

	Вѣсъ ча- стички.	Колич. кислоро- да въ частицѣ.
H ² O	18	16
N ² O	44	16
NO	30	16
NO ²	46	32
HNO ³	63	48
CO	28	16
CO ²	44	32

Число тѣлъ можно было-бы сильно увеличить, но результатъ вышелъ-бы тотъ-же, то-есть въ частицѣ кислородныхъ соединеній никогда не бываетъ менѣе 16-ти вѣсов. частей этого элемента, а всегда и 16, гдѣ и есть цѣлое число. Частичные вѣса указанныхъ соед. находятся или прямо по плотности паровъ и газовъ, или по реакціямъ. Такъ, плотность пара азотной кислоты (какъ вещества легко разлагающагося выше темп. кипѣнія) не опредѣлена съ точностію, но содержаніе въ ней 1 вѣс. части водорода и всѣ ея свойства и реакціи заставляютъ придавать ей написанный частичный составъ, но не какой-либо другой. Такимъ образомъ весьма легко найти атомные вѣса всякихъ элементовъ, зная частичные вѣса и составъ ихъ соединеній. Легко убѣдиться, напримѣръ, въ томъ, что въ частицы углеродистыхъ соединеній никогда не входитъ менѣе чѣмъ и 12 частей углерода, и потому должно принять C = 12, а не C = 6, какъ это принималось ранѣе Жерара. Такъ найдены и несомнѣнно утверждены современные вѣса атомовъ элементовъ, называемые еще и понынѣ жераровскими атомными вѣсами, O, N, C, Cl, S и т. п. Что касается до металловъ, изъ которыхъ многіе не даютъ ни одного летучаго соединенія, то мы

вслѣдствіи увидимъ способы, которыми и для нихъ устанавливаютъ атомные вѣса, но все-же въ концѣ концовъ и здѣсь прибѣгаютъ къ закону Авогадро-Жерара, для устранения встрѣчающихся сомнѣній. Такъ, напр., хотя многое, что было извѣстно по отношенію къ соединеніямъ бериллія, заставляло считать его атомъ имѣющимъ вѣсъ Be = 9, то-есть его окись BeO, а хлористое соединеніе BeCl², но нѣкоторыя аналоги давали поводъ приписывать бериллію атомный вѣсъ Be = 13,5 = $\frac{3}{2} \cdot 9$, причемъ окись его выражалась составомъ Be²O³, а хлористый бериллій BeCl³ [21]. Когда же было опредѣлено, что плотность паровъ хлористаго бериллія близка къ 40, тогда стало вполне несомнѣннымъ, что его частичный вѣсъ = 80, а это удовлетворяетъ формулѣ BeCl² и не подходитъ къ формулѣ BeCl³, потому стало необходимымъ приписать Be атомный вѣсъ 9, не 13 $\frac{1}{2}$.

Съ установленіемъ незыблагаго понятія о частицахъ и атомахъ, химическія формулы стали прямо выражать не только составъ [22], но и частич-

[21] Если Be=9 и хлор. бериллій BeCl², то на 9 ч. бериллія приходится 71 часть хлора, частичный вѣсъ BeCl²=80, слѣдовательно, плотность пара должна быть=40, или и 40. Если Be=13,5 и хлор. бериллій BeCl³, то на 13,5 бериллія 106,5 хлора, слѣд., вѣсъ частицы 120 и плотность пара=60 или и 60. Составъ, очевидно, въ обоихъ случаяхъ тотъ же, потому что 9:71=13,5:106,5. Такъ, на видъ очень различныя формулы, если подъ знакомъ простаго тѣла подразумѣвать различныя атомные вѣса, могутъ одинаково хорошо выражать какъ процентный составъ тѣла, такъ и тѣ свойства, которыя требуются законами кратныхъ отношеній и паевъ. Выборъ кратной величины для атомнаго вѣса невозможенъ безъ твердаго и конкретнаго понятія о частицѣ и атомѣ, а они даны лишь какъ слѣдствія закона Авогадро-Жерара, поэтому современные вѣса атомовъ суть слѣдствія этого закона.

[22] Вообще, когда требуется отъ формулы перейти къ процентному составу, тогда вѣсто буквъ нужно подставить отвѣчающіе имъ атомные вѣса, найти сумму ихъ и, зная въ ней содержаніе даннаго простаго тѣла по пропорціи легко найти содержаніе этого элемента въ 100 или въ любомъ другомъ количествѣ вѣсовыхъ частей. Наоборотъ, если требуется по данному процентному составу найти формулу, то нужно поступать такимъ образомъ: раздѣлить процентное содержаніе cadaго элемента, входящаго въ составъ вещества, на вѣсъ его

ный вѣсъ, то-есть и плотность паровъ, слѣдовательно, рядъ основныхъ химическихъ и физическихъ свѣдѣній о веществѣ, такъ какъ отъ плотности пара или частичнаго вѣса и состава тѣлъ зависитъ множество ихъ свойствъ. Такъ, плотность пара $D=M/2$. Напр., формула сѣрнаго эфира (входящаго въ составъ гофманскихъ капель) есть $C^4H^{10}O$, слѣд., вѣсъ ей отвѣчающій = 74, а потому плотность паровъ эфира = 37, какъ оно и есть въ дѣйствительности. Поэтому плотность паровъ и газовъ перестала быть (эмпирическою) величиною, получаемою лишь изъ опыта, и приобрѣла рациональный смыслъ. Стоить затѣмъ лишь помнить, что 2 грамма водорода или граммовый частичный вѣсъ этого исходнаго газа занимаетъ, при 0° и 760 мм. давленія, объемъ 22,3 литра (или 22300 куб. сантиметровъ), чтобы прямо отъ формулъ переходить къ вѣсамъ кубич. мѣръ газовъ и паровъ, потому что и всякіе другіе **граммовые частичные вѣса паровъ занимаютъ** при 0° и 760 мм. тотъ же объемъ 22,3 литра. Такъ, напр., для углекислаго газа CO_2 частич. вѣсъ $M=44$, отсюда 44 грамма CO_2 при 0° и 760 мм. занимаютъ объемъ 22,3 литра, слѣд. литръ вѣситъ 1,97 гр.

атома, и полученныя такимъ образомъ частныя сличить между собою: они должны быть въ простомъ кратномъ между собою отношеніи. Такъ, напр., по процентному составу перекиси водорода: 5,88 водорода и 94,12 кислорода, легко найти ея формулу, стоитъ только содержаніе водорода раздѣлить на единицу, а содержаніе кислорода на 16, получатся числа 5,88 и 5,88, которые относятся между собою какъ 1:1. Значитъ, въ перекиси водорода на одинъ атомъ водорода приходится одинъ атомъ кислорода.

Замѣтимъ сверхъ того, что даже самый химическій языкъ или номенклатура можетъ получать особую ясность и послѣдовательность путемъ понятія о частицахъ, потому что прямо словами можно означать составъ. Такъ, двуокись углерода прямо говорить о CO_2 яснѣе и больше, чѣмъ углекислый газъ, или даже угольный ангидридъ. Уже многіе склоняются къ такой номенклатурѣ. Но, выражая составъ безъ обозначенія или хотя бы безъ одного намека на свойства, мы упустили бы выгодныя стороны современной номенклатуры. Двуокись сѣры SO_2 говорить то же, что двуокись барія BaO_2 , а сѣрнистый ангидридъ—намекаетъ на кислотнаго свойства SO_2 . Вѣроятно, современемъ удастся сочетать обѣ выгоды въ одинъ стройный химическій языкъ.

Соединяя законы газовъ: Гей-Люссака, Мариотта и Авогадро-Жерара, получаемъ [23] общую формулу для газовъ:

$$6200.s.(273+t) = Mp,$$

гдѣ s есть вѣсъ въ граммахъ одного куб. сантиметра пара или газа, при температурѣ t и давленіи p (выражая его сантиметрами ртутнаго столба), если частичный вѣсъ газа = M (и выражень, принимая вѣсъ атома $O=16$ или $H=1,008$). Такъ, напр., при 100° и при давленіи 76 сант. (т. е. при атмосферномъ), вѣсъ куб. сантиметра паровъ эфира ($M=74$) равенъ $s=0,0024$ [24].

Такъ какъ $s=m/v$, гдѣ m есть вѣсъ вещества въ граммахъ, а v объемъ его въ кубич. сантиметрахъ (миллилитрахъ),

$$\text{то} \quad s = \frac{m}{v} = \frac{Mp}{6200(273+t)}$$

$$\text{или} \quad M = \frac{6200 m (273+t)}{v \cdot p}, \dots (1)$$

если давленія выражены въ сантиме-

23] Формула эта (данная мною въ сочиненіи „Объ упругости газовъ“ и въ «Comptes rendus 1876 Rev.» нѣсколько въ иномъ видѣ) выводится слѣдующимъ образомъ. По закону Авогадро-Жерара для всѣхъ газовъ $M=2D$, гдѣ M есть частичный вѣсъ, а D плотность по водороду. Но она—вѣсу въ граммахъ куб. сантиметра газа s_0 при 0° и 76 сант. давленія, дѣленному на 0,00008994, ибо это есть вѣсъ въ граммахъ, куб. сант. водорода при 0° и 76. А вѣсъ s куб. сант. газа при темп. t и давл. p (въ сантиметрахъ) равенъ $s_0 p / 76(1+\alpha t)$. Поэтому $s_0 = s \cdot 76(1+\alpha t) / p$, слѣдовательно $D = 76 \cdot s(1+\alpha t) / 0,00008988 p$, откуда $M = 152 s(1+\alpha t) / 0,00008994 p$, что даетъ выше приведенное выраженіе, потому что $1/\alpha = 273$, а 152 дѣленное на 273 и на 0,00008994 близко къ 6200. Въмѣсто s можно взять m/v , гдѣ m есть вѣсъ, а v объемъ паровъ при t и p .

[24] Предлагаемую формулу прямо можно примѣнять при нахожденіи частичнаго вѣса по даннымъ: вѣсу пара m гр., объему его v куб. сант., давленію p сант. и t° , такъ какъ $s = \text{вѣсу паровъ } m \text{ дѣленному на объемъ } v$, слѣд. $M = 6200 \cdot m(273+t) / pv$. Поэтому вмѣсто формулы (см. гл. 2, вын. 34) $pv = R(273+t)$, гдѣ R измѣняется съ массою и природою газа, можно примѣнять формулу: $pv = 6200(m/M)(273+t)$. Во многихъ практическихъ вопросахъ указанныя формулы облегчаютъ расчеты. Напр. спрашивается: какой объемъ v займутъ 5 гр. водянаго пара при температурѣ $t=127^\circ$ и при давленіи $p=76$ сант.? По формулѣ $M = 6200 m(273+t) / pv$ находимъ, что $v=9064$ куб. сант., такъ какъ для воды $M=18$ и здѣсь $m=5$ гр.

трахъ ртути, а если ихъ выразить въ атмосферахъ, $h = p/76$, то

$$M = \frac{81,6 m (273 + t)}{v \cdot h} \dots (II)$$

Такъ какъ частицы многихъ простыхъ тѣлъ (H^2 , O^2 , N^2 , Cl^2 , Br^2 , S^2 — по крайней мѣрѣ при выс. темпер.) составлены однообразно, то для сложныхъ тѣлъ, ими образованныхъ, формула прямо показываетъ объемный составъ. Такъ, напр., формула HNO^3 прямо показываетъ, что при разложеніи азотной кислоты получится 1 об. водорода, 1 об. азота и 3 об. кислорода. А такъ какъ отъ элементарнаго и объемнаго состава и отъ плотностей пара прямо зависитъ множество механическихъ, физическихъ и химическихъ свойствъ, то принятая система атомовъ и частицъ даетъ возможность упростить множество сложнѣйшихъ отношеній. Такъ, напр., легко доказать, что живая сила частицъ всякихъ паровъ и газовъ одинакова. Въ самомъ дѣлѣ, механика показываетъ, что живая сила движущейся массы $= \frac{mv^2}{2}$, гдѣ m есть масса, v скорость. Для частицъ $m = M$ или частичному вѣсу, а скорость движенія газовыхъ частицъ = постоянной, которую назовемъ чрезъ C , дѣленной на квадратный корень изъ плотности газа $[25] = C/D^{\frac{1}{2}}$, а такъ какъ $D = M/2$, то живая сила частицъ $= C^2$, то-есть постоянна для всякихъ частицъ, что и требовалось доказать [26]. Тепло-

[25] Глава 1-я, выписка 34.

[26] Сюда близко соприкасаются данныя о скорости звука въ парахъ и газахъ. Она $=$

$\sqrt{kpg}/D(1+\alpha t)$, гдѣ k есть отношеніе двухъ теплоемкостей (оно близко къ 1,4 для газовъ, содержащихъ 2 атома въ частицѣ), p есть давленіе, выраженное вѣсомъ (т. е. давленіе, выраженное высотой ртутнаго столба, слѣдуетъ умножить на плотность ртути), g есть напряженіе тяжести, D вѣсъ куб. мѣры газа, $\alpha = 0,00367$ и t температура. Слѣд., если k извѣстно, то по составу газа находится D , и по нему и скорость звука. Если она дама, то по ней узнаютъ k . Особенно легко опредѣляется относительная скорость звука въ вѣ двухъ газахъ (Кундтъ). Если записать въ срединѣ (замкнутую по концамъ) горизонтальную стеклянную трубку (имѣющую длину около 1 метра), наполненную газомъ, то треніемъ (отъ средины къ концамъ) трубки мокрою тряпкою легко заставить трубку и газъ придти въ продольное колебаніе. Колебаніе газа легко сдѣлать видимымъ, если въ трубку

емкость газовъ (гл. 14) и многія другія ихъ свойства также опредѣляются ихъ плотностію, а слѣдовательно, ихъ частичнымъ вѣсомъ. При переходѣ въ жидкое состояніе газы и пары выделяютъ такъ называемую скрытую теплоту (т. е. часть внутренней энергіи движенія частицы превращаютъ въ тепловую энергію), и она оказывается въ связи съ частичнымъ вѣсомъ. Наблюденія даютъ скрытое тепло испаренія сѣрнистаго углерода $CS^2 = 86$; для эфира $C^4H^{10}O = 84$; бензола $C^6H^6 = 94$; спирта $C^2H^6O = 201$; хлороформа $CHCl^3 = 55$ и т. д. Эти числа показываютъ количество тепла, расходуемое на превращеніе въ паръ одной вѣс. части вещества. Если-же отнести мѣру тепла къ вѣсамъ частицъ, то замѣчается нѣк. однообразіе. Для сѣрнистаго углерода формула CS^2 выражаетъ вѣсъ 76, слѣдовательно, скрытое тепло испаренія, отнесенное къ частичному количеству $CS^2 = 76.86 = 6536$, для эфира $= 6216$, для бензола $= 7332$, для спирта $= 9246$, хлороформа $= 6902$, для воды $= 9640$ и т. д. Слѣдовательно, для частичныхъ количествъ скрытое тепло измѣняется сравнительно немного, отъ 6 до 10 тысячъ ед. тепла, тогда какъ отнесенное къ 1-цѣ вѣса оно для воды почти въ 10 разъ болѣе, чѣмъ для хлороформа и многихъ другихъ [27].

всыпать ликоподія (желтая присыпка—пыль или сѣмя ликоподія—употребляются часто въ аптекахъ), прежде ввода газа и запаиванія. Пылинки ликоподія расположатся фигурами, число которыхъ зависитъ отъ скорости звука въ газѣ. Если будетъ 10 фигуръ значить скорость звука въ газѣ въ 10 разъ медленнѣе, чѣмъ въ стеклѣ. Очевидно, что этимъ путемъ легко сравнивать скорости звука въ газахъ. Опытъ показалъ, что скорость звука въ кислородѣ въ 4 раза меньше, чѣмъ въ водородѣ, а именно въ обратномъ этому отношеніи стоятъ между собою корни квадратные изъ плотностей и частичныхъ вѣсовъ кислорода и водорода.

[27] Понятіе о частичныхъ количествахъ вещества, если не дасть въ примѣненіи къ скрытому теплу испаренія прямо строгаго закона, то по крайней мѣрѣ позволяетъ видѣть нѣкоторую равномерность въ числахъ, иначе представляющихъ одинъ простой выводъ наблюденія. Частичныя количества жидкостей оказываются расходующими на испареніе почти одинаковыя количества тепла. Болѣе тѣсную связь между скрытымъ тепломъ испаренія L и частичнымъ вѣсомъ M веществъ показываютъ законы термодинамики, въ зависимости отъ абсолютной температуры

Судя по предшествующему, вѣсь частицъ опредѣляетъ свойства вещества—*независимо отъ его состава* или отъ числа и качества атомовъ, входящихъ въ частицу — въ томъ случаѣ, когда вещество находится въ газообразномъ состояніи (напр. плотность газовъ и паровъ, скорость звука въ парахъ и газахъ, теплоемкость газовъ и т. п.) или въ него переходитъ, какъ это видимъ въ скрытой теплотѣ испаренія. Это становится понятнымъ съ точки зрѣнія атомнаго ученія, въ его современной формѣ, потому что, помимо быстрого движенія, свойственнаго частицамъ газообразныхъ тѣлъ, необходимо допустить, что эти частицы въ газахъ значительно удалены другъ отъ друга, такъ сказать — разбѣяны въ пространствѣ (наполненномъ, такъ называемымъ, свѣтовымъ эфиромъ) подобно свѣтиламъ, наполняющимъ вселенную. Здѣсь, какъ и тамъ, вліяетъ лишь степень удаленности (разстояніе) и масса вещества, а тѣ ея особенности, которыя выражаются въ химическихъ превращеніяхъ, наступающихъ лишь при сближеніи до прикосновенія — исчезаютъ именно по причинѣ удаленности. Отсюда уже ясно, во-первыхъ, что для тѣлъ твердыхъ и жидкихъ, въ которыхъ частицы сближены — сравнительно съ газами и парами — уже должно ждать значительнаго усложненія, т. е. зависимости вся-

кпачія $T = 273 + t$ (Персонъ, Рамзай, Форк-ландъ, Лешателье, Коноваловъ и др.), что видно и въ эмпирическомъ законѣ Траутона, а именно: $\frac{L \cdot M}{T} = \text{постоянной, измѣняющейся, судя по опытнымъ даннымъ (когда нѣтъ разложенія), отъ } C = 19 \text{ до } C = 26, \text{ но чаще всего близка къ } 21, \text{ какъ видно изъ примѣровъ:}$

	t	L	M	C
Бромъ Br ²	61° 6	43,7	160	20,9
Ртуть Hg	337° 6	62	200	19,7
CS ²	46° 6	85,7	76	20,4
C ² H ⁶	80° 2	93,6	78	20,6
C ² H ⁴ N	184° 5	104,7	93	21,2

Для воды и спирта C около 25,9, но для нихъ, судя по капиллярности, Рамзай и др. уже замѣтили своего рода уклоненія, которыя подробнѣе разсматриваются въ физической химіи. Замѣчу лишь, что уклоненія эти не скрываютъ общности закона Траутона, а потому зная L и t можно *приблизженно* опредѣлять M , подобно тому какъ это можно дѣлать, зная депрессию для растворовъ, какъ это, разсматривается далѣе (см. вын. 27 bis).

кихъ свойствъ не только отъ вѣса частицъ, но и отъ ихъ состава или качества, или отъ свойствъ и индивидуальныхъ химическихъ особенностей атомовъ, частицы образующихъ, и во-вторыхъ, что въ случаѣ разбѣянія малаго числа частицъ вещества въ массѣ другого вещества, напримѣръ при образованіи слабыхъ (разбавленныхъ) растворовъ, хотя и произойдетъ актъ химическаго воздѣйствія, т. е. соединеніе, разложеніе или замѣщеніе, разбѣяныя частицы измѣняютъ свойства среды, ихъ растворяющей, почти пропорціонально вѣсу частицъ и почти независимо отъ ихъ состава. Чѣмъ болѣе будетъ частицъ, т. е. чѣмъ крѣпче будетъ становиться растворъ, тѣмъ болѣе должны будутъ выступать особенности, зависящія отъ состава и отъ отношенія веществъ къ частицамъ растворителя, такъ какъ распредѣленіе однѣхъ частицъ въ средѣ другихъ не можетъ не зависѣть отъ ихъ взаимнаго чисто химическаго воздѣйствія. Эти общія соображенія даютъ точку отправленія для пониманія того, что со времени появленія (1886) мемуара Вантъ-Гоффа „Законы химическаго равновѣсія въ состояніи разбѣянномъ, газообразномъ или растворенномъ“ (см. гл. 1, вын. 19) все болѣе и болѣе стали находить въ *разбавленныхъ* (слабыхъ) растворахъ такіа измѣненія свойствъ, которыя зависятъ лишь отъ вѣса и числа частицъ, а не отъ ихъ состава, что и даетъ возможность опредѣлять вѣса частицъ при помощи изученія измѣненій свойствъ растворителя при введеніи малаго количества раствореннаго вещества. Хотя предметъ этотъ отчасти уже разсмотрѣнъ въ 1-й главѣ (въ статьѣ о растворахъ), тѣмъ не менѣе мы вкратце коснемся его здѣсь по той причинѣ, что въ немъ съ особой и новой стороны выступаетъ значеніе частичныхъ вѣсовъ и получается средство для ихъ опредѣленія въ случаѣ нелетучести вещества, но при возможности полученія его растворовъ, повторяя однако, что подробности этого новаго сложнаго предмета должно искать уже въ курсахъ „физической химіи“. Изъ многихъ изучаемыхъ свойствъ слабыхъ растворовъ (напр. осмотическое давленіе, депрессія, упругость паровъ, тем-

пература кипѣнія, внутреннее треніе, капиллярность, ихъ измѣненіе съ нагрѣваніемъ, теплоемкость, электропроводность, показатель преломленія, распределеніе въ растворителяхъ и др.) мы кратко остановимся на осмотическомъ давленіи и на „депрессіи“ или на пониженіи температуры замерзанія (кріоскопическій способъ Рауля), не только потому, что эти приемы болѣе ясны и изучены, но и потому, что послѣднимъ легче пользоваться и его чаще примѣняютъ для опредѣленія вѣса частицъ растворяемыхъ веществъ, хотя и здѣсь, по новости предмета, есть еще не мало опытныхъ разнорѣчій и теоретически не выясненнаго.

Осмотическое давленіе. Прямой опытъ (глава 1-я, выноска 19-я) показалъ, что растворъ, замкнутый въ оболочку, пропускающую (черезъ діализъ) растворителя, но не пропускающую растворенное въ немъ вещество, будучи помѣщенъ въ сосудъ съ чистымъ растворителемъ (напр., въ воду водяной растворъ сахара, помѣщенный въ пористый сосудъ, въ порахъ котораго отложился студенистый осадокъ, происходящій отъ дѣйствія желѣзисто-синеродистаго калия на растворы солей мѣди), втягиваетъ въ себя растворитель, чрезъ что давленіе въ замкнутомъ сосудѣ повышается и достигаетъ нѣкотораго предѣла, называемаго осмотическимъ давленіемъ раствора. Величину этого давленія можно наблюдать и выразить прямо столбомъ поднятой ртути (а потому и долями атмосфернаго давленія, считая 1 атм. = 76 см. ртутнаго столба). Эти давленія для крѣпкихъ растворовъ оказываются очень значительными и всегда возрастающими съ возвышеніемъ крѣпости раствора, при томъ — при слабыхъ растворахъ — почти ей пропорціонально. Это показываетъ что давленіе опредѣляется раствореннымъ веществомъ. Такъ, для раствора сахара въ водѣ осмотическое давленіе (при обыкновенной температурѣ) — достигаетъ $\frac{2}{3}$ атмосферы, если на 100 вѣс. частей воды взято 1 вѣс. ч. сахара, а если взять растворъ 2 ч. сахара на 100 ч. воды, то до $1\frac{1}{2}$ атмосферъ. Отсюда видно, что величины осмотическихъ давленій легко измѣрять съ

точностью, и опытъ показалъ, что они измѣняются съ переменною температурою точно такъ же, какъ упругость замкнутаго газа, что указываетъ уже на совершенный параллелизмъ между разсѣяніемъ вещества при переходѣ его въ слабый растворъ и въ газообразное или парообразное состояніе. Ряды наблюдений (Пфеффера, Траубе, Дефриса, Наккари, Ладенбурга, Таммана и многихъ другихъ) обобщенные Вантъ Гоффомъ, показали, что при этомъ давленія связаны съ частичнымъ вѣсомъ и объемомъ раствореннаго вещества совершенно точно также, какъ въ газовомъ состояніи. Поэтому осмотическое давленіе p или h въ зависимости отъ вѣса частицы M или обратно можно разсчитывать по формулѣ, введенной выше для газо- или парообразнаго состоянія вещества. Для примѣра возьмемъ 1% водяной растворъ сахара $C^{12}H^{22}O^{11}$, для котораго $M=342,18$. Для него вѣсъ $m=1$ гр., v или объемъ опредѣляется изъ уд. вѣса и близокъ къ 100,5 куб. с., а потому по послѣдней изъ вышеприведенныхъ формулъ (II) для него

$$342,18 = \frac{81,6 \cdot 1 \cdot (273 + t)}{100,5 \cdot h},$$

откуда осмотическое давленіе h — въ атмосферахъ:

$$h = 0,002373 (273 + t).$$

Пфефферъ (1877) наблюдалъ (за 9 лѣтъ ранѣе обобщеній Вантъ Гоффа) для такого 1%-го раствора осмотическое давленіе при разныхъ температурахъ и его числа даны въ среднемъ столбцѣ, а въ послѣднемъ приведены числа, разсчитанныя для h по приведенной формулѣ:

1% раств. сахара.	Осмотическое давленіе:	
	по опыту Пфеффера.	по разсчету.
$t = 7^{\circ}$	0,664 атм.	0,664 атм.
14°	0,681 "	0,681 "
22°	0,721 "	0,700 "
32°	0,716 "	0,724 "
36°	0,746 "	0,733 "

Отсюда видно, что разсчетъ совершенно (конечно, въ предѣлахъ возможныхъ для опыта погрѣшностей) согласуется съ опытомъ, а потому, *наблюдая осмотическое давленіе* (для раст-

воровъ не солеобразныхъ веществъ, т. е. для не электролитовъ) *слабыми растворами, можно опредѣлить частичный вѣсъ раствореннаго вещества.* Такъ, если исходить изъ вышеуказанныхъ чиселъ, наблюденныхъ Пфедферомъ для осмотическаго давленія, по формулѣ рассчитывается въ среднемъ M очень близко къ 342, т. е. къ тому числу, которое выводится для частичнаго вѣса сахара по его составу $C^{12}H^{22}O^{11}$ и превращеніямъ.

Не говоря о томъ, что для растворовъ солеобразныхъ веществъ (электролитовъ) получаютъ усложняющія отклоненія (давленіе, наблюдаемое болѣе вычисляемаго, а получаемый по осмот. давленію вѣсъ частицы менѣе дѣйствительнаго, см. гл. 1, вын. 49) отъ вышеуказанной простоты, что повторяется, однако, и при всѣхъ другихъ приемахъ опредѣленія частичнаго вѣса растворенныхъ веществъ, осмотическій способъ опредѣленія частичнаго вѣса M представляетъ и съ опытной стороны разныя неудобства, такъ какъ съ одной стороны трудно получить замкнутые сосуды, стѣнки которыхъ пропускали бы разнообразныя растворители, но не пропускали бы раствореннаго вещества, а съ другой стороны, такъ какъ такія стѣнки не могутъ выдерживать большихъ давленій (это послѣднее впрочемъ устраняется подысканіемъ изотоническихъ растворовъ, дающихъ одинаковое осмот. давленіе). Поэтому способъ этотъ, имѣя весьма важное теоретическое значеніе, въ химической практикѣ замѣняется другими, болѣе удобными, основанными въ сущности на томъ, что во всѣхъ случаяхъ, когда изъ раствора выдѣляется растворитель или растворенное вещество, сказывается та же простота отношеній, какъ для осмотическаго давленія, и растворы изотоническіе (т. е. съ равными осмотическими давленіями) представляютъ одинаковую упругость пара (т. е. одинаковое пониженіе температуры кипѣнія), одну и ту же депрессию (т. е. одинаковое пониженіе температуры выдѣленія растворителя въ твердомъ видѣ) и т. п., что и даетъ возможность по этимъ свойствамъ растворовъ опредѣлять частичные вѣса точно также, какъ по осмотическому

давленію. Изъ всѣхъ способовъ, здѣсь примѣняемыхъ, чаще всего пользуются **криоскопическимъ** способомъ, т. е. пониженіемъ температуры застыванія растворителя или **депрессією**, не только потому, что способъ этотъ разработали полиѣ и ранѣе другихъ Рюдорфъ, Де Коппе, Рауль (1882), Патерно, Понсо, Абергъ, Эйкманъ, Пиккерингъ, П. Д. Хрущовъ и мн. др., но и потому, что разнообразіе растворителей, способныхъ переходить въ твердое и жидкое состояніе, позволяетъ примѣнять способъ этотъ къ самымъ разнообразнѣйшимъ веществамъ, начиная отъ металловъ, растворяющихся другъ въ другъ (напр. въ Hg, Sn, Na и др.), и газовъ, растворимыхъ въ водѣ, и кончая нелетучими маслами и т. п. веществами, растворяющимися въ соответственныхъ жидкихъ, легко застывающихъ растворителяхъ, такихъ какъ бензолъ, фенолъ, уксусная кислота и др. Сущность приема сводится къ общей примѣнимости для слабыхъ растворовъ (не электролитовъ) формулы:

$$\frac{\Delta}{q} M = C = \frac{0,02 (273 + t)^2}{w},$$

гдѣ Δ есть депрессія (разность между темп. плавленія чистаго растворителя и взятаго раствора), q вѣсовое содержаніе раствореннаго вещества на 100 вѣс. частей растворителя и M частичный вѣсъ раствореннаго вещества. Первая часть равенства носитъ названіе: частичной или молекулярной депрессіи. При данномъ растворителѣ величина частичной депрессіи (не электролитовъ) слабыхъ растворовъ стремится по мѣрѣ разбавленія къ постоянной $= C$, а эта послѣдняя опредѣляется, какъ показываетъ равенство, только двумя данными, до растворителя относящимися: t —температурою плавленія взятаго растворителя и w скрытою теплою его плавленія. Для воды $t=0$ и $w=79$, а потому для водныхъ растворовъ въ предѣлѣ:

$$C = \frac{0,02 \cdot 273^2}{79} = \frac{\Delta}{q} M = 18,9$$

или $\Delta = 18,9q/M$.

По этому для нихъ: $M = 18,9q/\Delta$, то есть чѣмъ частичный вѣсъ больше, тѣмъ меньше депрессія Δ при данномъ

содержанія q гр. на 100 гр. воды, а для даннаго вещества (т. е. при M постоянномъ) частное q/Δ постоянно и $= M/18,9$. При другихъ (чѣмъ вода) растворителяхъ постоянное C измѣняется въ зависимости отъ ихъ свойствъ (т. е. отъ t и w), напр. для бензола C^6H^6 ($t = 5^\circ,5, w = 30$) около 50, для нитробензола около 70, для уксусной кисл. около 39 и т. д. Большой точности въ знаніи постоянной C нельзя ждать уже потому, что наибольшую примѣнимость указаннаго отношенія можно ждать только при большихъ разжиженіяхъ (т. е. лишь для слабыхъ растворовъ), а тогда точность въ опредѣленіи малой депрессіи не можетъ быть значительною. Но такъ какъ въ лабораторной практикѣ криоскопическій приемъ примѣняется только для сужденія о томъ, имѣеть ли растворенное вещество частичный вѣсъ M или нѣкоторый кратный ему вѣсъ $2M, 3M$ и т. д., то и первое приближеніе къ истинѣ здѣсь имѣеть важное значеніе, особенно для веществъ совершенно нелетучихъ или разлагающихся при перегонкѣ, тѣмъ болѣе, что получаемое значеніе M будетъ при криоскопическомъ приемѣ относиться къ низшимъ температурамъ, близкимъ къ температурѣ застыванія растворителя.

Въ видѣ примѣра опять возьмемъ растворы обыкн. сахара ($C^{12}H^{22}O^{11}$). Для него П. Д. Хрущовъ, пользуясь очень чувствительнымъ электрическимъ термометромъ, нашель (1902 г.):

Сахара въ 100 гр. раствора.	Сахара на 100 гр. воды q .	Наблюденная депрессія, Δ .
0,998 гр.	1,008 гр.	$0^\circ,0576$
2,081 "	2,125 "	$0^\circ,1182$
4,302 "	4,495 "	$0^\circ,2462$

По этимъ даннымъ:

$\frac{q}{\Delta}$.	$C = \frac{\Delta M}{q}$.	$M = 18,9q/\Delta$.
17,50	19,55	330,8
17,98	19,03	339,7
18,26	18,74	344,9

Вычисленный по депрессіи частичный вѣсъ сахара поэтому близокъ къ дѣйствительному (342,2) и если отличается немного отъ него (менѣе чѣмъ на $3\frac{1}{2}\%$), то во всякомъ случаѣ не настолько, чтобы можно было увели-

чить или уменьшить его въ два раза. А это даетъ увѣренность въ томъ, что даже при низкихъ температурахъ (когда частицы многихъ веществъ усложняются) сахару свойственъ тотъ самый частичный вѣсъ, какой выводится прямо изъ его состава и реакцій.

Такъ, по депрессіи можно было увѣдѣться, напримѣръ, въ томъ, что перекись водорода представляетъ частицу H^2O^2 , а не HO , что частицы кислорода O^2 , хлора Cl^2 и брома Br^2 содержатъ по 2 атома, какъ вытекаетъ и изъ плотности ихъ въ газовомъ состояніи, что одно изъ сахаристыхъ веществъ, называемое рафинозою, представляетъ частичный вѣсъ $C^{18}H^{32}O^{16}$ (по опредѣленію Луазо и Шейблера), а не иной (напр. $C^{36}H^{64}O^{32}$, какъ полагали одно время), что многіе металлы, судя по депрессіи ихъ слабыхъ растворовъ (сплавовъ) въ Na, Sn, Bi, Cu и Pb оказались (Гейкокъ и Невиль) содержащими обыкновенно по одному атому въ частицѣ, какъ то для нѣкоторыхъ (Hg, Cd и др.) металловъ было получено и по плотности пара (Рамзай тотъ же выводъ для металловъ получилъ, опредѣляя упругость пара ихъ ртутныхъ растворовъ), что сѣра и фосфоръ представляютъ въ растворахъ, какъ и въ парахъ (см. гл. 19 и 20), частицы усложненныя и т. д. Къ числу услугъ, оказанныхъ криоскопическимъ способомъ, должно причислить то, что онъ вообще даетъ легкій способъ узнать полимеризацію, т. е. усложненіе частицы при одинаковомъ составѣ, и въ видѣ примѣра этому можно привести, что кислоты цитраконовая, итаконовая и мезаконовая, представляють одинаковый составъ $C^6H^8O^4$, и можно было полагать, что ихъ различіе, хотя отчасти, зависитъ отъ полимеризаціи, но такъ какъ Патерно и Назини показали, что при одинаковой концентраціи растворы всѣхъ трехъ представляютъ тождественную депрессію, то причину различія свойствъ стало необходимымъ приписывать настоящей изомеріи, то есть различію въ строеніи или распределеніи атомовъ въ частицѣ, что согласно съ другими химическими свѣдѣніями объ этихъ кислотахъ.

Рауль (1880 — 1885) показалъ, что измѣненія повышенія температуры ки-

пѣнія растворовъ (т. е. разность D между темп. кипѣнія раствора и темп. кипѣнія растворителя), равно какъ и относительное уменьшеніе упругости (т. е. частное отъ раздѣленія разности упругостей растворителя и раствора на упругость растворителя) слѣдуютъ по существу тѣмъ же законамъ, какъ и депрессія [27 bis], а потому

[27 bis] Изъ того, что растворы, показывающіе одинаковыя осмот. давленія и депрессію, дають одинаковое повыш. темп. кипѣнія и одну и ту же упругость паровъ растворителя, слѣдуетъ, что зависимость отъ концентрации и частич. вѣса будетъ выражаться для D также, какъ для Δ , а именно:

$$\frac{D}{q} M = C_2 = \frac{0,02(273 + t_1)^2}{\kappa_1},$$

гдѣ C_2 постоянная для данного растворителя, t_1 его темп. кипѣнія и κ_1 его скрытое тепло испаренія. Такъ какъ для воды $t_1 = 100$ и $\kappa_1 = 538$, то для нея $C_2 = 5,17$. Напр. для сахара, когда (какъ выше) $q=1,008$, $D=0,0153$ (слѣдовательно для воды D почти въ 4 раза меньше, чѣмъ Δ). Для спирта C_2 близко къ $11^{\circ}5$, для эфира къ 21° , для уксус. кисл. къ 23° , для хлороформа къ 36° и т. д. Не вдаваясь въ подробности (они въ физической химіи), замѣтимъ по отношенію къ уменьшенію упругости пара, что для него (Рауль, Ванъ Гоффъ):

$$\frac{f - f^1}{f} \frac{M}{q} = C_3 = 0,02 d,$$

гдѣ f упругость (при данной t) паровъ растворителя, f^1 упр. пара раствора, содержащаго на 100 гр. q гр. вещества, имѣющаго частичный вѣсъ M , а d есть плотность пара растворителя (считая для водорода плотность = 1) около темп. его кипѣнія, въ насыщенномъ состояніи. Поэтому здѣсь C_3 близко для воды къ 0,19, для CS_2 къ 0,8, для $CHCl_3$ къ 1,3, для CH_4 къ 1,5 и т. д. Для уксусной кислоты $C^H^4O^2$ перегрѣтый паръ представляетъ плотность около 30, но насыщенный при обик. давленіи около 48, а потому для ея растворовъ C_3 около 0,96 (Рауль и Рокура, 1890).

Считаю неважнымъ обратить здѣсь вниманіе на то, что постоянное C_3 получаемое для депрессій въ разныхъ жидкостяхъ (при кристаллизаци растворителя), представляетъ величину для большинства растворителей близкую къ 63% отъ величины ихъ частичнаго вѣса, напр. для бензола $C = 50$, а частич. вѣс. = 78, для укс. кис. $C = 39$, частич. вѣс. = 60, только для воды это отношеніе иное, такъ какъ $C = 18,9$, а частич. вѣс. = 18. Это указываетъ какъ бы на то, что при низкихъ темпер. частицы воды раза въ полтора сложнѣе, чѣмъ въ состояніи паровъ, т. е. что часть частицъ при низкихъ темп. ассоциирована (усложнена, полимеризована). Такой же выводъ вытекаетъ изъ исследованийъ надъ поверхностныхъ натяженіемъ жидкостей (Еотвесь, Рамзай и Шильдсъ, Розе Иннесъ), опредѣляемымъ по величинѣ капил-

позволяютъ прямо опредѣлять частичный вѣсъ.

Крайняя и высокознаменательная простота отношеній между измѣненіями осмотического давленія и депрессіи (а также и др. свойствъ) растворовъ съ переменною содержанія (q гр. на 100 гр. растворителя) раствореннаго вещества и его частичнаго вѣса (M) нарушается, когда переходятъ къ веществамъ солеобразнымъ (кислоты, основанія, соли), особенно къ ихъ водянымъ растворамъ, способнымъ проводить токъ (электролитамъ). А именно, напр. при депрессіи вмѣсто постоянной (для данного растворителя) величины (C), тогда получаютъ величины или явно возрастающія, или иногда и уменьшающіяся по мѣрѣ разбавленія раствора, обыкновенно большія, чѣмъ для растворовъ тока не проводящихъ и при томъ переменяющіеся съ переменною раствореннаго вещества, а потому наблюденія надъ такими растворами дають тогда не истинный частичный вѣсъ M , отвѣчающій составу, а нѣкоторую величину M_1 обыкновенно меньшую, чѣмъ M , причѣмъ частное M/M_1 , означаемое чрезъ i , есть величина большая, чѣмъ 1 (см. гл. 1, вын. 19 и 49) [28]. Приведемъ на это со-

ларной постоянной, (см. гл. 1, вын. 11) и ея измѣненій съ температурою (разсмотрѣніе чего уже входить въ предметъ физической химіи). Изъ этихъ исследованийъ видно, что частицы вѣк. жидкостей имѣють тотъ же вѣсъ, какъ и въ парообразномъ видѣ (напр. CS_2 , C^H^6 и др.), а другіе, между ними и вода, ассоциированный, т. е. увеличенный. Изъ исследованийъ этого предмета для воды вытекаетъ, что ея частицы при низкихъ t усложнены по крайней мѣрѣ въ $1\frac{1}{2}$ раза (Розе Иннесъ), а быть можетъ и въ 3 раза (Рамзай и Шильдсъ). Повторю, что подробности должно искать уже въ специальныхъ сочиненіяхъ по физической химіи, тѣмъ болѣе, что доннынѣ не найдено еще прямого отношенія между ассоціаціою частицы воды и химическимъ взаимодействіемъ воды при разныхъ температурахъ (вын. 27).

[28] На основаніи того, что для электролитовъ получается по депрессіи, осмот. давленію, электропроводности и др. свойствамъ растворовъ, частичный вѣсъ M_1 , меньшій чѣмъ M , т. е. i выходитъ болѣе единицы, Аррениусъ, Освальдъ, Нернстъ и за ними многіе другіе гипотетически признають: 1) что въ растворѣ часть электролитовъ разложена на іоны (напр. $NaCl$ на Na и Cl ; K^2SO^4 — на K , K и SO^4 и т. д.); 2) что эти іоны производять въ растворахъ такое же дѣйствіе, какъ цѣлыя частицы и 3) что полнота такого разложенія

ответственные примѣры, показывающіе съ одной стороны, степень согла-

опредѣляется разведенностью, такъ что при значительномъ разбавленіи водою величина i близится къ числу возможныхъ іоновъ, при меньшемъ же колич. воды — часть частицъ остается неразложенною, вследствие чего для крѣпкихъ растворовъ i мѣнше, чѣмъ для слабыхъ. Развитію этой гипотезы о электролитической диссоціаціи въ концѣ XIX в. посвященъ цѣлый рядъ примѣчательнѣйшихъ научныхъ трудовъ (умножающихся съ дѣйствіемъ о химіи растворовъ), какъ въ прошлые эпохи химіи посвѣщалось много обогатившихъ науку работъ: электрохиміи, типическому представленію о строеніи всякихъ веществъ, химической механикѣ, основанной на термохиміи и т. п. ученіямъ, давшимъ свои весьма цѣнные вклады въ сокровищницу нашей науки, но все же оставленнымъ — по существу, и игравшимъ роль „рабочихъ гипотезъ“, пригодныхъ для даннаго периода развитія науки и возбуждающихъ пытлиность, однако далекихъ отъ реальности и при разработкѣ предмета — остававшихся. Такова, по моему мнѣнію и гипотеза электролитической диссоціаціи (см. гл. I, выш. 49). Тѣмъ болѣе, что она несогласима со многими фактами. А такъ какъ она до сихъ поръ не дала чего-либо для чисто химической стороны ученія о элементахъ, то я считаю излишнимъ излагать ея подробности въ этомъ сочиненіи, тѣмъ болѣе, что въ сочиненіяхъ по физической химіи и физикѣ предметъ этотъ обыкновенно разсматривается въ подробности — по его современности. Главнѣйшій поводъ появленія указанной гипотезы составляютъ отступленія отъ законовъ Вантъ-Гоффа и Рауля, замѣчаемая въ растворахъ электролитовъ, такъ какъ для нихъ получается i болѣе 1, т. е. вмѣсто M (химич. частич. вѣсъ) — величина частичнаго вѣса M_1 меньшая, указывающая какъ бы на распадѣніе химическихъ частицъ растворимыхъ тѣлъ въ такихъ растворахъ. Но рядомъ съ такимъ явленіемъ тѣ же физикохимическія изслѣдованія показали отступленія въ сторону противоположную — ассоціаціи — для воды (выш. 27 bis), спирта, уксусной кис. и др. особенно гидроксильныхъ растворителей, а потому въ суммѣ дѣло сводится на то, что въ извѣстныхъ разрядахъ химическихъ соединений (солеобразныхъ, гидроксильныхъ) оказываются отступленія отъ нормы, особо приложимой къ такимъ индифферентнымъ тѣламъ, какъ углеводороды и большинство органич. соединений. Мнѣ кажется, что наиболѣе полное толкованіе всѣхъ относящихся сюда явленій (отступленій) можетъ получиться только при умноженіи изслѣдованій (особенно надъ депрессіею и уменьшеніемъ упругости) съ другими растворителями, чѣмъ вода, напр. подобныхъ изслѣдованіямъ проф. (въ Ригѣ) Вальдена (1901) надъ растворами въ жидкомъ сѣрнистомъ ангидридѣ SO_2 . Примѣняя пріемъ — повышенія темп. кипѣнія и пользуясь для SO_2 постоянною $C_2 = 15,0$ (при ней неподвижны дали i близкое къ 1, хотя C_2 рассчитано, какъ указано въ предш. выноскѣ, по тем. кипѣнія и скрытому теплу испаренія SO_2).

сія разныхъ наблюдателей, по отношенію къ получаемому значенію C (если взять M опредѣляемый изъ химическаго состава), съ другой-же стороны — измѣненіе C не только съ перемѣною содержанія q , но и свойствъ или состава раствореннаго вещества. Сверхъ того, въ предпоследнемъ столбцѣ дается $i = M/M_1 = M/\frac{18,9q}{\Delta}$, чтобы показать, что для электролитовъ въ во-

Вальденъ показалъ, что между электролитами въ растворахъ многіе вещества даютъ въ самыхъ слабыхъ растворахъ i близкое къ 1 (или къ ней приближающееся), напр. RbJ , $N(CH_3)^3HCl$; другія солеобразныя же соединенія состава $N(CH_3)^3Cl$, $N(C_2H_5)^3J$ и даже $S(CH_3)^2J$ даютъ въ растворахъ SO_2 величину i или немногимъ большую чѣмъ 1, или такую, которая при разбавленіи растворителя (SO_2) превосходитъ 1; нѣкоторые же электролиты, напр. KJ , KCN и др. даютъ i явно меньше 1, но для всѣхъ послѣднихъ i возрастаетъ по мѣрѣ разбавленія раствора жидкимъ SO_2 , такъ что можно предполагать что въ предѣлѣ разбавленія i приближается къ 1. Только для кристаллическаго соединенія пикриновой кислоты съ нафтоломъ (бета) Вальденъ получилъ $i = 2,05$, хотя такой растворъ тока не производитъ, а разложеніе — при раствореніи — предполагать въ немъ трудно, потому что сама пикриновая кислота нерастворима въ сжиженномъ сѣрнистомъ газѣ. Притомъ (какъ и для водныхъ растворовъ) для однихъ растворовъ i съ прибавкомъ растворителя падаетъ, для другихъ возвышается, и электропроводность при раствореніи въ SO_2 для однихъ солей больше, чѣмъ для водныхъ растворовъ для другихъ меньше. Подобные факты, несогласуясь съ гипот. электролитической диссоціаціи, при явной произвольности предположеній, могутъ быть объясняемы, въ смыслѣ гипотезы, тѣмъ, что одновременно съ диссоціаціею совершается и ассоціаціа, но, по моему мнѣнію, естественнѣе признать, что отступленія отъ закона Вантъ Гоффа явнѣ несомнѣны, разнообразны, чаще всего встрѣчаются при электролитахъ, и донынѣ отчасти явственно лишь однообразіе въ рядѣ явленій при переходѣ съ одного свойства раствора къ другимъ, но внутреннюю причину отступленій до сихъ поръ должно считать скрытою. Если въ химизмѣ электролитныхъ растворовъ искать причину упомянутыхъ отступленій, то прежде всего должно спросить: какъ здѣсь вліяетъ водѣнствіе растворителя на растворенное вещество? не происходитъ ли при этомъ начало какъ соединеній, такъ и двойныхъ разложеній, подобныхъ, напримѣръ, дѣйствию воды на соль: $MX + H^O = MHO + MX^O$ и не находятся ли отступленія, замѣчаемая для солеобразныхъ веществъ, въ зависимости отъ того, что вещество эти способны къ „моментальнымъ“ (см. гл. I, выш. 49, опытъ Каленберга, стр. 65) и вообще энергическимъ химическимъ реакціямъ?

дноюмъ растворяется и обыкновенно болѣе 1 и переменнo (какъ и C) съ q и взятымъ веществомъ [28 bis]. Вездѣ переходимъ отъ слабѣйшихъ растворовъ къ болѣе крѣпкимъ и въ послѣднемъ столбцѣ даемъ n — число частицъ раствореннаго вещества на 100 частицъ воды, т. е. $n = 18q/M$, такъ какъ этимъ способомъ крѣпость растворовъ выражается очень ясно.

Для поваренной соли NaCl ($M = 58,5$) на основаніи наблюденій Пиккеринга (1892) получаемъ:

На 100 гр. воды: соли.	Депрессія.	$\frac{\Delta M}{q}$	$\frac{C}{18,9}$	$\frac{M}{M_1}$	Число частицъ на 100 Н ² O.
q	Δ	C	i	n	
0,0325 гр.	0°,0177	31,8	1,7	0,01	
0,0975 "	0°,0598	35,9	1,9	0,03	
0,1625 "	0°,0992	35,7	1,9	0,05	
0,3250 "	0°,1958	35,3	1,9	0,10	
1,6250 "	0°,9544	34,3	1,8	0,50	

Болѣе точныя наблюденія Хрущева (1902), произведенныя съ помощію электрическаго термометра, въ существенныхъ чертахъ согласны съ вышеприведенными, а именно даютъ:

q	Δ	C	i	n
0,0927 гр.	0°,0544	34,33	1,82	0,0302
0,1853 "	0°,1082	34,16	1,81	0,0605
0,3751 "	0°,2190	34,13	1,81	0,1225
0,7559 "	0°,4420	34,20	1,81	0,2468
1,4940 "	0°,8608	33,71	1,78	0,4877

Отсюда видно, что для водныхъ растворовъ NaCl величина C — по мѣрѣ разбавленія слабыхъ растворовъ остается почти постоянною и даетъ i около 1,8 т. е. вычисляется част. вѣсь M_1 около 32,5. Если взять крѣпкіе растворы поваренной соли, то i увеличивается и даже становится болѣе 2-хъ. Такъ, напр. растворъ, содержащій 20% соли ($q = 25,0$) даетъ ледъ (по Де Коше) при $-17^\circ,6$, т. е. $\Delta = 17,6$, а потому тогда $C = 41,2$, $i = 2,2$ [28 ter]. Растворы KCl (и мн.

[28 bis]. Для непроводниковъ, т. е. въ нормѣ, i близко къ 1, напр., для трехъ растворовъ сахара, судя по числамъ стр. 251, $i = 1,035$; 1,008 и 0,992.

[28 ter] Отсюда видно уже, что хотя верѣдко, съ разбавленіемъ раствора электролитовъ i возрастаетъ и приближается къ 2 или вообще къ целому числу, но это не есть явленіе общее, какъ видно, на примѣръ, въ числахъ Вальдена (выш. 28). А это, какъ и многое другое подкрѣпляетъ гипотезу электролитической диссоціаціи, которая удерживается многими химиками и физиками только благодаря

др. солей) очень сходны въ отношеніи молекулярной депрессіи слабыхъ растворовъ съ NaCl , но многіе соли представляютъ даже въ слабыхъ растворахъ сильное увеличеніе молекуляр. депрессіи C , при разбавленія растворовъ, а потому для нихъ i возрастаетъ по мѣрѣ разбавленія водою. Такова напр. сѣрнокалиевая соль K_2SO_4 ($M = 174,3$), по даннымъ Хрущева:

q	Δ	C	i	$n = q \cdot 0,1031$
0,2798	0°,0808	50,69	2,66	0,0288
1,0941	0°,2760	43,97	2,33	0,1128
4,6096	1°,0198	38,56	2,01	0,4752

Такое же явленіе увеличенія C и i по мѣрѣ разбавленія водою замѣчается у многихъ другихъ растворовъ, напр. въ изслѣдованіяхъ Хрущева для $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ [29].

Такимъ образомъ, оставаясь лишь въ области слабыхъ растворовъ, для даннаго электролита C и i или остаются почти постоянными, или возрастаютъ (это чаще), или иногда убываютъ по мѣрѣ разбавленія водою, что показываетъ очевидную сложность явленія и заставляетъ искать его соотвѣтствія съ другими видами измѣненій, совершающихся въ растворахъ при разбавленіи ихъ водою, что нынѣ составляетъ одинъ изъ предметовъ физико-химическихъ изслѣдованій. Особенно же поучительно, что величина i во многихъ случаяхъ растворенія химически сходственныхъ электролитовъ пред-

своей простотѣ и способности легко служить къ составленію многихъ новыхъ, дополнительныхъ гипотезъ. Мнѣ кажется, что въ исторіи нашей науки эта гипотеза (электролитической диссоціаціи) займетъ современемъ такую же роль, какая принадлежитъ давно уже флогистону. И у него было не мало ярыхъ защитниковъ, внесшихъ много новаго въ науку, хотя и защищавшихъ невѣрную гипотезу.

[29] Но для сѣрной кислоты возрастаніе C и i идетъ, начиная отъ раствора, содержащаго около 2 1/2%, въ обѣ стороны, т. е. какъ при убыли воды, такъ и при ея прибавленіи, какъ видно, напр., изъ наиболѣе точныхъ измѣреній Хрущева (H_2SO_4 , $M = 98,08$).

q	Δ	C	i	$n = q \cdot 0,1835$
0,7065	0°,2526	35,07	1,85	0,1296
1,4354	0°,4836	33,04	1,75	0,2634
2,9444	0°,9488	31,61	1,67	0,5403
4,2494	1°,3852	31,97	1,69	0,7798

Такое явленіе (minimum) для i известно для растворовъ BaCl_2 , CaCl_2 и др. (Аррениусъ, Пиккерингъ).

ставляет сходство (напр. для KCl и NaCl) и зависимость от состава, в других же случаях этого не замечается. Так для серной кислоты i меньше 2-хъ и въ предѣлѣ разбавленія, повидимому, стремится приблизиться къ $i = 2$, для сернокаліевой соли i болѣе 2-хъ, для серномагнезіальной соли (и вообще для RSO_4) немногимъ только превосходитъ 1, такъ же какъ для $HgCl_2$ и для нѣк. др. электролитовъ, что уже показываетъ большую сложность явленій, происходящихъ при раствореніи соеобразныхъ веществъ. Слѣдовательно даже въ слабыхъ растворахъ электролиты (въ отличіе отъ непроводниковъ) представляютъ для депрессіи (а также для осмот. давленія, упругости пара и т. п.) явныя отступленія отъ законовъ Рауля, Вантъ-Гоффа, т. е. для нихъ видна зависимость не отъ одного вѣса частицы M , но и отъ индивидуальныхъ особенностей состава.

Можно однако убѣдиться, что для слабыхъ растворовъ электролитовъ нѣкоторыя свойства опредѣляются не столько индивидуальными особенностями входящихъ элементовъ, сколько частичнымъ вѣсомъ растворяющагося соединенія, какъ это видимъ для плотности паровъ всѣхъ веществъ и для осмотического давл., депрессіи и проч. неэлектролитовъ. Таковъ напр. удѣльный вѣсъ соответственныхъ (напр. хлористыхъ металловъ) солей въ слабыхъ растворахъ, какъ видно изъ того, что растворы состава: $RCl^n + 200H_2O$ (т. е. содержащіе n граммовый частичный вѣсъ соли RCl^n и ровно на 3600 гр. воды) представляютъ постепенное увеличеніе уд. вѣса, по мѣрѣ увеличенія частичнаго вѣса растворенной соли:

	Вѣсъ част.	Уд. вѣсъ 15°.
HCl	36,5	1,0041
NaCl	58,5	1,0106
KCl	74,5	1,0121
BeCl ²	80	1,0138
MgCl ²	95	1,0203
CaCl ²	111	1,0236
NiCl ²	130	1,0328
ZnCl ²	136	1,0381
BaCl ²	208	1,0489

Такимъ образомъ, не только для паровъ и газовъ, но и для слабыхъ растворовъ твердыхъ и жидкихъ веществъ,

если не всѣ, то многія свойства оказываются въ зависимости лишь отъ вѣса, а не отъ качества вещества, что и даетъ возможность опредѣлять вѣсъ частицъ, изучая указанныя свойства (напр. депрессія слаб. растворовъ, повышение температуры кипѣнія, плотность растворовъ и т. п.).

Но судя даже по вышесказанному не всякія, даже физическія, а тѣмъ болѣе химическія, свойства однородныхъ веществъ, особенно твердыхъ и жидкихъ, опредѣляются однимъ вѣсомъ ихъ частицъ, а многія находятся въ определенной (см. гл. 15) зависимости отъ природы и вѣса атомовъ входящихъ элементовъ и опредѣляются ихъ индивидуальными особенностями. Такъ, плотность въ твердомъ и жидкомъ состояніи (какъ далѣе будетъ показано) опредѣляется преимущественно вѣсами атомовъ входящихъ простыхъ тѣлъ, такъ какъ тяжелыя простыя и сложныя тѣла встрѣчаются только между веществами, содержащими элементы съ большимъ атомнымъ вѣсомъ, каковы золото, платина, уранъ. И въ свободномъ состояніи эти простыя тѣла суть тяжелѣйшія между всѣми. Вещества, заключающія столь легкіе элементы какъ H, C, O, N (таковы многія органическія), никогда не имѣютъ большого удѣльнаго вѣса; въ большинствѣ случаевъ онъ развѣ немногимъ превышаетъ уд. вѣсъ воды. При возрастаніи количества водорода, какъ легчайшаго элемента, плотность обыкновенно уменьшается и часто получаются вещества болѣе легкія, тѣмъ вода, но всѣ отишенія здѣсь встрѣчающіеся сложнѣе, тѣмъ напомнимъ для плотности паровъ. Свѣтопреломляющая способность веществъ также вполнѣ зависитъ отъ содержанія и свойствъ элементовъ [29 bis]. Исторія представляетъ тому явное до-

(29 bis) По отношенію къ свѣтопреломляющей способности необходимо сперва замѣтить, что, когда разсматривается показатель преломленія, то употребляется двоякій способъ: а) или относятъ всѣ данныя къ одному определенному лучу, напр., къ фраунгоферовой (назровой) линіи D солнечнаго спектра, т. е. къ лучу определенной длины волны, часто къ лучу красному лучу (водороднаго спектра), длина волны котораго = 656 миллионныхъ долей миллиметра; б) или же пользуются формулою Коши, показывающею зависимость по-

казательство, потому что — по высокому показателю преломления алмаза — Ньютонъ предугадалъ, что въ немъ содержится горючее углеродистое вещество, такъ какъ многія горючія углеродистыя масла имѣютъ большой показатель преломления. Мы увидимъ впоследствии (гл. 15), что многія изъ такихъ свойствъ веществъ, которыя находятся въ прямой зависимости не отъ вѣса частицы, а отъ ея состава, или, говоря иначе, отъ свойствъ и количества входящихъ въ нее элементовъ, стоятъ въ особой (периодической) зависимости отъ атомныхъ вѣсовъ элементовъ, то-есть масса (частицъ и атомовъ), пропорціональная вѣсу, опре-

дѣляетъ свойства веществъ, какъ она опредѣляетъ (вмѣстѣ съ разстояніемъ) движеніе небесныхъ свѣтилъ. Масса (вѣсъ) частицы опредѣляетъ, какъ указано выше, многія физическія и химическія свойства веществъ, начиная съ плотности ихъ паровъ и количества вещества, входящаго въ реакціи, а масса (вѣсъ атома) элементовъ, образующихъ частицы, опредѣляетъ, какъ увидимъ впоследствии, множество другихъ химическихъ и физическихъ свойствъ веществъ. Зависимость же видимыхъ свойствъ отъ массъ невидимыхъ частицъ и атомовъ составляетъ одинъ изъ величайшихъ успѣховъ нашей науки [30].

казателя преломления и свѣторазсѣянія отъ длинъ волнъ (подробности въ курсахъ физики): $n = A + \frac{B}{\lambda^2}$, гдѣ А и В суть два постоянныхъ различныхъ для каждого тѣла, но постоянныхъ для всѣхъ лучей спектра, λ есть длина волны того луча, показатель преломления котораго есть n . При этомъ послѣднемъ способѣ, изслѣдованіе касается обыкновенно величины А, не зависящей отъ свѣторазсѣянія. Мы далѣе приводимъ данныя, разсматриваемыя по первому способу, по которому и установили Гладстонъ, Ландольтъ и др. понятіе объ эквивалентѣ преломленія.

Показатель преломленія свѣта n , для даннаго вещества, какъ давно показано, уменьшается вмѣстѣ съ плотностью вещества D, такъ что величина $(n - 1)D = c$ есть почти постоянная для даннаго луча (имѣющаго опредѣленную длину волны) и для даннаго вещества. Эту постоянную называютъ *энергіею преломленія* (refractive energy), а ея произведеніе на атомный или частичный вѣсъ *эквивалентомъ преломленія* (Refraction's Equivalent). Показатель преломленія кислорода = 1,00021, водорода = 1,00014, для нихъ плотности (по отношенію къ водѣ) суть 0,00143 и 0,00009, вѣса атомовъ O = 16, H = 1, слѣдовательно, ихъ эквиваленты преломленія суть 2,4 и 1,6. Въ водѣ содержится Н²О, слѣдовательно, сумма эквивалентовъ преломленія = 2,16 + 2,4 = 5,6. А такъ какъ показатель преломленія воды = 1,33, то ея эквивалентъ преломленія = 5,94 или около того. Сравненіе показываетъ (приближенно), что сумма эквивалентовъ преломленія атомовъ, образующихъ соединеніе (или смѣсь), равна эквиваленту преломленія этого соединенія. Изслѣдованія Гладстона, Ландольта, Брюля, Канонникова и др. дали эквиваленты преломленія элементовъ по из-

слѣдованію состава (и хим. строенія) ихъ соединеній; иногда объ эквивалентѣ преломленія многіхъ элементовъ можно было судить только по раствору ихъ соединеній. Зная составъ раствора, можно было по нему расчлѣнить эквивалентъ преломленія одной изъ составныхъ частей, если всѣ прочія были ранѣе извѣстны и считая сумму эквив. равной экв. соединенія. Допускаемая законность — не строго пригнана, тѣмъ не менѣе представленіе объ эквивалентѣ преломленія даетъ легкую возможность прямо по химическому составу вещества знать, хотя приближенную, величину его показателя преломленія. Такъ, напр., по составу сѣрнистаго углерода CS² и по его плотности 1,27, находимъ показатель преломленія для него = 1,618 (потому что эквивалентное преломленіе = 5 + 2.16 = 37, если C = 5 и S = 16, какъ получено вообще для соединеній C и S), что очень близко къ дѣйствительности. При вышеизложенномъ представленіи очевидно, что указанное физическое свойство сложныхъ тѣлъ относится къ свойствамъ, присущимъ элементарнымъ атомамъ, его образующимъ. Если бы представленія о сохраненіи простыхъ атомовъ въ сложномъ тѣлѣ не существовало — едва ли бы родилась и самая попытка связать немногими числами дѣльную массу данныхъ, относящихся къ показателю преломленія разнообразнѣйшихъ веществъ. (Подробности этого интереснѣйшаго предмета — въ Физической Химіи).

[30] Надо, однако, при этомъ не забывать, что самое понятіе о массѣ, или о количествѣ вѣсмага (притягиваемаго) вещества, со временъ Галилея и Ньютона, остается во многомъ неяснымъ, а потому важнѣйшихъ успѣховъ во всемъ естествознаніи должно ждаться отъ изслѣдованій (а потому и отъ гипотезъ), касающихся притяженій, производимыхъ массами веществъ.

ВОСЬМАЯ ГЛАВА.

Углеродъ и углеводороды.

Должно ясно между собою отличать два близкихъ названія: уголь и углеродъ. Уголь извѣстенъ каждому, хотя получить его въ химически-чистомъ состояннн не легко. Чистый уголь есть тѣло простое, неразлагаемое, неплавящееся, горючее, получающееся черезъ накалнваніе органическихъ веществъ и имѣющее всѣмъ извѣстный видъ черной массы, безъ всякаго кристаллическаго сложенія, ни въ чемъ нерастворимое — словомъ, **уголь есть вещество**, обладающее совокупностію физическихъ и химическихъ признаковъ. Это тѣло прямо соединяется съ кислородомъ, когда горитъ; въ органическихъ веществахъ находится въ соединеннн съ водородомъ, кислородомъ, азотомъ и сѣрой. Но въ нихъ, во всѣхъ этихъ соединенняхъ, нѣтъ уже самого по себѣ угля, какъ въ парахъ воды нѣтъ льда. То, что въ нихъ содержится, и называютъ углеродомъ. **Углеродъ**, значить, **есть элементъ**, общій угля, веществамъ, которыя изъ него могутъ быть получаемы, и тѣмъ веществамъ, изъ которыхъ его можно получить. Углеродъ можетъ принять форму угля, но является и въ формѣ алмаза и графита. Правда, что для другихъ простыхъ тѣлъ мы не имѣли такого разграниченія въ номенклатурѣ. Мы называли кислородомъ и свободный обыкновенный, газообразный кислородъ, и кислородъ въ формѣ озона, и кислородъ, находящійся въ водѣ, въ азотной кислотѣ, въ углекисломъ газѣ. Но тогда возможно смѣшеніе. Углеродъ можно представить себѣ какъ атомъ угольной матерн, а уголь какъ собраніе такихъ атомовъ въ одно цѣлое, въ частицу, а частицъ — въ массу тѣла. Всѣ атома углерода должно принять за 12, потому что это есть наименьшее количество углерода, входящее въ частицы его соединеннй, а всѣ частицы угля вѣроятно, очень великъ. Мы не знаемъ частичнаго вѣса угля, потому что уголь вступаетъ только въ немногія прямыя

реакціи и то при высокой температурѣ (тогда всѣ его частицы, вѣроятно, мѣняется, какъ при переходѣ озона въ кислородъ), въ паръ не переходитъ и ни въ чемъ прямо не растворяется.

Углеродъ встрѣчается въ природѣ какъ въ свободномъ, такъ и соединенномъ состояннн, въ весьма различныхъ формахъ и видахъ. Въ свободномъ состояннн углеродъ извѣстенъ, по крайней мѣрѣ, въ *трехъ* видахъ: въ видѣ угля, графита и алмаза. Въ состояннн соединеннй углеродъ входитъ въ составъ такъ называемыхъ **органическихъ веществъ**, т. е. множества веществъ, находящихся въ тѣлѣ всякаго растенія и животнаго. Онъ находится въ видѣ углекислаго газа въ водѣ и воздухѣ, а въ видѣ солей углекислоты и органическихъ остатковъ въ почвѣ и массѣ земной коры. Разнообразіе веществъ, составляющихъ тѣло животныхъ и растеній [1], извѣстно каж-

[1] **Древесина** дерева есть отложившаяся и отжившая часть многолѣтнихъ растеній; живая часть обыкновенныхъ деревьевъ находится между корою и древесиной. Ежегодно изъ соковъ, поглощаемыхъ корнями и перерабатываемыхъ листьями, отлагается въ этой части дерева древесинный слой; поэтому-то о числѣ лѣтъ дерева и можно судить по числу древесинныхъ слоевъ, въ немъ находящихся. Масса дерева (древесина) состоитъ изъ клетчатой ткани, въ которой отложилось такъ называемое инкрустирующее вещество. Клетчатка имѣетъ составъ $C_6H_{10}O_5$; отложенное же на ней вещество содержитъ больше С и Н и меньше кислорода. Эта масса вещества пропитана влажностію въ свѣжемъ состояннн дерева. Свѣжая береза содержитъ около 31%, воды, липа 47%, дубъ 35%, сосна и ель около 37%. Высыхая на воздухѣ, дерево теряетъ значительное количество воды; остается не болѣе 19%. При искусственномъ высыхиваннн потеря воды еще увеличивается. Если въ поры дерева войдетъ вода — оно тонетъ, такъ какъ древесина, составляющая дерево, имѣетъ плотность около 1,6. Одинъ кубическій сантиметръ березы вѣситъ не болѣе 0,901 грамма, ель 0,894, липы 0,817, сосны 0,765 въ свѣжемъ состояннн; въ сухомъ же состояннн березы 0,622, сосны 0,350, ели 0,355, липы 0,430, бакаута или гваяковаго дерева 1,342, черного дерева 1,226. На одномъ гек-

дому. Воск и масло, скипидаръ и смола, хлопчатая бумага и бѣлокъ, клетчатая

ткань (около десятины), заросшемъ деревомъ, въ умѣренномъ поясѣ ежегодно прирастаетъ до 3000 килограммовъ (около 180 пуд.), рѣдко до 5000 кил. одной древесины (ствола и корней) безъ мелкихъ вѣтвей и листьевъ.

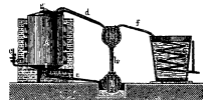
Что касается до средняго химическаго состава дерева, то его можно выразить въ состоянн, высушенномъ на воздухѣ, такимъ образомъ: гигроскопической воды 13%, углерода 42%, водорода 5%, кислорода и азота 37%, золы 1%. При 150° дерево теряетъ гигроскопическую воду и начинаетъ разлагаться, около же 300° даетъ хрупкнй бурый или красный уголь, выше 350° получается черный уголь. Такъ какъ для сгорания 5% водорода, заключающагося въ деревѣ, требуется около 40 частей, по вѣсу, кислорода, а его въ деревѣ около 37%, то въ деревѣ горитъ преимущественно углеродъ, въ немъ заключающійся, и потому 100 частей дерева развиваютъ почти столько же тепла, какъ и 42 части угля; а потому для нагреванія было бы чрезвычайно выгодно употреблять вмѣсто дерева уголь, если бы можно было получить его такое количество, какое соответствуетъ процентному содержанию, т. е. около 40% изъ 100 частей дерева. Обыкновенно, однако, его получается изъ дерева гораздо меньше, никакъ не болѣе 30%, потому что при получении угля часть углерода выдѣляется въ видѣ газа, дегтя и т. п. летучихъ веществъ. Если требуется дерево далеко перевезти и, въ особенности, если требуется посредствомъ его получить высокн температуры, то тогда и при выходѣ 25%, становится выгоднымъ добывать изъ дерева уголь. Древесный уголь, сгорая, развиваетъ около 8000 единицъ тепла, тогда какъ высушенное на воздухѣ дерево развиваетъ не болѣе 3400 единицъ тепла, а потому 1 вѣсовая часть угля даетъ столько же тепла сколько 2 1/2 части сух. дерева. Что же касается до температуры горѣнн, то она отъ угля можетъ быть гораздо выше, чѣмъ отъ дерева, потому что горящее дерево даетъ, кромѣ углекислаго газа, развивающагося при горѣнн угля, еще много воды, нагреванн паровъ которой требуетъ значительное количество тепла. (Подробный расчетъ теплоты и температуры горѣнн разныхъ видовъ топлива помещенъ въ моемъ сочиненн: Основы фабр.-завод. промышленности, Вып. 1, Тонливо 1897).

Составъ травянистыхъ частей растений, листьевъ, молодыхъ вѣтвей, стеблей и т. п. отличается отъ состава дерева тѣмъ, что въ этихъ живущихъ частяхъ находится значительное количество сока, а въ этомъ сокѣ находится много азотистыхъ веществъ (въ массѣ самаго дерева ихъ очень мало), минеральныхъ солей и большое количество воды. Для примѣра приводимъ составъ клевернаго и луговаго сѣна въ сыромъ и высушенномъ состоянн. Въ 100 частяхъ сырого клевера около 80% воды и около 20% сухого вещества, въ которомъ около 3,5 частей азотистыхъ (бѣлковыхъ) веществъ, около 0,5 частей растворимыхъ

ткань растений и мускульная ткань животныхъ, винная кисл. и крахмалъ—

и около 5 частей нерастворимыхъ безазотистыхъ веществъ и золы около 2%. Въ сухомъ клеверѣ или клеверномъ сѣнѣ около 15% воды, 13% азотистыхъ, около 70% клетчатки и др. безазотистыхъ — углеродистыхъ вещ. и 7% зольныхъ веществъ. Составъ этотъ показываетъ причину того различн питательности, какое существуетъ между деревомъ и названными веществами. Эти послѣднн служатъ пищей животныхъ, потому что содержатъ въ себѣ вещества, способныя растворяться (входить въ кровь) и образовать тѣло животныхъ, каковы азотистыя вещества, крахмалъ и т. п. Замѣтимъ здѣсь, что при хорошемъ урожаѣ, десятина земли въ видѣ травы можетъ давать въ годъ такое же и даже большее количество углеродистыхъ веществъ, какое она даетъ въ видѣ дерева.

Сто частей сухого дерева, кромѣ 25% угля, могутъ, при сухой перегонкѣ, дать около 10 и болѣе процентовъ дегтя, около 40% водянистой жидкости, содержащей въ себѣ уксусную кислоту и древесный спиртъ, и около 25% газовъ, которые могутъ идти для освѣщенн или нагреванн, потому что они мало отличаются отъ обыкновеннаго свѣтлнлаго газа, который получается между прочимъ и изъ дерева. Такъ какъ древесный уголь и деготь представляютъ цѣнные продукты, то въ нѣкоторыхъ случаяхъ сухую перегонку дерева ведутъ преимущественно для ихъ производства. Для этой цѣли въ особенности пригодны тѣ сорта дерева, которые содержатъ смолыстыя вещества, особенно хвойныя деревья, какъ ель, сосна и т. п.; береза, дубъ и ясень даютъ гораздо меньше дегтя; но зато они образуютъ больше водянистой жидкости или древесной кислоты. Эта послѣдняя употребляется для приговленн древеснаго спирта C_2H_4O и уксусной кислоты $C^2H_4O^2$.



Приборъ для сухой перегонки дерева. А казанъ, или котелья для реторты съ деревомъ, нагреваемая дымовыми газами в, в. В трубахъ с и d спускаются трудно летучн смолы, собирающнся въ приемныхъ ВВ. пары воды и легкихъ продуктовъ перегонки идутъ по трубѣ f въ холодильникъ С, гдѣ и спускаются. Формы, размеры и расположенн частей однако бываютъ весьма разнообразны.

Сухую перегонку дерева производ. или въ такъ называемыхъ казанахъ, или въ печахъ. Казаны представляютъ лежащн или стоящн цилиндрическн реторты, очень плотно сдѣланныя изъ котельнаго желѣза, нагреваемыя толкой и имѣющня отверстн обыкновенно въ верхней и нижней частяхъ, для выхода паровъ легкихъ и тяжелыхъ продуктовъ сухой перегонки. Сухая перегонка дерева въ печахъ производится двоякимъ образомъ: или сжиган

всѣ эти и множество иныхъ веществъ, входящихъ въ ткани и соки растений и животныхъ, представляютъ соединенія углеродистыя. Область соединеній углерода такъ велика, что составляетъ особую отрасль химіи, носящую названіе органической химіи, т. е. химіи углеродистыхъ или, лучше, углеводородистыхъ соединеній.

Если сильно накалить одно изъ органическихъ веществъ, по возможности при маломъ доступѣ воздуха, а лучше — вовсе безъ доступа воздуха, то всякое такое вещество болѣе или менѣе легко разлагается. Если доступъ воздуха къ горящему тѣлу недостаточенъ или температура недостаточна для горѣнія (гл. 3), и если первые летучіе продукты измѣненія органическаго вещества, не успѣвъ смѣшаться съ воздухомъ и сгорѣть, подвергнутся охлажденію (напримѣръ, вырвутся въ холодныя части печки или охладятся даже массою холоднаго воздуха, какъ при открытіи топочныхъ дверей), то произойдетъ *неполное* горѣніе и **ДЫМЪ** съ углемъ или сажею [2]. Существо явленія и проис-

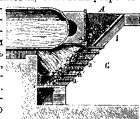
въ самой печи часть дерева, чтобы посредствомъ горѣнія этой части подвергнуть сухой перегонкѣ остальную массу дерева; или помѣщая дерево въ чечъ, тонкія стѣнки которой окружаются дымовымъ ходомъ, идущимъ отъ топки, помѣщенной внизу того пространства, въ которомъ помѣщено дерево. Первый способъ даетъ меньше жидкихъ продуктовъ сухой перегонки, второй болѣе. Въ последнемъ способѣ, обыкновенно, дѣлаютъ внизу печи отверстіе для высыпанія угля, когда сухая перегонка кончена. Для сухой перегонки ста частей дерева употребляется отъ 40 до 20 частей топлива. На сѣверѣ Россіи дерева такъ много, и оно столь дешево, что эти мѣста вполне пригодны для развитія міровой торговли продуктами сухой перегонки дерева (особенно цѣнною уксусною кислотою). Сухой перегонкѣ подвергаются также каменные угли (см. вын. 6), водоросли, торфъ, животныя вещества (гл. 6) и т. п.

[2] При неполномъ горѣніи не только часть топлива пропадаетъ и получается во многихъ отношеніяхъ неудобный и вредный для здоровья дымъ, но и низкая температура пламени, а потому и передача тепла къ нагреваемому предмету уменьшается. Неполное горѣніе сопровождается всегда не только образованіемъ сажи или недогорѣвшихъ частицъ угля, но и содержаніемъ въ дыму окиси углерода СО (см. гл. 9), которая горитъ, развивая много тепла. Борьба практики, потребляющей много топлива особенно для заводскихъ и промышленныхъ цѣлей, противу столь невыгоднаго неполнаго горѣнія топлива вы-

ходящіе при этомъ продукты тѣ же, какъ при накаливаніи, потому что часть сгорѣвшая служитъ для накаливанія остальныхъ частей топлива. Разложеніе, которое совершается при накаливаніи сложнаго вещества, содержащаго углеродъ, водородъ и кислородъ, состоитъ въ слѣдующемъ: часть водорода выдѣляется въ газообразномъ состояніи, другая въ соединеніи съ кис-

рывается множествомъ приспособленій для достиженія полноты горѣнія. Лучшимъ и радикальнымъ средствомъ можно считать пользование горючими (генераторнымъ и водянымъ) газами, потому что при нихъ легко достигается полнота горѣнія безъ потери теплопроизводительной способности. при достиженіи наивысшихъ температуръ. При утолщеніи твердаго топлива (к. угля, дерева, торфа) неполное горѣніе особенно обуславливается открытіемъ топочныхъ дверей для ввода новой массы горючаго матеріала. Лѣстничная топка, изображенная на прилаг. рис., можетъ часто помогать этому недостатку. Въ обыкновенной топкѣ свѣжее топливо кладется на прогорѣвшее, и продукты сухой перегонки свѣжаго топлива должны сгорать на счетъ того кислорода, который остался не соединеннымъ съ прогорѣвшимъ топливомъ. Неполнота горѣнія замѣчается при этомъ еще въ слѣдствіе того, что сухая перегонка и испареніе воды свѣжаго топлива, лежавшаго поверхъ прогорѣващаго, понижаетъ температуру пламени, потому что при этомъ часть тепла становится скрытой. Оттого замѣчается обильный дымъ (неполное горѣніе) въ то время, когда въ топку кладутъ новое количество топлива. Это устраняется, если такъ устроить топку (или такъ закладывать новое топливо), чтобы продукты перегонки проходили чрезъ накаленный уголь, оставшійся отъ прогорѣващаго топлива. Нужно только, чтобы и къ этому углю доходило достаточно вѣдуха для полнаго его сгорания.

Это достигается лѣстничными колосниками. Чрезъ воронку А всыпается топливо, падающее на колосники, расположенные въ видѣ лѣстницы, напр. прогорающій уголь будетъ внизу, а потому пламя, образующееся изъ свѣжаго топлива, будетъ накаливаться отъ прикосновенія съ раскаленнымъ прогорѣвшимъ углемъ. Коксъ, уголь, антрацитъ—горятъ безъ дыма, потому что не содержатъ водородистыхъ веществъ, дающихъ продукты сухой перегонки, но и съ ними можетъ быть неполное горѣніе, если въ дымѣ будетъ окись углерода. Подробности—о топкахъ и вообще о топливѣ должно искать въ сочиненіяхъ по химической технологіи.



Лѣстничная топка при паровомъ котлѣ. 1/300.

лородомъ, третья выдѣляется въ соединеніи съ углеродомъ, а иногда съ углеродомъ и кислородомъ, въ видѣ газообразныхъ и парообразныхъ веществъ, или такъ называемыхъ продуктовъ сухой перегонки. Если пары этихъ продуктовъ пропустить чрезъ сильно накалившую трубку, то эти вещества изменяются подобнымъ же образомъ, распадаясь подъ конецъ на водородъ и уголь. Въ суммѣ указанныхъ обыкновенно продуктовъ разложенія содержится меньше углерода, чѣмъ было въ органическомъ веществѣ: часть углерода остается въ состояніи, не соединенномъ съ другими элементами — образуя уголь [3]. Онъ остается въ

[3] Органическія вещества при дѣйствіи воздуха могутъ такъ окисляться, что весь углеродъ и весь водородъ, въ нихъ заключающіеся, превратятся въ углекислый газъ и воду. Такому измѣненію подвергаются остатки растений и животныхъ, когда медленно гниютъ и тлѣютъ или быстро горятъ при прямомъ доступѣ воздуха. Но если доступъ воздуха ограниченъ, то тогда полного превращенія въ H^2O , CO^2 и др. летучія вѣщ. (богатыя водородомъ) быть не можетъ, и долженъ оставаться уголь, какъ вещество не летучее. Всѣ животныя и растительныя вещества не прочны, измѣняются при обыкновенной температурѣ, въ особенности въ присутствіи воды, поэтому становится понятнымъ, что чрезъ измѣненіе веществъ, входящихъ въ составъ организмовъ, можетъ во многихъ случаяхъ получаться уголь, хотя и не чистый. Но изъ органическаго вещества не выдѣляется только вода и углекислый газъ: углеродъ, водородъ и кислородъ могутъ давать множество разнообразныхъ соединений; нѣкоторые изъ этихъ соединений летучи, газообразны, растворимы въ водѣ; они и уносятся изъ органическаго вещества, измѣняющагося безъ доступа воздуха. Другія, напротивъ того, нелетучи, богаты углеродомъ и постоянно подъ вліяніемъ различныхъ дѣятелей природы. Эти послѣднія остаются на мѣстѣ разложенія и составляютъ подмѣсъ къ углю; такова, напр., подмѣсъ смолистыхъ веществъ. Смотря по тому, сколь продолжительно и сколь энергично было разлагающее вліяніе, количество тѣхъ веществъ, которые входятся въ подмѣсъ къ углю, будетъ весьма различно. Приводимая здѣсь въ видѣ примѣра таблица показываетъ, по даннымъ Виолетта, тѣ измѣненія, которымъ подвергается дерево при разныхъ температурахъ, будучи подвержено сухой перегонкѣ посредствомъ перегрѣтаго водяного пара:

Температура нагрева	Остатокъ въ 100 частяхъ остатка	Въ 100 частяхъ оставшагося угля.			
наименіе.	остатка:	С.	Н.	О и Н.	Зола
150°	100	47,5	6,1	46,3	0,1
350	29,7	76,8	4,1	18,4	0,6
1032	18,7	81,9	2,3	14,1	1,6
1500	17,3	95	0,7	3,8	1,7

томъ пространствѣ, въ которомъ производится разложеніе, въ видѣ черного, извѣстнаго всѣмъ, неплавкаго и нелетучаго угля. Вмѣстѣ съ углемъ остаются землистыя и всѣ нелетучія вещества (зола), если они заключались во взятомъ органическомъ веществѣ. Притомъ къ остающемуся углю подмѣшиваются всегда нелетучія смолоподобныя вещества, для разрушенія которыхъ потребна сильная степень жара. Если взять органическое вещество летучее, напр., газообразное соединеніе, содержащее углеродъ и водородъ, то уголь выдѣляется изъ такого вещества, если пропускаютъ его паръ чрезъ сильно накалившую трубку. Органическія вещества, сгорающія при недостаточномъ притоцѣ воздуха, выдѣляютъ сажу, то есть уголь, происшедшій изъ парообразныхъ водородистыхъ соединений углерода, изъ которыхъ при горѣніи водородъ образуетъ воду. Такъ, скипидаръ, нефть, нафталинъ и другіе углеводороды, трудно разлагаемые жаромъ, при сжиганіи легко даютъ уголь въ видѣ сажи.

Древесный уголь получаютъ въ большомъ видѣ подобнымъ способомъ, т. е. при неполномъ сжиганіи дерева [4].

[4] Причины, заставляющія добывать изъ дерева уголь, объяснены въ 1-й выноскѣ. **Древесный уголь** получается или въ такъ называемыхъ кучахъ, при неполномъ сгораніи дерева, или при сухой его перегонкѣ (вын. 1) безъ доступа воздуха. Добыча его производится преимущественно для металлургическихъ производствъ, особенно же для выплавки чугуна и для егоковки, т. е. для употребленія въ кузницахъ. Полученіе угля въ кучахъ представляетъ то удобство, что на всякомъ мѣстѣ въ лѣсу можетъ быть произведена добыча угля. Но при этомъ теряются всѣ летучіе продукты сухой перегонки. Устраиваютъ костры или кучи, въ которые плотно накладываютъ горизонтально, или вертикально, или наклонно, бревна, образуя такимъ образомъ кучу, діаметромъ отъ одной сажени до восьми и даже болѣе. Внизу кучи оставляется нѣсколько горизонтальныхъ ходовъ для движенія воздуха, а въ срединѣ отверстіе для выхода дыма. Кучу съ поверхности покрываютъ землею и дерномъ, чтобы тѣмъ устранить свободный притокъ воздуха съ боковъ и сосредоточить жаръ внутри кучи. Когда куча зажжена, мало-по-малу костеръ сдвѣдаетъ и необходимо слѣдить и поправлять дерновую оболочку. По мѣрѣ того, какъ горѣніе распространяется во всемъ кострѣ, температура дерева повышается и начинается истинная сухая перегонка. Тогда необходимо полузало-

Въ природѣ подобный же процессъ обугливанія растительныхъ остатковъ совершается при измѣненіи ихъ подѣ водою, какъ это видимъ въ болотныхъ травахъ, образующихъ торфъ [5]. По-

жить отверстія, дающія доступъ воздуху, чтобы по возможности избѣгать излишняго горѣнія. Сущность процесса состоитъ въ томъ, что часть топлива горитъ и тѣмъ жаромъ который развивается, способствуетъ сухой перегонкѣ остальной массы дерева. Обугливаніе кончается, когда изъ кучи выдѣляются уже не продукты сухой перегонки, горящія яркимъ пламенемъ, а только блѣдно-синее пламя горячей окиси углерода. Сухое дерево даетъ въ кучахъ около $\frac{1}{4}$ своего вѣса угля.

[5] Когда отжившее растительное вещество измѣняется на воздухѣ въ присутствіи влажности и низшихъ организмовъ, то остается вещество богатое углеродомъ, называемое **перегноемъ**, черноземомъ, гумусомъ. Перегною содержится въ сухомъ видѣ въ 100 частяхъ около 70% углерода. Изъ отжившихъ растительныхъ веществъ (древесины, клѣтчатки) образуются сперва бурныя вещества (ульминовая соединенія), потомъ черныя (гуминовые вещества), оба нерастворимыя въ водѣ, а подѣ конецъ проницаютъ растворимая въ водѣ бурая (апокреновая), а потомъ безцвѣтная, растворимая въ водѣ (креновая) кислота. Щелочи растворяютъ часть первоначальнаго бурога и чернаго вещества и образуютъ растворы бурога цвѣта (кислоты ульминовая и гуминовая), которые иногда сообщаютъ свой цвѣтъ ручьямъ и рѣкамъ. Содержаніе перегноя въ почвѣ имѣетъ обыкновенно связь съ ея производительностью, потому: 1) что глѣбѣе растенія развиваютъ углекислоту, амміакъ и выдѣляютъ зольныя вещества, необходимыя растеніямъ; 2) что перегной способенъ притягивать влагу воздуха и удерживаетъ влажность (до 2 ч. по вѣсу) дождей, и тѣмъ способствуетъ сохраненію въ почвѣ сырости, необходимой для питанія; 3) что перегной придаетъ почвѣ рыхлость и 4) дѣлаетъ ее болѣе способною для поглощенія солнечной теплоты. Оттого-то черноземныя почвы чаще всего отличаются плодородностью. Удобреніе навозомъ имѣетъ между прочимъ цѣлью увеличить въ почвѣ количество перегноя, для чего могутъ служить и всякіе легко измѣнчивые остатки растений и животныхъ (компосты). Громадныя площади черноземныхъ почвъ Россіи составляютъ неоцѣнимое богатство нашей страны. О происхожденіи и распространеніи чернозема подробнѣе всего можно узнать изъ сочиненій проф. Докучаева.

Если тѣ вещества, которыя даютъ перегной, измѣняются подѣ водою, то углекислаго газа получается меньше, образуется много болотнаго газа CH_4 , который выдѣляется, а твердый остатокъ, происходящій при этомъ, составляетъ кислый перегной болотныхъ мѣстъ, а въ большихъ массахъ — торфъ. Такой процессъ измѣненія растительныхъ веществъ подѣ водою происходитъ въ огромныхъ размѣрахъ въ болотахъ. Въ особенности много торфяниковъ находится въ низменностяхъ Голландіи,

добнымъ же путемъ, безъ сомнѣнія, произошли и тѣ громадныя массы каменныхъ углей [6], которыя вслѣдѣ

Сѣверной Германіи, Ирландіи, Баваріи; у насъ въ средней Россіи есть много мѣстностей, представляющихъ обширные торфяники. Плотные старые виды торфа приближаются по составу и свойствамъ къ бурнымъ углямъ; новѣйшія же торфяныя образования, не уплотненныя давленіемъ, представляютъ массу весьма пористую, въ которой замѣтны слѣды тѣхъ растительныхъ частей, изъ которыхъ образовался торфъ. Высушенный (а иногда и пресованный) торфъ употребляется, какъ топливо. Что касается до состава торфа, то онъ въ различныхъ мѣстностяхъ весьма разнообразенъ. Высушенный на воздухѣ, онъ содержитъ не менѣе 15% воды и около 8% воды; остальная масса торфа содержитъ около 45% углерода, 4% водорода, 1% азота и 28% кислорода. Нагрѣвательная способность почти какъ у дерева. Землястые **бурные угли**, вѣроятно, образовались какъ торфъ. Въ другихъ случаяхъ они представляютъ массу, въ которой ясно замѣчается деревянистое строеніе, и тогда ихъ зовутъ лигнитамъ. Бурные угли во всѣхъ отношеніяхъ занимаютъ средину между торфомъ и каменными углямъ.

[6] Трава и дерево, массы водорослей допотопныхъ морей и т. п. остатки во всѣ геологическія времена должны были подвергаться во многихъ случаяхъ тѣмъ же самымъ измѣненіямъ, какимъ они подвергаются нынѣ, т. е. должны были образоваться, попавши подѣ воду, торфъ или лигниты. Такія вещества, долго сохраняясь подѣ землею, подвергаясь въ былое время дѣйствию воды, сдавленнымъ лежащими надъ ними позднѣйшими отложеніями земли, измѣненные черезъ выдѣленія болѣе летучихъ составныхъ частей (торфы и бурные угли продолжаютъ выдѣлять, даже и въ выработанномъ состояніи, газы: азотъ, углекислый и болотный), образуютъ **каменные угли**. Они представляютъ сплошную, однородную массу чернаго цвѣта съ жирнымъ или стекляннмъ блескомъ, рѣже матовую, не имѣющую видимой растительной структуры, чѣмъ и отличаются на видъ отъ большинства бурныхъ углей. Плотность к. углей (помимо мѣстъ колчедановъ и др.) измѣняется для различныхъ сортовъ отъ 1,25 (сухіе угли, дланно-пламенные) до 1,6 (антрациты — безпламенные) и даже 1,9, какъ въ томъ крайне плотномъ олонцекомъ *шумитѣ*, который, по изслѣдованіямъ проф. Иностранцева, представляеть во всѣхъ отношеніяхъ „крайній членъ“ различныхъ видоизмѣненій каменныхъ углей. Для объясненія процесса образованія углей изъ растительныхъ остатковъ, Каньяръ Латуръ запаивать высушенные куски дерева въ толстую трубку и нагрѣвать при температурѣ кипѣнія ртути; тогда дерево превращается въ черную полужидкую массу, выдѣляющую вещество, весьма похожее на каменный уголь. Разложеніе въ природѣ, по всей вѣроятности, происходило въ рѣдкихъ случаяхъ только отъ дѣйствія одного жара; всего вѣроятнѣе отъ дѣйствія воды; но результатъ въ томъ и

за Англією [7], стали примѣнять всюду, какъ главный матеріалъ для топки па-

другомъ случаѣ долженъ получиться приближительно сходственный, какъ это мы видимъ изъ того, что происходитъ въ болотахъ съ торфомъ. Средній составъ, выведенный для каменныхъ углей изъ многихъ анализовъ, даетъ въ нихъ содержаніе, не обращающа вниманія на золу: 84 части углерода, 5 частей водорода, 1 часть азота, 8 кислорода, 2 серы. Среднее количество золы достигаетъ $5\frac{1}{2}\%$; но есть угли, содержащія много золы, и тѣ, конечно, менѣе пригодны, какъ топливо. Между каменными углями различаютъ, антрациты, т. е. такіе угли, которые не даютъ летучихъ продуктовъ, или даютъ ихъ очень мало, потому что содержатъ мало водорода. Средній составъ антрацитовъ, не обращающа вниманія на золу: 94 части углерода, 3 водорода и 3 кислорода и азота. По анализамъ А. А. Воскресенскаго, Грушевскій антрацитъ (донской области) содержитъ С = 93,8, Н = 1,7, золы 1,5. Слѣдовательно, въ антрац. мало водорода, могущаго соединиться съ углеродомъ и дать углеводороды, горящія пламенемъ. Антрациты суть наиболѣе древніе к. угли. Самые молодые, наименѣе измѣненные, близкіе къ нѣкотор. бурнымъ углямъ, суть *сухіе* угли. Они, какъ дерево, горятъ пламенемъ и оставляютъ коксъ, имѣющій форму кусковъ к. угля, а въ пламя выдѣляютъ почти половину своихъ составныхъ частей (въ нихъ много Н и О). Остальные сорта углей (газовые, кузнечные, коксовые и тощие антрацитистые — по Грюннеру) представляютъ во всѣхъ отношеніяхъ переходы отъ сухихъ углей къ антрацитамъ. Вотъ эти то к. угли горятъ сильно коптящимъ пламенемъ (курные угли) и при накаливаніи оставляютъ коксъ, который относится къ каменному углю точно такъ, какъ древесный уголь къ дереву. Количество и качество кокса, образуемаго каменнымъ углемъ, весьма различны для разныхъ сортовъ его. Въ практикѣ различаютъ каменные угли, именно, чаще всего по свойству и количеству кокса, который ими образуется. Въ этомъ отношеніи особенно важны такъ наз. *эжириме* (смолистые) угли, которые при сухой перегонкѣ даютъ даже изъ мелкаго кам. угля (отъ спеканія) коксъ въ видѣ большихъ глыбъ. Лучшіе коксовые угли, при выжиганіи въ печахъ, оставляютъ до 65% плотнаго, спекшагося кокса. И такіе угли драгоценны для металлургическихъ цѣлей (см. вын. 8). Кромѣ кокса, изъ каменныхъ углей, при сухой ихъ перегонкѣ, получается газъ (см. далѣе — свѣтлѣйшій газъ), каменноугольный деготь (даетъ бензолъ, карболовую кислоту, нафталинъ, смолы для искусств. асфальта и др.) и щелочную (у дерева и бурныхъ углей кислоту отъ укс. кислот.) водянистую жидкость, содержащую углеаміачную соль (см. гл. 6).

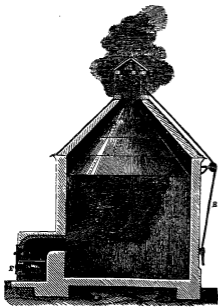
[7] Англія въ 1850 г. добывала уже 48 милл. тоннъ к. угля, а за послѣдніе годы добыча ея около 220 милл. тоннъ. С. А. С. Штаты получаютъ уже болѣе этого, а во всемъ мірѣ добываютъ нынѣ около 650 милл. тоннъ к. угля. Россія въ этомъ числѣ около 25 милл.

ровыхъ котловъ и вообще для цѣлей отопленія и нагрѣванія. Россія обладаетъ многими богатѣйшими мѣсто-рожденіями каменныхъ углей, изъ которыхъ донецкая область въ настоящее время заслуживаетъ особаго вниманія [8].

тоннъ (въ 1901 г. 1250 милл. пуд.). Такимъ образомъ въ мірѣ сжигается ежегодно около 40 миллиардовъ пудовъ к. угля, что представляетъ цѣнность не менѣе 5 миллиардовъ рублей и постъ хлѣбовъ важнѣйшій товаръ, служащій преимущественно для производства механическихъ силъ на пароходахъ, желѣз. дорогахъ и фабрикахъ, а также для полученія желѣза и др. металловъ, для топковъ и т. п. Такъ какъ на каждую лошадиную силу (=75 килограмметровъ въ секунду) паровыя машины расходуютъ въ среднемъ около 25 килогр. въ сутки или въ годъ (вычитая простой) не менѣе 5 тоннъ на силу, а расходъ к. угля на двигатели составляетъ, по крайней мѣрѣ, половину всего потребленія, то паровыхъ двигателей въ мірѣ надо считать не менѣе 65 милл. лоша. силъ. Поэтому каменный уголь можетъ служить мѣриломъ промышленнаго развитія. Около 15% добываемаго к. угля идетъ для добычи чугуна, желѣза, стали и издѣлій изъ нихъ.

[8] Главныя *разрабатываемыя* к. угольныя залежи Россіи: донецкій басс. (въ 1901 г. около 930 милл. пуд.), польскій басс. (Домброво и др.), тульскій и рязанскій залежи подмосковнаго бассейна, уральскій басс., кавказскіе (Тквибуль около Кутаиса и др.), киргизскіе степи, кузнецкій бассейнъ (Томской губ.), Сахалинъ и др. Въ польскомъ и подмосковномъ бассейнахъ нѣтъ коксуемыхъ углей. Всѣ сорта к. углей (отъ сухихъ, близъ Лисичанска, на Донцѣ, до антрацитовъ на всемъ юговостокѣ бассейна), большое изобиліе превосходныхъ металлургическихъ (коксуемыхъ, см. вын. 6) углей въ западной части бассейна, его громадные размѣры (до 25000 кв. верствъ), малая глубина залеганія (добыча нынѣ на глубинѣ отъ 20 до 150 сажень, въ Англіи и Бельгіи до 500 сажень), плодородіе почвы (черноземъ), близость моря (до Азовскаго съ небольшими 100 верствъ) и рѣкъ Донца, Дона и Днѣпра, изобилѣйшія залежи превосходныхъ желѣзныхъ (Корсакъ-Могила, Кривой Рогъ, Сулинъ и проч. и проч.), мѣдныхъ, ртутныхъ (около Никитовки, Бахмутскаго уѣзда Екатер. губ.) и др. рудъ, богатѣйшія, быть можетъ, во всемъ мірѣ залежи каменной соли (тамъ же, около ст. Ступки и Брянцовки), превосходныя для всякихъ цѣлей глины (фарфоровыя, огнепостоянныя), гипсы, сланцы, песчаники и др. **богатства Донецкой угольной области** даютъ полную увѣренность въ томъ, что при развитіи промышленной дѣятельности въ Россіи благодатный этотъ край казачества и Новой Россіи—сдѣлается центромъ обширнѣйшихъ производительныхъ предпріятій не только для нуждъ самой Россіи, но и всего свѣта, потому что нигдѣ не сочеталось въ одномъ мѣстѣ столько для сего благоприятнѣйшихъ условій.

Судя по сказанному выше, сажа есть мелкий уголь, выдѣлившійся при неполномъ горѣнн паровъ и газовъ углеродистыхъ веществъ, богатыхъ углеродомъ. Сажа имѣетъ большое при-



Приготовление сажи. На очагѣ F жгутъ смолу или тому подобныя вещества, горящія коптящимъ пламенемъ. Выходящій дымъ прохладитъ въ камеру, гдѣ изъ него выдѣляется сажа, большая часть которой садится на конической колпакъ С. Этотъ послѣдній можно поднимать и опускать въ блокъ веревкою В, что служитъ для облегченія сбора сажи. (См. 1-ю табл.)

мѣненіе въ практикѣ, какъ черная краска. Большое количество ея идетъ, напр., для изготовленія типографскихъ чернилъ. Готовятъ, сжигая смолы, масла, природный газъ, нефть и т. п.

Смотря по той температурѣ, которой былъ подверженъ уголь, онъ содержитъ различное количество органическихъ веществъ и содержитъ часть „смоля“, избѣгнувшихъ полного разложенія. Уголь отъ дерева, полученный при наиболѣе низкой температурѣ, содержитъ еще значительное количество водорода и кислорода, а именно, до 4% водорода и 20% кислорода. Такой уголь имѣетъ еще сложеніе того вещества, изъ котораго получился. Таковъ, примѣръ, обыкновенный уголь, въ которомъ видны еще слои, свойственные дереву. Подвергая дальнѣйшему накаливанію (лучше всего сильнымъ токомъ), можно удалить изъ него (въ видѣ газовъ и летучихъ веществъ) новое количество водорода съ

углеродомъ и кислородомъ и получить при сильнѣйшемъ прокалыванн болѣе чистый уголь [9]. Если для полученія чистаго угля берутъ сажу, то ее необходимо предварительно промыть спиртомъ и эфиромъ, для удаленія изъ нея растворимыхъ „смоля“, и затѣмъ подвергнуть сильному жару, чтобы окончательно удалить подмѣсы веществъ, содержащихъ водородъ и кислородъ. Сквашистость (пористость) обычного угля [10], весьма плохая его тепло-

[9] Такъ какъ трудно удалить изъ угля подмѣсы золы, т. е. земляныхъ веществъ, находящихся въ растительныхъ веществахъ, служащихъ для образованія угля, то для полученія чистѣйшаго вида угля должно брать такое органическое вещество, которое уже не содержитъ зольныхъ веществъ, примѣръ, окристаллизованный сахаръ, совершенно очищенный отъ подмѣсей, очищенную кристаллическую винную кислоту и т. п.

[10] Скважины древеснаго угля составляютъ остатки клетокъ дерева и ходовъ, по которымъ выдѣлялись летучіе продукты, получающіеся вмѣстѣ съ углемъ при его образованн. Степень пористости угля весьма различна и имѣетъ техническое значеніе въ разныхъ сортахъ угля. Наиболѣе пористый уголь представляетъ вѣсъ кубической фѣры весьма незначительный (куб. метръ древеснаго угля вѣситъ около 200 кил.). Многія свойства угля, зависящія исключительно отъ степени его скважности и свойства поверхности, принадлежатъ и нѣмъ другимъ скважистымъ (контактнымъ) тѣламъ и измѣняются, смотря по способу приготвленія. Сюда относится способность угля поглощать газы, жидкости и многія вещества изъ растворовъ. Плотнѣйшіе виды угля получаютъ при дѣйстви сильнаго жара, напр., на сахаръ и др. плавящіяся вещества. Таковъ же сѣрый блестящій и плотный уголь, образующійся въ ретортахъ, гдѣ добываютъ газъ изъ каменнаго угля. Этотъ плотный уголь скопляется на внутреннихъ стѣнкахъ ретортъ, подверженныхъ дѣйстви сильнаго жара, и происходитъ изъ паровъ и газовъ, выдѣляющихся при накалыванн помѣщеннаго въ реторты угля. Вслѣдствіе своей плотности, такой уголь становится уже хорошимъ проводникомъ гальваническаго тока, составляетъ переходъ къ графиту. Его употребляютъ преимущественно для гальваническихъ элементовъ. Коксъ, или уголь, остающійся отъ неполнаго сторанія каменныхъ углей и смолистыхъ веществъ, также мало пористъ, блестящъ, не мараетъ и не пышетъ, плотенъ и почти лишенъ способности удерживать жидкости и поглощать газы. Легкіе же виды угля, происходящія при обугливанн дерева, обладаютъ этою способностію. Особенно же развита она въ томъ весьма мелкомъ и рыхломъ углѣ, какой получается при прокалыванн животныхъ веществъ, кожи, костей. Поглотительная способность угля относительно газовъ подобна сгущенію газовъ въ губчатой платинѣ.

проводность [11], значительная способность поглощать лучи свѣта (чер-

Здѣсь, очевидно, существуетъ явленіе прилипанія газовъ къ твердому тѣлу, точно такъ, какъ жидкости обладаютъ способностью прилипать къ различнымъ твердымъ тѣламъ. Одинъ объемъ угля поглощаетъ объемовъ газа (уголь способенъ сгустать въ себѣ огромное почти равное своему вѣсу, количество хлора):

	Сососурь. Буковый уголь.	Фавръ. Уголь кокосовыхъ орѣховъ.	Отдѣляется тепла на 1 гр. поглощ. газа. 494 едн.
NH ³	90	172 об.	158 *
CO ²	35	97 "	160 "
N ² O	40	99 "	274 "
HCl	85	165 "	

Количество газа, поглощаемое углемъ, увеличивается съ давлениемъ и приближается пропорціонально ему. Количество тепла, выделяющееся при поглощеніи угля, близко къ тому, которое освобождается при раствореніи или переходѣ въ жидкое состояніе. Уголь поглощаетъ не только одни газы, но и множество другихъ веществъ. Такъ, спиртъ, содержащій въ себѣ неяркій пахучее сивушное масло, будучи смѣшанъ съ углемъ или черезъ него пропущенъ, оставляетъ въ углѣ большую часть сивушного масла. Въ химической и заводской практикѣ пропущиваніе черезъ уголь, для удаленія различныхъ веществъ, употребляется очень часто. Цѣдятъ черезъ уголь растворы масла, (сиропы) сахара, различнаго рода экстракты или растворы растительныхъ веществъ и т. п. Такое пропущиваніе черезъ уголь называется колорированіемъ. Для показанія обезцвѣчивающей способности угля, можно употребить различные окрашенные растворы, напримѣръ, анилиновыхъ красокъ, лакмуса и т. п. Уголь, поглотивши одно вещество до насыщенія, можетъ удерживать еще нѣкоторые другія вещества. Животный уголь, получающійся въ весьма маломъ состояніи (и содержащій въ себѣ часть азотистыхъ началъ), особенно при накаливаніи кокшей, составляетъ лучшую форму угля, служащаго для поглощенія. Костяной уголь въ особенно значительномъ количествѣ употребляется на сахарныхъ заводахъ, для пропущиванія сироповъ и всякихъ сахарныхъ растворовъ, для ихъ очищенія не только отъ веществъ окрашивающихъ и пахучихъ, но также и отъ извести, которая употребляется въ помѣсахъ къ сиропамъ, чтобы сдѣлать ихъ менѣе измѣняющимися при кипяченіи. Поглощеніе извести животнымъ углемъ зависитъ, по всей вѣроятности, въ весьма значительной степени, отъ минеральныхъ составныхъ частей костяного угля.

[11] Уголь весьма худой проводникъ тепла и потому можетъ служить отличною забойкой или набивкой, для предупрежденія передачи тепла черезъ стѣны. Угольную набойку употребляютъ также при прокалываніи многихъ веществъ въ тигляхъ, потому что уголь не плавится и можетъ служить хорошимъ тугоплавкимъ матеріаломъ, выдерживающимъ гораздо болѣе сильный жаръ, чѣмъ множество другихъ веществъ.

ный цвѣтъ и непрозрачность) и многія другія качества извѣстны изъ ежедневнаго опыта. Удельный вѣсъ угля отъ 1,4 до 1,9 и если онъ плаваетъ на водѣ, то это зависитъ лишь отъ воздуха, находящагося въ его порахъ. Если уголь истереть въ порошокъ и смочить спиртомъ, то онъ тонетъ въ водѣ тотчасъ. Онъ не плавится въ печахъ, даже при температурѣ, достигаемой горѣніемъ гремучаго газа. Въ жару, достигаемомъ посредствомъ пропусканія сильнаго гальваническаго тока, уголь только размягчается, но не вполне расплавляется. Однако, тогда послѣ охлажденія, онъ уже представляетъ видъ и свойства совершенно иные, претерпѣваетъ измѣненіе, болѣе или менѣе представляя переходы къ графиту. Физическое постоянство угля находится, безъ сомнѣнія, въ связи съ его химическимъ постоянствомъ. Это есть тѣло, повидимому, не обладающее при обик. темп., энергіей: такъ, уголь не растворяется ни въ одной изъ извѣстныхъ жидкостей и ни съ чѣмъ, при обыкновенной температурѣ, не соединяется, есть тѣло недѣятельное, подобное азоту [12]. Но эти свойства угля измѣняются при возвышенной температурѣ. Такъ, въ отличіе отъ азота, уголь способенъ при высокой температурѣ прямо соединяться съ кислородомъ, что видно въ способности угля къ горѣнію въ воздухѣ. Впрочемъ, не одинъ кислородъ способенъ при накаливаніи соединяться съ углемъ. Эту способность имѣютъ не только сѣра, но и водородъ, также кремній, желѣзо и многіе и другіе металлы [12 bis],

[12] Незмѣнность угля отъ дѣйствія атмосферныхъ вліяній, отъ которыхъ измѣняются даже каменные вещества и большинство металловъ, служитъ нерѣдко и для практики. Такъ, напримѣръ, въ межевыя ямы всыпаютъ уголь. Дерево обжигаютъ съ поверхности, чтобы сдѣлать его удобосохраняемымъ въ почвѣ и влажныхъ мѣстахъ, гдѣ само дерево скоро гниетъ. Углемъ или коксомъ наполняютъ тѣ пространства (на заводахъ цѣлыя башни), гдѣ проходятъ кислоты (напр. H²SO⁴, HCl), если ихъ должно привести въ прикосновеніе съ газами или жидкостями, употребляя коксъ именно потому, что на него при обычныхъ темпер. не дѣйствуютъ даже кислоты очень энергически.

[12 bis] Объ углеродистыхъ Са, Sr, Ba см. конецъ гл. 14; объ Al²C³ гл. 17, вын. 3, и т. д. Въ отношеніи различныхъ карбидовъ

только при весьма высокой температурѣ, т. е. когда уголь уже приближается къ состоянію большой подвижности своихъ частей; при обыкновенной же температурѣ ни кислородъ, ни сѣра, ни металлы не дѣйствуютъ на уголь. Сгорая въ кислородѣ, уголь даетъ углекислый газъ CO_2 или при избыткѣ угля—газообразн. окись углерода CO , въ парахъ сѣры образуется легко летучій сѣрнистый углеродъ CS_2 , съ желѣзомъ и др. металлами при накаливаніи, уголь образуетъ твердыя нелетучія вещества — „карбиды“. При накаливаніи, производимомъ пропусканіемъ гальваническаго тока чрезъ угольные электроды, уголь соединяется съ водородомъ, образуя ацетиленъ C_2H_2 . Съ азотомъ уголь прямо не соединяется, но въ присутствіи металловъ и металлическихъ щелочныхъ окисловъ уголь поглощаетъ азотъ, образуя синеродистые металлы, напр., синеродистый калий KCN . Во всѣхъ отношеніяхъ наиболѣе важно свойства угля соединяться съ кислородомъ. Нѣкоторыя изъ кислородныхъ веществъ отдаютъ часть своего кислорода углю при невысокихъ температурахъ. Такъ, азотная кислота, при кипяченіи съ углемъ, даетъ CO_2 и NO_2 . Сѣрная кислота раскисляется въ сѣрнистый газъ при нагреваніи съ углемъ. При накаливаніи же уголь отнимаетъ кислородъ отъ воды и очень огромнаго числа окисловъ. Даже такіе прочные окислы, какъ окислы натрія и калия, и тѣ уступаютъ при накаливаніи весь свой кислородъ углю, хотя не отдаютъ его водороду. Только немногіе окислы, подобные кремнезему (окиселъ кремнія) и извести (окиселъ кальція), сопротивляются возстановляющему дѣйствию угля при жарѣ, доставляемомъ горѣніемъ самаго угля,

Муассанъ, получающій ихъ при дѣйствии угля на окислы въ жару вольтовой дуги, подмѣтилъ, что на одни изъ нихъ вода не дѣйствуетъ (Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Cr_2O_4 , Mo_2O_3 , W_2O_5 , V_2O_5 , Zr_2O_3 , TiO_2), другіе же разлагаются съ выдѣленіемъ углеводородовъ, напр. C_2Li_2 , C_2Ca (также Sr , Ba) Be_2C , SiMn_2 , C_2U_2 . Нѣкоторые к. (Au , Bi , Sn) въ жару электр. печи не растворяютъ угля, другіе (Ca , Ag , Pt) растворяютъ болѣе или менше уголь при этихъ условіяхъ; но большую часть выдѣляютъ при охлажденіи въ видѣ графита. Должно замѣтить, что K_2CO_3 и Na_2CO_3 легко разлагаются въ жару, а потому получаютъ лишь косвенно. См. гл. 12.

но и они часто реагируютъ съ нимъ въ жару, достигаемомъ въ вольтовой дугѣ ($3000—3500^\circ$). Такъ известъ CaO отдаетъ кислородъ, образуя окись углерода, но происходящій въ жару вольтовой дуги (при большомъ напряженіи тока) металлическій кальцій соединяется съ избыткомъ угля и образуетъ углеродистый кальцій (карбидъ кальція) CaC_2 .

Не измѣняя главныхъ своихъ химическихъ свойствъ, уголь можетъ претерпѣвать измѣненія въ своемъ сложеніи и въ физическихъ свойствахъ, т. е. можетъ переходить въ два другія **изомерныя** или аллотропическія **видоизмѣненія: графитъ и алмазъ**. Тождество состава ихъ съ углемъ видно изъ того, что одинаковое количество этихъ трехъ веществъ при сжиганіи въ кислородѣ (при дѣйствии сильнаго жара) даетъ одинаковое количество углекислаго газа, а именно, 12 ч. угля, алмаза и графита въ чистомъ видѣ даютъ при сжиганіи 44 в. части углекислаго газа. Въ физическомъ же отношеніи различіе весьма рѣзко: самые плотные сорта угля имѣютъ плотности не болѣе 1,8, графитъ же около 2,3, алмазъ 3,5, отчего зависитъ множество другихъ свойствъ, напримѣръ, горючесть; чѣмъ легче уголь, тѣмъ удобнѣе онъ сжигается; графитъ горитъ даже въ кислородѣ весьма затруднительно; алмазъ же горитъ только въ кислородѣ и только при весьма сильномъ накаливаніи. При горѣніи угля, алмаза и графита, отдѣляется неодинаковое количество тепла. При сжиганіи въ углекислый газъ одной вѣсовой части древеснаго угля отдѣляется 8080 единицъ тепла; плотный уголь, отлагающійся въ газовыхъ ретортахъ, выдѣляетъ 8050 единицъ тепла, природный графитъ 7800 единицъ тепла; алмазъ 7770 единицъ тепла. Чѣмъ больше плотность, тѣмъ меньше выдѣляется тепла [13]. Графитъ сравнительно мя-

[13] Уплотняясь, уголь теряетъ часть своей внутр. энергіи (теплоту), значитъ, плотнѣйшее состояніе относится къ менѣе плотному, какъ твердое къ жидкому или какъ соединенное къ свободному. Поэтому слѣдуетъ думать, что частица графита сложнѣе, чѣмъ угля, а у алмаза еще сложнѣе. То же показывается и теплоемкостью, потому что, какъ увидимъ въ дальнѣйшемъ изложеніи, усложненіе частицы

гокъ, пишеть (откуда и самое название отъ греческаго слова графо — пишу) и готовится для карандашей. Уголь можно превратить въ графитъ дѣйствіемъ сильнаго жара. Если угольную палочку въ 4^{мм} диаметромъ и въ 5^{мм} длиною помѣстить въ безвоздушное пространство и пропустить черезъ нее токъ отъ 600 бузеновскихъ элементовъ, расположенныхъ въ параллельные ряды по 100, то уголь, сильно раскаляясь, частью улетучивается и осаждается въ формѣ графита. Уголь, полученный отъ прокаливанія сахара, положенный въ тигель, сдѣланный изъ угля же, отъ дѣйствія сильнаго гальваническаго тока, спекается въ одну массу, образуя вещество, подобное графиту. Если уголь смѣшать съ желѣзомъ и накалить, то получается чугуны; растворяется въ желѣзѣ до 5% угля. Если расплавленный чугунъ быстро охладить, то углеродъ остается въ соединеніи съ желѣзомъ и образуетъ такъ называемый бѣлый чугунъ; но если охлажденіе производитъ медленно, то большая часть углерода выдѣляется въ видѣ графита, и если потомъ такой чугуны (такъ называемый сѣрый) растворить въ кислотѣ, то остается графитъ. Графитъ встрѣчается и въ природѣ, иногда въ видѣ большихъ сплошныхъ массъ, иногда же онъ проникаетъ каменистыя породы, вродѣ шиферовъ или сланцевъ, а именно, встрѣчается въ тѣхъ мѣстахъ, которыя были подвержены, по всей вѣроятности, дѣйствию подземнаго жара [14]. Графитъ изъ чугуна и природный иногда являются въ кристаллическомъ видѣ, въ формѣ шестистороннихъ табличекъ; но чаще всего онъ представляетъ сплошную аморфную массу, ко-

ведеть къ уменьшенію теплоемкости. Для угля при обыкновенной температурѣ теплоемкость 0,24, графита 0,20, алмаза 0,147. Для угля газовыхъ ретортъ Ле-Шателле (1893) нашелъ, что произведеніе теплоемкости на атомный вѣсъ измѣняется отъ 0° до 250° по уравн.: $= 1,92 + 0,0077 t$, а между 250° и 1000° $= 3,54 + 0,00246 t$ (см. гл. 14, вын. 4).

[14] Есть мѣста, гдѣ антрацитъ превращается постепенно въ графитъ, по мѣрѣ углубленія слоевъ. Я самъ имѣлъ случай наблюдать такое постепенное превращеніе въ долині Аосты, около Монблана, недалеко отъ Курмайора, около теплыхъ минеральныхъ водъ.

торая характеризуется извѣстнымъ для всѣхъ свойствомъ карандашей [15].

Алмазъ представляетъ кристаллическое и прозрачное видоизмѣненіе углерода, встрѣчающееся въ природѣ рѣдко и въ малыхъ количествахъ и добываемое въ розсыпахъ алмазныхъ копей въ Бразилии, Индіи, Южной Африкѣ, на Уралѣ и др. [15 bis]. Онъ

[15] Карандаши дѣлаются изъ графита, предварительно обработаннаго въ однородную массу чрезъ отмучиваніе, измельченіе и удаленіе подѣсей каменистыхъ веществъ, лучшіе же сорта готовятъ изъ совершенно однороднаго графита, выпливая изъ него подходящія палочки. Графитъ встрѣчается во многихъ мѣстностяхъ, у насъ въ особенности значитель такъ называемый сибирскій или Алиберовскій графитъ, встрѣчающійся около китайской границы въ Алтайскихъ горахъ; во многихъ мѣстностяхъ Финляндіи, а также на берегахъ Малой Тунгузки, г. Сидоровымъ найдено также значительное количество графита. Много графита идетъ съ Цейлона. Природный—вездѣ содержитъ каменистыя подѣсы. Графитъ въ смѣси съ глиною примѣняется для дѣланія огнеостойныхъ тиглей или горшковъ, назначаемыхъ для плавки металловъ. Графитъ, подобно большей части углей, содержитъ еще нѣкоторое количество водорода, кислорода и золы, такъ что въ чистѣйшихъ видахъ природнаго графита содержится не болѣе 98% углерода. Для очищенія графита въ практикѣ употребляютъ простую промывку мелко растертаго графита, чрезъ что отдѣляются болѣе грубыя каменистыя части. Способъ, предложенный для этой цѣли Броди, состоитъ въ томъ, что измельченный графитъ смѣшиваютъ съ $\frac{1}{4}$ частью по вѣсу бертолетовой соли; смѣсь обливаютъ двойнымъ по вѣсу количествомъ крѣпкой сѣрной кислоты и нагреваютъ до тѣхъ поръ, пока перестанутъ отдѣляться пахучіе газы; по охлажденіи, смѣсь бросаютъ въ воду и промываютъ; затѣмъ графитъ просушиваютъ и прокалываютъ до краснаго жара; при этомъ графитъ значительно увеличивается въ своемъ объемѣ и превращается въ чрезвычайно мелкій порошокъ, который промываютъ. Дѣйствуя на графитъ нѣсколько разъ нагреваю до 60° смѣсью бертолетовой соли съ азотною кислоту, Броди превратилъ его въ желтое нерастворимое кислотное вещество, названное имъ графитовою кислоту. близкой по составу къ $C^{12}H^{16}O^2$. Алмазъ не измѣняется отъ подобной обработки; аморфный же уголь вполне окисляется. Пользуясь этою возможностью отличать графитъ отъ алмаза и отъ аморфнаго угля, Бертелло показалъ, что при разложеніи, отъ накаливанія соединеній углерода съ водородомъ выдѣляется преимущественно аморфный уголь, тогда какъ при разложеніи соединеній углерода съ хлоромъ, сѣрою и боромъ выдѣляется главнымъ образомъ графитъ.

[15 bis] Алмазъ находятъ въ особой сплошной породѣ, извѣстной подъ названіемъ итакоджита. Добывается онъ изъ розсыпей, ко-

найдены также в метеоритах. Они кристаллизуются в октаэдрах, гексаэдрах, кубах и в различных комбинациях форм правильной системы [16]. Усилия, направленные к искусственному получению алмаза, хотя и не остались безуспешными, не привели еще к возможности получения больших кристаллов алмаза, потому что те способы, которыми обыкновенно получают кристаллы, не приложимы к углероду. Действительно, углерод во всех видоизменениях нерастворим при низких темпер., а при

тория, по всей вероятности, произошла чрез разрушение водою итаколумитовъ. Такія росыши при промывкѣ оставляютъ алмазы; онѣ находятся преимущественно въ Бразиліи, въ провинціяхъ Рио и въ Бахія, и на мысѣ Доброй Надежды. Эти росыши даютъ кромѣ чернаго песку или такъ назыв. каскальо, черныя или аморфныя алмазы и обыкновенныя безцвѣтныя или желтоватыя прозрачныя алмазы. Такъ какъ алмазъ обладаетъ весьма яснымъ листовою сложеніемъ, то первая обработка состоитъ въ раскалываніи алмаза (cleavage), а потомъ уже слѣдуютъ грубая и болѣе тонкая полировка, производимая посредствомъ алмазнаго порошка.

Въ 1887 г. проф. П. А. Лачиновъ и Ерофьевъ нашли алмазный порошокъ въ метеорономъ камнѣ, упавшемъ въ Пензенской губерніи, Краснослободскаго уѣзда, около выселка Новый Урей (10 сент. 1886 г.). До тѣхъ поръ въ метеоритахъ находили уголь и графитъ (особое измѣненіе — клифтонитъ), алмазъ же лишь подозрѣвали. Ново-Урейскій метеоритъ главнымъ образомъ состоитъ изъ кремнеземистыхъ породъ и металлическаго желѣза (съ никкелемъ), какъ и многіе другіе метеориты. Такой же алмазъ нашли въ метеоритѣ Capon Diablo въ Америкѣ и др. Россель (1896) нашелъ въ закаленной стали мельчайшія частицы алмаза.

[16] Иногда алмазъ является въ формѣ шариковъ и въ этомъ послѣднемъ случаѣ не представляетъ возможности гранения; когда такой шарообразный алмазъ начинаютъ шлифовать, онъ вообще разрушаетъ его поверхность, или разсыпается на мелкіе куски. Нерѣдко мелкіе кристаллы алмаза образуютъ сплошную массу, подобную массѣ сахара. Такая кристаллическая масса алмаза обыкновенно измельчается для получения алмазнаго порошка, называемаго для шлифовки алмазовъ. Известны также видоизмененія алмаза, почти совершенно непрозрачныя, чернаго цвѣта. Такой алмазъ также твердъ, какъ и обыкновенный, и употребляется для полировки алмаза и другихъ драгоценныхъ камней и для сверленія отверстій въ твердыхъ горныхъ породахъ, напр., при прорытіи туннелей. При нагреваніи до 200° такой алмазъ выдѣляетъ газъ и отчасти или совершенно обезцвѣчивается.

высшихъ — получается графитъ, если выдѣленіе идетъ при обыкн. давленіи. Алмазъ удается однако получать въ видѣ мелкихъ кристалловъ, представляющихъ черный порошокъ, но подъ микроскопомъ прозрачныхъ и обладающихъ твердостью, которая свойственна только алмазу. Такой алмазный порошокъ полученъ на отрицательномъ электродѣ, при пропусканіи слабого гальваническаго тока чрезъ жидкій хлористый углеродъ [16 bis]. Муассанъ въ Парижѣ (1893) приготовилъ порошокъ искусственнаго алмаза при помощи сильнаго жара, достигаемаго въ электрической печи [17], растворивъ уголь въ сплавленномъ желѣзѣ (чугунѣ) и давая этому раствору или сплаву, содержащему CFe^3 ,

[16 bis] Нанпай (1880) получилъ еще алмазъ при накалываніи въ толстостенной желѣзной трубкѣ смѣси тяжелыхъ углеводородныхъ жидкостей (парафиноваго масла) съ магніемъ. Это наблюдение, кажется, осталось безъ повторенія.

[17] Электрическая печь составляетъ приобретение новаго времени, дающее возможность получить жаръ до 3500°, каковаго не даютъ не только обыкновенныя печи, но и пламя гремучаго газа, гдѣ достигается жаръ не выше 2000°. Состоитъ электрическая печь изъ двухъ коусовъ известняка, положенныхъ другъ на друга плоскою поверхностью. Въ нижнемъ дѣлается углубленіе для помѣщенія вещества между двумя толстыми электродами изъ плотнаго угля. Пропускаемая токъ въ 70 вольтъ и 450 амперъ, легко достигаетъ температуры въ 3000°. При жарѣ въ 2500° (100 амперъ, 40 вольтъ) не только всѣ металлы, но известъ и магnezія (помѣщенный въ пространство между угольными электродами, т. е. въ вольту дугу) размягчаются и остывающіе кристаллизуются. При 3000° известъ очень жидка, улетучивается и даетъ уже отчасти металлическій калдыкъ и углеродистое соединеніе, долго остающееся жидкимъ. Окисъ урана тогда восстанавливается въ занисъ и металлъ; цирконъ и горный хрусталь плавятся и отчасти улетучиваются, равно и глиноземъ; платина, золото и даже уголь при подобной температурѣ явно улетучиваются; большинство металловъ даютъ тогда соединенія съ углеродомъ. Чтобы показать вліяніе различныхъ температуръ, получаемыхъ въ электр. печи, Муассанъ приводитъ слѣдующій поучительный примѣръ. Токъ въ 100 амперъ и 50 вольтъ ведетъ къ восстановленію титановаго ангидрида въ низшую степень степеней окисленія. При 300 амперъ и 70 вольтахъ получается сплавленный желтый азотистый титанъ, а при 1200 амп. и 70 вольтахъ получается углеродистый титанъ, то есть углеродъ замѣняетъ азотъ, выдѣляющійся отъ повышенной температуры. Наиболѣе опытовъ въ электр. печи сдѣлалъ Муассанъ въ 1892—1899 годахъ.

охлаждаться подь сильнымъ давлѣнiемъ, достигаемымъ чрезъ быстрое охлажденiе металла [17 bis].

[17 bis] Муассанъ сперва изучалъ растворенiе угля въ расплавленныхъ металлахъ (и образованiе углеродистыхъ металловъ), какъ: магнiй, алюминiй, желѣзо, марганецъ, хромъ, уранъ, серебро, платина, кремнiй. Одновременно съ тѣмъ Фридель, въ виду находженiя алмаза въ метеорномъ желѣзѣ, допустилъ, что образованiе алмаза обусловлено влiянiемъ желѣза и сѣры. Съ этою цѣлю, Фридель, для полученiя алмаза, заставлялъ реагировать сѣру на образчики чугуна, богатые углемъ, въ закрытомъ сосудѣ при температурѣ до 500° , и послѣ растворенiя образовавшагося сѣрнистаго желѣза, выдѣлялъ незначительное количество черного порошка, чертящаго корундъ, т. е. алмаза. Болѣе удачными оказались опыты Муассана (1893), успѣхъ которыхъ можетъ быть объясненъ примѣненiемъ электрической печи. Если насытить углемъ желѣзо при температурѣ между 1100° и 3000° , то, при 1100° — 1200° происходитъ сѣкъ аморфного углерода и графита, при 3000° —получается только одинъ графитъ въ весьма красивыхъ кристаллахъ. Такимъ образомъ, въ этихъ условiяхъ не замѣчается образованiя алмаза, который получается лишь въ томъ случаѣ, если, кромѣ высокой температуры, примѣнить сильное давленiе. Для этого Муассанъ пользовался давлѣнiемъ при переходѣ расплавленной массы углеродистаго желѣза Fe^2C изъ жидкаго въ твердое состоянiе, такъ какъ оно отвердѣвая увеличивается въ объемѣ и брошенное въ воду даетъ кору, сдавливающую внутреннюю массу, въ которой и выдѣляется часть углерода въ видѣ алмаза. Въ электрической печи расплавляется предварительно 150—200 гр. мягкаго желѣза, затѣмъ въ жидкую массу быстро вводится угольный цилиндръ. Потомъ тигель съ расплавленной массой вынимается изъ печи и погружается въ резервуаръ съ водой. По удаленiи изъ него желѣза (если кора не лопнула—иначе будетъ только Fe^2C и графитъ), кипящей хлороводородной кислотой, остаются три разновидности углерода: 1) графитъ въ небольшомъ количествѣ (если охлажденiе было быстрое); 2) уголь наптановаго цвѣта въ очень тонкихъ искривленныхъ нитяхъ—знакъ того, что онъ былъ подвергнутъ весьма сильному давлѣнiю (подобная разность была встрѣчена въ образчикахъ метеорита Салон Diablo), и, наконецъ, 3) незначительное количество весьма плотной массы, которая, послѣ обработки царской водкой, сѣрной и фтороводородной кислотами, освобождалась отъ примѣси болѣе легкихъ разновидностей, а затѣмъ, при помощи жидкаго бромформа (уд. в. 2,900) удалось выдѣлить изъ нея нѣсколько небольшихъ, болѣе плотныхъ, чѣмъ бромформъ, кусочковъ, чертящихъ рубинъ и обладающихъ свойствомъ алмаза. Одни изъ нихъ чернаго цвѣта, другiе прозрачны и сильно преломляютъ свѣтъ. Темноблѣная окраска первыхъ тождественна съ цвѣтомъ извѣстныхъ черныхъ алмазовъ (карбонадо). Плотность ихъ между 3 и 3,5. К. Хру-

Судя по тому, что углеродъ даетъ множество газообразныхъ (CO , CO^2 , CN^4 , C^2N^4 , C^2N^2 и т. п.) и летучихъ (таковы, напр., многiе углеводороды и ихъ простѣйшия производныя) веществъ, судя затѣмъ по тому, что атомный вѣсъ углерода $C=12$, близокъ къ азоту, $N=14$, и кислороду, $O=16$, а соединенiя ихъ CO (окись углерода) и N^2C^2 (синеродъ) суть газы, должно думать, что, если бы углеродъ образовалъ частицу C^2 , какъ N^2 и O^2 , то былъ-бы газомъ. А такъ какъ чрезъ полимеризацію, или взаимное соединенiе частицъ (какъ O^2 переходитъ въ O^3 или NO^2 въ N^2O^4), температуры кипѣнiя и плавленiя повышаются (чему доказательство особенно ясно видно между углеводородами состава C^2H^{2n}), то должно думать, что частицы угля, графита и алмаза очень сложны, такъ какъ вещества эти очень далеки отъ газообразнаго состоянiя. При томъ способностъ атомовъ углерода соединиться между собою и давать сложныя частицы проявляется во всѣхъ углеродистыхъ соединенiяхъ. Между летучими соединенiями углерода хорошо извѣстны многiя, частицы которыхъ содержатъ C^5 ,... C^{10} ,... C^{20} ,... C^{30} ... и т. д., вообще C^n , гдѣ n можетъ быть весьма велико, и ни въ одномъ изъ элементовъ такой способностъ къ усложненiю не развито въ такой мѣрѣ, какъ въ углеродѣ [18]. По нынѣ нѣтъ основанiя для опредѣленiя мѣры полимеризаціи угольной, графитной или алмазной частицы, только должно думать, что въ нихъ содержится C^n , гдѣ n

щовъ указалъ, что при температурѣ кипѣнiя серебро растворяетъ до 6% углерода. Охлажденiе производилось быстро, такъ что на поверхности образовалась кора, препятствующая расширенiю металла, чѣмъ и вызывалось внутри сильное давленiе. Часть выдѣлившагося при этомъ углерода представляетъ свойства алмаза. Руссо для той же цѣли накалявалъ въ электрической печи углеродистый кальций. Всѣ они получили несомнѣнно алмазъ, какъ тѣло прозрачное, дающее при сожиганiи CO^2 и обладающее исключительною твердостiю, но лишь въ видѣ мелкаго порошка.

[18] Частица сѣры извѣстна (до 600°) въ видѣ S^8 и S^9 и надобно думать, что этимъ опредѣляется образованiе многосѣрнистаго водорода H^2S^8 . Фосфоръ является частицами P^4 и даетъ P^4H^2 . Излагая свѣдѣнiя о теплоемкости, мы будемъ имѣть случай еще разъ возвратиться къ вопросу о сложности угольной частицы.

есть большая величина. Въ углѣ и въ сложныхъ органическихъ не летучихъ веществахъ, представляющихъ постепенные переходы [19] къ углю, содержится запасъ или магазинъ внутреннихъ силъ и, когда они горятъ, энергія углерода и кислорода превращается въ теплоту, которой мы пользуемся на каждомъ шагѣ [20].

Ни одна пара элементовъ не даетъ столь много соединений, какъ углеродъ съ водородомъ. Притомъ углеводороды по составу C^nH^{2m} и свойствамъ весьма сильно различаются между собою во многихъ отношеніяхъ, хотя представляютъ и нѣсколько общихъ свойствъ. Всѣ углеводистые водороды — газообразны-ли они, жидки или тверды — суть вещества, въ водѣ мало раство-

[19] Углеводороды, бѣдные водородомъ (далеке отъ предѣла) и содержащіе много атомовъ углерода, какъ хризенъ, петроценъ и т. п. $C^nH^{2(n-m)}$, суть тѣла твердыя и тѣмъ менѣе плавкія, чѣмъ больше n и m . Въ нихъ до нѣк. степени видно приближеніе къ свойствамъ алмаза. А по мѣрѣ отнятія воды отъ гидратовъ углерода $C^nH^{2m}O^m$, напр. въ гуминовыхъ (вын. 5) соединеніяхъ, явно выражается переходъ сложныхъ органическихъ веществъ къ углю. Тотъ, на уголь и графитъ похожій, остатокъ, который получается отъ удаленія (съ помощію $CuSO_4$ и $NaCl$) желѣза изъ бѣлаго чугуна, содержащаго углеродъ, химически соединенный съ желѣзомъ, также оказывается, особенно послѣ изслѣдованій Г. А. Забудскаго, тѣломъ сложнымъ, содержащимъ $C^{12}H^{10}O^8$. Усаяя, направленные въ сторону опредѣленія мѣры сложности частицъ угля, графита и алмаза, когда-либо вѣроятно, — приведутъ къ рѣшенію этой задачи и, вѣроятно, покажутъ, что въ разныхъ формахъ угля, въ графитѣ и алмазѣ содержатся частицы углерода различной, но всегда значительной сложности. Постоитъ ли группировка бензола C^6H^6 и огромное распространеніе и легкость образованія гидратовъ углерода, содержащихъ C^8 (напр., клѣтчатка $C^6H^{10}O^8$, глюкоза $C^6H^{12}O^6$), даютъ поводъ думать, что группировка C^8 есть первая, простѣйшая изъ возможныхъ для свободнаго углерода, и можно надѣяться, что въ этой группировкѣ когда-нибудь удастся добыть уголь. Въ алмазѣ, быть можетъ, окажутся отношенія атомовъ, подобныя бензольнымъ, въ углѣ же такіа, какъ въ гидратахъ углерода.

[20] Когда уголь горитъ, тогда изъ сложной частицы C^8 получаютъ простые частицы CO^2 и, слѣдовательно, часть тепла, по всей вѣроятности — не малая, расходуется на разрушеніе сложной частицы C^8 . Сожигая сложнѣйшія и наиболѣе водородомъ бѣдные вещества, быть можетъ удастся получить понятіе о работѣ, необходимой для распаденья C^8 на отдѣльные атомы.

римыя и горючія. Газообразные углеводороды, сгущенные въ жидкость, какъ жидкіе при обыкновенной температурѣ или твердые углеводороды, превращенные въ жидкость чрезъ расплавленіе, представляютъ видъ и свойство маслообразныхъ жидкостей, болѣе или менѣе вязкихъ или подвижныхъ [21]. Въ твердомъ состояніи большинство углеводородовъ болѣе или менѣе приближается по свойствамъ къ воску, хотя обыкновенныя масла и обыкновенный воскъ содержатъ, кромѣ углерода и водорода, еще и кислородъ, но въ сравнительно маломъ количествѣ. Немало и такихъ твердыхъ углеводородовъ, которые имѣютъ видъ смоль (напр., метастироль, каучукъ). Въ жидкомъ состояніи высококипящіе углеводороды ближе всего подходятъ къ масламъ, низко кипящіе къ эфиру, а въ газообразномъ они напоминаютъ многими своими свойствами водородъ. Все это показываетъ, что въ физическихъ свойствахъ углеводородовъ свойства твердаго и нелетучаго угля сильно измѣнены и скрыты, свойства же водорода преобладаютъ. Всѣ углеводистые водороды суть тѣла безразлич-

[21] Вязкость или подвижность жидкостей выражается въ ихъ внутреннемъ треніи. Оно опредѣляется по времени (скорости) истеченія жидкостей чрезъ тонкія (капиллярныя) трубки. Легко подвижныя жидкости протекаютъ быстро въ вязкихъ, густыхъ. Вязкость измѣняется съ температурою и природою жидкостей, а для растворовъ она мѣняется съ содержаніемъ раствореннаго вещества, но ему не пропорціонально, такъ что, напр., для спирта при 20° вязкость — 69, а для 50-ти процентнаго раствора 160, если для воды — 100. Объемъ протекающей жидкости, по опыту (Пуазель) и теоріи (Стокс), пропорціоналенъ времени, давленію и четвертой степени діаметра (капиллярной) трубки и обратно пропорціоналенъ длинѣ трубки, что и даетъ возможность изъ опытовъ вывести сравнимыя сужденія о коэфф. внутр. тренія и о вязкости. Чѣмъ болѣе увеличивается сложность частицъ углеводистыхъ веществъ чрезъ прибавленіе углерода (или CN^2), тѣмъ болѣе возрастаетъ вязкость. Обширные ряды изслѣдованій, сюда относящихся, разсматривались въ физической химіи. Та связь, которая (уже отчасти подмѣченная) существуетъ между вязкостію и другими физ. и химич. свойствами, заставляетъ считать, что величина внутреннего тренія займетъ важную роль въ молекулярной механикѣ. Изъ существующихъ данныхъ уже видно, что при темпер. абсолютнаго кипѣнія вязкость становится столь же малою, какъ въ газахъ.

ныя (ни основанія, ни кислоты), но въ нѣкоторыхъ условіяхъ вступающія въ своеобразныя реакціи. Мы видѣли, что въ рассмотренныхъ нами до сихъ поръ водородистыхъ соединеніяхъ (водѣ, азотной кислотѣ, аммиакѣ) въ реакціи вступаетъ чаще всего водородъ, подвергаясь замѣщенію металлами. Водородъ углеродистыхъ водородовъ, какъ говорится, не имѣетъ металлическаго характера, т. е. прямо [22] не замѣщается металлами, даже такими, какъ натрій и калий. Всѣ углеродистые водороды при болѣе или менѣе сильномъ прокаливаніи разлагаются, образуя [23] уголь и водородъ. При обыкновенной температурѣ большинство углеводородовъ не соединяется съ кислородомъ воздуха, не окисляется, но отъ дѣйствія азотной кислоты и многихъ другихъ окислительныхъ веществъ большинство ихъ подвергаются окисленію, состоящему или въ выдѣленіи части водорода и углерода, или въ присоединеніи кислорода [24]. Зажженные,

[22] Косвенными путями, однако, во множествѣ углеводородовъ и ихъ производныхъ можно производить такое замѣщеніе водорода металлами. Особенно характерно въ этомъ отношеніи свойство ацетилена C^2H^2 и его аналоговъ образовывать металлическія производныя. Судя по тому, что углеродъ есть элементъ кислотный (то есть дающій съ кислот. кислотный ангидридъ), но сравнительно слабо кислотный (т. е. CO^2 есть кислота мало энергическая, и хлористые углероды, даже CCl^4 , водою не разлагаются, какъ это видимъ для PCl^3 , даже для $SiCl^4$ или BCl^3 , хотя они отвѣчаютъ кислотамъ мало энергическимъ), можно ждать въ водородѣ углеводородовъ именно свойства замѣщаться металлами. Металлическія производныя, отвѣчающія углеводородамъ, носятъ названіе *металлоорганическихъ соединений*, если въ нихъ содержится одновременно металлы и водородъ. Таковы, напр., цинкэтиль (C^2H^2) 2Zn , отвѣчающій водородистому этилу или этану C^2H^6 съ замѣною двухъ атомовъ водорода однимъ цинка. Соединенія же углерода съ однимъ металлами суть *карбиды* или углеродистые металлы, напр. карбидъ кальція C^2Ca (гл. 14).

[23] Газообразныя и летучія разлагаются при пропусканіи чрезъ накаленную трубку или въ вольтовой дугѣ. При разложеніи углеводородовъ накаливаніемъ первоначальными продуктами обыкновенно служатъ другіе, болѣе прочные, углеводороды, къ числу которыхъ относятся, ацетиленъ C^2H^2 , бензолъ C^6H^6 , нафталинъ $C^{10}H^8$ и т. п.

[24] Проф. Е. Е. Вагнеръ (1888) показалъ, что нѣк. непредельные углеводороды при обык. темп. при взбалтываніи со слабымъ (1%) растворомъ марганцовокаліевой соли $KMnO^4$

т. е. накаленные на воздухѣ, углеводороды горятъ и, смотря по содержанію угля, горѣніе это сопровождается болѣе или менѣе выдѣленіемъ сажи, т. е. размельченнаго угля, и тогда пламя такихъ горящихъ углеводородовъ весьма ярко; оттого-то многіе изъ нихъ употребляются для освѣщенія, напр., керосинъ, свѣтильный газъ, скипидаръ, ацетиленъ. Содержа въ себѣ восстановительные элементы (т. е. способные отнимать кислородъ), углеводороды часто дѣйствуютъ, какъ восстанавливающія вещества. Такъ, при накаливаніи съ окислами мѣди, они образуютъ CO^2 и H^2O , оставляя мѣдь.

Въ составъ частицъ углеводородовъ, какъ показали Жераръ, всегда входитъ **четное число атомовъ водорода**. Поэтому общая формула возможныхъ углеводородовъ есть C^nH^{2m} , гдѣ n и m суть цѣлыя числа. Это понятіе носитъ названіе **закона четныхъ атомовъ** (причина этому объясняется на слѣд. страницахъ, какъ слѣдствіе законовъ замѣщенія и предѣла). Простѣйшіе возможные углеводороды, значить, должны имѣть составъ CH^2 , CH^4 , CH^6 ... C^2H^2 , C^2H^4 , C^2H^6 , C^2H^8 ... но не всѣ они существуютъ. Для нихъ есть предѣлъ.

Нѣкоторые изъ углеродистыхъ водородовъ способны къ соединеніямъ, другіе вовсе не обладаютъ этою способностью. Къ первымъ относятся тѣ, которые заключаютъ меньше водорода, къ послѣднимъ такіе, которые заключаютъ на данное количество углерода наибольшее количество водорода. Составъ этихъ послѣднихъ выражается общею формулою C^nH^{2n+2} . Это такъ называемые **предѣльные углеродистые водороды**, неспособные къ соединеніямъ [25]. Углеродистые водороды

образуютъ гликоли, напр., изъ C^2H^4 получается $C^2H^4O^2$, т. е. присоединяется и вода, и кислородъ.

[25] Въ запискахъ Слѣд. Академіи Наукъ 1811 г. помѣщена моя статья объ этомъ предметѣ. До тѣхъ поръ, хотя многіи присоединенія, совершающіяся съ углеводородами и ихъ производными, были извѣстны, но не обобщались и даже неоднократно толковались, какъ случаи замѣщенія. Такъ, соединенія C^2H^4 съ Cl^2 рассматривали нерѣдко, какъ образованіе продуктовъ замѣщенія C^2H^4Cl и HCl , которые, предполагали, удерживаются между собою, какъ кристал. вода при соляхъ. Уже ранѣе (1857, записки Петр. Академіи) я разсма-

C_nH_{2n+2} , C_nH_{2n} , C_nH_{2n-2} и т. п. не существуютъ. Наивысшее содержаніе водорода будутъ представлять: C_nH_{4n} ($n=1$, $2n+2=4$), C_nH_{2n+2} ($n=2$), C_nH_{2n} ($n=3$), C_nH_{2n-2} и т. д. Это понятіе должно называть **закономъ предѣла**. Сопоставляя его съ закономъ четности паевъ, легко видѣть, что возможные углеводороды расположатся въ порядки, члены которыхъ выразятся общими формулами C_nH_{2n+2} , C_nH_{2n} , C_nH_{2n-2} и т. д. *Гомологами* называютъ углеводороды, въ которыхъ на n атомовъ углерода приходится число атомовъ водорода, выражаемое въ зависимости отъ n . Такъ, углеводороды: C_nH_{4n} , C_nH_{2n+2} , C_nH_{2n} , C_nH_{2n-2} и т. д. суть члены предѣльнаго гомологическаго порядка C_nH_{2n+2} . Значитъ, члены одного гомологическаго ряда отличаются другъ отъ друга на n C_nH_2 [26]. Не только составъ, но и свойства членовъ одного порядка заставляють соединять ихъ въ одну группу. Такъ, напр., члены порядка C_nH_{2n+2} неспособны къ соединеніямъ, тогда какъ члены порядка C_nH_{2n} способны соединяться съ Cl_2 , SO_3 ; и т. п. члены порядка C_nH_{2n-2} находятся въ каменноугольномъ дегтѣ, легко нитрируются (даютъ нитросоединенія, гл. 6) и обладаютъ другими общими свойствами. Физическія свойства членовъ даннаго гомологическаго порядка измѣняются такъ, что съ возрастаніемъ n , т. е. съ возрастаніемъ колич. углерода и частичнаго вѣса, обыкновенно [27]

триваль подобные случаи, какъ истинныя соединенія. Вообще, по закону предѣла, непредѣльный углеводородъ или его производное, соединившись съ чѣмъ-либо, даетъ вещество предѣльное или приближающееся къ предѣлу. Исслѣдованія Франкланда надъ многими металлоорганическими соединеніями ясно показали предѣлъ металлическихъ соединеній, къ которому въ дальнѣйшемъ изложеніи мы многократно будемъ обращаться, но и для углерода есть свой предѣлъ, достигаемый въ C_nH_{2n+2} .

[26] Понятіе о гомологій проведено Жераромъ чрезъ всѣ органическія соединенія въ его классическомъ сочиненіи „*Traité de chimie organique*“ оконч. 1855 (4 vol), гдѣ онъ ввелъ то дѣленіе всѣхъ органическихъ соединеній на *жирныя* и *ароматическія*, которое держится въ сущности и по настоящее время, хотя нынѣ послѣднія чаще называютъ бензолными производными, вслѣдствіе того, что Кекуле въ прекрасныхъ своихъ изслѣдованіяхъ о строеніи ароматическихъ соединеній выяснилъ связь ихъ всѣхъ съ „кольцомъ“ или „ядромъ“ бензола C_6H_6 .

возрастаетъ темпер. кипѣнія, увеличивается внутреннее треніе, а удѣльный вѣсъ послѣдовательно измѣняется съ возрастаніемъ n [28].

Множество углеродистыхъ водородовъ встрѣчается въ природѣ, вырабатывается организмами и находится въ минеральномъ царствѣ. Еще большее количество получено искусственно. Для образованія ихъ служатъ, такъ называемыя, соединенія по остаткамъ. Такъ, напримѣръ, если пропускать смѣсь паровъ сѣрнистаго водорода и сѣрнистаго углерода чрезъ трубку съ накаленною мѣдью, то эта послѣдняя отнимаетъ сѣру отъ обихъ взятыхъ соединеній, а освобожденные уголь и водородъ, соединяясь, даютъ углеродистые водороды. Если углеродъ соединенъ съ какимъ либо металломъ и соединеніе это MC^x обрабатывается кислотой HX , то галлоидъ X съ металломъ даетъ соль, а остатки, т. е. углеродъ и водородъ даютъ — углеводороды. Такъ чугуунъ (бѣлый), содержащій соединеніе желѣза съ углеродомъ, при дѣйствіи кислотъ даетъ жидкіе

[27] Для углеводородовъ — всегда, но для ихъ производныхъ въ низшихъ гомологахъ иногда иное, напр. — въ ряду предѣльныхъ спиртовъ $C_nH_{2n+1}(OH)$, при $n=0$, получаемъ воду $H(OH)$, кипящую при 100° , уд. вѣсъ $15^\circ = 0,9992$, при $n=1$ древесный спиртъ $C_nH_3(OH)$, кипящій при 66° , уд. вѣсъ $15^\circ = 0,7964$, при $n=2$ обыкновенный спиртъ $C_nH_5(OH)$, кипящій при 78° , уд. вѣсъ $15^\circ = 0,7936$ и далѣе увеличивается. Для гликолей $C_nH_{2n}(OH)_2$ явленіе подобнаго рода еще рѣзче: сперва темп. кипѣнія и плотность возрастаетъ, а потомъ при усложненіи уменьшается. Причину этого явленія, очевидно, должно искать во влияніи и свойствахъ воды и того сильнаго средства, которое дѣйствуетъ между водородомъ и кислородомъ, опредѣляетъ многія исключительныя свойства воды (гл. 1).

[28] Такъ, напр., въ порядкѣ предѣльныхъ углеводородовъ C_nH_{2n+2} наивысшимъ членомъ ($n=0$) должно считать водородъ H_2 , газъ очень трудно (*тс* ниже -190°) сжижаемый, а въ жидкомъ видѣ имѣющій плотность, безъ сомнѣнія, очень малую. При $n=1, 2, 3$ углеводороды C_nH_4 , C_nH_6 , C_nH_8 суть газы все легче и легче сжижаемые. Темпер. абс. кипѣнія для $C_nH_4 = -100^\circ$, для этапа C_nH_6 и далѣе она повышается. Углеродородъ C_nH_{10} уже около 0° сжижается, C_nH_{12} въ нѣсколькихъ своихъ изомерныхъ видоизмѣненіяхъ кипитъ отъ $+9^\circ$ (Львовъ), до $+37^\circ$, C_nH_{14} отъ 58° до 78° , и т. д. Уд. вѣсъ въ жидкомъ видѣ при 15° явно возрастаетъ съ n :

C_nH_{12}	C_nH_{14}	C_nH_{16}	C_nH_{18}	C_nH_{20}
0,63	0,66	0,70	0,75	0,85

углеводороды, подобные нефти, C^2Ca дает ацетилен C^2H^2 . Если смесь соединений C^6H^5Br (бромбензол) и C^2H^5Br (бромистый этиль), заключающих бромъ, нагрѣть съ металлическимъ натріемъ, то этотъ послѣдній соединяется съ бромомъ обѣихъ взятыхъ веществъ, образуя бромистый натрій $NaBr$, а остатки соединяются взаимно, образуя углеводородъ $C^6H^5C^2H^5$ или C^8H^{10} . Углеводороды происходятъ также чрезъ разрушеніе другихъ болѣе сложныхъ органическихъ или углеводистыхъ соединений, особенно при накаливаніи, т. е. при сухой перегонкѣ. Такъ, напримѣръ, въ росномъ ладанѣ, или бензойной смолѣ, заключается особая кислота, названная бензойною, $C^7H^6O^2$. Пары этой кислоты, пропущенные чрезъ накаленную трубку, распадаются на углекислый газъ CO^2 и бензолъ C^6H^6 . Непосредственно же углеродъ съ водородомъ образуетъ только одну степень соединенія—ацетиленъ, C^2H^2 , представляющій, сравнительно съ другими углеводистыми водородами, большее постоянство относительно дѣйствія высокой температуры [29].

[29] Если при обыкн. темп. (слѣд., принимая, что происходящая вода будетъ въ жидкомъ состояніи) сжечь частичный граммовый вѣсъ (26 гр.) ацетилена, C^2H^2 , то выдѣлится 310 тыс. калорій (Томсенъ), а такъ какъ 12 гр. угля, сгорая, развиваютъ 97 т. к., а 2 грамма водорода 69 т. к., то если бы сжечь уголь (24 гр.) и водородъ, которые можно получить изъ ацетилена, то отдѣлилось бы только 2.97 + 69 или 263 т. к. Очевидно, что при образованіи ацетилена изъ угля и водорода *потомыю* 310 — 263 или 47 т. к., и причину этому должно видѣть прежде всего въ томъ, что твердый уголь перешелъ въ газъ, такъ сказать разсѣянъ въ водородѣ. При образованіи же C^2H^2 , C^2H^6 и т. п. по отношенію къ водороду произошло сжатіе, должствующее вести за собою выдѣленіе тепла. Такимъ образомъ наблюдаемыя термохимическія числа представляютъ результаты суммы физическихъ и химическихъ измѣненій.

Для соображеній, относящихся къ горѣнію углеводистыхъ веществъ, приводимъ сперва количества тепла, отдѣляющіяся при горѣніи определенныхъ химическихъ углеводородныхъ соединеній, а потомъ нѣсколько цифръ, касающихся практически примѣняемыхъ видовъ топлива.

Для частичныхъ количествъ получены слѣдующія *теплоты* полного горѣнія (когда образуется газобр. CO^2 и жидкая вода): 1) По даннымъ Томсена для газообразныхъ C_nH_{2n+2} : 52,8 + 158,8и тыс. калорій; 2) для C_nH_{2n} :

Между углеводистыми водородами извѣстенъ лишь одинъ, заключающій въ частицѣ 1 атомъ углерода и 4 атома водорода; слѣд. это есть соединеніе съ наивысшимъ процентнымъ содержаніемъ водорода (CH^4 , содержитъ 25% водорода). Этотъ предѣльный углеводистый водородъ CH^4 называется **болотнымъ газомъ** или **метаномъ**. Если притокъ воздуха къ остаткамъ растеній и животныхъ ограниченъ, или даже

17,7 + 158,1и тыс. кал.; 3) по Штоману (1888) для жидкихъ предѣльныхъ спиртовъ $C_nH_{2n+2}O$: 11,8 + 156,3и, а такъ какъ скрытое тепло испаренія = около 8,2 + 0,6и, то въ газообразномъ состояніи 20,0 + 156,9и; 4) для одноосновн. пред. кислотъ жидкихъ $C_nH_{2n}O^2$: — 95,3 + 154,3и, а такъ какъ скрытое тепло ихъ испаренія около 5,0 + 1,2и, то для газообразныхъ около 90 + 155и; 5) для предѣльныхъ двухосновныхъ кислотъ твердыхъ $C_nH_{2n-2}O^4$: — 253,8 + 152,6и; если же ихъ изобразить $C_nH_{2n}C^2H^2O^4$, то: 51,4 + 152,6и; 6) для бензола и его гомологовъ жидкихъ (все по Штоману) C_nH_{2n-6} : — 158,6 + 156,3и, а въ газообразномъ видѣ около — 155 + 157и; 7) для газообразныхъ гомологовъ ацетилена C_nH_{2n-2} (по Томсену): — 5 + 157и. Изъ предшествующихъ чиселъ видно, что группа CH^2 или замѣна H метиломъ CH^3 , сгорая, развиваетъ отъ 152 до 159 тыс. калорій. Это меньше, чѣмъ для $C + H^2$, потому что они даютъ 97 + 69, т. е. 166 т. ед. тепла. По Штоману для прав. глюкозы $C^6H^{12}O^6$ 665, для обыкн. сахара $C^{12}H^{24}O^{11}$ 1322, для клѣтчатки $C^6H^{10}O^5$ 672, крахмала 662, декстрина 666,2, гликола $C^2H^4O^2$ 281,7, глицерина 397,2 и т. д.

Теплоты горѣнія слѣдующихъ веществъ (по Штоману) приводимъ на единицу вѣса: нафталинъ $C^{10}H^8$ 9621, мочевина C^2H^4O 2465, яичн. бѣлокъ 5579, сухой ржаной хлѣбъ 4421, пшеничный 4302, сало 9365, коровье масло 9192, льняное масло 9323. Собраніе численныхъ данныхъ для теплотъ горѣнія находится въ сочиненіи В. Ф. Лугинина: „Описаніе различныхъ методовъ опредѣленія теплотъ горѣнія органическихъ соединеній“ (Москва 1894).

На одну *весовую* часть обычныхъ видовъ топлива, въ обычной для практики степени сухости и чистоты, можно считать, развивается, при полномъ горѣніи и охлажденіи дыма, *единица тепла*: $Q = 81a + 300b - 26(c - s)$, гдѣ c , h , o и s выражаютъ процентное содержаніе въ топливѣ углерода, водорода, кислорода и сѣры. Напр. для нефти, содержащей 86% углерода, 12% водорода и 2% кислорода, Q по опыту и расчету около 10¹⁰ тыс. калорій. Выводъ вышеприведенной формулы давъ мнѣю въ сочиненіи, указанномъ въ выноскѣ 1-ой. Тамъ показано также, что на 1 куб. метръ воздуха, пошедшаго для горѣнія, всѣ виды твердаго топлива даютъ отъ 890 до 935 калорій, если вода остается въ продуктахъ горѣнія въ видѣ пара; газообразные виды топлива даютъ до 1000 кал. на куб. метръ воздуха.

не существуетъ, то ихъ разложеніе сопровождается образованіемъ болотнаго газа, будетъ ли это разложеніе происходитъ при обыкновенной температурѣ, или при температурѣ сравнительно весьма высокой. Оттого **растения**, разлагающіяся въ **болотахъ**, подъ водою, выдѣляютъ этотъ газъ [29 bis]. Всякій знаетъ, что если тину болотнаго дна потрогать чѣмъ-нибудь, то изъ нея выдѣляется большое количество пузырей газа; эти пузыри, хотя медленно, однако, выдѣляются и сами собою. Выдѣляющийся газъ содержитъ преимущественно болотный газъ [30]. Если дерево, каменный уголь и множество другихъ растительныхъ и животныхъ веществъ разлагаются **дѣйствіемъ жара** безъ доступа воздуха, то-есть подвергаются сухой перегонкѣ, то они также выдѣляютъ вмѣстѣ съ другими газообразными продуктами разложенія (углекислотою, водородомъ и различными другими веществами) много метана. Обыкновенно газъ, употребляющійся для освѣщенія — свѣтильный газъ,—получается именно этимъ способомъ, и потому онъ всегда содержитъ въ себѣ болотный газъ, смѣшанный съ водородомъ и другими парами и газами, хотя онъ и очищается отъ нѣкоторыхъ изъ нихъ [31]. А такъ какъ

разложеніе органическихъ остатковъ, образующихъ каменные угли, еще про-

стекаютъ по трубкамъ въ желоба *gg*. Въ этихъ желобахъ, какъ въ гидравликѣ, постоянно находится жидкость и концы трубокъ погружены въ нее, а потому здѣсь не можетъ выходить газъ; это составляетъ, такъ называемый, гидравлическій запоръ газа. Газъ въ томъ видѣ, какъ онъ выходитъ изъ холодильниковъ *жг*, содержитъ преимущественно: 1) пары воды, 2) углекислоты соли, 3) жидкихъ углеводородовъ, 4) сѣрнистый водородъ H^2S , 5) углекислый газъ CO^2 , 6) окисъ углерода CO , 7) сѣрнистый газъ SO^2 , но большая часть свѣтильнаго газа состоитъ изъ 8) водорода, 9) болотнаго газа, 10) маслянаго газа C^2H^4 и другихъ газообразныхъ углеводородовъ. Углеводороды (3, 9 и 10), водородъ и окисъ углерода способны горѣть и составляютъ полезныя составныя части, но углекислый газъ, сѣрнистый и сѣрноводородный газы, также какъ и пары углекислоты соли, составляютъ вредныя подмѣсы, потому что они не горятъ (CO^2, SO^2) и уменьшаютъ температуру и яркость пламени, или потому что хотя сами и способны горѣть, но, сгорая, даютъ сѣрнистый газъ (напр. H^2S, CS^2 и др.), а этотъ послѣдній имѣетъ неприятный запахъ, вреденъ для дыханія и портитъ многие предметы. Для удаленія вредныхъ подмѣсей, газъ пропускаютъ въ С и D черезъ воду, известъ и др. очищающія вещества. Известъ, какъ щелочъ, поглощаетъ CO^2, SO^2 и H^2S , потому что онъ обладаетъ кислотными свойствами. Конечно, ее нужно перемѣнять, потому что ее поглощательная способность истощается. Еще лучше дѣйствуетъ смѣсь извести съ желѣзнымъ купоросомъ $FeSO^4$, потому что послѣдній съ известью $Ca(OH)^2$ даетъ закисъ желѣза $Fe(OH)^2$ и гипсъ $CaSO^4$. Закисъ (отчасти переходящая въ окисъ) желѣза поглощаетъ H^2S , образуя FeS и H^2O , а гипсъ удерживаетъ остатки амміака, избытокъ же извести поглощаетъ CO^2 и SO^2 . Такое очищеніе газа производятъ въ приборѣ D, гдѣ газъ проходитъ черезъ сѣтки, на которыя положены ошники, смѣшанныя съ известью и желѣзнымъ купоросомъ. Должно замѣтить еще, что при производствѣ газа необходимо извлекать пары изъ реторта, чтобы они не оставались въ немъ долгое время (иначе углеводороды могутъ подвергаться, въ значительной мѣрѣ, дальнѣйшему распаденію на уголь и водородъ) и для того, чтобы давленіе газовъ въ приборахъ не было велико, п. ч. черезъ это во всякое отверстіе, неизбежное въ сложномъ аппаратѣ, уходило бы много газа. Для этого извлеченія газа изъ реторта служатъ особые насосы (эксгаусторы), такъ регулируемые, чтобы извлекалось только образующееся количество газовъ (насосъ на рисункѣ не изображенъ). Очищенный газъ, входящій затѣмъ въ *газометръ* (газгольдеръ) E, или колоколъ изъ желѣзныхъ листовъ. Края колокола погружены въ воду, влитую въ колоцеобразное углубленіе, названнаго для помѣщенія боковыхъ стѣнокъ колокола. Въ этомъ колоколѣ собирается приготовленный

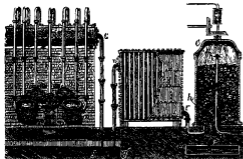
[29 bis] Навозъ, разлагающійся подъ вліяніемъ бактерій, развиваетъ CO^2 и CH^4 .

[30] Изъ болота легко собрать выдѣляющійся газъ, если стклянку опрокинуть въ водѣ и въ горло ея вставить (подъ водою же) воронку. Шевеля тину дна, получимъ пузыри, которые легко уловить въ отверстіе воронки.

[31] Свѣтильный газъ получаютъ чаще всего посредствомъ накалыванія газоваго (богатаго смолами) каменнаго угля въ овално-цилиндрическихъ лежащихъ чугунныхъ или глиняныхъ ретортахъ. Нѣсколько такихъ реторть *aa* располагаютъ въ печи съ обѣю тошкою. Когда реторты раскалены до краснокалѣйнаго жара, въ нихъ бросаютъ куски каменнаго угля и тотчасъ запыраютъ реторту плотной крышкою. Въ ретортахъ совершается сухая перегонка, остается коксъ, а газъ и летучіе продукты идутъ по трубамъ *bb*, соответствующимъ каждой отдѣльной ретортѣ. Трубы эти загнѣваются поверхъ печи и кончатся въ гидравликѣ G, гдѣ собираются тѣ продукты (деготь) сухой перегонки, которые легче всего переходятъ изъ парообразнаго состоянія въ жидкое. Затѣмъ пары и газы идутъ въ холодильникъ H гдѣ охлаждаются отъ прикосновенія съ болѣе холодными стѣнками трубъ, окружающихъ водою. При этомъ новое количество паровъ сгущается. Сгустившіяся жидкости изъ трубъ

долгается подъ землею, то въ каменноугольныхъ копяхъ нерѣдко продол-

газъ, отводимый на мѣсто потребления по трубамъ, сообщеннымъ съ трубою, идущею изъ колокола. Давленіе колокола на газъ даетъ ему возможность, пройдя длинный путь, проникать тѣ узкія щели, чрезъ которыя выхо-

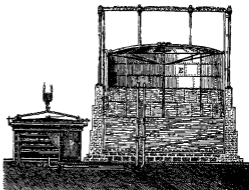


Схематическій видъ завода для приготовления свѣтильнаго газа: а—реторта, б—гидравликъ для охлажденія и с—конусовый цилиндръ для промыванія газа, служащій для удаленія амміака и др. растворимыхъ подѣйствій $\frac{1}{2}$ ю.

дитъ газъ въ горѣнкахъ. 100 килограммовъ угля даютъ около 20—30 куб. метровъ газа, имѣющаго плотность въ 4—9 разъ большую, чѣмъ плотность водорода. Кубическій метръ (1000 литровъ) водорода вѣситъ около 87 граммовъ, слѣдовательно, 100 килограммовъ угля даютъ около 18 килограммовъ газа, или около $\frac{1}{5}$ своего вѣса. Свѣтильный газъ бываетъ легче болотнаго, отъ содержанія значительнаго количества водорода, онъ бываетъ тяжелѣ болотнаго газа тогда, когда содержитъ много болѣе тяжелыхъ углеводородовъ. Такъ, маслородный газъ C^2H^4 въ 14 разъ, а пары бензола въ 39 разъ тяжелѣе водорода, а ихъ въ свѣтильномъ газѣ иногда находится до 15% по объему. Чѣмъ болѣе маслороднаго и подобнаго ему тяжелыхъ углеводородовъ, тѣмъ ярче горитъ газъ, потому что тѣмъ болѣе содержится въ его объемѣ углерода и тѣмъ больше выдѣляется угольныхъ частицъ. Обыкновенно газъ содержитъ отъ 35 до 60% по объему болотнаго газа, отъ 50 до 30 объемовъ водорода, отъ 3 до 5 объемовъ окиси углерода, отъ 2 до 10% тяжелыхъ углеродистыхъ водородовъ и отъ 3 до 10% азота. Дерево даетъ почти такой же газъ, какъ каменный уголь, но въ древесномъ газѣ много углекислаго газа, зато почти нѣтъ сѣрнистыхъ соединений. Смолы, масла, нефть и тому подобныя материалы даютъ и много, и хорошаго, яркосвѣтющаго газа. Въ обыкновенной горѣлкѣ, дающей пламя свѣтомъ въ 8—10 свѣчей, каменноугольнаго газа горитъ 5—6 куб. футовъ въ часъ, а нефтяного всего 1 куб. футъ. Пудъ нефти даетъ до 500 куб. футовъ газа, то есть килограммъ нефти около одного куб. метра газа. Образование горячаго газа, при накалываніи каменнаго угля, было открыто въ началѣ XVIII столѣтія, но только въ Англіи предложили его для практики. Въ Англіи, Мордокъ съ знаменитымъ Ваттомъ устроили первый газовый заводъ въ 1803 году.

жается еще выдѣленіе массы болотнаго газа. Смѣшиваясь съ воздухомъ, онъ

Въ жизненной практикѣ свѣтильный газъ идетъ не только для освѣщенія (керосиновое



Промышленный газъ проводится черезъ очистительный аппаратъ, содержащій смѣсь извести и желѣзной окиси, и потому собирается въ газометръ или газобаллоны Е, откуда идетъ въ городскія или газобаллоны $\frac{1}{2}$ ю.

обходится дешевле газоваго, электрическое почти тоже), но и для движенія газовыхъ двигателей, потребляющихъ въ часъ на каждую силу около половины куб. метра газа, а въ лабораторіяхъ и для нагреванія. Во введеніи изображена обыкновенная паяльная горѣлка. Когда жаръ долженъ сосредоточить, то примѣняютъ или обыкновенную паяльную трубку (рис. 1), вставляя ея конецъ въ пламя и вдвывая (чрезъ а) воздухъ ртомъ, или же проводятъ (чрезъ ab) въ паяльную трубку газъ, какъ изображено на рис. 2. Когда же для нагреванія тиглей или для выдуванія стекла требуется большее, жаркое неокотящее пламя, то пользуются



Рис. 1. Паяльная трубка. Чрезъ а вдувается воздухъ; чрезъ платиновый наконечникъ б онъ входитъ въ пламя. Варябакъ сд служитъ для соединенія вставленныхъ въ него трубокъ ab и гъ. $\frac{1}{2}$ ю.



Рис. 2. Нагрѣваніе на углѣ съ помощью весьма удобной газовой паяльной трубки, въ которую газъ доставляется трубою ab, а воздухъ чрезъ с. $\frac{1}{2}$ ю.

паяльнымъ столомъ, изображеннымъ на рис. 3. Высокія температуры, часто потребныя для лабораторныхъ и заводскихъ дѣлъ, легче всего достигаются при помощи газообразнаго топлива (свѣтильнаго газа, генераторнаго газа и водяного, о которыхъ говорится въ слѣд-

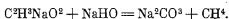
даетъ взрывчатую смѣсь, составляющую одно изъ бѣдствій копей этого рода, такъ какъ подземныя работы приходится вести съ лампами [32]. Но эта опасность значительно уменьшается *предохранительною лампою Гумфри Деви*, который замѣтилъ, что если въ пламя внести плотную металлическую сѣтку, то поглощается столь много тепла, что за сѣткой горѣние не продолжается (проходящее чрезъ сѣтку недогорѣвшіе пары можно зажечь). Поэтому въ Девиѣвыхъ лампахъ пламя окружено плотнымъ стекломъ (какъ видно на рисункѣ) и нигдѣ не можетъ прикасаться къ гремучей смѣси, иначе какъ чрезъ металлическую сѣтку, предохраняющую



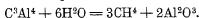
Предохранительная лампа Деви [33] 1/2.

главѣ), потому что при нихъ можно достигать полнаго горѣнія безъ избытка воздуха. Очевидно, что для получения высокихъ темпера-

отъ воспламененія взрывчатую смѣсь рудничнаго воздуха съ болотнымъ газомъ, выходящимъ изъ угля. Въ нѣкоторыхъ мѣстностяхъ, особенно же тамъ, гдѣ находится и добывается нефть, какъ, напр., около Баку, гдѣ построенъ храмъ индѣйскихъ огнепоклонниковъ, въ Пенсильваніи и др. изъ земли выдѣляется болотный газъ въ большомъ изобиліи и его примѣняютъ, также какъ свѣтильный газъ, для освѣщенія и отопленія [34]. Довольно чистый болотный газъ получается при накаливаніи смѣси уксусной соли съ щелочью. Уксусная кислота $C^2H^4O^2$ при дѣйствіи жара разлагается на болотный и углекислый газы: $C^2H^4O^2 = CH^4 + CO^2$. Щелочь, напр. $NaHO$, даетъ съ уксусною кислотою соль $C^2H^3NaO^2$ и при разложеніи удерживаетъ углекислый газъ, образуя угленатровую соль, Na^2CO^3 , а потому выдѣляется только болотный газъ:



Углеродистый алюминій Al^4C^3 , приготовляемый прямымъ дѣйствіемъ угля на алюминій въ жару вольтовой дуги (въ электрической печи), при дѣйствіи воды даетъ метанъ и глиноземъ въ видѣ гидрата:



Наиболѣе чистый газъ получается при помощи іодистаго метила CH^3J (готовится изъ метиловаго или древеснаго спирта CH^4O и HJ), при замѣнѣ іода водородомъ, что достигается, беря, напр., цинковую пыль со спир-

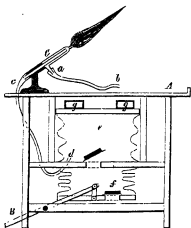


Рис. 8. Цинковый столъ АВ съ газовою паяльною лампою С, въ которую газъ входитъ чрезъ трубку ab, а воздухъ чрезъ трубку cd выдувается изъ мѣха с, дѣйствующаго подожною В и грумомъ г. 1/16.

туръ необходимо заботиться объ уменьшеніи потерь тепла лучеспусканіемъ и о полнотѣ горѣнія.

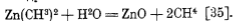
[32] Газъ, выдѣляющійся въ каменноугольныхъ колахъ, содержитъ азотъ, часть CO^2 и много CH^4 . Главнѣйшій приемъ, которымъ устраняется взрывъ, состоитъ въ хорошей вентиляціи. Лучшее всего освѣщать копи электрическими лампами, что уже и дѣлается во многихъ колахъ.

[33] Лампа Деви служитъ для освѣщенія въ каменноугольныхъ колахъ и другихъ мѣстахъ, гдѣ находится горючій газъ. Надъ свѣтильной

масляной лампы поставленъ толстый стеклянный цилиндръ с, плотно прижимаемый металлической оправой. Поверхъ его прикрѣплены металлическій цилиндръ и сѣтка m. Чрезъ нее проходятъ продукты горѣнія, а воздухъ входитъ чрезъ сѣтку въ пространство между цилиндромъ и сѣткою m. Лампу нельзя открыть, не затушивши огня, для избѣжанія неосторожности.

[34] Въ Пенсильваніи (за Аллеганскими горами) многія буровыя скважины, вырытыя для добыванія нефти, дали только газъ, но ему нашли множество примѣненій и его отдавать металлическими трубами за сотни верстъ для пользованія имъ на заводахъ, преимущественно металлургическихъ. У насъ въ Баку и вообще тамъ, гдѣ получается изъ земли нефть, также отчасти, но очень еще мало пользуются природнымъ горючимъ газомъ.

томъ или прямо готовый цинкъ-метиль и воду:



Болотный газъ, трудно сгущаемый въ жидкость, въ водѣ почти нерастворимъ, не имѣетъ вкуса и запаха. Изъ химическихъ его реакцій для насъ важнѣе всего замѣтить то, что онъ непосредственно самъ ни съ чѣмъ не соединяется, тогда какъ другіе углеродистые водороды, заключающіе менѣе водорода, чѣмъ слѣдуетъ по формулѣ $\text{C}^n\text{H}^{2n+2}$, способны соединяться съ водородомъ, хлоромъ, съ нѣкоторыми кислотами и т. д. Если, по закону замѣщенія, весьма просто понимается образованіе перекиси водорода, какъ соединенія, содержащаго два водныхъ остатка: $(\text{OH})(\text{OH})$, если тѣ же понятія просто объясняютъ всѣ переходы отъ амміака къ азотной к., то всѣ углеводороды, на основаніи того же закона, можно вывести изъ метана CH^4 , какъ простѣйшаго углеводорода [36]. Усложненіе частицы метана легко достижимо при существованіи въ атомахъ углерода способности къ взаимному соединенію, а вслѣдствіе подробнѣйшаго изученія этого предмета, уже многое изъ того, что можно предвидѣть и предполагать по закону замѣщенія, дѣйствительно получено и происходитъ именно такъ, какъ ожидается. И хотя предметъ этотъ, по его обширности, выдѣляется, какъ выше упомянуто, въ область органической химіи, но мы здѣсь коснемся его для того, чтобы видѣть, хотя отчасти, самый разработаннѣйшій примѣръ примѣнимости закона замѣщеній.

По закону замѣщеній, частица метана CH^4 позволяетъ ждаты замѣщеній слѣдующихъ четырехъ видовъ: 1) *метилированіе*, когда на мѣсто одного Н становится ему эквивалентный остатокъ болотнаго газа CH^3 , называемый метиломъ. Остатокъ этотъ въ CH^4 соединенъ съ Н, слѣд., онъ его и можетъ

замѣщать, какъ (OH) замѣщаетъ Н, п. ч. съ нимъ даетъ воду. 2) *Метиленированіе*, или замѣна между H^2 и CH^2 (этотъ остатокъ называется метиломъ), основывается на дѣленіи частицы CH^4 на двѣ эквивалентныя части H^2 и CH^2 . 3) *Ацетиленированіе*, или замѣна между CH съ одной стороны и H^3 съ другой, и 4) *карбонированіе*, то-есть замѣщеніе H^4 атомомъ углерода С, основывается на томъ же самомъ слѣдствіи закона замѣщенія, какъ и метилированіе. Указанные четыре вида замѣщеній даютъ возможность понять всѣ главныя отношенія углеводородовъ и ихъ продуктовъ (производныхъ). Такъ, напр., *законъ четныхъ паевъ* виденъ изъ того, что при всѣхъ 4 видахъ замѣщеній прибываетъ или убываетъ четное число паевъ водорода, а какъ въ CH^4 оно также четное, то сколько бы разъ замѣщенія тѣ ни происходили—всегда получится четное число паевъ водорода. Дѣйствительно, при замѣнѣ Н—метиломъ CH^3 прибываетъ CH^2 , при замѣнѣ H^2 — CH^2 нѣтъ въ водородѣ прибыли, при ацетиленированіи— CH становится на мѣсто H^3 , слѣдовательно, прибываетъ С и убываетъ H^2 , при карбонированіи же убываетъ H^4 . Точно также и *законъ прѣдѣла* можно вывести, какъ слѣдствіе закона замѣщенія. Дѣйствительно, высшее количество вводимаго водорода отвѣчаетъ метилированію, а оно приводитъ къ тому, что въ составъ входитъ CH^2 , слѣдовательно, исходя изъ CH^4 получаемъ C^2H^6 , C^3H^8 и вообще $\text{C}^n\text{H}^{2n+2}$ и они заключаютъ наибольшее возможное количество водорода. *Непредѣльные углеводороды*, содержащіе менѣе водорода, образуются, очевидно, лишь тогда, когда усложненіе въ болотномъ газѣ произойдетъ по одному изъ другихъ видовъ замѣщенія. Производя въ метанѣ одно метилированіе, очевидно, будемъ имѣть CH^3CH^3 предѣльный углеводородъ [37]. Его назы-

[35] Подробнѣе о способахъ полученія и реакціяхъ CH^4 , $\text{Zn}(\text{CH}^3)^2$, CH^3J и др. углеродистыхъ веществъ должно искать въ курсахъ органической химіи.

[36] Метилень CH^3 не существуетъ; каждый разъ, когда его стремятся получить (напр., отнимая H^3 отъ CH^4X^3), образуется или C^2H^6 или $\text{C}^n\text{H}^{2n+2}$ и т. п., то-есть полимеризуется.

[37] Хотя приемы полученія и способы реакцірованія углеродистыхъ водородовъ не описываются въ этомъ сочиненіи, потому что рассматриваются органической химіею, но для того, чтобы при первомъ знакомствѣ съ предметомъ стать ясенъ механизмъ тѣхъ превращеній, при помощи которыхъ происходитъ накопленіе углеродныхъ атомовъ въ частицѣ углеродистыхъ соединеній, приводимъ схема-

ваютъ **этаномъ**. Черезъ одно прямое метилирование изъ СН^4 получается $\text{СН}^2\text{СН}^2$ или **этиленъ**, черезъ ацетиленированіе СНСН или **ацетиленъ** и оба послѣдніе суть уже непредѣльные углеводороды. Такъ имѣемъ *въ возможности* углеводороды съ двумя атомами углерода въ частицѣ: $\text{С}^2\text{Н}^6$ — этанъ, $\text{С}^2\text{Н}^4$ — этиленъ и $\text{С}^2\text{Н}^2$ — ацетиленъ. Но въ нихъ самихъ, по закону замѣщенія, можно повторить тѣ же виды замѣщенія, а потому дальнѣйшія замѣщенія будутъ служить источникомъ происхожденія ряда предѣльныхъ и непредѣльныхъ углеводородовъ все съ большимъ и большимъ содержаніемъ углерода въ частицѣ и, въ случаѣ ацетиленированія (ибо при немъ колич. Н уменьшается) и карбонированія — все съ меньшимъ и меньшимъ содержаніемъ водорода. Такъ, *по закону замѣщенной можно предвидѣть* не только предѣль $\text{С}^n\text{Н}^{2n+2}$, но и *безграницное количество непредѣльныхъ углеводородовъ*: $\text{С}^n\text{Н}^{2n}$, $\text{С}^n\text{Н}^{2n-2}$... $\text{С}^n\text{H}^{2(n-m)}$, гдѣ n измѣняется отъ 0 до $n-1$ [38] и гдѣ для величины n не видно въ наше время грани возрастанію.

Изъ вышеизложенныхъ началъ становится очевиднымъ не только существованіе множества полимерныхъ углеводородовъ, отличающихся лишь частичнымъ вѣсомъ, но, при одномъ и томъ же частичномъ вѣсѣ, видна возможность случаевъ изомеріи. Уже въ

тическій примѣръ реакцій этого рода. Изъ болотнаго газа СН^4 можно получить, съ одной стороны, продукты замѣщенія водорода хлоромъ или іодомъ $\text{СН}^3\text{Cl}$, $\text{СН}^3\text{I}$; а съ другой стороны, замѣщеніе водорода такими металлами, какъ натрій $\text{СН}^3\text{Na}$, цинкъ $\text{Zn}(\text{СН}^3)_2$ и др. Такіе или подобные продукты замѣщенія служатъ средствомъ для полученія изъ данныхъ углеродистыхъ веществъ другихъ болѣе сложныхъ. Если мы приведемъ во взаимное прикосновеніе два вышеназванные (металлическій и галоидный) продукта замѣщенія болотнаго газа, то металлъ съ галоидомъ соединяется, образуя въ указанномъ примѣрѣ поваренную соль NaCl ; а углеродныя группы, бывшія въ соединеніи съ ними, какъ остатки, выдѣляются во взаимномъ соединеніи, какъ видно по уравненію: $\text{СН}^3\text{Cl} + \text{СН}^3\text{Na} = \text{NaCl} + \text{С}^2\text{Н}^6$. Это составляетъ простѣйшій примѣръ образованія сложнаго углеродистаго соединенія по остаткамъ.

[38] Когда $m = n - 1$, тогда получится рядъ $\text{С}^n\text{Н}^2$. Это углеводороды съ наименьшимъ содержаніемъ водорода. Низшій членъ есть ацетиленъ $\text{С}^2\text{Н}^2$.

Въ первомъ непредѣльномъ порядкѣ $\text{С}^n\text{H}^{2n}$ явственна **полимеризація**, столь обыкновенная для углеводородныхъ соединений, потому что всѣ члены этого порядка: $\text{С}^2\text{H}^4$, $\text{С}^3\text{H}^6$, $\text{С}^4\text{H}^8$... $\text{С}^{30}\text{H}^{60}$... имѣютъ одинъ и тотъ же составъ СН^2 , но различный вѣсъ частицы, какъ объяснено уже въ главѣ 7-й. Различіе плотности паровъ, температуры кипѣнія и затвердѣванія, количество вступающихъ въ реакціи [39], и способовъ происхожденія [40] столь ясно отвѣчаютъ при этомъ понятію о полимеризаціи, что примѣръ этотъ всегда будетъ болѣе яснымъ и доказательнымъ для понятій о полимерности и частичномъ вѣсѣ. Такой же случай встрѣчается и между иными углеводородами. Такъ, составу ацетилена $\text{С}^2\text{H}^2$ или соединенію состава СН [41] отвѣчаютъ бензолъ $\text{С}^6\text{H}^6$ и стироль $\text{С}^8\text{H}^8$. Первый кипитъ при 81° , второй — 144° , уд. вѣсъ пераго 0,899, второго 0,925 при 0° , то-есть и здѣсь съ возрастаніемъ полимеризаціи темпер. кипѣнія возрастаетъ, также какъ и плотность, чего и должно ждать при увеличеніи частичнаго вѣса.

Случай **изомеріи**, въ тѣсномъ смыслѣ слова, то-есть такіе, въ которыхъ при одинаковости не только состава, но и

[39] Напр., этиленъ $\text{С}^2\text{H}^4$ соединяется съ Br^2 , HJ , H^2SO^4 цѣлою частицею, какъ и амилень $\text{С}^5\text{H}^{10}$ или вообще $\text{С}^n\text{H}^{2n}$.

[40] Напр., этиленъ происходитъ изъ этиловаго спирта $\text{С}^2\text{H}^4(\text{OH})$ такъ, какъ амилень $\text{С}^5\text{H}^{10}$ изъ амилваго $\text{С}^5\text{H}^{11}(\text{OH})$, или вообще какъ $\text{С}^n\text{H}^{2n}$ изъ $\text{С}^n\text{H}^{2n+1}(\text{OH})$ — черезъ отнятіе воды.

[41] Ацетиленъ и его полимеры представляютъ эмпирическій составъ СН , этиленъ и его гомологи (и полимеры) СН^2 , этанъ СН^3 , метанъ СН^4 . Этотъ рядъ представляетъ хорошій примѣръ закона кратныхъ отношеній, но, — между числомъ паевъ углерода и водорода въ нынѣ уже извѣстныхъ углеводородахъ, встрѣчается такое многообразіе отношеній, что можно было бы даже сомнѣваться въ точности закона Дальтона. Такъ, составы $\text{С}^{30}\text{H}^{60}$ и $\text{С}^{20}\text{H}^{60}$ столь мало отличаются между собою вѣсовымъ содержаніемъ С и Н, что разность впадаетъ въ неизбѣжныя погрѣшности анализа, а реакціи и свойства позволяютъ однако ихъ отличать между собою съ совершенною несомнѣнностью. Безъ существованія закона Дальтона — не могла бы химія придти въ современное состояніе, но онъ одинъ не могъ бы служить для выраженія всѣхъ тѣхъ отнѣтковыхъ, которые съ закономъ Авогадро-Жерара понимаются и предугадываются совершенно ясно.

частичнаго вѣса, свойства веществъ все же различны,—случаи эти, особенно важные для пониманія и требованія частичнаго строенія, очень многочисленны между углеводородами (и ихъ производными) и они также, какъ полимеры, предугадываются вышеизложенными понятіями, выражающими принципы строенія углеводородистыхъ соединений [42] на основаніи закона замѣщеній. По нему очевидно, напр., что между предѣльными углеводородами C^2H^6 и C^3H^8 не можетъ быть явленій изомеріи, потому что первый изъ нихъ есть CH^4 съ замѣною H метиломъ, и какъ всѣ водороды метана должно предполагать въ одинаковомъ отношеніи къ углероду, то все равно который бы изъ нихъ ни подвергся метилированію, получится одинъ продуктъ этанъ CH^3CH^3 [43]. Но и въ

[42] Понятіе о строеніи углеродистыхъ соединений, то есть выраженіе тѣхъ связей и соотношеній, какія имѣютъ ихъ атомы въ частицахъ, долгое время ограничивалось представленіемъ о содержаніи въ органическихъ веществахъ сложныхъ радикаловъ (напр., этила C^2H^5 , метила CH^3 , фенила C^6H^5 и т. п.); затѣмъ, со времени 40-хъ годовъ, изученіемъ явленій замѣщенія и соответствія продуктовъ замѣщенія съ первоначальными тѣлами (ядрами и типами), и только въ 60-хъ годахъ, когда съ одной стороны распространилось Жерарово ученіе о частицахъ, а съ другой накопились матеріалы для сужденія о превращеніяхъ простѣйшихъ углеродистыхъ соединений, стали появляться представленія о взаимной связи атомовъ углерода въ частицахъ сложныхъ углеродистыхъ соединений. Тогда Кекуле и А. М. Бутлеровъ прямо стали выражать связь отдѣльныхъ атомовъ углерода, считая его элементомъ четырехатомнымъ. Хотя ихъ способы выраженія и нѣкоторыя стороны воззрѣнія отличаются какъ между собою, такъ и отъ тѣхъ способовъ, которыми изложенъ предметъ въ этомъ сочиненіи, но главная сущность дѣла, именно пониманіе причинъ изомеріи и связи отдѣльныхъ атомовъ углерода—остаются тѣ-же. Но помимо такого представленія, съ 70-хъ годовъ появилось и годъ отъ года усиливается направленіе, стремящееся постичь дѣйствительное, пространственное распредѣленіе атомовъ въ частицахъ, благодаря усиліямъ Лебеля (1874), Вантъ-Гофа (1874) и Визлиценуса (1887), употребленнымъ для объясненія случаевъ изомеріи, напр., различныхъ изомеровъ, отклоняющихся плоскость поляризаціи въ разныя стороны. Направленіе это должно считать общающимъ многие результаты для химической механики, но подробности свѣдѣній, сюда относящихся, должно искать уже въ специальныхъ сочиненіяхъ по органической химіи.

немъ всѣ водороды одинаково поставлены въ отношеніи къ углероду и, слѣдовательно пропанъ $CH^3CH^2CH^3$ также одинъ. Но бутановъ C^4H^{10} уже должно ждать и въ дѣйствительности—два. Въ одномъ новый метиль долженъ считать замѣщающимъ водородъ одного изъ метиловъ: $CH^3CH^2CH^2CH^3$, а въ другомъ CH^3 должно считать замѣщающимъ H въ CH^3 , слѣдовательно, въ немъ будетъ $CH^3CHCH^3CH^3$. Если угодно, это метанъ, въ которомъ три водорода замѣнены 3-мя метилами. Если пойдемъ далѣе, то очевидно, что число возможныхъ изомеровъ будетъ еще болѣе. Но мы ограничимся лишь простѣйшими примѣрами, доказывающими возможность и дѣйствительное существованіе изомеровъ. C^2H^4 или CH^2CH^2 , очевидно, одинъ, но углеводородовъ состава C^3H^6 должно быть и есть два: пропиленъ и триметиленъ. Первый есть этиленъ CH^2CH^2 , въ которомъ одинъ водородъ замѣщенъ метиломъ CH^3CHCH^3 , а триметиленъ есть этанъ CH^3CH^3 , только съ замѣною двухъ водородовъ отъ двухъ метиловъ метиленомъ, то-есть CH^3CH^2 [44], гдѣ вошедшій метиленъ

связанъ съ обоими атомами углерода, бывшими въ CH^3CH^3 . Очевидно, что причиною изомеріи здѣсь служить съ одной стороны различіе количества водорода при отдѣльныхъ атомахъ углерода, а съ другой различная связь отдѣльныхъ атомовъ углерода. Въ первомъ случаѣ она, какъ говаряютъ, цѣпнеобразна, во второмъ замкнута. Понятно также, что и здѣсь при увеличеніи числа атомовъ углерода число изомеровъ предвидимыхъ и существующихъ будетъ сильно возрастать. Если же, сверхъ замѣны водорода однимъ

[43] Прямой опытъ показываетъ, что какъ бы мы ни получали CH^3X (гдѣ X = напр., Cl, OH и т. п.)—всегда онъ оказывается одинъ и тотъ же. Это доказано было съ 60-хъ годовъ многими способами и составляетъ основное понятіе строенія углеводородныхъ соединений. Если бы атомы H въ CH^4 были не вполнѣ тождественны (какъ напр., въ $CH^3CH^2CH^3$ или въ CH^3CH^2X), тогда бы могло существовать столько разныхъ CH^3X , сколько есть различій въ атомахъ водорода въ CH^4 .

[44] Замкнутая связь атомовъ углерода была впервые принята Кекуле для объясненія строенія и случаевъ изомеріи производныхъ бензола C^6H^6 , составляющихъ ароматическія соединенія (вып. 26).

изъ остатковъ метана, произойдетъ еще замѣна части водорода нѣкоторыми другими группами или элементами X, Y..., то число возможныхъ изомеровъ еще возрастетъ, и въ значительной мѣрѣ. Такъ, напр., возможно два изомера даже для производныхъ этана C^2H^6 , если въ немъ два водорода замѣнены X^2 : одинъ будетъ имѣть строеніе этиленовое $CN^2XC^2H^2$, а другой этилиденное CN^3CNH^2 . Таковы, напр., хлористый этиленъ $C^2H^4Cl^2$ и хлористый этилиденъ $C^2H^4Cl^2 = CN^3CNCl^2$. А такъ какъ на мѣсто водорода могутъ становиться не только метиль, но и Cl, Br, J, (OH) или водный остатокъ, (NH^2) или аммиачный остатокъ, (NO^2) или остатокъ азотной кислоты и т. д., на мѣсто двухъ водородовъ можетъ встать O, NH, S и т. д., то понятно, что число изомеровъ иногда очень велико. Какъ отличаются между собою изомеры, въ какихъ реакціяхъ они происходятъ, когда и какъ переходятъ другъ въ друга и т. д., все это выѣсть съ описаніемъ уже извѣстныхъ углеводородовъ и ихъ производныхъ здѣсь нельзя излагать, потому что это составляетъ обширнѣйшую и весьма выработанную часть химіи, называемую **органическою химіею**. Богатая массою точно наблюденныхъ явленій и строго выводимыхъ обобщеній, эта часть химіи обособилась именно потому, что въ ней углеводородныя группы подвергаются такимъ превращеніямъ, какіхъ для другихъ элементовъ или ихъ водородистыхъ соединений въ столь значительномъ числѣ вовсе не встрѣчается. Намъ важно было показать, что при всемъ разнообразіи углеводородовъ и ихъ производныхъ [45] всѣ они охватываются закономъ замѣще-

[45] Между безазотистыми, но кислородными производными углеводородовъ особенно извѣстны: 1) *спирты* или алкоголи. Это суть углеводороды съ замѣною водорода гидроксилью (OH). Простѣйшій спиртъ есть метиловый $CN^4(OH)$ или древесный, получающійся при сухой перегонкѣ дерева. Этану C^2H^6 отвѣчаетъ обыкновенный, или этиловый, или винный спиртъ $C^2H^4(OH)$ и глицоль $C^2H^4(OH)^2$. Пропану C^3H^8 отвѣчаетъ нормальный пропиловый спиртъ $CN^3CN^2CH^2(OH)$ и вторичный или изопропиловый $CN^3CN(OH)CN^3$, *пропиленый глицоль* $C^3H^6(OH)^2$ и глицеринъ $C^3H^7(OH)^3$, который съ органическими кислотами образуетъ жирныя вещества. Всѣ спирты способны

нія [45 bis], и отославъ читающихъ за подробностями въ сочиненія по органической химіи, мы ограничимся краткимъ указаніемъ свойствъ двухъ простѣйшихъ непредѣльныхъ углеводородовъ: этилена CN^2CN^2 и ацетиленъ $CNCH$ и краткимъ знакомствомъ съ нефтью, какъ естественнымъ источникомъ массы углеводородовъ.

Изъ ряда непредѣльныхъ углеводородовъ состава C^nH^{2n} низшій извѣстный членъ есть газъ C^2H^4 , называемый **этиленомъ** или **маслороднымъ га-**

съ кислотами давать воду и сложные эфиры, подобно тому, какъ щелочи даютъ соли. 2) *Альдеиды* суть спирты безъ водорода, напр., винному спирту отвѣчаетъ альдегидъ C^2H^4O . 3) *Органическія кислоты* проще всего разсматривать, какъ углеводороды, въ которыхъ водородъ замѣненъ карбоксилью (CNO^2), какъ это будетъ объяснено въ слѣдующей главѣ. Есть масса переходныхъ соединеній, напр., альдегидо-спиртовъ, спирто-кислотъ (или оксикислотъ) и т. п., напр., окси-кислоты суть углеводороды, въ которыхъ часть водорода замѣнена гидроксилью, другая карбоксилью, напр., молочная кислота отвѣчаетъ C^3H^6 и есть $C^3H^4(OH)(CNO^2)$. Если къ этимъ производнымъ прибавить галогидныя (гдѣ N замѣненъ Cl, Br, J), нитросоединенія, содержащія NO^2 на мѣсто H, амидныя, синеродистыя, хиноны, кетоны и т. д., то станетъ понятнымъ не только возможность громадной массы органическихъ соединеній, но и разнообразіе свойствъ углеводородныхъ веществъ, какъ это видимъ и надъ составомъ животныхъ и растений.

[45 bis] Въ моемъ изложеніи здѣсь и далѣе я воздерживаюсь отъ введенія обычнаго и привычнаго для многихъ химиковъ представленія объ атомности элементовъ и вмѣсто него в его слѣдствіи привожу законъ замѣщеній и его слѣдствія, прежде всего по двумъ причинамъ: 1) атомность элементовъ (напр. 4 для C, 2 для O и т. п.) нельзя признать ихъ неизмѣннымъ, кореннымъ свойствомъ (см. гл. 10, вын. 1), а основная цѣль моего сочиненія состоитъ въ стремленіи охватить неизмѣнныя или коренныя свойства химическихъ элементовъ. 2) Законъ замѣщеній, составивъ прямое приложеніе одного изъ Ньютоновскихъ началъ всего естествознанія (дѣйствіе равно противодѣйствию), въ достаточной мѣрѣ—безъ всякихъ дополнительныхъ гипотезъ, даетъ возможность понимать все то, что даетъ ученіе объ атомности даже въ такомъ примѣрѣ—углеродистыхъ (органическихъ) соединеній, гдѣ ученіе объ атомности родилось, развилось и чаще всего—съ пользою—прилагалось. Притомъ я полагаю, что начинающее изученіе химіи, освоиваясь съ закономъ замѣщенія, не только не встрѣтаетъ трудности въ усвоеніи понятій объ атомности (напр. углерода), но и шире и свободнѣе взглянуть на предметъ, до нѣкоторой степени особо освѣщаемый закономъ замѣщенія.

зомя. Такъ какъ составъ его равенъ двумъ частицамъ болотнаго газа безъ частицы водорода, то понятно, что онъ можетъ происходить и дѣйствительно образуется, хотя въ маломъ количествѣ, при накаливаніи болотнаго газа, причѣмъ происходитъ водородъ. Однако, маслородный газъ самъ при накаливаніи распадается, образуя сперва ацетиленъ и метанъ ($3C^2H^4 = 2C^2H^2 + 2CH^4$, Lewes, 1894), а при болѣе сильномъ нагрѣваніи уголь и водородъ, а потому въ тѣхъ случаяхъ, когда при накаливаніи происходитъ болотный газъ, должны образоваться хотя малыя количества маслороднаго газа, ацетилена, водорода и угля. Чѣмъ ниже температура накаливанія сложныхъ органическихъ веществъ, тѣмъ болѣе въ отдѣляющихся газахъ находится маслороднаго газа; при бѣлокалильномъ жарѣ онъ весь разлагается на уголь и болотный газъ. Каменный уголь, дерево и особенно нефть, смолы и жирныя вещества, при сухой перегонкѣ, даютъ свѣтильный газъ, содержащій большее или меньшее количество маслороднаго газа. Почти безъ подмѣси другихъ газовъ [46], маслородный газъ получается изъ обыкновеннаго спирта (по возможности безводнаго), если этотъ послѣдній смѣшать съ пятью частями крѣпкой сѣрной кислоты и такую смѣсь нагрѣвать немного выше 100° . При этихъ условіяхъ сѣрная кислота отнимаетъ элементы воды отъ спирта $C^2H^5(OH)$ и даетъ маслородный газъ: $C^2H^6O = H^2O + C^2H^4$. Большой противу болотнаго газа вѣсъ частицы маслороднаго газа опредѣляетъ то, что онъ сравнительно легко сгущается въ жидкость посредствомъ давленія и сильнаго охлажденія, достигаемаго, напр., испареніемъ заиси азота, превращенной въ жидкость. Его температура абсолютнаго кипѣнія $+10^\circ$, кипитъ при -103° (1 атм.), сжижается при -0° отъ давленія въ 43 атм., при -163° онъ затвердѣваетъ. Этиленъ безвѣтенъ, имѣетъ слабый эфирный запахъ,

[46] Бромистый этиленъ $C^2H^4Br^2$ въ спиртовомъ растворѣ съ измѣленнымъ цинкомъ при слабомъ нагрѣваніи развиваетъ чистый этиленъ, причѣмъ цинкъ просто отнимаетъ бромъ отъ этилена (Сабаньевъ).

мало растворимъ въ водѣ, нѣсколько болѣе растворимъ въ спиртѣ и эфирѣ (въ 5 объемахъ спирта и 6 объемахъ эфира) [47]. Представляя примѣръ непредѣльныхъ углеродистыхъ водородовъ, маслородный газъ съ нѣкоторыми тѣлами вступаетъ въ соединеніе весьма легко; сюда относятся: хлоръ, бромъ, іодъ, дымящаяся сѣрная кислота или сѣрный ангидридъ и др. Если запаять маслородный газъ вмѣстѣ съ небольшимъ количествомъ сѣрной кислоты въ стеклянный сосудъ и, привѣсивши къ движущейся части машины, постоянно взбалтывать, то чрезъ продолжительное прикосновеніе и многократное смѣшиваніе, маслородный газъ мало по малу соединяется съ сѣрною кислотою, образуя $C^2H^4H^2SO^4$. Если послѣ этого поглощенія сѣрную кислоту разбавить водою и перегонять, то вмѣстѣ съ водою гонится спиртъ, происходящій въ этомъ случаѣ чрезъ соединеніе маслороднаго газа съ элементами воды: $C^2H^4 + H^2O = C^2H^6O$. Въ этой реакціи (Бертело) виденъ отличный примѣръ того, что если данное вещество, какъ маслородный газъ, получается чрезъ разложеніе другого, то и, обратно, это вещество можетъ образоваться вступая въ соединеніе, первоначальное тѣло, — въ нашемъ примѣрѣ—спиртъ. Соединяясь съ различными частицами X^2 , этиленъ даетъ предѣльные соединенія $C^2H^4X^2$, т. е.

[47] Разлагается C^2H^4 довольно легко, дѣйствию электрическихъ искръ и высокой температуры. При этомъ объемъ образующагося газа можетъ оставаться тѣмъ же самымъ, когда маслородный газъ разлагается на уголь и болотный газъ, или увеличиваться вдвое, когда получается водородъ и уголь: $C^2H^4 = CH^4 + C = 2C + 2H^2$. Смѣсь маслороднаго газа съ кислородомъ даетъ чрезвычайно сильныя взрывы; два объема этого газа требуютъ для своего полнаго сжиганія 6 объемовъ кислорода, и тогда образуется изъ взятыхъ 8 объемовъ смѣси 8 же объемовъ продуктовъ горѣнія: воды и угольной кислоты: $C^2H^4 + 3O^2 = 2CO^2 + 2H^2O$. При охлажденіи послѣ взрыва произойдетъ сжатіе, оттого что вода превратится въ жидкость. На 2 объема взятаго маслороднаго газа сжатіе будетъ равно 4 объемамъ, какъ и для болотнаго газа. Количество же углекислаго газа, образуемаго обоими газами—неодинаково. 2 объема CH^4 даютъ только 2 объема CO^2 , а 2 объема C^2H^4 даютъ 4 объема углекислаго газа. Смѣсь C^2H^4 съ H^2 подъ вліяніемъ платиновой черни даетъ сжатіе вслѣдствіе образованія этана C^2H^6 (Лунге 1897),

$\text{CN}^2\text{XCN}^2\text{X}$ (напр. $\text{C}^2\text{H}^4\text{Cl}^2$), которая отвѣчаютъ этану C^2H^6 или CN^2CH^2 [48].

Ацетиленъ, $\text{C}^2\text{H}^2 = \text{CHCH}$, есть газъ, полученный Бертелло (1857), имѣющий весьма пронзительный запахъ, характеризующийся своимъ большимъ постоянствомъ при дѣйствіи жара и образуется, какъ единственный продуктъ прямого соединенія угля съ водородомъ, когда между угольными электродами образуется въ водородной атмосферѣ свѣтящая (вольтова) дуга, которая содержитъ въ себѣ частицы угля, переносимыя съ одного полюса на другой. Ацетиленъ образуется изъ маслороднаго газа, если отнять отъ него два атома водорода, слѣдующимъ способомъ: маслородный газъ сперва соединяютъ съ бромомъ, получаютъ $\text{C}^2\text{H}^4\text{Br}^2$, потомъ, дѣйствуя спиртовымъ растворомъ ѣдкаго кали, отнимаютъ бромистый водородъ, получая летучій продуктъ $\text{C}^2\text{H}^2\text{Br}$, а отъ этого послѣдняго отнимаютъ еще пай бромистаго водорода, посредствомъ пропусканія чрезъ безводный спиртъ, въ которомъ растворенъ металлическій натрій, или при нагреваніи съ крѣпкимъ спиртовымъ растворомъ ѣдкаго кали. При этихъ обстоятельствахъ (Бертелло, Савичъ, Мясниковъ) щелочь отнимаетъ бромистый водородъ отъ $\text{C}^2\text{H}^{2n-1}\text{Br}$, образуя $\text{C}^2\text{H}^{2n-2}$. Для цѣлей освѣщенія (особенно для велосипедныхъ, каретныхъ фонарей) ацетиленъ получаютъ дѣйствіемъ воды на карбидъ углеродист. соед.) кальція CaC^2 (гл. 14), получающійся при дѣйствіи угля на известь въ электрическихъ печахъ [48 bis]. Тотъ же ацетиленъ происходитъ

[48] Гомологи этилена $\text{C}^{2n}\text{H}^{2n}$, какъ онъ, способны также къ прямымъ соединеніямъ, но съ различною степенью легкости. Составъ всѣхъ ихъ должно выразить $(\text{CN}^2)^x (\text{CH}^2)^y (\text{CN}^2)^z$, гдѣ сумма $x + z$ всегда четная, а сумма $x + z + y$ равна полусуммѣ $3x + z$, откуда $x + 2z = x$. Этими и опредѣляются возможные изомеры. Напр. для бугиленовъ C^4H^6 возможны: $(\text{CN}^2)^2(\text{CH}^2)^2$; $(\text{CN}^2)^3(\text{CH}^2)\text{C}$; $(\text{CN}^2)(\text{CH}^2)^3\text{CN}$ и $(\text{CN}^2)^4$.

[48 bis] При практическомъ пользованіи ацетиленомъ не должно упустить изъ виду, что онъ ядовитъ и способенъ къ взрывамъ не только въ смѣси съ воздухомъ, но и самъ по себѣ ($\text{C}^2\text{H}^2 = \text{C}^2 + \text{H}^2$) подъ влияніемъ электрическихъ искръ, ударовъ и сосѣдняго взрыва гремучей (въ ружейныхъ капсюляхъ) ртути. Особенно опасны взрывы сжиженного ацети-

ленъ изъ болотнаго и маслороднаго газовъ, при неполномъ ихъ сгораніи, напримеръ, если къ пламени свѣтильнаго газа дать доступъ малому количеству воздуха [49]. Ацетиленъ, будучи удаленъ отъ предѣла $\text{C}^2\text{H}^{2n+2}$ углеродистыхъ соединеній, обладаетъ еще больше, чѣмъ маслородный газъ, способностью къ соединенію, а потому можетъ быть весьма легко выдѣленъ изъ всякой смѣси, его содержащей. Дѣйствительно, ацетиленъ соединяется не только съ одною и съ двумя частіцами J^2 , HJ , H^2SO^4 , Cl^2 , Br^2 и т. п. (съ ними соединяются и многіе другіе непредѣльные углеводороды), но и съ однохлористою мѣдью CuCl , образуя съ нею красный осадокъ. Если газобразную смѣсь, содержащую ацетиленъ, пропускать чрезъ растворъ однохлористой мѣди (или AgNO^3) въ водномъ аммиакѣ, то другіе газы не соединяются, одинъ ацетиленъ даетъ красный осадокъ (для Ag сѣрый), способный при ударѣ разлагаться со взрывомъ. Этотъ красный осадокъ выдѣляется ацетиленъ при дѣйствіи кислотъ. Такимъ образомъ и получаютъ чистый ацетиленъ. Ацетиленъ и его гомологи также легко реагируютъ съ сулемою HgCl^2 (Кучеровъ, Фаворскій). Ацетиленъ представляетъ сильно пахучій (какъ чеснокъ) газъ, сжигаемый подъ давленіемъ около 40 атм.—при обыкн. темп., образуя бездв. жидкость, кипящую при -85° . Горитъ онъ весьма яркимъ пламенемъ, что понятно изъ большого относительнаго содержанія углерода и что служить причиною его

лена (абс. или крит. темп. его кипѣнія $+37^\circ$) и сжатаго ацетилена. Онъ сильно растворяется (до 25 об. при об. давл.) въ ацетонѣ; даже вода растворяетъ его болѣе (до 50% по объему), чѣмъ какой-либо другой углеводородный газъ, что зависитъ, вѣроятно, отъ зачатка кислотныхъ свойствъ ацетилена. (См. гл. 14, вын. 62: C^2H^2 ; C^2HNa , C^2Na^2 , C^2Ca).

[49] Это достигается легко въ тѣхъ газовыхъ лампахъ, какія употребляются въ лабораторіяхъ и описаны во введеніи. Въ этихъ лампахъ газъ сперва смѣшивается съ воздухомъ, въ длинной трубкѣ, поверхъ которой и зажигается. Но если его зажечь внутри трубки, то отъ охлажденія о стѣнки металлической трубки газъ не догораетъ и образуетъ ацетиленъ, что слышно по запаху и что можно доказать, приводя происходящій газъ (аспираторомъ) въ аммиачный растворъ полухлористой мѣди.

примѣненія для освѣщенія. При этомъ въ закрытомъ сосудѣ готовится ацетиленъ дѣйствіемъ воды на C^2Ca и сдвоенный выпускается чрезъ очень тонкую щель, по выходѣ изъ которой зажигается [50].

Во множествѣ отношеній примѣчательно образованіе и находженіе въ природѣ громадныхъ массъ нефти, или смѣси жидкихъ углеводородовъ, преимущественно изъ рядовъ C^nH^{2n} и C^nH^{2n+2} [51]. Въ нѣкоторыхъ гористыхъ мѣстностяхъ, какъ напримѣръ, у насъ около склоновъ Кавказскаго хребта, въ предгорьяхъ и въ направленіяхъ параллельныхъ съ хребтами горъ, изъ земли, вмѣстѣ съ соленою водою и горючими газами (CH^4 и др.), вытекаетъ маслянистая горючая жидкость, имѣющая смоляной запахъ, представляющая темнубурый цвѣтъ и болѣе легкая, чѣмъ вода. Такая жидкость называется нефтью или горнымъ масломъ (petroleum); ее добываютъ въ большихъ количествахъ, проводя въ такихъ мѣстахъ, гдѣ замѣчаются слѣды нефти [51 bis], колодцы и глубокия бу-

[50] Въ ацетиленовыхъ лампахъ площадь отверстія для выхода газа въ 15—25 разъ менѣе, чѣмъ въ горѣлкахъ для свѣтильнаго газа. Между гомологами ацетилена C^nH^{2n-2} ближе всѣхъ стоитъ C^2H^2 . Извѣстный изомеръ: аллиленъ CH^2CCH , алленъ CH^2CCH^2 и замкнутаго строенія $CH^2(CH^2)^2$.

[51] Въ американской нефти, особенно въ наиболее летучихъ ея частяхъ, преобладаютъ предѣльные углеводороды; въ бакинской нефти углеводороды состава C^nH^{2n} (Лисенко, Марковниковъ, Бейльштейнъ), но несомнѣнно (Менделѣевъ) содержится и предѣльные C^nH^{2n+2} . Строеніе нефтяныхъ углеводородовъ извѣстно только для низшихъ гомологовъ, но несомнѣнно, что различіе углеводородовъ пенсильванской и бакинской нефти, кипящихъ при одной и той же температурѣ (послѣ надлежащаго очищенія повторенной, методической перегонки, которую очень удобно производить при помощи водяныхъ паровъ и пропусканія паровъ чрезъ сгущенную ихъ часть, то есть чрезъ ректификацію), зависитъ не только отъ преобладанія въ первой предѣльныхъ, а во второй наftenовъ C^nH^{2n} , но и отъ различія состава и строенія соответственныхъ порцій перегонки. Бакинскіе продукты нефти богаче углеородомъ (оттого они должны горѣть въ лампахъ надлежащаго устройства болѣе яркимъ свѣтомъ), выше удѣльнымъ вѣсомъ и обладаютъ большимъ внутреннимъ треніемъ (поэтому пригоднѣе для смазки механизмовъ), чѣмъ американскіе, собирающіеся при тѣхъ же температурахъ кипѣнія.

ровыя скважины, изъ которыхъ иногда нефть выбрасывается фонтаномъ на значительную вышину [52]. Выдѣленіе нефти всегда сопровождается выдѣленіемъ соленой воды и болотнаго газа. Нефть добываютъ съ давнихъ временъ у насъ, въ Россіи, на Апшеронскомъ полуостровѣ — около Баку, въ Бирмѣ (Индіи), въ Галиціи около Карпатъ, въ Америкѣ, особенно въ Пенсильваніи, въ Канадѣ и др. Нефть представляетъ не какой-либо опредѣленный углеводородъ, а смѣсь многихъ и, смотря по количественному содержанию разныхъ углеводородовъ, ея плотность, внѣшній видъ и другія свойства измѣняются. Легкіе сорта нефти имѣютъ удѣльный вѣсъ около 0,8, тяжелые же до 0,98; первые представляютъ жидкости весьма подвижныя и, сравнительно, болѣе летучія; послѣдніе содержатъ менѣе летучихъ углеводородовъ и менѣе подвижны. Если перегонять легкіе сорта нефти, то температура кипѣнія въ парахъ постоянно измѣняется, начиная отъ 0° и доходя до 350° и выше. То, что перегоняется сперва, представляетъ весьма подвижную, безцвѣтную эфирную жидкость (газолинъ, лигроинъ, бензинъ и т. п.), изъ которой можно извлечь углеродистые водороды, кипящіе начиная отъ 0° , а именно, углеродистые водороды: C^4H^{10} , C^5H^{12} (кипятъ при 30°), C^6H^{14} (кипятъ около 62°), C^7H^{16} (кипятъ около 90°) и т. д. Тѣ части перегонки нефти, которыя ки-

[51 bis] Вѣроятно, что при глубокихъ буреніяхъ нефть станутъ находить и тамъ, гдѣ нѣтъ на поверхности ея признаковъ, такъ какъ въ нѣкоторыхъ хребты горъ сгладились, а нефть въ глубинахъ можетъ сохраниться (запертая глинистыми слоями) неопредѣленно долго.

[52] Образованіе нефтяныхъ фонтановъ (извергающихся иногда послѣ прохожденія буреніемъ покрывающихъ или запирающихъ верхнихъ глинистыхъ породъ, лежащихъ надъ слоями песковъ, пропитанныхъ нефтью) основывается несомнѣнно на давленіи или упругости горючихъ углеводородныхъ газовъ, сопровождающихъ нефть и въ ней подъ давленіемъ растворяющихся. Иногда нефтяные фонтаны превосходятъ высоту 100 метровъ, напр. фонтанъ 1887 года около Баку. Нефтяные фонтаны обыкновенно дѣйствуютъ периодически и ихъ сила съ теченіемъ времени ослабляется, что и должно быть, потому что газы, производящіе фонтаны, находятъ выходъ, а прибывающая къ буровой скважинѣ нефть выноситъ съ собою песокъ, отчасти засоряющій скважину.

пять выше 130° и содержать углеродистые водороды съ C^9 , C^{10} , C^{11} и т. д., входят въ составъ общеупотребительнаго для освѣщенія маслянистаго вещества, называемаго *керосиномъ*, или *фотогеномъ*, *фотонафтиломъ* и др. Керосинъ представляетъ удѣльный вѣсъ отъ 0,77 до 0,84 и имѣетъ запахъ, свойственный нефти. То, что гонится изъ нефти ниже 130° и имѣетъ удѣльный вѣсъ ниже 0,75, входитъ въ бензинъ, лигроинъ и т. п., они употребляются для растворенія каучука, для вывода пятенъ, для сожиганія въ двигателяхъ (напр. для велосипедовъ и т. п.) и др. Тѣ части нефти (перегоняющіяся безъ измѣненія только при содѣйствіи перегрѣтаго водянаго пара, а иначе сильно разлагающіяся), которыя кипятъ выше $275—300^{\circ}$ и имѣютъ удѣльный вѣсъ выше 0,84, образуютъ отличное и *безопасное* отъ воспламененія (что въ пожарномъ отношеніи очень важно) масло [53], мо-

[53] Это такъ называемое промежуточное (между керосиномъ и смазочными маслами) масло, соларовое масло или *пиронафта*. Лампы, пригодныя для его сожиганія, уже выдѣлываются, но еще требуютъ улучшенія, а главное—болѣе широкаго распространенія, котораго нынѣ не достаётъ по двумъ причинамъ. 1) Въ американской нефти, продукты изъ которой наиболѣе распространены во всемирномъ потребленіи, мало промежуточнаго масла и оно вводится частію въ керосинъ, частію въ смазочныя масла. 2) Бакинская нефть, могущая дать много (до 30%) промежуточнаго масла, добывается въ громадномъ количествѣ, около 500 милл. пуд. въ годъ, не имѣетъ правильнаго сбыта въ мировую торговлю, а для потребленія Россіи (около 35 милл. пуд. керосина въ годъ) и для ограниченаго (до 80 милл. пуд. въ годъ) вывоза (по единственному пути закавказской жел. дорогѣ) въ западную Европу достаточно тѣхъ легучихъ и въ пожарномъ отношеніи опасныхъ частей нефти, которыя входятъ въ керосинъ американскаго типа, п. ч. бакинская нефть даетъ около 25% такого керосина. Потому нынѣ добыча пиронафта не существуетъ въ достаточныхъ размѣрахъ и весь міръ пользуется огнеопаснымъ керосиномъ. Когда за Кавказомъ устроится отъ Баку до Чернаго моря нефтепроводъ (въ Америкѣ ихъ много, доставляющіе отъ источниковъ Пенсильваніи сырую нефть къ берегамъ океана, гдѣ нефть передѣлываютъ въ керосинъ и др. продукты), тогда масса бакинской нефти дастъ безопасныя освѣтительныя масла и они, безъ всякаго сомнѣнія, найдутъ громадный сбытъ. Смѣсь промежуточнаго масла съ керосиномъ, или *бакуоль* (уд. вѣсъ 0,84—0,85), можетъ (при отгонѣ бензина) составить наиболее пригодное

гущее горѣть въ лампахъ и съ выгодою замѣнять керосинъ [54]. Части нефти, перегоняющіяся еще при высшихъ температурахъ и имѣющія удѣльный вѣсъ выше 0,9, возгорающіяся въ бакинской нефти въ изобиліи (около 30%), даютъ общеупотребимое *смазочное*, машинное масло. Остающійся деготъ при перегонкѣ съ перегрѣтымъ (около 410°) водянымъ паромъ даетъ, разлагаясь, *вазелинъ* (входитъ въ помады, пластыри и т. п., представляетъ видъ спуска). Такъ, всѣ части нефти находятъ много практически-цѣнныхъ примѣненій и промышленность много выигрываетъ отъ ея потребленія, тѣмъ болѣе, что нефть и всякіе отъ нея отбросы могутъ служить для топлива [55].

Такъ какъ нефть находятъ даже въ древнѣйшихъ силлурійскихъ породахъ, отвѣчающихъ такимъ эпохамъ жизни

для практики освѣтительное масло, потому что, будучи мало огнеопасенъ (вспышка отъ 40° до 60°), бакуоль будетъ болѣе дешева (бакинская нефть даетъ до 60% бакуоля) и вполне хорошо горитъ въ лампахъ, лишь мало отличающихся отъ тѣхъ, которыя всюду устраиваются для сожиганія обычнаго (огнеопаснаго, вспышка 20° — 30°) керосина.

[54] Замѣна обычнаго керосина бакинскимъ пиронафтомъ, или промежуточнымъ масломъ, или бакуолемъ (вын. 53), представить не только выгоду въ пожарномъ отношеніи, но и въ экономическомъ. Тонна (61 пудъ) сырой нефти въ Америкѣ, на берегу океана, стоитъ болѣе 12-ти руб. и можетъ дать до $2/3$ тонны керосина, пригоднаго для обычныхъ лампъ. Тонна сырой нефти нынѣ въ Баку стоитъ отъ 3 до 6 р., а при нефтепроводѣ должна стоить, на берегу Чернаго моря, не дороже 8 р. А тонна бакинской нефти можетъ дать керосина, бакуоля и пиронафта, пригодныхъ для ламповаго освѣщенія, также до $2/3$ тонны.

[55] Нефтяное отопленіе въ большихъ размѣрахъ примѣняется въ Россіи, по причинѣ не только дешевизны нефти и *остатковъ* отъ добычи изъ нея керосина, но и по причинѣ того, что нѣтъ нынѣ у насъ путей сбыта всякихъ продуктовъ бакинской нефти въ мировую торговлю, такъ какъ 300—400 мил. пуд. въ годъ одного этого товара закавказская ж. дорога вывозитъ не можетъ, а она единственный путь. Сама нефть и разныя ея отбросы составляютъ превосходнѣйшее топливо, могущее горѣть безъ дыма и давать высшія температуры (сталь и желѣзо плавятся легко на нефти). Для замѣны куб. сажени сухихъ (около 250 пуд.) дровъ при топкѣ паровиковъ необходимо около 100 пудовъ хорошаго (напр. донецкаго) каменнаго угля, нефти же достаточно 60—70 пудовъ и нѣтъ надобности въ истопникахъ, ибо она, какъ жидкость, потечетъ, куда слѣдуетъ, въ должномъ количествѣ. Экономическіе и др. вопросы, касающіеся американской нефти, по-

земли, отъ которыхъ осталось мало слѣдовъ организмовъ, такъ какъ изъ верхнихъ пластовъ земли въ нижіе (болѣе древніе) нефть проникать не можетъ, ибо всплываетъ на водѣ (а вода проникаетъ во всѣ пласты земли), а потому стремится проникать на ея поверхность, и такъ какъ мѣстонахожденія нефти отвѣчаютъ предгорьямъ и параллельны съ направлениемъ горъ, то образованіе нефти изъ органическихъ остатковъ весьма сомнительно [56], а болѣе вѣроятно при-

дробно развиты мною въ нѣсколькихъ отдѣльныхъ сочиненіяхъ, къ которымъ и отсылаемъ желающихъ (Д. Менделѣевъ: 1) Нефтяная промышленность Пенсильваніи и Кавказа, 1870; 2) Гдѣ строить нефтяные заводы, 1880; 3) По нефтянымъ дѣламъ, 1883; 4) Бакинское нефтяное дѣло, 1886 г.; 5) Всемирная Колумбова выставка 1893, въ Чикаго: Промышленность и торговля Россіи, статья о нефтяной промышленности).

[56] Такъ какъ при сухой перегонкѣ дерева, водорослей и т. п. растительныхъ остатковъ, равно какъ и при разложеніи жировъ дѣйствіемъ жара (въ запаянныхъ сосудахъ), образуются углеводороды: сходные съ нефтяными, то первѣ всего мысль обращается къ этимъ источникамъ нефтеобразованія. Но гипотеза происхожденія нефти изъ растительныхъ остатковъ требуетъ непремѣнно угля, какъ главнаго остатка разложенія, нефть же встрѣчается въ Пенсильваніи и Канадѣ въ пластахъ силлурійскихъ и девонскихъ, угля не заключающихъ и отвѣчающихъ эпохъ еще не богатой организмами. Изъ растительныхъ остатковъ каменноугольной, юрской и вообще новыхъ эпохъ образовались каменные угли, но, судя по ихъ составу и строенію, они подвергались разложенію того самаго рода, какъ торфъ, причемъ жидкіе углеводороды не могутъ образовываться въ такой массѣ, какую видимъ въ нефти. Приписывая происхожденіе нефти разложенію жира (адипосира, трупнаго жира) допотопныхъ животныхъ, мы встрѣчаемъ три едва ли преодолимыхъ трудности: 1) животные остатки должны были бы дать много азотистыхъ веществъ, а ихъ очень мало въ нефти; 2) громадность массы уже открытой нефти и незначительность содержанія жировъ въ живомъ тѣлѣ и 3) параллелизмъ мѣстонахожденій нефти съ горными краями остается совершенно непонятнымъ. Пораженный этимъ самымъ параллелизмомъ въ Пенсильваніи и вида, что нефтяные источники Кавказа окружаютъ весь хребетъ Кавказа (Баку, Тифлисъ, Гурія, Кубань, Тамань, Грозное, Дагестанъ), я и составилъ (1876 г.) послѣ побѣды въ Америкѣ излагаемую далѣе гипотезу минеральнаго происхожденія нефти. Намеки того же рода еще ранѣе дѣлалъ Бертелло, а въ новое время подобное же мнѣніе защищаетъ Муассанъ, хотя еще немало число ученыхъ, которые

писать ея образованіе дѣйствію воды, проникающей чрезъ трещины, образовавшіяся при подъемѣ горъ, въ глубь земли до того металлы-содержащаго накаленного ядра земли, который необходимо признать во внутренности земной. А такъ какъ метеорическое желѣзо часто содержитъ углеродъ (подобно чугуну), то, принявъ внутри земли на недосигаемыхъ глубинахъ содержаніе такого углеродистаго желѣза [57], можно полагать, что нефть тамъ произошла при дѣйствіи воды,

склонны производить нефть изъ допотопныхъ остатковъ животныхъ или растений.

[57] При подъемѣ горныхъ хребтовъ должны образоваться на вершинахъ трещины, отверстия сверху, а при подоживъ горъ трещины, отверстия книзу. Онѣ съ теченіемъ времени заполняются, засыпаются, но чѣмъ моложе горы (Аллеганскія выступили навѣрное гораздо ранѣе Кавказскихъ, которыя образовались въ третичную эпоху), тѣмъ свѣжѣе трещины и чрезъ нихъ вода должна получать доступъ такъ глубоко внутри земли, какъ въ нормѣ (на равнинахъ) быть этого не можетъ. Нахожденіе нефти именно въ предгорьяхъ хребтовъ—составляетъ главное наведеніе приводимой далѣе гипотезы.

Другимъ основнымъ поводомъ для нея служило соображеніе о средней плотности земли. Кавендишъ, Аіри, Корню, Бонсъ и др. различными методами нашли, что средняя плотность земли, считая воду=1, близка къ 3,5. А такъ какъ на поверхности земли много воды, и всѣ породы (пески, глины, известняки, граниты и т. п.) имѣютъ плотность не большую, чѣмъ 3, то очевидно, что (твердыя тѣла очень мало сжимаемы даже отъ величайшихъ давленій) внутри земли содержитсяъ вещество большей плотности, а именно, не менѣе 7 или 8. Что же можно тамъ допустить? Нѣчто тяжелое, содержащееся внутри земли, должно быть распространеннымъ не только на ея поверхности, но и во всей солнечной системѣ, потому что все заставляеть считать солнце и планеты происшедшими изъ одного матеріала, по гипотезѣ же Лапласа и Канта, наиболѣе вѣроятной, даже должно думать, что земля и планеты суть лишь отрывки солнечной атмосферы, успѣвшіе уже много охладиться и дать полужидкія внутри и твердыя снаружи массы, образующія планеты и спутниковъ. На солнцѣ же, изъ тяжелыхъ элементовъ, особо много желѣза, какъ показываетъ спектральный анализъ. Его въ окисленномъ состояніи много и на поверхности земли. Метеорные камни,носящіеся, какъ обломки планетъ, въ солнечной системѣ и изрѣдка на землю попадающіе, состоя изъ кремнеземистыхъ породъ подобныхъ земнымъ, часто содержатъ или сплошныя массы (напр., Палласово желѣзо, хранившееся въ музеѣ Слб. Академіи Наукъ) желѣза или вкрапленные зерна его (напр., въ оканскомъ метеоритѣ 1886 года). Поэтому вѣроятно и внутри земной массы находится много

проникшей чрез трещины породъ при поднятіи кражей горъ, ибо вода съ углеродистымъ желѣзомъ должна дать окислы желѣза и углеводороды [58]. Прямой опытъ показываетъ (Клоецъ, Менделѣевъ и др.), что такъ называемый зеркальный (марганцовистый,

богатый углеродомъ, химически связаннымъ) чугуунъ при обработкѣ кислотами даетъ жидкіе углеводороды, по составу, виду и свойствамъ [59] совершенно одинаковые съ нефтью [60], а углеродистый уранъ даетъ ихъ и прямо при дѣйствіи воды (Муассанъ).

желѣза въ металлическомъ видѣ. Держась гипотезы Лапласа, должно именно этого ждать, ибо желѣзо должно было стгустаться въ жидкость въ то время, когда другія составныя части земли были еще сильно накалены, и окислы желѣза еще не могли образоваться. Шлаки (кремнеземистые сплавы окисловъ, подобныя стеклу и расплавленнымъ горнымъ породамъ) прикрыли желѣзо и не дали ему сорваться на счетъ кислорода атмосферы и воды, именно еще въ ту эпоху, когда температура земли была весьма высока. Уголь былъ въ томъ же положеніи, его окислы также къ диссоціаціи способны (Девиль), и онъ также мало летучъ, а средствомъ къ желѣзу обладаетъ, да и въ метеорныхъ камняхъ углеродистое желѣзо встрѣчается (уголь и даже адманъ). Поэтому предположеніе о нахожденіи внутри земли углеродистаго желѣза составилось у меня изъ массы наведеній, которыя находятъ нѣкоторое реальное подтвержденіе въ томъ, что въ нѣкоторыхъ базальтахъ (это древнія лавы) нашли вкрапленные кусочки желѣза, такіе же какъ въ метеорныхъ камняхъ. Встрѣча желѣза съ углемъ при образованіи земли тѣмъ вѣроятнѣе, что въ природѣ преобладаютъ элементы съ малыми атомными вѣсами, а между ними изъ распространеннѣйшихъ самыя тугоплавкія и, следовательно, наименѣе сжимаемыя (гл. 15) суть именно углеродъ и желѣзо. Они перешли въ жидкій видъ тогда, когда была еще температура полной диссоціаціи всякихъ соединений. Отъ взаимодействия желѣза и угля должны были дать углеродистое желѣзо, и оно должно сохраниться накаленнымъ внутри земли. А отъ дѣйствія воды, особенно соленой, углеродистое желѣзо и можетъ дать нефть C_nH_{2n} .

[58] Примерное равенство этого образованія будетъ слѣдующее: $3Fe + C + 4nH^O = 3Fe^O + C^n + 2nH_2$ (окалина, магнитная окись) + $C^n + 2nH_2$.

[59] Клоецъ изслѣдовалъ углеводороды, происходящіе изъ чугуна при раствореніи его соляною кисл., и нашелъ C_nH_{2n} и др. Я обработывалъ кристаллическій марганцовистый чугуунъ (съ 8% углерода) тою же кислотою и получилъ жидкую смѣсь углеводородовъ, по запаху, виду и реакціямъ совершенно такую же, какъ природная нефть.

[60] Вѣроятно нефть происходила при всякихъ подъемахъ горныхъ кражей, но только въ немногихъ случаяхъ находились условия для ея сохраненія подъ землею. Вода, проникнувъ внутрь земли, давала тамъ смѣсь паровъ нефти и водяныхъ, и эта смѣсь выходила по трещинамъ къ холоднымъ частямъ

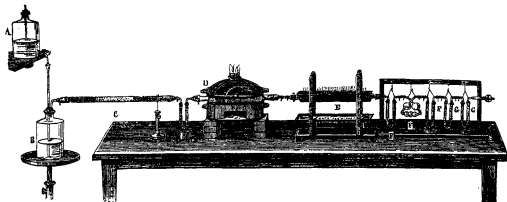
земной оболочки. Нефтяныя пары, ступаясь, давали нефть и, если не было препятствій, она являлась на поверхности земли и воды. Здѣсь часть ея пропитывала породы (быть можетъ таковы многіе смолистые сланцы, бокситы, доманитъ и т. п. горючія образованія), другая неслась по водѣ, окислялась, испарялась и прибывала къ берегамъ (кавказская нефть, вѣроятно, этимъ способомъ, во время существованія Арало-Каспійскаго моря, доносилась до Сызранскихъ береговъ Волги, гдѣ много пластовъ проникнуто нефтью и ея продуктами окисленія, подобными асфальтамъ и киру), большая же часть такъ или иначе стгнала, то есть давала CO_2 и H^O . Если же смѣсь паровъ: воды и нефти, образовавшаяся внутри земли, не имѣла прямого выхода на земную поверхность, то она всеже по трещинамъ должна была проходить до поверхностныхъ, болѣе холодныхъ, пластовъ и здѣсь охлаждалась. Нѣкоторыя породы (глины), нефти не поглощая, только размывались теплою водою и образовали грязь, которую и теперь видимъ выпирающею изъ земли въ видѣ грязныхъ вулкановъ. Въ окрестности Баку, соединяя съ нефтяными мѣстностями, полны такими вулканами, еще и нынѣ по временамъ дѣйствующими. Въ старыхъ мѣсторожденіяхъ (каковы пенсильванскія) нефти и эти отдушины закрылись, и сами грязные вулканы успѣли смыться. Нефть же и углеводородные газы, съ нею происшедшіе подъ давленіемъ сверху лежавшей земли и воды, пропитывали пласты песку, могущаго принимать массу подобной жидкости, и если сверху были нефтенепроницаемые пласты (плотные, глинистые, водою смоченные), то нефть могла въ нихъ скопляться. Тамъ она хранится отъ давнихъ геологическихъ временъ до нашихъ дней, сжатая и разстравившая подъ давленіемъ газы, которые выходятъ мѣстами изъ земли и даютъ нефтяныя фонтаны. Если же все это принять, то можно думать, что въ сравнительно молодыхъ (геологически) горныхъ краяхъ, каковы Кавказъ, нефть образуется и нынѣ. Такое (побочное) предположеніе можетъ объяснить тотъ примѣчательный фактъ, что въ Пенсильваніи данное мѣсто, гдѣ добываютъ нефть, быстро, лѣтъ въ 5, истощается и потому необходимо все время прибѣгать къ новымъ мѣстностямъ. Съ 1859 года такимъ образомъ добыча переходила по линіи параллельной Алеганамъ, на длину болѣе 200 верстъ и теперь истощалась почти. Перешли въ Огайо и Техасъ. Въ Баку же добыча идетъ съ незапамятныхъ временъ (персы добывали около деревни Балаханы) и до сихъ поръ все

ДЕВЯТАЯ ГЛАВА.

Соединенія углерода съ кислородомъ и азотомъ.

Углекислый газъ (или угольный ангидридъ, или двуокись углерода) CO_2 былъ первымъ, между всеми газами, отличенъ отъ атмосфернаго воздуха, еще въ XVI столѣтїи, Парацельсомъ и Вангельмонтомъ, которые знали, что

харистыхъ растворовъ, напримѣръ, при приготовленїи винограднаго вина; они знали, что онъ тождественъ съ тѣмъ газомъ, который происходитъ при горѣнїи угля, и что онъ находится въ нѣкоторыхъ случаяхъ въ природѣ. Впо-



Приборъ Дюма и Стаса для опредѣленїя состава углекислаго газа. Въ трубѣ, помѣщенной въ печи D, нагревается уголь, графитъ или алмазъ въ струѣ кислорода, выходящаго изъ стилиана B водою, текущею изъ A. Въ C кислородъ очищается отъ углекислаго газа и воды. Въ D образуется углекислый газъ съ подѣйствїемъ окиси углерода. Для превращенїя этой послѣдней въ углекислый газъ, продукты горѣнїя проходятъ черезъ трубку съ окисью жѣла, помѣщенную въ жаровнѣ E. Окись жѣла окисляетъ CO въ CO_2 , образуя металлическую жѣлу. Кали-аппаратъ F и трубки F, G, G, содержащїя щелочи, удерживаютъ углекислый газъ. Зналъ въѣтъ угля и въѣтъ происходящаго углекислаго газа (вѣзвѣшая F, F, G до и послѣ опыта), опредѣляла составъ CO_2 и пѣтъ углерода. 1/2м.

известковый камень при накаливанїи выдѣляетъ особый газъ, образующійся также и при спиртовомъ броженїи са-

лѣдствїемъ было найдено, что этотъ газъ поглощается щелочью, образуя при этомъ соль, выдѣляющую тотъ же газъ при дѣйствїи кислотъ. Пристлеемъ найдено было, что этотъ газъ находится въ воздухѣ, а Лавуазье опредѣлилъ его образованїе при дыханїи, горѣнїи, гнѣенїи и при возстановленїи металловъ углемъ, опредѣлилъ и составъ его, показавъ, что онъ содержитъ только кислородъ и углеродъ. Берцелїусъ, Дюма со Стасомъ и Роско опредѣлили его составъ; оказалось, что въ немъ со-

на одномъ и томъ же мѣстѣ. Количества же пенсильванской и бакинской годовой добычи нынѣ близки, а именно около 500 милл. пуд. въ годъ. Быть можетъ, что бакинское мѣсторожденїе, какъ болѣе молодое геологически, не столь природно истощено, какъ пенсильванское, а можетъ быть, что въ окрестностяхъ Баку еще и нынѣ продолжается нефтеобразованїе, чему указанїемъ отчасти служитъ продолжающаяся дѣятельность здѣсь грязныхъ вулкановъ. Однако и въ Баку для добычи приходится съ годами углублять буровыя скважины, въ 80-хъ годахъ ихъ глубины были около 80 сажень, къ 1902-му году они уже достигли до 150 сажень.

Такъ какъ многіе сорта нефти содержатъ въ растворѣ твердые мало летучїе углеводороды, подобные парафину и церезину (минеральному воску), то въ связи съ нефтеобразованїемъ объясняется и происхожденїе озокерита или горнаго воска (нефтагила), который въ Галиціи, около Новороссїйска, на Кавказѣ и на островахъ (особенно на Челекентѣ и на Святомъ остр.) Каспїйскаго моря

встрѣчается большими массами и служитъ для полученїя парафина и церезина, употребляемыхъ для дѣланїя свѣчъ и тому подобныхъ цѣлей.

Такъ какъ нефтяныя богатства Кавказа едва початы (около Баку и еще около Кубани и Грозной), а нефть находитъ многообразныя приложенїя, то предметъ этотъ, представляющїй большой интересъ для химиковъ и геологовъ, заслуживаетъ большого вниманїя какъ теоретическихъ, такъ и практическихъ дѣателей.

держится на 12 частей углерода 32 части кислорода. Объемное строение этого газа опредѣляется тѣмъ, что, при сжиганіи угля въ кислородѣ, объемъ не измѣняется, значитъ, **углекислый газъ занимаетъ тотъ же объемъ, какъ и кислородъ, который въ немъ находится**, то-есть атомы углерода, такъ сказать, располагаются между атомами кислорода для образованія углекислаго газа, O^2 занимаетъ 2 объема и есть частица обыкновеннаго кислорода, CO^2 также занимаетъ 2 объема и выражаетъ составъ и вѣсъ частицы этого газа. (Таково же отношеніе между водородомъ H^2 и ацетиленомъ C^2H^2 , только въ этомъ случаѣ входитъ C^2 , а тамъ одинъ атомъ углерода).

Углекислый газъ находится **въ природѣ**, какъ въ свободномъ состояніи, такъ и въ разнообразнѣйшихъ соединеніяхъ. Свободный онъ всегда содержится (гл. 5) въ воздухѣ, а въ растворѣ во всѣхъ видахъ воды. Онъ выдѣляется изъ вулкановъ, изъ трещинъ горъ и въ нѣкоторыхъ пещерахъ. Извѣстный Собачій гротъ, на Байскомъ берегу, около Неаполя, близъ озера Аньяно, представляетъ общезвѣстный примѣръ такого выдѣленія. Подобные же источники углекислаго газа находятся и во многихъ другихъ мѣстностяхъ. Такъ, во Франціи, въ Овернѣ, извѣстенъ отравленный фонтанъ (fontaine empoisonnée),—это круглая яма, окруженная богатою растительностію и постоянно выдѣляющая углекислый газъ. Въ лѣсу, окружающемъ Лахерское озеро, близъ Рейна, въ мѣстности потухшихъ вулкановъ, находится углубленіе, постоянно наполняющееся тѣмъ же газомъ. Насѣкомыя, прилетающія къ этому мѣсту, погибаютъ въ немъ, потому что животныя не могутъ дышать этимъ газомъ. За ними прилетаютъ птицы и также гибнутъ, чѣмъ и пользуются окрестные жители. Многіе минеральные источники доставляютъ въ воздухъ громадное количество этого газа. Виши во Франціи, Шпрудель въ Германіи, а у насъ Нарзанъ (въ Кисловодскѣ около Пятигорска) извѣстны своими углекислыми газовыми водами. Въ копяхъ и рудникахъ, погребахъ и колодцахъ, также очень часто выдѣляется этотъ газъ. Люди,

спускаясь въ такія мѣста, задыхаются. Горѣніе, гніеніе и броженіе различныхъ органическихъ веществъ даютъ поводъ къ образованію углекислаго газа въ природѣ. При дыханіи животныхъ во всякое время, при дыханіи же растений при отсутствіи свѣта, а также и при ихъ проростаніи выдѣляется въ воздухъ тотъ же углекислый газъ. Весьма простые опыты могутъ убѣдить каждаго въ образованіи углекислаго газа въ этихъ обстоятельствахъ; такъ, напримѣръ, пропуская выдыхаемый воздухъ чрезъ стеклянную трубку въ прозрачный растворъ извести (или барита) въ водѣ, получаютъ чрезъ нѣкоторое время бѣлый осадокъ, который содержитъ нерастворимое въ водѣ соединеніе извести съ углекислымъ газомъ. Заставляя проростать сѣмена растений подъ колоколомъ или въ закрытомъ сосудѣ, можно опредѣлить и здѣсь образованіе углекислаго газа. Заставляя животное, напримѣръ мышъ, жить подъ колоколомъ, можно опредѣлить съ точностію количество угольной кислоты, которое она выдыхаетъ; это будутъ десятки граммовъ въ сутки для мыши. Опыты подобнаго рода надъ **дыханіемъ животныхъ** производились съ весьма большою тщательностію и надъ большими животными, какъ надъ быками, овцами и т. п. Употребляя огромные герметическіе колокола и изслѣдуя газы, выдѣляющіеся при дыханіи, опредѣлили, что человекъ выдыхаетъ въ день около 900 граммовъ (болѣе 2-хъ фунтовъ) углекислаго газа, поглощая при этомъ 700 граммовъ кислорода [1]. Напомнимъ, что углекис-

[1] Количество выдыхаемаго человекомъ углекислаго газа распределяется въ сутки неравнообразно: во время ночи принимается болѣе кислорода, чѣмъ днемъ (ночью въ 12 часовъ около 450 граммовъ), а выдѣляется углекислаго газа днемъ болѣе, чѣмъ во время ночи и покоя, а именно: изъ 900 граммовъ суточного выдѣленія ночью выдѣляется всего около 375 а днемъ — около 525. Это зависитъ, конечно, отъ выдѣленія CO^2 при всякой работѣ, совершаемой человекомъ днемъ. Каждое возродившееся движеніе есть результатъ какого-либо измѣненія вещества, потому что сила сама собою происходить не можетъ (по закону сохраненія энергіи). Пропорціонально количеству сгорѣвшаго углерода, развивается въ организмѣ рядъ силъ, потребныхъ для разнообразныхъ движеній, производимыхъ животными. Доказательствомъ этому

лый газъ воздуха составляетъ основную пищу растений (гл. 3, 5 и 8).

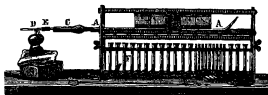
Въ состояннн соединеннн съ весьма разнообразными веществами, углекислый газъ едва-ли еще не болѣе распространенъ въ природѣ, чѣмъ въ свободномъ видѣ [1 bis]. Нѣкоторыя изъ этихъ веществъ обладаютъ постоянно

служить то, что во время работы человѣкъ выдыхаетъ въ теченн 12 часовъ, вмѣсто 525 граммовъ, 900 гр. CO_2 , поглощая при этомъ такое же количество кислорода, какъ и прежде, человѣкъ тогда — горитъ. Въ рабочн сутки ночью человѣкъ выдыхаетъ почти то же самое количество углекислаго газа, какъ и въ сутки покоя; но поглощаетъ за то сравнительно болѣе количество кислорода ночью, такъ что въ результатѣ рабочн сутокъ человѣкъ выдыхаетъ около 1300 граммовъ углекислаго газа и поглощаетъ около 950 грам. кислорода. Следовательно, отъ работы обнѣмъ матерн увеличивается. Углеродъ, расходующн на работу, поступаетъ изъ пищи; поэтому, пища животнаго должна содержать непрѣменно углеродистыя вещества, способныя растворяться отъ дѣйствн желудочныхъ соковъ и переходить въ кровь, или, какъ говорится, способныя перерабатываться. Такую пищу служатъ человѣку и всѣмъ другимъ животнымъ или вещества растнтельныя, или части другихъ животныхъ. Эти послѣднн, во всякомъ случаѣ, берутъ углеродистыя вещества изъ растений; въ растенняхъ же они образуются вслѣдствн отложенн углерода изъ углекислоты; происходящаго днемъ, во время дыханн растенн. Объемъ выдыхаемаго растеннми кислорода почти равенъ объему поглощаемаго углекислаго газа; значитъ, весь почти кислородъ, входящн въ растенн въ видѣ углекислаго газа, выдыхается растеннемъ въ свободномъ состоянн; отъ углекислаго газа остается, значитъ, въ растенн углеродъ. Въ то же время растенн поглощаетъ и своими листьями, и своими корнями влажность. Незавѣстнымъ намъ процессомъ эта поглощенная вода и этотъ оставшнйся отъ угольной кислоты углеродъ входятъ въ составъ растенн въ видѣ такъ называемыхъ *гидратовъ углерода*, составляющихъ главную массу растнтельныхъ тканей; представителями ихъ служатъ крахмалъ и клетчатка состава $\text{C}_n\text{H}_{10}\text{O}_5$. Ихъ составъ можно себѣ представить какъ соединенн углерода, оставшагося отъ угольной кислоты, съ водою: $\text{C} + 5\text{H}_2\text{O}$. Такимъ образомъ совершается въ природѣ, уже посредствомъ однихъ организмовъ растнтельныхъ и животныхъ, *круговоротъ* углерода, въ которомъ главнымъ членомъ служитъ углекислый газъ воздуха.

[1 bis] Отсюда и изъ того, что каменные угли произошли изъ растенн, и они питались CO_2 , должно заключать, что въ давнн геологическн времена въ воздухѣ было болѣе CO_2 , чѣмъ нынѣ, и это должно было влнать и на способность атмосферы лученспускать тепло земли, а потому влнало и на климаты. (См. гл. 5, вн. 25).

ствомъ и образуютъ огромныя массы земной коры. Таковы известняки, или углекислотная соль $\text{CaCO}_3 = \text{CO}_2 + \text{CaO}$; они образовались въ видѣ осадковъ въ моряхъ, когда-то бывшихъ на землѣ, чему доказательствомъ служить ихъ напластанное сложенн и множество остатковъ морскихъ животныхъ, находящихся нерѣдко въ пластахъ известняковъ. Мѣль, литографскн камень, известковая плита, мергели (смѣсь известняка съ глиной) и множество тому подобныхъ образованн земли служатъ примѣрами такихъ углекислотныхъ осадочныхъ образованн. Нерѣдко находятся въ землѣ и углекислотны соли различныхъ другихъ оснований, кромѣ известн, напримѣръ, магнезн, закиси желѣза, окиси цинка и т. п. Раковины слизняковъ представляютъ также составъ CaCO_3 , и многн известняки образованы исключительно изъ ракушекъ.

Такъ какъ углекислый газъ получается на-цѣло (вмѣстѣ съ водою) при сожиганн углеродистыхъ веществъ кислородомъ или веществами, легко его отдающими, напр., окисью мѣди,



Приборъ для опредѣленн содержанн С и Н въ органическихъ веществахъ, сожиганнхъ при окисленн ихъ съ окисью мѣди. 175.

то на этомъ основывается способъ опредѣленн количества углерода въ горючихъ углеродистыхъ веществахъ, потому что CO_2 легко собрать и по вѣсу ея судить о количествѣ углерода. Для этого обыкновенно помѣщаютъ въ запаянную съ одного конца стеклянную трубку АА смѣсь органическаго вещества (около 0,2 гр.) съ окисью мѣди и засыпаютъ остальную часть трубки также окисью мѣди. Въ открытый конецъ трубки вставляется пробка съ трубкою С, содержащею хлористый кальцнй и назначенною для поглощенн образующейся воды. Съ этою трубкою герметически соединяется (каучуковою трубкою Е) кали-аппаратъ или другой взвѣшенный при-

боръ (глава 5), содержащій щелочь, назначаемую для поглощенія углекислаго газа. Прибыль въ вѣсѣ этого прибора покажетъ количество углекислоты, образовавшейся при сжиганіи взятаго вещества, а по количеству углекислаго газа можно узнать и количество углерода, потому что 3 части углерода даютъ 11 частей углекислаго газа.

Для приготовления углекислаго газа въ лабораторіяхъ, а нерѣдко и на заводахъ, или просто сжигается уголь, или чаще на природную углеизвестковую соль дѣйствуютъ какою-либо кислотою; обыкновенно, впрочемъ, употребляютъ, такъ называемую, соляную кислоту, то-есть водной растворъ хлористаго водорода HCl потому, что образующееся при этомъ вещество—хлористый кальцій CaCl_2 —растворимо въ водѣ и не препятствуетъ дальнѣйшему дѣйствію кислоты на углеизвестковую соль (сѣрная кислота даетъ малорастворимый гипсъ). Какъ углеизвестковую соль, берутъ или известнякъ, или мѣль, или мраморъ [2]: $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} =$

$= \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$. Причина хода реакціи въ этомъ случаѣ та же, какъ при разложеніи селитры сѣрною кислотою; только тамъ получается гидратъ, а здѣсь ангидридъ кислоты, потому что гидратъ углекислоты H_2CO_3 не постояненъ и тотчасъ, какъ выдѣляется, разлагается на воду и свой ангидридъ. Очевидно, изъ объясненія причины дѣйствія сѣрной кислоты на селитру, что не всѣ кислоты могутъ служить для полученія углекислаго газа; именно, тѣ не будутъ выдѣлять его, которые или очень, химически, мало энергичны, или въ водѣ нерастворимы, или сами столь же легко летучи, какъ угольная кислота [3]. Но такъ какъ многія кислоты растворяются въ водѣ и менѣе летучи, чѣмъ углекислый газъ, то этотъ послѣдній выдѣляется при дѣйствіи большинства кислотъ на соли угольной кислоты, и это дѣйствіе идетъ при обыкновенной температурѣ [4].

Для приготовления углекислаго газа въ лабораторіяхъ обыкновенно берутъ мраморъ, кладутъ его въ двугорлую стеклянку и дѣйствуютъ на него соляною кислотою въ приборахъ, одина-

[2] Если рыхлый известнякъ, напр., мѣль, обить сѣрною кислотою, разбавленною равнымъ ей объемомъ воды, то она впитывается и, дѣйствуя на зерна соли, очень равномерно и долго выдѣляетъ углекислый газъ. Выдѣло углеизвестковой соли, конечно, можно взять другія углекислыя соли, напр., соду Na_2CO_3 , чѣмъ и пользуются, если желаютъ имѣть очень быструю струю углекислаго газа (напр., для его сжиганія). Но природная, кристаллическая углемагнезальная соль съ трудомъ разлагается соляною и сѣрною кислотами. Когда въ заводскомъ дѣлѣ, напр., для осажденія извести въ сахарномъ производствѣ требуются массы углекислаго газа, тогда чаще всего прямо сжигаютъ уголь, и продукты горѣнія, богатые CO_2 , вводятъ въ жидкость, содержащую известъ, при чемъ CO_2 и поглощается. Въ технику берутъ также иногда CO_2 , выдѣляющійся при броженіи или изъ пещей, въ которыхъ обжигаютъ известняки. При броженіи сусла, винограднаго сока и т. п. сладкихъ растворовъ, подъ вліяніемъ дрожжевыхъ организмовъ измѣняется глюкоза $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ въ спиртъ $(2\text{C}_2\text{H}_5\text{O})$ и углекислоту (2CO_2) , которая и выдѣляется въ видѣ газа, а если броженіе кончается въ закупоренной бутылкѣ, то получается шипучее вино. Когда углекислый газъ готовится для насыщенія воды или другихъ напитковъ, непременно нужно имѣть его въ возможно чистомъ видѣ; а въ томъ состояніи, въ какомъ онъ выдѣляется посредствомъ кислотъ изъ обыкновенныхъ известняковъ, онъ содержитъ, кромѣ нѣкотораго количества кислоты, еще и орга-

ническія вещества, находящіяся въ известнякѣ. Для уменьшенія количества этихъ веществъ берутъ возможно плотные доломиты, содержащіе меньше органическихъ веществъ, и образующіи газъ пропускаютъ, кромѣ другихъ промывныхъ снарядовъ, черезъ растворъ марганцовокаліевой соли, которая не поглощаетъ углекислаго газа и разрушаетъ органическія вещества.

[3] Хлорноватистая кислота HClO и ея ангидридъ Cl_2O не вытѣсняютъ углекислоты, а сѣрнистый водородъ относится къ угольной, какъ азотная кислота къ соляной—избытокъ одной вытѣсняетъ другую.

[4] Такъ въ обычныхъ содовыхъ порошкахъ берутъ двууглекислотную (или кислую угленатровую) соль NaHCO_3 и смѣшиваютъ ее съ порошкомъ лимонной или винной кислоты. Порошки въ сухомъ видѣ не выдѣляютъ CO_2 , а при обливаніи водою выдѣленіе идетъ сильно и быстро, что зависитъ отъ перехода веществъ въ растворъ. Соли угольной кислоты можно открывать именно на основаніи того, что онѣ выдѣляютъ углекислый газъ съ шипѣніемъ, при дѣйствіи всѣхъ кислотъ. Уксусъ, заключающій уксусную кислоту, налитый на известковую плиту, мраморъ, золу, малахитъ (заключающій углекислую соль) и т. п., выдѣляетъ углекислый газъ съ шипѣніемъ. Замѣтимъ, что въ отсутствіи воды ни HCl , ни даже H_2SO_4 , ни уксусная кислота не дѣйствуютъ, напр., на известнякъ, къ чему мы возвратимся впоследствии.

ковыхъ съ тѣми, которые служатъ для добыванія водорода. Выдѣляющійся газъ уносить съ собою, чрезъ газотводную трубку, часть летучаго хлористаго водорода и поэтому долженъ быть промытъ пропусканіемъ газа чрезъ другую двугорлую стекляну съ водою [5]. Накаливаніемъ многихъ солей угольной кислоты точно также можно добывать углекислый газъ; такъ, напримѣръ, при накаливаніи углемagneзiальной соли, $MgCO_3$ (въ доломитѣ), выдѣленіе происходитъ очень легко, особенно въ присутствіи водяныхъ паровъ. Кислыя соли угольной кислоты (наприм., $NaHCO_3$, см. далѣе) очень легко и много выдѣляютъ CO_2 при нагреваніи.

Углекислый газъ безцвѣтенъ, имѣетъ слабый запахъ и легкій кислый вкусъ; плотность его, въ газообразномъ состояніи, въ 22 раза болѣе плотности водорода, потому что его частичный вѣсъ равенъ 44 [6]. Углекислый газъ

[5] Прямые наблюденія, сдѣланныя (1876) Бугоскимъ и Каяндеромъ, приводятъ къ тому заключенію, что количество углекислаго газа, выдѣляющагося при дѣйствіи кислоты на мраморъ (по возможности однородный), прямо пропорціонально времени дѣйствія, мѣрѣ поверхности и концентраціи кислоты и обратно пропорціонально частичному вѣсу кислоты. Если величина поверхности каррарскаго мрамора равна 1 дециметру, время дѣйствія равно одной минутѣ, а въ куб. дециметрѣ или литрѣ кислоты содержится 1 граммъ хлористаго водорода, то выдѣляется около 0,02 грамма углекислоты. Если въ литрѣ будетъ n гр. HCl , то выдѣляется, судя по опытамъ, $n \cdot 0,02$ гр. CO_2 . Слѣдовательно, при содержаніи въ литрѣ 36,5 (= HCl) гр. хлористаго водорода выдѣляется въ каждую минуту около 0,73 грамма (около $\frac{1}{2}$ литра) углекислаго газа. Если замѣнить хлористый водородъ азотною и бромистоводородною кислотами, то, при содержаніи пайнаго количества кислоты, выдѣляется такое же количество углекислаго газа. Такъ при содержаніи въ литрѣ 63 (= HNO_3) гр. азотной или 81 гр. (= HBr) бромистоводородной кислоты выдѣляется опять 0,73 гр. углекислаго газа. Подобныя же опредѣленія производилъ Спрингъ (1890).

[6] Будучи въ $1\frac{1}{2}$ раза тяжелѣе воздуха, углекислый газъ трудно диффундируетъ. т. е. трудно смѣшивается съ воздухомъ, и тонетъ въ немъ. Это можно показать многими способами; такъ, напримѣръ, изъ цилиндра, наполненнаго углекислымъ газомъ, можно осторожно перелить его въ другой цилиндръ, наполненный воздухомъ. Если въ первомъ сперва погасило зажженное тѣло, то послѣ выливанія оно будетъ горѣть въ немъ, а будетъ тухнуть въ томъ цилиндрѣ, въ который перелитъ CO_2 .

представляетъ одинъ изъ примѣровъ газообразныхъ веществъ, давно превращенныхъ во всѣ три состоянія. Для полученія жидкаго угольнаго ангидрида, углекислый газъ нужно подвергнуть давленію 36 атмосферъ, при 0° [7]. Температура (критическая) абсолютнаго кипѣнія для него = $+32^\circ$ [8]. Жидкій CO_2 безцвѣтенъ, не смѣшивается съ водою; но растворяется въ спиртѣ, эфирѣ и маслахъ, при 0° (давл. около 3,5 ат.) имѣетъ удѣльный вѣсъ около 0,9 [8 bis]. Температура кипѣнія этой жидкости лежитъ около -78° , то-есть, значить, давленіе углекислаго газа при этой температурѣ близко къ атмосферному. При обыкновенномъ давленіи, жидкая CO_2 сохраняется нѣкоторое время (имѣя t выше -50°), вслѣдствіе того, что для испаренія требуетъ значительнаго количества тепла (скрытое тепло при $0^\circ = 55$ ед.). Если же испареніе совершается быстро съ большой по-

Если въ цилиндръ, и вообще въ какой либо сосудъ, нагустить нѣкоторое количество углекислаго газа и потомъ бросить мыльные пузыри, то они тонуть только до того мѣста, въ которомъ начинается атмосфера углекислаго газа, потому что послѣднія тяжелѣе мыльныхъ пузырей, наполненныхъ воздухомъ. Конечно, спустя нѣкоторое время, углекислый газъ, находящійся въ открытомъ сосудѣ, все-таки будетъ смѣшиваться съ воздухомъ и равномерно распространяться въ немъ, какъ соль въ водѣ.

[7] Въ первый разъ такое сгущеніе было произведено Фарадеемъ, который запаивалъ въ трубку смѣсь углекислой соли и сѣрной кислоты. Вслѣдствіи такой способъ добыванія была весьма значительно улучшена Тилорье и Наттереромъ. Приборъ послѣдняго изображенъ въ гл. 6 при описаніи N^2O . Необходимо замѣтить, что сжиженіе углекислоты требуетъ весьма хорошихъ сгустительныхъ аппаратовъ, постояннаго охлажденія и быстраго приготовленія большой массы углекислаго газа.

[8] Имѣя тотъ же частичный вѣсъ, какъ N^2O , углекислый газъ при сжиженіи очень сходенъ съ закисью азота.

[8 bis] Налитый въ стеклянную трубку, которая потомъ запаива, сгущенный въ жидкость углекислый газъ сохраняется весьма легко, потому что толстостѣнная трубка выдерживаетъ легко то давленіе, которое свойственно этой жидкости, при обыкновенной температурѣ, а именно, около 50 атмосферъ давленія. При -20° уд. вѣсъ почти = 1, при $+20^\circ$ около 0,77, при критич. темп. $+31^\circ,4$ около 0,46. Тогда и газообразная CO_2 имѣетъ почти ту же плотность, ибо давленіе около 75 атм.

верхности (или при выкачивании), напр., когда жидкость льется тонкою струею, то происходит такое понижение температуры, что CO_2 превращается в твердую снѣгообразную массу, плавящуюся около -60° . Вода и ртуть, равно какъ и многія другія жидкости, замораются отъ прикосновения со снѣгоподобною углекислою [9]. Въ этомъ видѣ (особенно послѣ сжатія въ плотную массу) CO_2 легко сохраняется въ теченіи нѣкотораго времени на открытомъ воздухѣ, потому что требуетъ для превращенія въ газъ еще больше тепла, чѣмъ въ жидкомъ видѣ [9 bis].

Углекислый газъ сгущается въ жидкость способенъ и довольно значительно **растворяется въ водѣ**, спиртѣ и другихъ жидкостяхъ. О растворимости

[9] При выпусканіи тонкою струею въ закрытый металлическій сосудъ жидкая CO_2 даетъ лишь около $\frac{1}{3}$ своей массы твердой CO_2 , остальная часть испаряется. Опытъ охлажденія съ твердою CO_2 лучше всего дѣлать, смѣшивая ее съ эфиромъ—иначе точекъ прикосновения будетъ мало. Если чрезъ смѣсь жидкой CO_2 и эфира продувать струи воздуха, то испареніе идетъ быстро и охлажденіе получается большое. Нынѣ уже на особыхъ заводахъ (и при производствѣ искусственныхъ минеральныхъ водъ) сгущаютъ заводскимъ образомъ CO_2 , наливаютъ въ желѣзные цилиндры и закупориваютъ винтовыми кранами; въ такомъ видѣ жидкая CO_2 хранится безпредѣльно долго, развозится и продается. Ее примѣняютъ, напр. при разливѣ и подъемѣ пива, тамъ гдѣ нужны низкія температуры и т. п.

[9 bis] Твердый угольный ангидридъ (уд. вѣсъ около 1,4), несмотря на свою весьма низкую температуру, можетъ быть безопасно положенъ на кожу, потому что постоянно отдѣляетъ газъ, не допускающій прикосновения къ кожѣ; но если кусокъ снѣгообразной углекислоты сжать между пальцами, то происходитъ сильное отмораживаніе, сходное съ обжогомъ. Смѣшивая снѣгообразную углекислоту съ эфиромъ, получаютъ полужидкую массу, могущую служить средствомъ для искусственнаго охлажденія. Такая смѣсь можетъ служить для превращенія въ жидкость многихъ другихъ газовъ, напримѣръ: хлора, закиси азота, сѣрнистаго водорода и другихъ. Подъ колоколомъ воздушнаго насоса испареніе такой смѣси происходитъ гораздо быстрѣе и, вслѣдствіе того, охлажденіе еще больше. Въ этомъ случаѣ сжижаются многіе газы, другимъ способомъ непревращаемые въ жидкость, какъ, напримѣръ: маслородный газъ, хлористый водородъ и другіе. Трубка съ жидкой угольной кислотой въ этомъ случаѣ застываетъ въ стеклообразную, прозрачную, твердую массу, равно какъ и многіе другіе, сгущенные въ жидкость, газы.

въ водѣ было говорено въ главѣ 1-й. Въ спиртѣ углекислый газъ растворяется еще въ большей мѣрѣ, чѣмъ въ водѣ, а именно, при 0° 1 объемъ спирта растворяетъ 4,3 объема этого газа, а при 20° 2,9 объема. Водяные растворы углекислого газа, подъ давлениемъ нѣсколькихъ атмосферъ, приготавливаютъ въ аптекахъ и на заводахъ искусственно, потому что вода, насыщенная углекислымъ газомъ, представляетъ средство, усиливающее пищевареніе и утоляющее жажду. Для этого цѣли углекислый газъ накачиваютъ посредствомъ нагнетательнаго насоса въ закрытый сосудъ, содержащій воду, а отсюда—распредѣляютъ въ бутылки, употребляя особые приемы для быстрого и герметическаго ихъ зашпировація. Такъ приготавливаютъ разныя шипучіе напитки и искусственныя шипучія вина. Содержаніе углекислого газа въ водѣ имѣетъ весьма важное значеніе въ природѣ, потому что вода приобретаетъ отъ CO_2 свойство разрушать и растворять многія вещества, не измѣняемая чистою водою; такъ, напримѣръ, фосфорно и углекислосодержащія соли растворяются въ углекислой водѣ. Если вода внутри земли насыщена углекислымъ газомъ, подъ давлениемъ, то количество углекислосодержащей соли, находящееся въ растворѣ, можетъ достигнуть 3-хъ граммовъ на литръ и тогда, при выходѣ на поверхность земли, по мѣрѣ потери углекислого газа, будетъ выдѣляться изъ раствора и углекислосодержащая соль [10].

[10] Если такая вода просачивается по трещинамъ и входитъ въ пещеру, то испареніе будетъ медленное, и вслѣдствіе того, медленно будутъ образовываться въ тѣхъ мѣстахъ, гдѣ капаетъ вода, наросты углекислосодержащей соли, совершенно сходные съ тѣми, какіе происходятъ зимою, при таеніи снѣга на кровляхъ. Подобныя коническія и цилиндрическія каменные сосульки образуютъ такъ называемые сталактиты, т. е. наросты, спускающіеся сверху, и сталагмиты, образующіеся на днѣ пещеры. Иногда тѣ и другіе сходятся вмѣстѣ и составляютъ цѣлыя колонны, которыми наполнены пещеры. Многія изъ такихъ пещеръ знамениты своею живописностью, напримѣръ, Антипаросская пещера въ Греческомъ Архипелагѣ. Подобная же причина опредѣляетъ образование туффа, т. е. наздреватыхъ массъ углекислосодержащей соли, образующихся около нѣкоторыхъ источниковъ въ томъ мѣстѣ, гдѣ они выходятъ на поверхность земли. Вслѣд-

Углекислая вода способствуетъ разрушенію многихъ каменныхъ породъ, извлекая изъ нихъ известъ, щелочи и др. Такой процессъ совершался и продолжается идти въ природѣ въ огромныхъ размѣрахъ. Каменистыя породы содержатъ въ себѣ окислы разныхъ металловъ, между прочимъ, окислы кремнія и глинія, кальція и натрія. Углекислая вода растворяетъ оба послѣдніе, превращая въ угольные соли. Собирающаяся въ океанѣ вода должна, по мѣрѣ испаренія углекислаго газа, выдѣлять осадки углеизвестковой соли, какіе, дѣйствительно, и находятся всюду на поверхности земли въ тѣхъ мѣстностяхъ, которыя были нѣкогда на днѣ моря. Содержаніе угольной кислоты въ водяномъ растворѣ даетъ возможность питанія и произрастанія водянымъ растениямъ.

Хотя углекислый газъ и растворяется въ водѣ, но опредѣленнаго гидрата не образуетъ [11], тѣмъ не менѣе можно судить о составѣ этого гидрата по составу солей угольной кислоты, потому что гидратъ есть ничто иное какъ соль, въ которой металлъ замѣненъ водородомъ. Такъ какъ угольный ангидридъ образуетъ соли состава K_2CO_3 , Na_2CO_3 , $HNaCO_3$ и т. п., то гидратъ угольной кислоты долженъ имѣть составъ H_2CO_3 , т. е. содержать $CO_2 + H_2O$. Каждый разъ, когда это тѣло можетъ образоваться, оно разлагается на свои составныя части, то есть на воду и ангидридъ. **Кислотныя свойства** углекислаго газа [11 bis] вы-

ствіе этого весьма понятно, что известковый растворъ можетъ проникать иногда въ растенія и наполнять всю ихъ массу углеизвестковою солью. Это составляетъ одинъ видъ образования окаменѣлыхъ растеній. Раствореніе фосфорно-известковой соли въ водѣ, содержащей углекислый газъ, имѣетъ важное значеніе для питанія растеній, потому что всѣ растенія содержатъ въ себѣ и известъ, и фосфорную кислоту.

[11] Кристаллогидратъ $CO_2 \cdot 8H_2O$ Вроблевскаго (гл. 1, вын. 67), во первыхъ, образуется только въ особыхъ условіяхъ, во вторыхъ, еще требуетъ подтвержденія и въ третьихъ — не отвѣчаетъ тому гидрату H_2CO_3 , который виденъ, судя по составу солей.

[11 bis] Легко можно показать кислотныя свойства CO_2 . Длинную трубку, запаянную съ одного конца, наполняютъ этимъ газомъ и, вливъ въ пробирный цилиндръ растворъ щелочи (напр. $NaHO$), вводятъ его въ эту трубку,

ражаются въ его способности прямо поглощаться щелочными растворами и давать съ ними соли. Въ отличіе отъ азотной HNO_3 и т. под. одно-основныхъ кислотъ, дающихъ съ одноэквивалентными металлами (замѣняющими своимъ атомомъ одинъ атомъ водорода), каковы K , Na , Ag , соли, содержащія одинъ атомъ металла ($NaNO_3$, $AgNO_3$), а съ двухэквивалентными [12] металлами (какъ Ca , Ba , Pb) соли, содержащія два галоида, напр., $Ca(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$, угольная кислота H_2CO_3 есть **двуосновная**, то-есть содержитъ 2 атома водорода въ гидратѣ, или 2 пая одноэквивалентныхъ металловъ въ своихъ соляхъ, напр., Na_2CO_3 есть сода, соль средняя, $NaHCO_3$ есть двуугленатровая (тоже называютъ иногда содою) или кислая соль. Слѣдовательно, если M' есть металлъ одноэквивалентный, то его угольныя соли вообще суть: средняя $M'CO_3$ и кислая $M'HCO_3$, если же M'' есть металлъ двухэквивалентный (замѣщающій H_2), то его средняя углекислая соль есть $M''CO_3$, кислыхъ же солей такіе металлы обыкновенно въ свободномъ видѣ не даютъ, какъ мы увидимъ впоследствии. Относительно двуосновности — углекислота сходна съ сѣрною кислотою H_2SO_4 [13]. Но въ

а затѣмъ ее тотчасъ запираютъ плотную пробкою. Тогда набалтываютъ растворъ щелочи внутри трубки и, погруживъ въ воду (запаяннымъ концомъ къверху), открываютъ пробку подъ водою. Вода наполняетъ тогда трубку. Получаемая при поглощеніи CO_2 пустота можетъ быть столь совершенною, что чрезъ нее не проходятъ электрическіе разряды. Приемъ этотъ иногда примѣняютъ для полученія пустоты.

[12] Причины, заставляющія отличать одно-, дву-, трехъ- и четырехъ-эквивалентные металлы, будутъ разсмотрѣны далѣе, при переходѣ отъ одноэквивалентныхъ металловъ (Na , K , Li) къ двухэквивалентнымъ (Mg , Ca , Ba), гл. 14.

[13] До 40-хъ годовъ не дѣлали отличія кислотъ по ихъ основности. Гремъ, изучая фосфорную кислоту H_3PO_4 , и Либихъ, изучая многія органическія кислоты, отличили одно-, дву- и трехосновныя кислоты. Жераръ и Лоранъ обобщили эти отношенія, показавъ, что различіе это простирается на многія реакціи (напр., на способность двуосновныхъ кислотъ давать съ KNO , $NaHO$ — среднія и кислыя соли, со спиртами RHO кислыя и средніе эфиры и т. п.), а нынѣ, съ установленіемъ твердаго понятія о частицахъ и атомахъ, **основность кислотъ определяется числомъ атомовъ водорода, замѣщаемыхъ металлами, заключаю-**

угольной кислотѣ, въ отличіе отъ сѣрной, составляющей примѣръ энергичнѣйшихъ или сильныхъ кислотъ (таковы HNO_3 , HCl), замѣчается слабое развитіе кислотныхъ свойствъ, то-есть углекислоту должно считать **слабую кислоту**. Понятіе это, очевидно, относительное [14]. О слабыхъ кислотныхъ

назоясь въ частіи кислотъ. Если угольная кислота образуетъ кислоту NaHCO_3 и среднюю Na_2CO_3 соль, то очевидно уже, что гидратъ H_2CO_3 есть двусосновная кислота. Иначе изобразить состава солей нынѣ нельзя. Но когда принимали $\text{C} = 6$ и $\text{O} = 8$, тогда формула CO^2 выражала составъ, но не частичный вѣсъ угольнаго ангидрида, а составъ средней соли былъ Na_2CO^2 или NaCO , следовательно, можно было считать углекислоту за одноосновную кислоту. Тогда кислая соль представлялась такъ: $\text{NaCO}^2\text{HCO}^2$. Въ разсужденіи химиковъ 50-хъ годовъ шло разнорѣчіе, вызываемое вопроса подобнаго рода. Нынѣ не можетъ быть здѣсь двойнаго мнѣнія, если законъ Авогадро-Жежера проведенъ строго со всеми послѣдствіями. Замѣтимъ здѣсь, однако, что долго считали одноосновныя кислоты $\text{R}(\text{OH})$ неспособными прямо разлагаться на воду и ангидридъ, а это свойство приписывали двусосновнымъ кислотамъ $\text{R}(\text{OH})_2$, какъ заключающимъ элементы, необходимые для выдѣленія частицы воды H_2O . Такъ, H_2SO_4 или $\text{SO}^2(\text{OH})_2$, H_2CO_3 или $\text{CO}(\text{OH})_2$ и т. п. двусосновныя кислоты разлагаются на ангидридъ RO и воду H_2O . Но такъ какъ азотистая HNO_2 , иодноватая HJO_2 , хлорноватистая HClO и др. одноосновныя кислоты легко даютъ свои ангидриды N_2O_3 , J_2O_5 , Cl_2O и т. п., то мнѣніе о подобномъ способѣ отличія основности кислотъ нельзя считать справедливымъ. Можно только замѣтить, что ни для одной двусосновной кислоты не наблюдается до сихъ поръ способности перегоняться безъ разложенія на ангидридъ и воду (даже H_2SO_4 при испареніи и перегонкѣ даетъ $\text{SO}^2 + \text{H}_2\text{O}$) и что разложеніе кислотъ на воду и ангидридъ идетъ особенно легко въ томъ случаѣ, когда имѣется слабая, мало энергичная кислота, какою должно считать и угольную, и азотистую, и борную, и хлорноватистую. Добавимъ, что углекислота, какъ гидратъ, соответствующій болотному газу $\text{C}(\text{HO})^2 = \text{CO}^2 + 2\text{H}_2\text{O}$, должна бы быть четырехосновною. Но такихъ солей обыкновенно она не даетъ. Однако, основныя соли, напр., SiCO^2SiO , можно разсматривать въ этомъ смыслѣ, потому что CSi^2O^4 отвѣчаетъ SiHO^4 , такъ какъ Si отвѣчаетъ H^2 . Между эфирами (спиртовыми производными) углекислоты, однако, известны соответственные эфиры, напр., ортоуглекислотный эфиръ $\text{C}(\text{C}^2\text{H}_5)^2\text{O}^4$ (получается при дѣйствіи хлоропикрина $\text{C}(\text{NO}^2)\text{Cl}$ на алкогольъ натрія $\text{C}^2\text{H}_5\text{ONa}$, кипитъ 158° , уд. вѣсъ 0.92). Название орто-угольной кислоты для SiHO^4 взято отъ орто-фосфорной кислоты PHO^4 , отвѣчающей PH^2 (см. главу 19).

[14] Издавна пытались найти мѣру срѣдства кислотъ и основаній, потому что однѣ изъ кислотъ, какъ сѣрная или азотная, даютъ

своихъ свойствъ углекислоты можно, однако, судить по совокупности многихъ при-

сравнительно прочныя соли, нагрѣваніемъ и водою трудно разлагаемыя, другія же, какъ угольная и хлорноватистая, со слабыми основаціями даже не соединяются и со многими даютъ легко разлагаемыя соли. Точно то же должно сказать объ основаніяхъ, изъ которыхъ кали K_2O , натръ Na_2O и баритъ BaO могутъ служить примѣрами сильнѣйшихъ, т. е. соединяются со слабѣйшими кислотами и образуютъ массу солей большой прочности, а примѣрами слабѣйшихъ основаній можно считать глиноземъ Al_2O_3 или окисъ висмута Bi_2O_3 , т. е. они даютъ соли легко разлагаемыя водою или нагрѣваніемъ, если кислота летуча.

Понятію объ относительномъ срѣдствѣ кислотъ и основаній давно стремятся придать измѣримую степень точности, примѣняя для сего самыя разнообразнѣйшія приемы, съ частію которыхъ мы познакомимся въ слѣдующей главѣ, но совокупность которыхъ должно искать въ сочиненіяхъ по физической и теоретической химіи, такъ какъ предметъ этотъ нельзя считать вполне выясненнымъ, а между тѣмъ въ немъ многое относится къ отраслямъ физико-химическихъ знаній, представляющихъ живой, современный интересъ. Съ моей стороны я полагаю, что ни термохимическія изслѣдованія въ водныхъ растворахъ, ни измѣненіе объемовъ (см. гл. 10, вын. 27) происходящее при смѣшеніи растворовъ кислотъ и основаній, ни опредѣленіе гальванопроводности слабыхъ раств., ни изученіе, распредѣленія,* ни многіе изъ другихъ примѣнявшихся способовъ для опредѣленія мѣры срѣдства основаній и кислотъ, взятыхъ въ растворахъ, не чужды того основнаго недостатка, что при нихъ не принимается во вниманіе вода, служащая для растворенія и оказывающая свое химическое вѣдѣніе на вѣзтыя и происходящія вещества. Опредѣленіе такъ называемой «скорости реакціи» болѣе всего способное дать надежные результаты, имѣющее прямое отношеніе къ срѣдству, такъ и къ распредѣленію, къ сожалѣнію неприложимо прямо къ реакціи кислотъ съ основаніями, такъ какъ реакціи эти протекаютъ съ чрезвычайною быстротою, хотя реакцірованіе, напримѣръ, епертовъ съ кислотами идетъ настолько медленно, что его можно точно измѣрять. Изъ того, что скорость эта для такихъ кислотъ, какъ HCl , HNO_3 и H_2SO_4 во много разъ больше, чѣмъ для уксусной, муравьиной и т. п. кислотъ, можно уже видѣть, что первая энергичнѣе вторыхъ, но мѣру «срѣдствъ» вообще съ мѣрою времени — въ данномъ случаѣ — стождествлять, мнѣ кажется, нѣтъ основаній. Тѣмъ не менѣе многочисленныя наблюденія, произведенныя въ 90-хъ годахъ, особенно въ лабораторіи профессора Оствальда надъ вышеуказанными предметами составляютъ не только обширный запасъ опытныхъ вкладовъ въ науку, но и предметъ, заслуживающій большаго вниманія въ теоретическомъ отношеніи, особенно по той причинѣ, что разнообразными путями добытыя численныя отношенія оказы-

знаковъ. Съ такими энергическими щелочами, какъ NaHO и KHO , углекислота даетъ среднія соли, въ водѣ растворимыя, но имѣющія щелочную реакцію и во множествѣ случаевъ дѣйствующія, какъ сами щелочи [15]. Только кислыя соли этихъ энергическихъ щелочей: NaHCO^3 и KHCO^3 имѣ-

ваются въ большой сравнительной близости. Въ прилагаемомъ сопоставленіи видно, что отношенія такъ называемой, молекулярной гальванопроводности слабыхъ растворовъ разныхъ кислотъ (I) совпадаютъ съ тѣми отношеніями, въ какихъ тѣ же кислоты стоятъ по распредѣленію (II), найденному однимъ изъ вышеуказанныхъ способовъ, и съ отношеніемъ, выводимымъ для нихъ изъ наблюдений надъ скоростью реагирования (III), напр., по скорости распаденія уксуснометилового эфира (на спиртъ и кислоту) или изъ скорости, такъ называемой, инверсии сахара, то-есть превращенія его въ глюкозу, какъ видно изъ чиселъ, въ которыхъ энергія соляной кислоты принята равною 100:

		i	ii	iii
Соляная к.	HCl	100	100	100
Бромистовод. к.	HBr	101	89	105
Азотная к.	HNO^3	100	100	96
Сѣрная к.	H^2SO^4	65	49	74
Муравьиная к.	CH^3O^2	2	4	1
Уксусная к.	$\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$	1	2	1
Щавелевая к.	$\text{C}^2\text{H}^2\text{O}^4$	20	24	18
Фосфорная к.	PH^3O^4	7	—	6

Совпаденіе чиселъ этихъ, столь различными способами полученныхъ, представляетъ весьма важное и чрезвычайно интересное отношеніе между явленіями различнаго рода, но, по моему мнѣнію, оно не позволяетъ еще утверждать, что всѣми этими приемами опредѣляется средство, дѣйствующее между основаніями и разными кислотами, именно потому, что нельзя упустить изъ вида вліяніе воды. Поэтому пока теорія растворовъ еще не окончательно выработана, должно смотрѣть на упомянутое совпаденіе съ большою осторожностію. Подробнѣе разбирается все это въ курсахъ физической и теоретической химіи.

[15] Такъ, напримѣръ, при мытьѣ тканей ѣдкой щелочи, напр., NaHO , въ слабыхъ растворахъ дѣйствуютъ, удаляя жирныя вещества, точно также, какъ и растворы углекислыхъ солей, напр., соды Na^2CO^3 . Также дѣйствуетъ и мыло, образованное слабыми же кислотами, соединенными со щелочью, напр. жирными или смоляными. Поэтому всѣ такія вещества и примѣняются въ заводскомъ дѣлѣ, и вообще въ практикѣ, одинаково хорошо при бѣленіи и мытьѣ тканей. Предпочитаютъ соду или мыло ѣдкой щелочи, потому что избытокъ послѣдней можетъ дѣйствовать разрушительно на ткань. Можно даже думать, что въ водномъ растворѣ, какъ мыла, такъ и соды, часть основанія даетъ ѣдкую щелочь, то-есть вода конкурируетъ со слабыми кислотами и щелочь распредѣляется между ними и водою.

ють среднюю реакцію на лакмусъ, а въ нихъ заключается, какъ въ кислотахъ, водородъ, способный замѣщаться металлами. Кислыя же соли такихъ кислотъ, какъ, напримѣръ, сѣрная, NaHSO^4 , имѣютъ уже ясно кислотную реакцію. Со слабыми же основаніями, подобными глинозему Al^2O^3 , углекислота даже вовсе не соединяется, а потому, если къ крѣпкому раствору сѣрноглиноземной соли $\text{Al}^2(\text{SO}^4)^3$ прилить крѣпкаго раствора соды Na^2CO^3 , то вмѣсто образованія углекислогоземной соли $\text{Al}^2(\text{CO}^3)^3$, выдѣляется угольная кислота, такъ какъ названная соль распадается, въ присутствіи воды, на водную окись алюминія и углекислый газъ: $\text{Al}^2(\text{CO}^3)^3 + 3\text{H}^2\text{O} = \text{Al}^2(\text{OH})^6 + 3\text{CO}^2$. По этой же причинѣ основанія средней энергичности, хотя и даютъ углекислыя соли, но сравнительно легко разлагающіяся отъ накаливанія, какъ это видно по разложенію углекислой соли CuCO^3 (см. введеніе) и даже углекислостойкой CaCO^3 . Только среднія (но не кислыя) соли столь сильныхъ основаній, какъ кали или натръ, выдерживаютъ краснокалильный жаръ безъ разложенія. Но кислыя ихъ соли, напр., NaHCO^3 , разлагаются даже при нагреваніи растворовъ ($2\text{NaHCO}^3 = \text{Na}^2\text{CO}^3 + \text{H}^2\text{O} + \text{CO}^2$), выдѣляя углекислый газъ. Количество тепла, выдѣляющееся при соединеніи углекислоты съ основаніями, также указываетъ на слабыя кислотныя свойства CO^2 , п. ч. оно много меньше, чѣмъ для энергическихъ кислотъ. Такъ, въ слабомъ растворѣ 40 гр. NaHO , насыщаясь (до образованія средней соли) сѣрною или азотною, вообще энергическими кислотами, развиваютъ отъ 13 до 15 тыс. калорій, а съ углекислотою только около 10 тыс. ед. тепла [16].

[16] Хотя углекислота принадлежитъ къ числу слабыхъ, но есть не мало кислотъ, очевидно, еще болѣе слабыхъ, напр., синильная, хлорноватистая, не мало органическихъ и т. п. Основанія, подобныя глинозему, или столь слабыя кислоты, какъ кремнеземъ, будучи соединены со щелочами, разлагаются въ водныхъ растворахъ углекислотою, но при сплавленіи, то-есть безъ присутствія воды, ее вытѣсняють, что явно показываетъ, какъ много значатъ въ явленіяхъ этого рода условія реагирования и свойства образующихся веществъ.

Большинство углекислых солей въ водѣ нерастворимо, а потому такіе растворимыя, какъ Na_2CO_3 , K_2CO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, даютъ въ растворахъ большинства солей другихъ металловъ, MX или $\text{M}'\text{X}'_2$, осадки нерастворимыхъ углекислыхъ солей, M_2CO_3 или $\text{M}'\text{CO}_3$. Такъ, растворъ BaCl_2 съ содою Na_2CO_3 даетъ осадокъ углекислой соли BaCO_3 . По этой причинѣ въ природѣ, въ горныхъ породахъ, чаще всего изъ водъ происшедшихъ, столь часто содержатся различныя соли углекислоты, напр., CaCO_3 , FeCO_3 , MgCO_3 и т. п.

Углекислый газъ, какъ вода, образовавшись съ большимъ выдѣленіемъ тепла, очень проченъ. Поэтому только немногія вещества способны отнимать кислородъ отъ CO_2 . Однако, магній, калий и тому подобные металлы горятъ въ углекисломъ газѣ, выдѣляя уголь и образуя окиси. Пропуская смѣсь углекислого газа съ водородомъ чрезъ накаленную трубку, замѣчаютъ образование воды и окиси углерода: $\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$. Но, однако, только часть углекислого газа подвергается этому измѣненію, а потому въ результатѣ получается смѣсь CO_2 , CO , H_2 и H_2O , которая уже не измѣняется отъ дѣйствія жара [17]. Хотя, какъ вода,

[17] Водородъ и углеродъ близки по свойству своему съ кислородомъ, но, надо думать, что все же средство водорода немного болѣе, чѣмъ углерода, п. ч. при горѣніи углеводородовъ обыкновенно сперва выгораетъ водородъ. Объ этой близости средства можно до нѣкоторой степени судить по количеству выдѣляющагося тепла. Газообразный водородъ H_2 , соединяясь съ атомомъ кислорода $\text{O} = 16$, развиваетъ 69 тыс. ед. тепла, если происходящая вода стужается въ жидкость. Если же она останется въ видѣ газа (пара), то убавится все скрытое тепло испаренія и разовьется 58 тыс. калорій. Уголь, взятый въ твердомъ видѣ, соединяясь съ $\text{O}^2 = 32$, развиваетъ около 97 т. калорій, образуя газообразную CO_2 . Если бы уголь былъ газообразенъ, какъ водородъ, и, какъ онъ, содержалъ бы въ частицѣ лишь C^2 , то развилось бы гораздо болѣе тепла и, судя по примѣру другихъ тѣлъ, частицы которыхъ, переходя изъ твердаго состоянія въ газообразное, поглощаютъ около 10—15 т. калорій, должно думать, что газообразный углеродъ, образуя газообразную CO_2 , развилъ бы не менѣе 110 т. кал., то есть примѣрно въ два раза болѣе, чѣмъ H_2O . А такъ какъ въ частицѣ CO_2 въ два раза болѣе кислорода, чѣмъ въ частицѣ H_2O , то кислородъ развиваетъ, соединяясь съ водородомъ и углеродомъ, примѣрно, одинаковое количество тепла.

углекислый газъ весьма проченъ, но все же при накаливаніи отчасти разлагается на окись углерода и кислородъ. Девилль доказалъ это, пропуская при 1300° углекислый газъ чрезъ длинную накаленную трубку, внутри которой были помѣщены куски фарфора. При быстромъ охлажденіи продукты распадѣнія, а именно, окись углерода CO , уголь и кислородъ, хотя частію и успѣвали вновь соединиться, но частію могли быть и собраны. Такое же распадѣніе углекислого газа на окись углерода и кислородъ происходитъ при пропусканіи ряда электрическихъ искръ (напр., въ эвдиометрѣ). При этомъ происходитъ увеличеніе объема, потому что 2 объема CO_2 даютъ 2 объема CO и 1 объемъ O . Разложеніе достигаетъ известнаго предѣла (менѣе $\frac{1}{3}$) и дальше не идетъ, такъ что въ результатѣ получается смѣсь CO_2 , CO и O^2 , не измѣняемая дѣйствіемъ искръ. Оно и понятно, потому что реакція обратима; если изъ этой смѣси удалить CO_2 , то она взрывается отъ искры и даетъ углекислый газъ [17 bis]. Если изъ

Здѣсь, значитъ, мы имѣемъ (см. гл. 2, вын. 7) такую же близость средствъ, опредѣляемыхъ по количеству теплоты, какъ между H , Zn и Fe . Поэтому и здѣсь, какъ въ отношеніи H и Fe , должно ждать явнаго распредѣленія O между H и C , если они оба будутъ въ избыткѣ сравнительно съ колич. кислорода, а если будетъ избытокъ C , то онъ разложитъ H_2O , избытокъ же H^2 разложитъ CO_2 .

П. Сабатье и Сандеренъ показали (1902), что мелкій (возстановленный изъ окиси) порошокъ никкеля при температурѣ 350° превращаетъ нацѣло смѣсь углекислого газа и водорода въ метанъ и воду, если водорода будетъ не менѣе, какъ въ равенствѣ: $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Здѣсь водородъ при контактномъ дѣйствіи никкеля опять отнялъ кислородъ отъ CO_2 , но вѣроятно и средство углерода къ водороду оказало вліяніе на ходъ реакціи.

[17 bis] Степень или относительная величина диссоціаціи CO_2 измѣняется съ температурой и давленіемъ, а именно возрастаетъ по мѣрѣ возвышенія температуры и по мѣрѣ уменьшенія давленія. При давленіи въ 1 атмф. Девилль нашелъ, что въ пламени горничей окиси углерода въ кислородѣ, когда температура около 3000° , разлагается около 40% CO_2 , при 1500° разлагается менѣе 1% (Крафтсъ); а при давленіи около 10 атмф. при 3300° около 34% (Малларъ и Лешателье). Отсюда уже можно понять, что при очень малыхъ давленіяхъ диссоціаціи CO_2 будетъ значительною, даже при сравнительно невысокихъ температурахъ, но однако, при температурахъ

этой же смѣси (фосфоромъ) удалить O (а не CO^2) и опять пропускать рядъ искръ, то разложеніе продолжается. Въ этихъ примѣрахъ мы видимъ, что известная смѣсь измѣняющихся тѣлъ можетъ быть въ прочномъ равновѣсїи, но оно нарушается при удаленїи одного изъ веществъ, входящихъ въ смѣсь, что составляетъ одинъ изъ случаевъ вліянія массы.

Хотя при накаливанїи CO^2 распадается, но при обыкновенной температурѣ — CO^2 есть вещество очень прочное. Тѣмъ замѣчательнѣе разложеніе углекислаго газа, производимое растенїями; въ этомъ случаѣ весь кислородъ углекислаго газа выдѣляется въ свободномъ видѣ. Механизмъ этого разложенїя состоитъ въ томъ, что поглощаемые растенїями теплота и свѣтъ расходуются на разложеніе углекислаго газа. Этимъ объясняется общеизвестное громадное вліяніе температуры и свѣта на произрастаніе растенїй. Но въ чемъ именно, изъ какихъ отдѣльныхъ промежуточныхъ реакцій состоитъ весь процессъ распада CO^2 въ растенїяхъ на кислородъ и на остающїеся въ растенїяхъ гидраты углерода (вын. 1) — понынѣ неясно. Известно, что сѣрнистый газъ SO^2 , во многомъ сходный съ углекислымъ CO^2 , отъ дѣйствїя свѣта (какъ и отъ накаиванїя) даетъ сѣру и сѣрный ангидридъ SO^3 , а въ присутствїи воды сѣрную кислоту, но для CO^2 прямо не получено подоб-

обычныхъ печей (около 1000°) даже и при маломъ парціальномъ давленїи углекислоты существуютъ ничтожныя слѣды разложенїя, которыми можно пренебречь при практическихъ расчетахъ, относящихся до горѣнія углеродистыхъ веществъ. Приведемъ здѣсь величину частичной теплоемкости CO^2 (т. е. количество тепла для нагреванїя на 1 градусъ 44-хъ вѣсов. единицъ CO^2), по опредѣленїямъ и расчетамъ Маллара и Лешателье, при постоянномъ объемѣ $C_v = 6,26 + 0,0037t$, при постоянномъ давленїи $C_p = C_v + 2$ (см. гл. 14, вын. 7), т. е. теплоемкость CO^2 быстро растетъ съ повышенїемъ температуры, напр., при 0° (на 1 вѣс. часть) она, при постоянномъ давленїи $= 0,188$, при 1000° она $= 0,272$, при 2000° около $0,356$. Причину этого должно искать отчасти въ диссоцианіи. И. М. Чельцовъ, однако, считаетъ, на основанїи своихъ изслѣдованїй надъ взрывчатыми веществами, необходимымъ допустить, что при нѣкоторомъ возвышенїи температуры (около 2500°) достигается максимумъ, за которымъ слѣдуетъ уменьшенїе теплоемкости.

наго распада, тѣмъ болѣе, что CO^2 образуетъ лишь очень легко разлагающуюся свою высшую степень окисленїя (надугольную кислоту [18]). Оттого, быть можетъ, кислородъ здѣсь и выдѣляется. Съ другой стороны известно, что въ растенїяхъ всегда образуются и содержатся **органическія кислоты**, а онѣ должны быть разсматриваемы, какъ производныя углекислоты, что видно по всѣмъ ихъ реакціямъ, которыя вслѣдъ за этимъ мы кратко разсмотримъ. Поэтому можно думать, что углекислота, поглощаясь растенїями, сперва образуетъ въ нихъ (по Байеру муравьиный альдегидъ CH^2O , а изъ него) органическія кисл., а онѣ при своемъ дальнѣйшемъ измѣненїи даютъ всѣ др. сложныя органич. вещества растенїй. Многія органическія кис. находятся въ растенїяхъ въ значительномъ количествѣ; такова, напр., винная кислота, находящаяся въ сокѣ виноградныхъ ягодъ и въ кислотѣ сокѣ многихъ плодовъ, $\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^6$; такова яблочная кислота, находящаяся не только въ незрѣлыхъ яблокахъ, но и въ болѣе значительномъ количествѣ въ рябинѣ, $\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^5$; лимонная кислота, находящаяся въ кислотѣ сокѣ лимоновъ, въ

[18] Надугольная к. H^2CO^4 ($= \text{H}^2\text{CO}^3 + \text{O}$) по предположенїю А. Баха (1893) происходитъ изъ угольной при дѣйствїи свѣта на растенїя именно такъ, какъ (по вышеуказанной схемѣ) сѣрная изъ сѣрнистой съ образованїемъ углерода, остающагося въ видѣ гидратовъ углерода: $2\text{H}^2\text{CO}^3 = 2\text{H}^2\text{CO}^4 + \text{CH}^2\text{O}$. Вещество это CH^2O выражаетъ составъ муравьиного альдегида (формалдегида), который хорошо известенъ и, по мнѣнію Байера, полимеризуясь и измѣняясь далѣе, даетъ гидраты углерода (CH^2O) и пр. и служитъ первымъ продуктомъ, происходящимъ въ растенїяхъ изъ CO^2 . Бертелло (1872) уже рѣше, одновременно съ полученїемъ надсѣрной (гл. 20) и надазотной к. (гл. 6, вын. 26), упоминалъ объ образованїи непрочнаго надугольнаго ангидрида CO^3 . Такимъ образомъ, при всей гипотетичности предшествующаго равенства, оно можетъ быть допущено, тѣмъ болѣе, что тогда объяснитса сравн. изобилїе перекиси водорода (Шене, гл. 4) въ воздухѣ именно въ періодъ усиленнаго роста растенїй (въ юльѣ), п. ч. надугольная к. должна, какъ всѣ перекиси, легко давать H^2O^2 . Сама надугольная к. вѣроятно не можетъ существовать и ее, CH^2O^4 , можно разсматривать, какъ соедин. H^2O^2 съ CO^2 , соли же ея, повидимому, существуютъ, какъ непрочныя продукты дѣйствїя H^2O^2 на углекислыя соли, но свѣдѣнія о нихъ еще нельзя считать полными.

крыжовникъ, клюквъ и др., $C^8H^{8O}7$; щавелевая кислота $C^2H^2O^4$, находящаяся въ кислицѣ и въ щавелѣ, и множество другихъ. Иногда эти кислоты находятся въ растеніяхъ въ видѣ свободномъ, иногда въ видѣ солей; такъ, напр., винная кислота находится въ виноградѣ въ формѣ соли, извѣстной въ аптекахъ подъ названіемъ *stemon tartari*, а въ нечистомъ видѣ называемой виннымъ камнемъ, $C^4H^6KO^6$. Между углекислымъ газомъ и этими органическими кислотами существуетъ прямая связь: всѣ онѣ, въ тѣхъ или другихъ обстоятельствахъ, выделяютъ углекислый газъ; всѣ могутъ быть при посредствѣ его получены изъ тѣхъ, вовсе не имѣющихъ кислыхъ свойствъ. Лучшимъ доказательствомъ этому могутъ служить слѣдующіе примѣры: уксусная кислота, входящая въ составъ уксуса, $C^2H^4O^2$, будучи пропущена въ видѣ паровъ чрезъ накаленную трубку (особенно если въ ней находится щелочь), разлагается на углекислый и болотный газы $= CO^2 + CH^4$. Но она можетъ быть и получена обратно изъ тѣхъ составныхъ частей, на которыя распадается. Если въ болотномъ газѣ замѣнимъ (косвеннымъ путемъ) пай водорода натріемъ и получимъ тѣло CH^3Na , то оно поглощаетъ углекислый газъ, образуя соль уксусной кислоты, изъ которой легко уже получить и самую уксусную кислоту: $CH^3Na + CO^2 = C^2H^3NaO^2$. Водородъ болотнаго газа вовсе не имѣетъ свойства прямо, какъ въ кислотахъ, замѣщаться металлами, т. е. CH^4 не имѣетъ кислотнаго характера, но, чрезъ присоединеніе элементовъ углекислаго газа, приобретаетъ свойство кислоты. Такъ точно изученіе и всѣхъ другихъ органическихъ кислотъ показываетъ, что кислотный ихъ характеръ зависитъ отъ содержанія въ нихъ элементовъ углекислаго газа. Оттого нѣтъ истинной органической кислоты, содержащей въ частицѣ меньше кислорода, чѣмъ въ углекисломъ газѣ; всѣ органическія кислоты содержатъ въ частицѣ, по крайней мѣрѣ, два атома кислорода, какъ и углекислый газъ. Если прибавка CO^2 возвышаетъ основность, то выдѣленіе CO^2 ее уменьшаетъ. Такъ, изъ двуосновныхъ: щавелевой $C^2H^2O^4$ или фталевой $C^8H^6O^4$ кис.

чрезъ выдѣленіе CO^2 (легко, прямо въ опытѣ) получаютъ одноосновныя кислоты—муравьиная CH^2O^2 и бензойная $C^7H^6O^2$. Это уже показываетъ, что въ органическихъ кислотахъ должно признать группу HCO^2 или **карбоксыль**. Если дано углеводородистое соединеніе A , не имѣющее свойствъ кислоты, но содержащее водородъ, связанный съ углеродомъ, какъ въ углеводородахъ, то ACO^2 будетъ органическою кислотою одноосновною, A_2CO^2 двуосновною, A_3CO^2 трехосновною и т. д., то-есть каждая частица CO^2 превращаетъ одинъ водородъ въ такой, который замѣстимъ металлами, какъ въ кислотахъ. Природа карбоксыля тотчасъ выясняется закономъ замѣщенія. Судя потому, что изложено въ гл. 6 и 8 по отношенію къ этому закону, уже должно быть ясно, что CO^2 есть CH^4 съ замѣною $H^4 - O^2$, а гидратъ углекислоты H^2CO^3 есть $CO(OH)^2$, то-есть метанъ, въ которомъ 2 водорода заняты 2-мя водными остатками, а два другихъ кислородомъ. Слѣдовательно, группа $CO(OH)$ или карбоксыль HCO^2 есть часть углекислоты, эквивалентная съ (OH) , слѣдовательно, и съ H . То-есть карбоксыль есть одноэквивалентный остатокъ углекислоты, способный замѣщать одинъ атомъ водорода. Сама углекислота есть кислота двуосновная, въ ней оба водорода замѣстими металлами, слѣдовательно, карбоксыль, заключающій одинъ изъ водородовъ углекислоты, представляетъ группу, въ которой водородъ замѣстимъ металлами. А потому, если 1, 2, n водородовъ не металлическаго замѣстятся 1, 2, n разъ карбоксыломъ, должны получаться 1, 2, n —основныя кислоты. *Органическія кислоты суть продукты карбоксыльнаго замѣщенія углеводородовъ [18 bis].* Если въ предѣльномъ угле-

[18 bis] Если CO^2 есть ангидридъ двуосновной кислоты и ему отвѣчаетъ карбоксыль, замѣщающій водородъ углеводородовъ и дающій имъ характеръ сравнительно все же слабыхъ кислотъ, то SO^3 есть ангидридъ энергической двуосновной кислоты, ему отвѣчаетъ *сульфоксыль* $SO^2(OH)$, способный замѣщать водородъ углеводородовъ и дающій сравнительно очень энергическія *сульфокислоты* напр., C^8H^2 отвѣчаетъ бензойная $C^7H^2(CO^2H)$ и сульфобензойная $C^8H^2(SO^2HO)$ кислоты. Какъ замѣна H метиломъ CH^3 равна прибавкѣ CH^2 , замѣна карбоксыломъ $COOH$ равна присоеди-

водородѣ C^nH^{2n+2} замѣститъ одинъ водородъ карбоксиломъ, то получатся одноосновныя предѣльныя (или жирныя) кислоты $C^nH^{2n+1}(CO^2H)$, напримѣръ, муравьиная HC^1O^2H , уксусная CH^3CO^2H ..., стеариновая $C^{17}H^{35}CO^2H$ и т. д.; двукратное замѣщеніе дастъ двуосновныя кислоты $C^nH^{2n}(CO^2H)(CO^2H)$, напр., щавелевая $n = 0$, малоновая $n = 1$, янтарная $n = 2$ и т. д. Бензолу C^6H^6 отвѣчаютъ: бензойная $C^6H^5(CO^2H)$, фталевая (и ея изомеры) $C^6H^4(CO^2H)^2$ до меллитовой $C^6(CO^2H)^6$ кислоты, въ которыхъ основность равна числу карбоксильовъ. Если въ углеводородахъ существуютъ многіе изомеры, и можно ясно понимать, по какой причинѣ, то ихъ число и строеніе также можно предвидѣть и для органическихъ кислотъ. Этотъ сложный и полный большого интереса отдѣлъ химіи излагается особо, въ органической химіи.

Оксидъ углерода, СО. Этотъ газъ образуется каждый разъ, когда горѣніе углеводистаго вещества происходитъ при большомъ избыткѣ накаленного угля; воздухъ сжигаетъ его сперва въ углекислоту, но углекислый газъ, проникая чрезъ уголь при накаливаніи, превращается въ окисъ углерода; $CO^2 + C = 2CO$. На этомъ основаніи окисъ углерода получается при пропусканіи углекислаго газа чрезъ накаленный уголь (реакція не идетъ до конца). СО можно отдѣлить отъ избытка CO^2 пропусканіемъ чрезъ растворъ щелочи, потому что СО ею не поглощается. На основаніи этого окисъ углерода образуется въ обыкновенныхъ

неию CO^2 , такъ замѣна Н сульфоксильомъ = присоединенію SO^3 . Это послѣднее идетъ прямо, напр.: $C^6H^6 + SO^3 = C^6H^5(SO^3OH)$.

Такъ какъ по опредѣленіямъ Томсона извѣстны теплоты сгоранія *паровъ* кислоты RCO^2 , гдѣ R есть углеводородъ, и теплоты сгоранія самихъ углеводородовъ R, то можно видѣть, что образованіе кислотъ RCO^2 изъ R + CO^2 сопровождается всегда малымъ поглощеніемъ или развитіемъ тепла. Теплоты тгоранія даемъ въ тысячахъ калорій, относя къ молекулярнымъ вѣсамъ сгорающихъ веществъ:

	R =	H ²	CH ⁴	C ² H ⁶
Углеводор.	Тыс. кал.	68,4	212	370
кислота	RCO ²	69,4	225	387

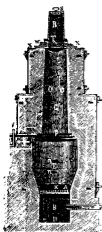
Бензолъ C^6H^6 даетъ 777, бензойная к. $C^6H^5O^2$ 766 т. е. Данныя для этихъ послѣднихъ взяты отъ Штомана и относятся къ твердому состоянию.

печахъ подъ конецъ горѣнія, когда въ печи остался уже уголь и когда протекающій воздухъ проходитъ по большой поверхности раскаленныхъ углей; при этомъ замѣчается синеватое пламя, появляющееся между углями; это горящая окисъ углерода. При выжиганіи угля въ кучахъ, при высокомъ слое угля въ жаровнѣ и во многихъ подобныхъ обстоятельствахъ также образуется окисъ углерода. Въ металлургическихъ процессахъ, напр., при выплавкѣ чугуна изъ рудъ, очень часто происходитъ подобный же процессъ превращенія углекислаго газа въ окисъ углерода, въ особенности если горѣніе угля совершается въ высокихъ, такъ называемыхъ, шахтенныхъ печахъ и горнахъ, гдѣ воздухъ входитъ въ нижнюю часть горна и долженъ проходить чрезъ высокій слой накаленного угля. Этимъ же способомъ получаютъ пламенное отопленіе посредствомъ углеродистыхъ видовъ топлива, не дающихъ пламени, напр., посредствомъ антрацита, кокса, угля. На такомъ образованіи окиси углерода основано отопленіе посредствомъ **генераторовъ**, то есть приборовъ, производящихъ изъ углеводистаго топлива горячій газъ СО [19]. При превращеніи 1-й части угля въ окисъ углерода выдѣляется 2420 единицъ тепла, а при горѣніи до углекислаго газа 8080. Очевидно, что, превративши уголь сперва въ окисъ углерода, мы получимъ газъ, могущій, сгорая, развивать на 1 часть угля 5660 единицъ тепла. Такое предварительное превращеніе топлива въ окисъ углерода или въ генераторный газъ, содержащій смѣсь СО (около $\frac{1}{3}$ по об.) и N ($\frac{2}{3}$ об.), представляетъ во многихъ случаяхъ весьма важныя выгоды, потому что газообразное топливо легко сжечь до конца, не прибѣгая къ избытку воздуха, понижающему темпе-

[19] Въ генераторахъ превращаютъ въ горячій газъ всякіе углеводистые виды горячихъ материаловъ, даже такіе, которые вовсе не способны (по своей малой плотности и по содержанию массы золы, или негорючихъ подмѣсей) давать въ обычныхъ печахъ сколько либо возвышенную температуру, напр., хвойныя шишки, торфъ, низкіе сорта каменныхъ углей и т. п. Газъ получается такой же, какъ изъ лучшихъ видовъ углей, потому что вода при охлажденіи стужается, а зольныя веще-

ратуру [20] и обычному въ печахъ, гдѣ горитъ твердое топливо, потому

ства топлива остаются въ генераторѣ. Устройство генераторовъ видно на прилагаемыхъ рис. На колосникахъ *A* лежитъ топливо, чрезъ нихъ и зольникъ *B* входитъ воздухъ (или самодувомъ, отъ тяги вытяжной трубы при печи, гдѣ горитъ газъ, или отъ вдувания воздуходувнымъ приборомъ), количество кото-



Генераторъ или приборъ для получения окиси углерода, назначаемой для нагревания. 1/2м.

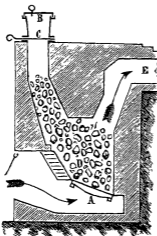


Схема генератора: *A* колосники, чрезъ которые входитъ воздухъ, *BC* приспособление для введенья топлива, *D* слой горящаго угля, *E* каналъ, отводящій генераторный газъ въ топку.

раго соразмѣряется задвижками. Отверстіе *K* служитъ для очищенія колосниковъ. Воздухъ идетъ чрезъ колосники въ шахтенное пространство *KFEG*. Начиная съ пояса *F*, шахта книзу расширяется, такъ что падающій сверху горячій матеріалъ внизу лежитъ рыхло, сверху же гораздо плотнѣе, и потому изъ пространства ниже *F* легко отводитъ газы по трубѣ *M*, какъ показываетъ стрѣлка; для регулированія ихъ выхода назначается заслонка *V*; отверстія *n* и *m* служатъ для того, чтобы по временамъ перемѣшивать топливо, а отверстія *OO* назначены для наблюденія за стояніемъ уровня топлива въ генераторѣ. Прибавка самого горячаго матеріала должна быть производима такимъ образомъ, чтобы при этомъ чрезъ нее не могли выходить генераторные газы; этого пространство *R* наполняютъ горючимъ матеріаломъ, закрываютъ крышкою *S* и, когда выдерживаютъ задвижку *T*, горячій матеріалъ падаетъ въ шахту. Въ настоящее время чаще всего придаютъ генераторомъ устройство, схематически изображенное на второмъ приложенномъ рисункѣ.

[20] Избытокъ воздуха понижаетъ температуру горѣнія, ибо самъ нагревается, какъ объяснено въ гл. 3. Въ обыкновенныхъ заводскихъ топкахъ избытокъ воздуха раза въ 2 превосходитъ количество, необходимое для полнаго горѣнія. Въ лучшихъ топкахъ (съ колосниками, регулированнымъ притокомъ воздуха и со азбренною тягою *t* обм) воздуха

что безъ этого избытка воздуха нельзя достигнуть полнаго горѣнія. Газообразное же топливо, какъ CO , легко можетъ совершенно смѣшиваться съ воздухомъ и сгорать безъ всякаго его избытка. Если, сверхъ того, воздухъ, потребный для горѣнія, предварительно накаливать, пользуясь тепломъ, бесполезно теряющимся въ дымѣ [21], то, применяя генераторный газъ, легко получить столь высокую температуру (около 1800°), что платина плавится въ подобной *регенеративной* печи [22]. Этимъ способомъ достигаются не только высшія температуры, необходимыя при многихъ производствахъ (напримѣръ, въ стеклодѣліи, при плавкѣ стали и т. п.), но и выгоды [23] по отношенію

приходится вводить въ $1\frac{1}{2}$ раза болѣе, чѣмъ слѣдуетъ—иначе въ дымѣ много CO .

[21] Если въ заводской печи требуется, напр., температура 1000° , то пламя уходитъ съ этою или высшею температурою, а потому въ дымѣ терится масса тепла. Для тяги трубы достаточно имѣть температуру $100-150^\circ$ и слѣдов. остальное тепло дыма слѣдуетъ утилизировать. Ставить на дымѣ паровики или другіе нагревательные приборы; предварительное подогреваніе воздуха составляетъ лучшую утилизацию, когда требуется достигать высокихъ температуръ (см. выш. 23).

[22] Регенеративныя печи введены бр. Сименсъ въ 60-хъ годахъ во множество техническихъ производствъ и составляютъ важнѣйшій успѣхъ техники топлива, особенно для полученія высшихъ температуръ. Принципъ таковъ: обработавшее въ печи пламя ведется въ камеру *I*, накаливаетъ въ ней кирпичи и проходитъ затѣмъ въ вытяжную трубку, а когда кирпичи раскалятся, продукты горѣнія проводятъ (перемѣняя задвижки) въ другую рядомъ стоящую камеру *II*, а чрезъ *I* пускаютъ воздухъ, потребный для горѣнія генераторныхъ газовъ. Проходя около накаливаемыхъ кирпичей, воздухъ раскаляется и кирпичи охлаждаются, то есть тепло дыма возвращается въ печь. Затѣмъ воздухъ пускаютъ чрезъ *II*, а дымъ чрезъ *I* и т. д. На томъ же принципѣ основываются регенеративныя горѣлки для сѣвильнаго газа: продукты горѣнія нагреваютъ притекающій воздухъ, температура выше, свѣтъ отъ того ярче и этимъ достигается экономія газа для освѣщенія.

[23] На первый взглядъ кажется невѣрнымъ, бесполезнымъ, парадоксальнымъ терять почти $\frac{1}{2}$ тепла, которое можетъ развить топливо, превращая его въ газъ. Въ действительности же выгода очевидна, особенно для полученія высокихъ температуръ, какъ видно уже изъ того, что топливо, богатое кислородомъ (напр. дерево) и сырое—вовсе, ни при какомъ устройствѣ очага, само не можетъ дать температуры, надобной для сталелитейной печи, а газъ въ генераторѣ они даютъ совершенно такой же,

къ количеству топлива, потому что передача тепла нагреваемымъ предметомъ, при прочихъ равныхъ условіяхъ, опредѣляется разностью температуръ.

Превращеніе CO^2 съ помощью угля въ окись углерода ($\text{C} + \text{CO}^2 = \text{CO} + \text{CO}$) относится къ числу обратимыхъ, п. ч. при высокой температурѣ окись углерода распадается на уголь и углекислый газъ, какъ показали Г. Сентъ-Клеръ Девиль, примѣняя при этомъ способъ "холодной и горячей трубки". Внутри трубки, накаливаемой въ печи, вмѣщается другая, тонкая металлическая (мѣдная, посеребренная), чрезъ которую течетъ постоянная струя холодной воды. Окись углерода, приходя въ прикосновеніе съ накаленною стѣнкою наружной трубки, даетъ уголь и его частицы садятся (снизу) въ видѣ копоти на холодной трубкѣ, а потому охлажденныя уже не реагируютъ болѣе съ образовавшимся кислородомъ или съ CO^2 [24]. Рядъ электрическихъ

какъ самое лучшее и сухое топливо. Чтобы понять принципъ, здѣсь дѣйствующій, достаточно обратить лишь вниманіе на то, что много тепла, но съ невысокою температурою во множествѣ случаевъ совершенно пропадаетъ безъ пользы. Мы здѣсь не можемъ входить во всѣ подробности сложнаго дѣла примѣненія топлива, и дальнѣйшія подробности должно искать уже въ специальныхъ техническихъ сочиненіяхъ.

[24] Первый продуктъ горѣнія угля всегда есть CO^2 , а не CO . Это видно изъ того, что при невысокомъ слѣѣ (менѣе дециметра, при плотномъ положеніи углей) угля вовсе не происходитъ CO . Ея не образуется даже и при большомъ слѣѣ угля, если его температура не выше 500° и токъ воздуха или кислорода очень медленный. При быстромъ токъ температура возвышается, тогда является CO (Лангъ 1888). Эрнстъ (1891) напелъ, что ниже 995° окись углерода всегда сопровождается CO^2 , а начало образованія CO^2 близко 400° . Науманъ и Писторъ опредѣлили, что реакція CO^2 съ C начинается около 550° , а между H^2O и C около 500° . При этой послѣдней также происходитъ CO^2 , а лишь при повышеніи температуры CO (Лангъ) отъ дѣйствія CO^2 на C и отъ реакціи $\text{CO}^2 + \text{H}^2 = \text{CO} + \text{H}^2\text{O}$. Ратке (1881) показалъ, что $\text{CO}^2 + \text{C}$ ни при какой температурѣ не даютъ до конца CO , часть CO^2 остается, а Лангъ опредѣлялъ, что около 1000° остается не менѣе 3% CO^2 , не превращенной въ CO , даже при дѣйствіи въ продолженіи нѣсколькихъ часовъ. Столь же неполны эндотермическія реакціи $\text{C} + 2\text{H}^2\text{O} = \text{CO}^2 + 2\text{H}^2$ и $\text{CO} + \text{H}^2\text{O} = \text{CO}^2 + \text{H}^2$. Это выясняется, если только замѣтимъ съ одной стороны, что упомянутыя реакціи всѣ *обратимы*, следовательно, ограничиваются предѣломъ,

искрѣ также разлагаетъ CO на CO^2 и C и если образующуюся CO^2 удалять щелочью, то можно достигнуть (Девиль) полного разложенія [24 bis].

Точно такъ же, какъ CO^2 , дѣйствуетъ въ уголь при высокой температурѣ, столь сходный съ CO^2 во многихъ отношеніяхъ, водяной паръ: $\text{C} + \text{H}^2\text{O} = \text{H}^2 + \text{CO}$. Изъ 2 об. CO^2 съ углемъ получается 4 об. CO (2 частицы) и точно также изъ 2 об. H^2O съ углемъ образуется 4 об. газа, составленнаго изъ H^2 и CO . Такая смѣсь горючихъ газовъ называется **водянымъ газомъ** [25].

съ другой, что при 500° кислородъ начинаетъ соединяться съ H и C , въ третьихъ, что ниже предѣлы диссоціаціи H^2O , CO^2 и CO лежатъ близко другъ къ другу, между 500° и 1200° . Для H^2O и CO этотъ низшій предѣлъ начала диссоціаціи не вполне извѣстенъ (и контактно измѣняется съ качествами стѣнокъ трубки), но для CO^2 , судя по совокупности имѣющихся данныхъ (по Ле-Шателье, 1888) должно принять около 1050° . Около 2000° половина CO^2 уже разлагается, если давленіе будетъ мало, около 0,001 атмосфернаго. При атмосферномъ же давленіи тогда разлагается не болѣе 0,05 CO^2 . Вліяніе давленія здѣсь ясно по той причинѣ, что распаденіе CO^2 на $\text{CO} + \text{O}$ сопровождается возрастаніемъ объема (какъ диссоц. N^2O^4 , см. гл. 6, вын. 46). Такъ какъ въ печахъ, лампахъ и даже при взрывчатыхъ веществахъ температуры не выше $2000^\circ - 2500^\circ$, то, хотя парціальное давленіе CO^2 мало, все же ея диссоціація не можетъ быть значительна и, вѣроятно, не превышаетъ 5% .

[24 bis] Л. Мондъ (1890) сверхъ того показалъ, что порошковатый, свѣжевозстановленный металлическій никкель (онъ получается изъ окиси, прокаленной въ струѣ водорода) при накаливаніи всего до 350° *всогомъ* (т. е. до конца) разлагаетъ окись углерода на CO и уголь, остающійся съ никкелемъ и легко изъ него удаляемый при накаливаніи въ струѣ воздуха, причеиъ $2\text{CO} = \text{CO}^2 + \text{C}$. Должно замѣтить, что при этой реакціи развивается (выноска 25) теплота, а потому контактная вліянія здѣсь могутъ имѣть мѣсто, и указанную реакцію Монда должно отнести къ числу примѣчательнѣйшихъ примѣровъ контактныхъ вліяній, особенно потому, что сходственные съ Ni металлы (Fe , Co) подобной реакціи не производятъ (см. гл. 2, вын. 17).

[25] Частичный вѣсъ газа или 2 об. CO (28 гр.), сгорая (образуя CO^2), развиваетъ 68 тыс. ед. тепла (Томсенъ 67,990 кал.). Частичный вѣсъ водорода H^2 (или 2 его объема) развиваетъ, сгорая въ *жидкую* воду, 69 т. ед. тепла (по Томсену 68,300), а образуя *парообразную* воду, 58 т. ед. тепла. Уголь, сгорая въ CO^2 и образуя его частичное количество (2 об.), развиваетъ 97 т. ед. тепла. Изъ данныхъ объ этихъ экзотермическихъ реакціяхъ слѣдуетъ: 1) что окисленіе угля только до

Но водяной паръ (и только сильно перегрѣтый — иначе онъ охладить уголь) даетъ съ углемъ много СО только при очень высокой температурѣ (когда СО² — диссоциируетъ), начиная же реагировать около 500°, образуя СО², по уравненію: $C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2$; сверхъ того СО, распадаясь, также даетъ СО², а потому водяной газъ всегда содержитъ смѣсь, въ которой преобладаетъ водородъ, содержится меньшій противу него объемъ СО и тѣмъ больше (обыкн. болѣе 30%) СО², чѣмъ ниже была температура реагирования [26].

СО развивается 29 т. ед. т., 2) что реакція $C + CO_2 = 2CO$ поглощаетъ 39 т. кал., 3) $C + H_2O = H_2 + CO$ поглощаетъ (если вода паробразна) 29 т. к., а исходя отъ жидкой воды 40 т. кал. (почти столько же, какъ $C + CO_2$) 4) $C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2$ поглощаетъ (если вода паробразна) 19 т. ед. тепла, 5) реакція $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ развиваетъ 10 т. ед. тепла, если взять воду въ парахъ; и 6) распадѣніе, выражаемое уравненіемъ: $2CO = C + CO_2$ (вын. 24 bis) сопровождается выдѣленіемъ 39 тыс. ед. тепла. Слѣдовательно, 2 об. СО или Н², сгорая въ СО² или въ Н²О, развиваютъ почти одинаковое количество теплоты, также какъ и реакція $C + H_2O = CO + H_2$ и $C + CO_2 = CO + CO$.

[26] Водяной газъ, полученный при бѣлокальномъ жарѣ, содержитъ около 50% Н² (по объему), около 40% СО, ок. 5% СО², остальные 5% состоятъ изъ азота, берущаго начало изъ угля и воздуха. По сравненію съ генераторнымъ газомъ, содержащимъ много азота, это есть газъ гораздо болѣе богатый горючими началами, а потому могущій давать высокія температуры и большую утилизацію. Если бы СО² можно было имѣть въ частомъ видѣ столь же легко, какъ Н²О, можно было бы готовить прямо СО изъ СО² + С, и тогда пользование теплотою угля было бы также, какъ въ водяномъ газѣ, потому что СО развивается столько же тепла какъ Н², даже болѣе, если дымъ имѣетъ температуру выше 100° и вода остается въ парахъ (вын. 25). Но въ генераторномъ газѣ много азота, а потому водяной газъ выше генераторнаго. Потому тамъ, гдѣ необходимы особо высокія температуры (напр., для освѣщенія, при накаливаніи извести или магnezия, для плавки стали и т. п.) и возможно легкое распредѣленіе газа по трубамъ — водяной газъ заслуживаетъ нынѣ особаго предпочтенія, но когда (при обычныхъ топкахъ, въ сварочныхъ, стеклоплавильныхъ и т. п. печахъ) не требуется температура особо высокая и нѣтъ надобности въ распредѣленіи газа по трубамъ, какъ это бываетъ въ заводахъ, тогда слѣдуетъ нынѣ предпочитать генераторный газъ по простотѣ его приготовленія, тѣмъ болѣе, что для приготовления водяного газа требуются столь высокія температуры, что снаряды скоро портятся. Готовится водяной газъ (системъ оч. много) въ длин-

Металлы, какъ Fe или Zn, способные разлагать при накаиваніи воду до образования Н², разлагаютъ и СО² до СО, такъ что оба обычныхъ продукта полного горѣнія — Н²О и СО² — въ реакціяхъ очень сходны. Металлическія окиси названныхъ металловъ, восстанавливаясь углемъ, образуютъ СО. Пристлей получили ее, накаивая уголь съ окисью цинка. Точно также, какъ свободную углекислоту, можно превратить въ окись углерода и ту углекислоту, которая находится въ соединеніяхъ; поэтому, нагревая до краснокальнаго жара MgCO³ или BaCO³ съ углемъ, или Zn, Fe, получаютъ окись углерода: берутъ, напр., на 9 частей мѣла 1 часть угля и тѣсную смѣсь этихъ веществъ накаиваютъ въ глиняной ретортѣ или чрезъ накаленную цинковую пыль пропускаютъ углек. газъ: $Zn + CO_2 = ZnO + CO$. Многія углеродныя вещества [27], при накаиваніи, или при

дрическомъ генераторѣ, въ который вводятъ нагрѣтый (гермиющимся тепломъ) воздухъ, чтобы уголь раскалился до бѣла. Продукты горѣнія, содержащіе СО, утилизируются заводомъ для перегрѣванія водяного пара. Такой паръ воды пускается на накаленный до бѣла уголь. При этомъ то и собирается водяной газъ или смѣсь водорода и окиси углерода. Водяной газъ (иногда зовутъ „топливомъ будущаго“) применимъ не только для нагреванія, но и для освѣщенія. Для этой послѣдней цѣли — или накаиваютъ въ пламени водяного газа — платину, известъ, магnezію, окиси цирконія, тѣрія и т. п. огнестойныя вещества (какъ въ друммондовомъ свѣтѣ и въ ауэровскихъ горѣнкахъ), или карбурируютъ газъ, то есть прижигиваютъ къ нему пары летучихъ (чаще всего бензинъ изъ нефти, нафталиня, апителенъ или просто нефтяной газъ) углеродистыхъ веществъ, которые сообщаютъ бѣлому пламени СО и Н² большую яркость отъ высокой температуры, развиваемой горѣніемъ. Иногда готовятъ въ генераторахъ *друссоновскій газъ*, представляющій смѣсь водяного и генераторныхъ газовъ, впуская въ обыкновенный генераторъ (вын. 19) водяные пары въ то время, когда температура угля достигаетъ достаточной высоты для хода реакціи $C + H_2O = CO + H_2$.

[27] Такъ называемое желтое синь-калі, K²FeC²N⁶ (или даже просто синерод. калій), при нагреваніи съ 10 частями крѣпкой сѣрной кислоты, образуетъ значительное количество весьма чистой окиси углерода, совершенно свободной отъ углекислага газа. Greshoff (1888) показалъ, что іодоформъ СН³I съ растворомъ липиса прямо и начисто даетъ СО по уравненію: $CH_3I + 3AgNO_3 + H^+O = 3AgI + 3HNO_3 + CO$, а Тиле и Дентъ получили СО при дѣйствіи крѣпкого раствора

дѣйствіи различныхъ веществъ, даютъ окись углерода, и между ними многія органическія или карбоксильныя кислоты. Простѣйшія суть: муравьиная и щавелевая кислоты. Муравьиная кислота $\text{C}\text{H}\text{C}\text{O}_2$, при нагрѣваніи даже до температуры 200° , легко разлагается на окись углерода и воду: $\text{C}\text{H}\text{C}\text{O}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$. [27 bis]. Обыкновенно, впрочемъ, въ лабораторіяхъ приготавливаютъ окись углерода не изъ муравьиной, а изъ щавелевой кислоты $\text{C}^2\text{H}_2\text{O}_4$, легко получаемой дѣйствіемъ азотной кислоты на крахмалъ, сахаръ и т. п., а также находимой въ природѣ и употребляемой въ технику. Щавелевая кислота при нагрѣваніи легко разлагается; кристаллы ея сперва теряютъ воду, потомъ отчасти возгоняются, но большею частью разлагаются. Разложение состоитъ въ томъ, что она распадается на воду, окись углерода и углекислый газъ: $\text{C}^2\text{H}_2\text{O}_4 = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{CO}$ [28]. Практически производятъ это разложение, обыкновенно, смѣшивая щавелевую кислоту съ крѣпкою сѣрною кислотой, потому что послѣдняя благоприятствуетъ разложению, отнимая воду. При нагрѣваніи смѣси щавелевой кислоты съ сѣрною выделяется смѣсь окиси углерода и углекислаго газа. Такую смѣсь пропускаютъ черезъ куски и растворъ щелочи для того, чтобы поглотить углекислый газъ; остается одна окись углерода.

По своимъ физическимъ свойствамъ

ѣдкаго кали на хлороформъ: $\text{CHCl}_3 + 3\text{KNO} = 3\text{KCl} + 2\text{H}^2\text{O} + \text{CO}$.

[27 bis] Эту реакцію производятъ, смѣшивая муравьиную кислоту съ глицериномъ, потому что сама она, въ отдѣльности, улетучивается раньше распада. Соли муравьиной кислоты съ сѣрною кислотой при нагрѣваніи образуютъ окись углерода.

[28] Разложение муравьиной и щавелевой кисл. съ образованіемъ СО понятно въ смыслѣ карбоксила: потому что первая есть $\text{H}(\text{CO}^2\text{H})$, и вторая $(\text{HCO}^2)_2$ или H^2 , въ котор. 1 или оба Н замѣнены карбоксилдомъ, слѣд. они $= \text{H}^2 + \text{CO}^2$ и $\text{H}^2 + 2\text{CO}^2$, а H^2 съ CO^2 , какъ показано выше, реагируютъ, образуя СО и H_2O . Поэтому очевидно, также, что щавелевая к., выделяя CO^2 , даетъ муравьиную к. и что эта послѣдняя можетъ произойти изъ $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$, какъ увидимъ далѣе. Лимонная кислота $\text{C}^6\text{H}_8\text{O}_7$ распадается при нагрѣваніи съ крѣпкою сѣрною к. даетъ также окись углерода.

окись углерода напоминаетъ азотъ, что уясняется изъ равнаго вѣса частицъ обоихъ газовъ. Безцвѣтность, отсутствіе запаха, низкая температура абсолютнаго кипѣнія (при -140° , у азота -146°), способность затвердѣвать около -200° (азотъ -202°), кипѣть при -190° (азотъ -203°) и малая растворимость (гл. 1, в. 30) окиси углерода почти такія же, какъ у азота. Химическія же свойства обоихъ газовъ во многомъ различны, и въ этомъ отношеніи СО сходна съ H^2 . Окись углерода горитъ синимъ пламенемъ, взрываетъ въ эвдиометрѣ съ кислородомъ [29], какъ водородъ. При вдыханіи она дѣйствуетъ какъ сильный ядъ, потому что поглощается кровью [30], чѣмъ и объясняется ядовитое дѣйствіе угара,

[29] Примѣчательно, что совершенно сухая СО съ кислородомъ не даетъ, по набл. Диксона, взрыва отъ искры малаго напряженія, при малѣйшей же подмѣси влажности—взрывъ происходитъ. Л. Мейеръ показалъ, однако, что искры при значительномъ напряженіи электрическаго разряда производятъ взрывъ. Мнѣ кажется, что дѣло можно объяснить тѣмъ, что H^2O съ СО частью даетъ $\text{CO}^2 + \text{H}^2$, а водородъ съ кислородомъ H^2O^2 (гл. 7), которая съ СО образуетъ CO^2 и H_2O . Слѣдовательно вода возобновляется и вновь служитъ для той же дѣли. Но быть можетъ, что здѣсь придется признать — контактное вліяніе. Послѣ того, какъ Диксонъ показалъ вліяніе слѣдующей влажности на реакцію $\text{CO} + \text{O}$, явилось много наблюденій подобнаго же рода. Обстоятельнѣйшее изслѣдованіе вліянія влажности на ходъ многихъ химическихъ реакцій, сдѣлано Бекеромъ (Baker) въ 1894 г. Онъ показалъ, что при повышеніи сухости многія превращенія (напр. образование озона изъ кислорода, разложение Ag_2O , KClO_3 при нагрѣваніи и т. п.) совершаются точно также, какъ въ присутствіи влажности, но во многихъ случаяхъ слѣды влажности оказываютъ явное вліяніе. Упомянемъ напр. о слѣдующемъ: 1) Сухая SO_3 не дѣйствуетъ на сухіе СаО или CuO; 2) совершенно сухой нашатырь съ сухимъ СаО не даетъ NH_3 , а просто возгоняется; 3) сухіе NO и O не реагируютъ; 4) совершенно сухіе NH_3 и HCl не соединяются; 5) совершенно сухой нашатырь не диссоциируетъ при 350° (гл. 7, вын. 15 bis); 6) совершенно сухой хлоръ не дѣйствуетъ на многіе металлы и т. д.

[30] Окись углерода отражаетъ очень скоро, потому что поглощается кровью въ такомъ же видѣ, какъ кислородъ. Спектръ поглощенія крови при этомъ столь явно мѣняется, что при помощи крови легко узнать въ воздухѣ присутствіе малыхъ слѣдовъ СО. Проф. М. Я. Капустинъ нашелъ, что льняное масло (а потому и масляныя краски), высухая (поглощая кислородъ), можетъ давать окись углерода.

происходящего отъ продуктовъ неполнаго горѣнія угля и др. углеродистыхъ видовъ топлива.

Вслѣдствіе своей способности къ соединенію съ кислородомъ, окись углерода дѣйствуетъ какъ сильное **возстановляющее вещество**, отнимая кислородъ отъ множества тѣлъ при накаливаніи, причемъ сама превращается въ углекислый газъ. Но, конечно, возстановительное дѣйствіе окиси углерода (какъ H^2 , гл. 2) распространяется только на такіе окислы, которые довольно легко отдаютъ свой кислородъ, какова, напр., окись мѣди, но окиси магнія или калия не возстановляются. Металлическое желѣзо само способно возстановлять углекислый газъ въ окись углерода, подобно тому, какъ оно возстановляетъ водородъ изъ воды. Мѣдь, не разлагающая воды, не разлагаетъ и угольнаго газа. Платиновая проволока, нагрѣтая до 300° , и губчатая платина при обыкновенной температурѣ даютъ въ смѣси $CO + O$, какъ въ $H^2 + O$ взрывъ. Эти реакціи чрезвычайно ясно напоминаютъ тѣ, которыя свойственны водороду [30 bis]. При этомъ, однако, должно имѣть въ виду слѣдующее важное различіе: частица водорода заключаетъ въ себѣ H^2 —группу элементовъ, дѣлимую на двѣ одинаковыя части; тогда какъ окись углерода CO въ своей частицѣ представляетъ нечетное содержаніе атомовъ углерода и кислорода, а потому ни въ какихъ реакціяхъ соединенія она не можетъ давать двухъ частицъ вещества, содержащаго ея элементы. Это особенно видно изъ дѣйствія хлора на водородъ и окись углерода: съ первымъ хлоръ образуетъ, HCl , съ окисью же углерода образуетъ, такъ называемую, хлорокись углерода $COCl^2$, т. е. частица водорода H^2 при дѣйствіи хлора, такъ сказать, распределяется на двѣ частицы хлористаго водорода, тогда какъ частица окиси углерода CO вполне входитъ въ частицу хлорокиси углерода. Это харак-

теризуетъ реакціи, такъ называемыхъ, **двуатомныхъ** или **двуэквивалентныхъ** радикаловъ или **остатковъ**: H есть одноатомный остатокъ или радикалъ, какъ K , Cl и др., окись же углерода CO есть недѣлимый (безъ разложенія) радикалъ двуатомный, эквивалентный съ H^2 , а не съ H , а потому и соединяющийся съ X^2 и замѣняющій H^2 . Это различіе видно въ прилагаемомъ сравненіи:

HH водородъ	CO окись углерода.
HCl хлористый в.	$COCl^2$ хлорокись угл.
HKO ѣдкое кали	$CO(KO)^2$ углекал. соль.
HNH^2 амміакъ	$CO(NH^2)^2$ мочеви́на.
HCH^3 метанъ	$CO(CH^3)^2$ ацетонъ.
HNO вода	$CO(HO)^2$ углекислота.
H^2O "	COO углек. газъ.

Такіе одноатомные остатки X , какъ H , Cl , Na , NO^2 , NH^2 , NH^4 , CH^3 , CO^2H (карбоксиль), OH и т. п., образуютъ, согласно съ закономъ замѣщенія, между собою соединенія XX' , съ кислородомъ же или вообще съ двуатомными остатками Y , напр. съ O , CO , CH^2 , S , Ca и т. п., соединенія $XX'Y$, а двуатомные Y , иногда могущіе существовать отдѣльно, соединяются между собою YY' и съ X^2 или съ XX' , какъ и видимъ при переходѣ CO въ CO^2 и въ $COCl^2$. Эта способность окиси углерода къ соединеніямъ проявляется во многихъ ея реакціяхъ. Такъ, она весьма легко поглощается однохлористою мѣдью $CuCl$, растворенною въ дымящейся соляной кислотѣ, образуя кристаллическое соединеніе $COCu^2Cl^2H^2O$, разлагаемое водою, прямо соединяется съ калиемъ (при 90°), образуя $(KCO)^2$ [31], съ двухлористою платиною $PtCl^2$, съ хлоромъ Cl^2 и др. Но всего замѣчательнѣе, во первыхъ, соединенія CO съ металлическимъ никкелемъ, когда образуется легучая безвѣтная жидкость $Ni(CO)^4$, полученная Л. Мондомъ (описывается въ главѣ 22-й) и, во вто-

[31] Черная масса соединенія CO съ K легко и сильно взрываетъ; на воздухѣ окисляется. Хотя Броди, Лерхъ и Жоанни (получившіи его въ 1893 г. въ безвѣтномъ состояніи при помощи NH^2K , описаннаго въ гл. 6, вын. 14) многое уже разъяснили въ отношеніи къ этому соединенію, но все же оно еще мало изучено. Оно вѣроятно существуетъ въ разныхъ полимерныхъ и изомерныхъ соединеніяхъ, имѣя составъ $(KCO)^n$.

[30 bis] Формальдегидъ (алдегидъ муравьиной к.) CH^2O , получающійся при окисленіи метиловаго спирта CH^4O и легко дающій твердые полимеры, дѣйствуетъ какъ сильный возстановитель, именно потому, что содержитъ элементы $CO + H^2$, какъ фосгенъ содержитъ $CO + Cl^2$.

рыхъ, соединеніе CO со щелочами, на-
примѣръ, KNO , BaH^2O^2 и т. п., хотя
 CO прямо не поглощается ими, такъ
какъ не имѣетъ кислыхъ свойствъ.
Бертелло указалъ (1861), что ѣдкое кали
въ присутствіи воды способно погло-
щать окись углерода, но только такое
поглощеніе происходитъ медленно, мало
по малу, и только по прошествіи мно-
гихъ часовъ нагрѣванія вся окись угле-
рода поглощается ѣдкимъ кали. При
поглощеніи получается соль CNKO^2 ,
соотвѣтствующая кислотѣ, встрѣчаю-
щейся и въ природѣ, а именно, про-
стѣйшей органической (т. е. карбо-
кислотной) кислотѣ **муравьиной** CN^2O^2 .
Ее можно извлечь изъ калиевой соли,
посредствомъ перегонки со слабой сѣр-
ной к., какъ NHO^3 изъ NaNO^3 . Та же
кислота находится въ муравьяхъ, въ
волоскахъ крапивы (она жалитъ, когда
эти волоски войдутъ въ кожу, сломятся,
и въ тѣло войдетъ ѣдкая муравьиная
кислота); получается при дѣйствии оки-
сляющихъ веществъ на многія органи-
ческія вещества; образуется изъ щаве-
левой кислоты и распадается въ мно-
гихъ обстоятельствахъ на окись угле-
рода и воду (см. выше). Въ образованіи
муравьиной кислоты изъ окиси угле-
рода видимъ примѣръ синтеза органи-
ческихъ соединеній, для котораго нынѣ
имѣется множество примѣровъ, по-
дробнѣе разбираемыхъ въ органиче-
ской химіи. Муассанъ (1901) воспроиз-
велъ этотъ же синтезъ при помощи
 CO^2 , такъ какъ показали, что водо-
родистый натрій NaN (гл. 12) прямо съ
 CO^2 даетъ муравьино-натровую соль
 CNaHO^2 .

Муравьиная кислота $\text{H}(\text{CHO}^2)$, уголь-
ная $\text{HO}(\text{CHO}^2)$ и щавелевая $(\text{CHO}^2)^2$
кислоты суть простѣйшія изъ органи-
ческихъ или карбокислотныхъ кислотъ
 $\text{R}(\text{CHO}^2)$, отвѣчающія HN и NON . Ис-
ходя изъ окиси углерода CO , ясно
видно образованіе карбокислотныхъ ки-
слотъ уже потому, что CO способна
соединяться съ X^2 , то есть образуетъ
 COX^2 . Если, напр., одинъ X будетъ
водный остатокъ OH , а другой водо-
родъ, то и получится простѣйшая
органическая кислота — муравьиная
 $\text{H}(\text{COOH})$. Какъ всѣ углеводороды отвѣ-
чаютъ (гл. 8) простѣйшему CH^4 , такъ
всѣ органическія кислоты понимаются,

исходя изъ муравьиной. Подобными же
способами уясняются отношенія къ дру-
гимъ соединеніямъ углерода тѣхъ, кото-
рыя содержатъ азотъ. Для примѣра возь-
мемъ одну изъ карбокислотныхъ ки-
слотъ $\text{R}(\text{CO}^2\text{H})$, гдѣ R есть углеводород-
ный остатокъ. Такая кислота, какъ вся-
кая другая, даетъ чрезъ присоединеніе
 NH^3 амміачную соль $\text{R}(\text{CO}^2\text{NH}^4)$. Въ ней
заключаются элементы для образованія
двухъ частицъ воды, и подъ вліяніемъ
веществъ (и условій), отнимающихъ
воду, вода дѣйствительно изъ $\text{R}(\text{CO}^2\text{NH}^4)$
можетъ выдѣляться, образуя при по-
терѣ одной частицы воды — **амиды**
 RCONH^2 [32], а при потерѣ двухъ ча-
стицъ воды — **нитрилы** RCN , называемые
иначе **ціановыми** или **синеродистыми со-
единеніями** [33]. Если всякія карбо-
кислоты связаны между со-
бою не только многими общими реак-
ціями, но и взаимнымъ превращеніемъ
другъ въ друга, то этого-же должно
ждать и для всякихъ синеродистыхъ
соединеній. Общность ихъ реакцій и
взаимность превращеній замѣчены были
давно Гей-Люссакомъ, который и при-
зналъ во всѣхъ нихъ общую группу
или остатокъ — **синеродъ** или **ціанъ** CN .
Простѣйшія соединенія его суть: си-

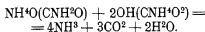
[32] Такъ напр., *оксамидъ* или амидъ щаве-
левой кислоты $(\text{CNH}^2\text{O})^2$ получается въ видѣ
нераствор. осадка по прибавленіи раствора
амміака къ спиртовому раствору щавелево-
этилового эфира $(\text{CC}^2\text{H}^4\text{O})^2$, который обра-
зуется при дѣйствии щавелевой кислоты на
спиртъ: $(\text{CHO}^2)^2 + 2(\text{C}^2\text{H}^4)\text{OH} = 2\text{HON} +$
 $+ (\text{CC}^2\text{H}^4\text{O})^2$. Какъ ближайшія производныя
амміака, амиды со щелочами выдѣляютъ ам-
міакъ и образуютъ соль кислоты. Нитрилы
уже не столь легко способны къ подобной
реакціи. Большинство амидовъ, отвѣчающихъ
кислотамъ, представляя составъ RNH^2 , весьма
легко обратно соединяются съ водою, даже
при простомъ кипяченіи съ ней, а тѣмъ больше
при дѣйствии щелочей и кислотъ. Амиды, та-
кимъ образомъ, легко переходятъ обратно въ
амміачныя соли, но они отъ нихъ явственно
отличаются. Ни одна амміачная соль не пе-
регоняется, не улетучивается безъ измѣненій:
въ большинствѣ случаевъ амміачныя соли при
нагрѣваніи выдѣляютъ воду и даютъ амидъ,
а многіе амиды очень часто летучи безъ из-
мѣненій и нерѣдко представляютъ кристал-
лическіи летучіи вещества, перегоняющіяся
весьма удобно. Таковы, напр., амиды кислотъ
уксусной, бензойной, муравьиной и цѣлаго
ряда другихъ органическихъ кислотъ.

[33] Связь синеродистыхъ соединеній съ
остальными углеводородными выражена была
ясно въ 60-хъ годахъ на 1-мъ съѣздѣ рус-
скихъ естествоиспытателей.

нильная кислота или синеродистый водород HCN , синеродистая или циановая кислота ONCN и свободный синеродь $(\text{CN})^2$, отвѣчающія тремъ простѣйшимъ карбоксильнымъ кислотамъ: муравьиной HCO^2H , угольной ONCO^2H и шавелевой $(\text{CO}^2\text{H})^2$. Синеродъ, какъ карбоксиль, очевидно есть остатокъ одноэквивалентный и кислотный, подобный хлору. Реакціи и свойства амидовъ и нитриловъ органическихъ кислотъ подробно разсматриваются органическою химіею, и мы коснемся здѣсь только простѣйшихъ изъ нихъ, а для ближайшаго уясненія исходныхъ соединеній остановимся сперва на амміачныхъ соляхъ и амидахъ угольной кислоты.

Такъ какъ углекислота двуосновна, то амміачныя соли ея должны имѣть составъ: **кислая углеамміачная соль** $\text{H}(\text{NH}^4)\text{CO}^3$ и **средняя соль** $(\text{NH}^4)^2\text{CO}^3$; онѣ представляютъ соединенія одной и двухъ частицъ амміака съ угольною кислотой. Кислая соль является въ видѣ непахучаго и (по реакціи на лакмусъ) средняго вещества, растворимаго при обыкновенной температурѣ въ 6 частяхъ воды и нерастворимаго въ спиртѣ. Если водяной растворъ амміака насытитъ избыткомъ угольной кислоты, то, при выпариваніи подъ колоколомъ воздушнаго насоса надъ сѣрною кислотою, выдѣляются кристаллы этой соли. Всѣ другія углеамміачныя соли въ растворахъ, при испареніи подъ колоколомъ воздушнаго насоса, выдѣляютъ ту же самую соль. Впрочемъ, растворъ этой соли, даже при обыкновенной температурѣ, уже выдѣляетъ углекислый газъ, какъ всѣ кислыя соли углекислоты (напр. NaHCO^3), а при 38° выдѣленіе CO^2 происходитъ съ большою быстротою. *Теряя углекислый газъ* и воду, кислая соль даетъ среднюю: $2(\text{NH}^4)\text{HCO}^3 = \text{H}^2\text{O} + \text{CO}^2 + (\text{NH}^4)^2\text{CO}^3$, но эта послѣдняя сама разлагается, даже въ растворахъ, *выдѣляя амміакъ* и образуя кислую соль, а потому среднюю соль можно получать въ кристаллахъ $(\text{NH}^4)^2\text{CO}^3\text{H}^2\text{O}$ только при низкихъ температурахъ и изъ растворовъ содержащихъ *избытокъ амміака*, какъ продукта диссоціаціи этой соли: $(\text{NH}^4)^2\text{CO}^3 = \text{NH}^3 + (\text{NH}^4)\text{HCO}^3$. Но такъ какъ средняя соль [34], по общему типу, спо-

собна разлагаться съ выдѣленіемъ воды, т. е. образуетъ амидъ, а именно **карбаминовоамміачную соль** $\text{NH}^4\text{O}(\text{CNH}^2\text{O}) = (\text{NH}^4)^2\text{CO}^3 - \text{H}^2\text{O}$, то этимъ еще болѣе усложняются превращенія углеамміачныхъ солей. Очевидно, что въ дѣйствительности, при измѣненіи количества воды, амміака и угольной кислоты, будутъ происходить различныя промежуточные соли, содержащія смѣси или соединенія выше названныхъ. Такъ, обыкновенная, въ продажѣ часто встрѣчающаяся **углеамміачная соль**, получается возгонкою при накаливаніи смѣси известнаго съ сѣрноамміачною солью (гл. 6) или съ нашатыремъ: $2\text{NH}^4\text{Cl} + \text{CaCO}^3 = \text{CaCl}^2 + (\text{NH}^4)^2\text{CO}^3$. Средняя соль, выдѣливъ часть амміака, образуетъ отчасти кислую соль, и выдѣливъ H^2O — карбаминовою соль и представляетъ чаще всего составъ:



Соль эта, теряя въ разныхъ обстоятельствахъ NH^3 или CO^2 или H^2O , не представляетъ постоянства состава и скорѣе всего можетъ быть разсматриваема, какъ смѣсь кислой и амидной солей. Эту послѣднюю должно признать въ составѣ обычной углеамміачной соли, потому что въ составѣ ея менѣе воды, чѣмъ слѣдуетъ для средней или кислой солей [35], но при раствореніи въ водѣ соль эта даетъ смѣсь кислой и средней солей. Каждой изъ двухъ амміачныхъ солей угольной кислоты отвѣчаетъ свой амидъ. Для кислой соли это ONCONH^2 — **карбаминовая кислота**. Она въ отдѣльности не известна, но известна отвѣчающая ей амміачная соль или **карбаминовоамміачная соль**. Она легко и тотчасъ происходитъ при смѣшеніи 2 об. *сухого* амміака съ 1 об. сухого углекислаго газа: $2\text{NH}^3 + \text{CO}^2 = \text{NH}^4\text{O}(\text{CONH}^2)$ и представляетъ твердое вещество, сильно пахнущее амміа-

[34] Кислая соль $(\text{NH}^4)\text{HCO}^3$, теряя воду, должна была бы дать *карбаминовою кислоту* $\text{OH}(\text{CNH}^2\text{O})$, но она не образуется, что понятно уже изъ непостоянства самой кислой соли; выдѣляется CO^2 и происходитъ NH^3 , который и даетъ карбаминовоамміачную соль.

[35] Въ средней $2\text{NH}^3 + \text{CO}^2 + \text{H}^2\text{O}$, въ кислой $\text{NH}^3 + \text{CO}^2 + \text{H}^2\text{O}$, въ карбаминово амміачной $2\text{NH}^3 + \text{CO}^2$, а въ прозажной на $3\text{H}^2\text{O}$ только $2\text{H}^2\text{O}$.

комъ, притягивающее влажность и совершенно разлагающееся при 60°. Объ этомъ разложеніи [36] можно судить по плотности пара, которая = 13 (Н = 1), что какъ разъ отвѣчаетъ плотности смѣси 2 об. NH^3 и 1 об. CO^2 . Понятно, что то же соединеніе произойдетъ изъ всякихъ углеамміачныхъ солей при дѣйствіи солей, отнимающихъ воду, напр.: соды или поташа [37], такъ какъ въ безводномъ состояніи NH^3 и CO^2 даютъ только это соединеніе CO^2NH^3 [38].

Такъ какъ въ средней углеамміачной соли два аммонія, и такъ какъ амиды происходятъ съ выдѣленіемъ воды на счетъ водорода аммонія, то этой соли отвѣчаетъ симметрической амидъ $\text{CO}(\text{NH}^2)^2$. Его должно назвать **карбаминомъ**. Онъ тождественъ съ мочевиною $\text{CN}^2\text{H}^4\text{O}$, которая, заключааясь въ мочѣ (около 2% у человѣка), составляетъ для высшихъ животныхъ (особенно питающихся мясомъ) обычный продуктъ окисленія и выдѣленія [39] азотистыхъ веществъ, заключающихся въ организмѣ. Нагрѣвая до 140° карбаминово-

[36] Науманъ опредѣлялъ слѣдующія диссоционныя упругости паровъ карбаминовоамміачной соли (въ милл. ртуті):

t	-10°	0°	+10°	20°	30°	40°	50°	60°
p	5	12	30	62	124	248	470	770

При избыткѣ NH^3 или CO^2 (Горстманъ и Изаберъ) масса образующейся соли (въ твердомъ видѣ) возрастаетъ, а упругость пара уменьшается.

[37] CaCl^2 вступаетъ въ двойное разложеніе съ $\text{N}^2\text{H}^4\text{CO}^2$. Кислоты (напр., серная) отнимаютъ NH^3 , выдѣляютъ CO^2 , щелочи (напр., KHO) отнимаютъ CO^2 , выдѣляютъ NH^3 , а потому, какъ воду отнимающее вещество, здѣсь можно взять только Na^2CO^3 или K^2CO^3 . Водяной растворъ карбаминовоамміачной соли не вполне осаждаетъ растворъ CaCl^2 , вѣроятно потому, что известковая соль карбаминовой кислоты растворима въ водѣ и при раствореніи не вся $(\text{NH}^2)^2\text{CO}^2$ превращается въ среднюю соль $(\text{NH}^2\text{O})^2\text{CO}^2$.

[38] Надо думать, что реакція совершается сперва между равными объемами (глава 7), но тогда происходитъ карбаминовая кислота $\text{HO}(\text{CNH}^2\text{O})$, которая, какъ кислота, тотчасъ соединяется съ амміакомъ, образуя $\text{NH}^4\text{O}(\text{CNH}^2\text{NO})$.

[39] Мочевина составляетъ, несомнѣнно, продуктъ окисленія сложныхъ азотистыхъ (бѣлковыхъ) веществъ животнаго тѣла. Ее находятъ въ крови. Она почками всасывается изъ крови. Человѣкъ въ день выдѣляетъ около 50 гр. мочевины. Вудучи производимымъ CO^2 , мочевины, какъ и CO^2 , есть продуктъ выдѣленія.

амміачную соль (въ запаянной трубкѣ, Базаровъ) или дѣйствуя NH^3 на COCl^2 (Натансонъ), получили мочевины и тѣмъ доказали ея прямую связь съ углекислотою, то есть содержаніе въ ней остатковъ углекислоты и амміака. Отсюда понятно, какъ мочевины при гніеніи мочи даетъ углеамміачную соль: $\text{CN}^2\text{H}^4\text{O} + \text{H}^2\text{O} = \text{CO}^2 + 2\text{NH}^3$. Такимъ образомъ, по происхожденію и по распаденію мочевины есть амидъ углекислоты. Представляя амміакъ (2 частицы), въ которомъ водородъ (2 пая) замѣщенъ двуатомнымъ остаткомъ углекислоты, мочевины сохранила способность амміака вступать въ соединенія съ кислотами (напр., съ азотною $\text{CN}^2\text{H}^4\text{OHNNO}^3$), съ основаніями (напр., съ HgO) и съ солями (напр., съ NaCl , NH^4Cl), но, содержа кислотный остатокъ, она не имѣетъ щелочныхъ свойствъ. Въ водѣ растворяется безъ измѣненія, а при накалываніи теряетъ амміакъ и даетъ синеродистую или циановую кислоту CNHO , которая есть нитрилъ углекислоты, то есть синеродистое соединеніе, отвѣчающее кислотѣ углеамміачной соли $\text{OH}(\text{CNH}^2\text{O})^2$, которая, теряя $2\text{H}^2\text{O}$, должна дать именно циановую кислоту OHCN . Весьма прочная, при обыкновен. темп. жидкая циановая кислота легко и часто даетъ свой прочный, твердый полимеръ циануровую кислоту $\text{O}^3\text{N}^3\text{C}^3\text{N}^3$ [39 bis]. Обѣ имѣютъ одинъ составъ и одна въ другую переходятъ при измѣненіи температуры. Если кристаллы циануровой кислоты нагрѣтъ до t° , то упругость паровъ (Тростъ и Готфейль) p въ милл. ртуті:

t	160°	170°	200°	250°	300°	350°
p	56	68	130	220	430	1200.

Въ парахъ находится уже циановая к., и если ихъ *быстро* охладятъ, то она сгущается въ подвижную, летучую жидкость (уд. вѣсъ 0° = 1,14). Если же жидкую циановую кислоту постепенно нагрѣвать, то она переходитъ въ новый твердый аморфный полимеръ (циамелидъ), который при нагрѣваніи, какъ

[39 bis] Циановая кислота есть жидкость очень непрочно, легко измѣняющаяся, а циануровая есть тѣло твердое, кристаллическое и весьма прочное при обыкновенной температурѣ.

и циануровая кислота, дать пары циановой кислоты. Следовательно, вышеуказанные числа показывают упругость диссоциации циануровой кислоты или то наибольшее давление, какого могут достигать пары HOCN при данной температурѣ, въ присутствіи избытка твердой фазы—циануровой к.; при большихъ давленіи, или при введеніи въ данный объемъ большей массы царствъ, весь избытокъ даетъ циануровую кис. Описанныя отношенія циановой кислоты, подмѣченныя преимущественно Велеромъ, явно указываютъ на способность циановыхъ соединений къ полимеризации. Она замѣчается на многихъ иныхъ циановыхъ производныхъ и понимается, какъ слѣдствіе вышеизложеннаго понятія ихъ природѣ. Всѣ циановыя соединения суть амміачныя соли $\text{R}(\text{CN}^+\text{O}^-)_2$, лишившіяся воды $2\text{H}^2\text{O}$, слѣдовательно, частицы RCN должны

обладать способностію соединяться съ двумя частицами воды, или въ замѣнъ ея съ другими частицами (напр., съ H^2S , съ HCl , съ 2H^2 и т. п.), а потому способны соединяться и между собою. Соединеніе-же однородныхъ частицъ въ новыя сложнѣйшія и есть ничто иное какъ полимеризація [40]. Кромѣ легко идущей полимеризаціи, циановая кислота представляетъ много другихъ интересовъ, подробнѣе разбираемыхъ въ органической химіи. Ука-

[40] Точно также алдегиды (напр., $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}$) суть спирты (напр., $\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$), потерявшіе водородъ и они также способны вступать въ соединеніе съ многими веществами и полимеризоваться, образуя мало летучіе полимеры, которые при нагрѣваніи деполімеризуются.

жемъ однако на происхожденіе солей циановой кислоты чрезъ окисленіе синеродистыхъ металловъ. Такъ, напр., чаще всего получаютъ цианово-каліевую соль KCNO , какъ увидимъ далѣе. Растворы циановыхъ солей отъ прибавленія сѣрной кислоты освобождаютъ циановую кислоту, но она тотчасъ распадается: $\text{CNHO} + \text{H}^2\text{O} = \text{CO}^2 + \text{NH}^3$. Такъ относится и растворъ циановоамміачной соли $\text{CN}(\text{NH}^4)\text{O}$, но только до нагрѣванія. Послѣ же нагрѣванія онъ измѣняется вполнѣ, потому что переходитъ въ мочевины. Составъ обоихъ веществъ

одинъ и тотъ же $\text{CN}^2\text{H}^4\text{O}$, но строеніе или распредѣленіе и связь элементовъ иныя: въ цианово-амміачной соли одинъ атомъ азота находится въ видѣ циана CN , то есть связанный съ углеродомъ, а другой въ видѣ аммонія NH^4 . Проще всего составъ этой соли можно выразить, представляя, что въ водѣ одинъ



Велеръ (F. Wöhler) 1800—1882.

атомъ водорода замѣщенъ аммоніемъ, другой синеродомъ, т. е. составъ ея не обладаетъ симметричностію. Въ мочевины же оба азота поставлены симметрически, одинаково—относительно остатка CO углекислоты: $\text{CO}(\text{NH}^2)_2$. Уже по этому одному мочевины много прочнѣе циановоамміачной соли и потому послѣдняя превращается при слабomъ нагрѣваніи раствора въ мочевины. Это примѣчательное изомерное превращеніе было открыто Велеромъ въ 1828 г. и составило эпоху въ нашей наукѣ, какъ первый примѣръ синтеза органическихъ веществъ [41].

[41] Ово имѣло важное историческое значеніе особенно потому, что въ то время со-
20*

По общей схемѣ, муравьиной кислотѣ HCO^2N отвѣчаетъ свой амидъ—формамидъ HCONH^2 и свой нитрилъ—**синеродистый водородъ** HCN , а потому муравьино-аммиачная соль HCO^2NH^4 и формамидъ при нагреваніи и дѣйствіи воду-отнимающихъ веществъ (фосфорнаго ангидрида) даютъ синеродистый водородъ, а онъ во многихъ обстоятельствахъ (напр., соединившись съ HCl при дѣйствіи воды) образуетъ муравьиную кислоту и аммиакъ. Содержа водородъ при двухъ кислотныхъ элементахъ: углеродъ и азотъ [42], синеродистый водородъ хотя и не обладаетъ кислую реакцію на лакмусъ (у щавевой кислоты кислотныя свойства очень ясно развиты), но **дастъ соли** MCN , а потому представляетъ свойства слабой кислоты, оттого и называется **синильною кислотой**. Малая ея энергичность видна также въ томъ, что синеродистые щелочные металлы, напр., синеродистый калий ($\text{KHO} + \text{HCN} = \text{H}^2\text{O} + \text{KCN}$), въ растворахъ имѣютъ сильную щелочную реакцію [43]. Если

вершено не ожидали столь легкаго образования внѣ организмовъ такихъ веществъ, которыя встрѣчаются въ нихъ, и полагали, что подъ влияніемъ силъ, дѣйствующихъ въ организмахъ, происходятъ такія вещества, которыя внѣ ихъ вовсе не образуются. Но и помимо разрушенія этого предрассудка легкой переходъ NH^2OCN въ $\text{CO}(\text{NH}^2)_2$ есть лучший примѣръ перехода одного равновѣсія атомовъ въ иное — болѣе стойкое.

[42] Если NH^2 и CN^4 не имѣютъ кислотныхъ свойствъ, то это зависитъ отъ того, что въ нихъ много водорода, въ сильной же кислотѣ одинъ атомъ водорода находится подъ влияніемъ двухъ элементовъ, дающихъ кислоты. Ацетиленъ C^2H^2 , заключая въ себѣ уже мало водорода, представляетъ въ нѣкоторыхъ отношеніяхъ уже кислотныя свойства, потому что его водородъ, заглѣнитъ металлами. Азотисто-водородная кислота HN^2 , содержитъ мало водорода, также обладаетъ свойствами кислоты.

[43] Растворы синеродистыхъ металловъ, напр. KCN или BaC^2N^2 , разлагаются и углекислотою. Такъ дѣйствуетъ даже CO^2 воздуха. Растворы этихъ солей не сохраняются, такъ какъ свободная HCN , во-первыхъ, сама разлагается и полимеризуется, а во-вторыхъ, со щелочными жидкостями даетъ NH^2 и муравьиную кислоту. Синильная кислота не выделяетъ CO^2 изъ раствора Na^2CO^3 и K^2CO^3 . Но смѣсь растворовъ K^2CO^3 и HCN выделяетъ CO^2 отъ прибавленія окисловъ, подобныхъ ZnO , HgO и др. Это основывается на великой склонности синеродистыхъ металловъ давать двойныя соли. Образуется, напр., $\text{ZnK}^2(\text{CN})^4$ —въ водѣ растворимая двойная соль.

пропускать аммиакъ черезъ накаленный уголь, въ присутствіи щелочей, или газообразный азотъ черезъ смѣсь угля со щелочью, а также если накаливать смѣсь азотистыхъ органическихъ веществъ со щелочью, то щелочной металлъ соединяется съ углеродомъ и азотомъ, образуя синеродистый металлъ MCN . напр., KCN [43 bis]. Синеродистый калий употребляется въ практикѣ въ большомъ количествѣ и образуется, судя по вышесказанному, во многихъ обстоятельствахъ, какъ, напр., при выплавкѣ желѣза, въ особенности съ помощію древеснаго угля, зола котораго заключаетъ въ себѣ калиевую щелочь. Въ практикѣ обыкновенно готовится не прямо синеродистый калий, а его соединеніе, заключающее калий, желѣзо и синеродъ. Это есть желѣзистосинеродистый калий или **желтая соль**, носящая иногда названіе **синь-кали**. Это солеобразное вещество (см. гл. 22), имѣетъ составъ $\text{K}^4\text{FeC}^2\text{N}^6\text{H}^2\text{O}$. Названіе синеродистыхъ соединеній происходитъ, именно, отъ свойствъ раствора желтой соли образованъ съ растворомъ солей окиси желѣза FeX^3 общеизвестную синюю краску, называемую берлинскою лазурью. Желтая соль служитъ чаще всего для полученія всѣхъ другихъ синеродистыхъ соединеній (потому что приготавливается въ большомъ видѣ на фабрикахъ). Если желтую соль смѣшать съ двумя част. воды и съ $\frac{3}{4}$ част. сѣрной кислоты и смѣсь нагревать, то она разлагается подобно селитрѣ, выдѣляя летучую водную синильную кислоту. Она была получена въ первый разъ Шелэ въ 1782 году: но ему была

[43 bis] Переходъ азота воздуха въ синеродистыя соединенія, хотя и **возможенъ**, но донинѣ въ заводской практикѣ не производится, и къ задачамъ будущихъ изслѣдованій должно причислить нахожденіе практически выгоднаго пріема для перевода азота воздуха въ синеродистые металлы не только потому, что синеродистый калий нашелъ огромное и важное примѣненіе для полученія золота изъ всякихъ (даже бѣднѣйшихъ) его мѣстоименій, но особенно потому, что при помощи синеродистыхъ соединеній возможны многіе синтезы сложныхъ углеродистыхъ веществъ, а азотъ, содержащійся въ синеродѣ, легко переводится во всякія азотистыя вещества и въ аммиакъ, имѣющій важное значеніе для увеличенія урожаевъ.

известна только водная кислота. Въ 1809 году Иттнеръ приготовилъ безводную синильную кислоту; а въ 1815 году Гей-Люссакъ окончательно установилъ ея свойства и показалъ, что она содержитъ только водородъ, углеродъ и азотъ CNH. Если перегонять полученный слабый растворъ HCN и собирать первые порціи перегонки, то можно получить такимъ образомъ болѣе крѣпкій растворъ, а изъ него приготовить безводную кислоту. Для этого къ охлажденному крѣпкому раствору прибавляютъ куски хлористаго кальція и тогда безводная кислота всплываетъ въ видѣ отдѣльнаго слоя, потому что въ водномъ растворѣ хлористаго кальція она не растворима. При работахъ съ синильною кис., однако, нужно быть чрезвычайно осторожнымъ, потому что синильная кислота, отличающаяся большою ядовитостью, въ то же время и чрезвычайно летуча [44]. Она происходитъ при дѣйствіи тихаго разряда на смѣсь ацетилена съ азотомъ: $C^2H^2 + N^2 = 2CNH$. Безводная синильная кислота представляетъ легко подвижную и весьма легко летучую жидкость; удѣльный вѣсъ ея при 18° равенъ 0,697, при низшихъ температурахъ, особенно же въ смѣси съ небольшимъ количествомъ воды, она легко

[44] Можно прямо пропускать смѣсь паровъ воды и синильной кислоты, выдѣляющейся при нагреваніи желтой соли съ сѣрною кислотой, чрезъ сосуды или трубки, наполненные хлористымъ кальціемъ. Эти трубки должно охлаждать, потому что, во-первыхъ, синильная кислота легко измѣняется при нагреваніи, а во-вторыхъ, тогда хлористый кальцій уже отнимаетъ меньшее количество воды. Смѣсь CNH и паровъ H²O, проходя чрезъ длинный слой CaCl², отдаетъ ему воду и въ паряхъ остается только одна синильная кислота. Ее должно охлаждать по возможности тщательно, чтобы превратить въ жидкое состояніе. Способъ, которымъ Гей-Люссакъ получилъ чистую синильную кислоту, состоялъ въ дѣйствіи хлористоводороднаго газа на синеродистую ртуть. Эта послѣдняя можетъ быть получена въ чистомъ состояніи, если растворъ желтой соли кипятить съ растворомъ азотнортутовой соли, потомъ процѣдить и кристаллизовать охлажденіемъ; тогда синеродистая ртуть Hg(CN)² получается въ видѣ бесцвѣтныхъ кристалловъ. Для получения синильной кислоты въ безводномъ видѣ можетъ служить также разложение нагрѣтой синеродистой ртути сѣрнистоводороднымъ газомъ Hg(CN)² + H²S = 2HCN + HgS.

замерзаетъ; кипятить при 26° [44 bis]. Въ водѣ, спиртѣ и эфирѣ она растворяется во всѣхъ пропорціяхъ; слабые водные ея растворы примѣняются въ медицинѣ [45]. Соли K, Na, NH⁴, Ba, Ca, Hg въ водѣ растворимы, но соли Ag, Zn, Pb въ водѣ не растворяются. Онѣ съ KCN и подобными ему синерод. металлами образуютъ двойные соли, примѣръ которыхъ мы разсмотримъ, описывая впоследствии желтую соль. Постоянствомъ и сравнительною прочностію отличаются не только нѣкоторыя двойныя синеродистыя металлы, но и растворимая HgC²N², нерастворимая AgCN, а въ отсутствіи воды даже и KCN. Соль эта [46], сплавленная, дѣйствуетъ восстановительно своими элементами K и C, а при сплавленіи съ окисью свинца окисляется,

[44 bis] Слабые растворы перекиси водорода могутъ, какъ утверждаютъ, служить противоядіемъ п. ч. съ H²O² изъ HCN. Происходятъ оксиды (CONHO)².

[45] Слабый (до 2%) водяной растворъ синильной кислоты получается при перегонкѣ нѣкоторыхъ растительныхъ веществъ. Въ особенности значительной известностью пользуется, такъ называемая, лавровишневая вода, которая содержитъ синильную кислоту. Получаютъ ее черезъ настаиваніе и перегонку листьевъ лавровишневаго дерева. Совершенно подобная же вода получается при перегонкѣ настоя горькихъ миндалей. Онѣ, какъ известно, ядовиты и отличаются особымъ горькимъ вкусомъ, зависящимъ отъ присутствія въ нихъ амигдалина, извлекаемаго изъ горькихъ миндалей спиртомъ. Этотъ амигдалинъ, при настаиваніи растертыхъ миндалей, разлагается, образуя эфирное горькоминдальное масло, глюкозу и синильную кислоту.

$C^{20}H^{21}NO^{11} + 2H^2O = C^7H^9O + CNH + 2C^6H^{12}O^6$
Амигдалинъ въ водѣ. Горьк.-минд. Синильная Глюкоза,
горьк. миндаля. масло. кислота.

Если водный настой горькихъ миндалей перегонять, то вмѣстѣ съ парами воды уносятся и образующаяся синильная кислота и летучее горькоминдальное масло. Последнее въ водѣ нерастворимо или растворяется только въ маломъ количествѣ, тогда какъ синильная кислота остается въ водяномъ растворѣ. Горькоминдальная и лавровишневая вода употребляется, въ медицинѣ, конечно—въ маломъ только количествѣ, потому что значительныя количества ея производятъ отраву. Чистая безводная синильная кислота сохраняется безъ измѣненія, равно какъ слабые растворы, но крѣпкіе сохраняются лишь въ присутствіи другихъ кислотъ, а въ присутствіи многихъ подмѣсей растворы даютъ легко бурое полимерное вещество, образующееся тоже изъ раствора KCN.

[46] Соль эта будетъ описана въ гл. 13.

образуя циановокалиевую соль $KOCN$, чрезъ что устанавливается связь между HCN и $OHCN$, то есть между нитридами муравьиной и угольной кислотъ, и эта связь такая же, какъ между самими кислотами, п. ч. муравьиная, окисляясь, даетъ CO_2 .

Свободный синеродъ: $(CN)^2$ или $CNCN$ такъ соотвѣтствуетъ синеродистому водороду, какъ свободный хлоръ Cl^2 или $ClCl$, соотвѣтствуетъ хлористому водороду. Составъ $(CN)^2$ какъ разъ выражаетъ, судя по вышесказанному, нитрилъ щавелевой кислоты, и дѣйствительно, щавелевоаммиачная соль и амидъ, ей соотвѣтствующій (оксамидъ, выноски 32), при нагрѣваніи съ фосфорнымъ ангидридомъ, отнимающимъ воду, даютъ синеродъ или цианъ $(CN)^2$. Это же самое вещество происходитъ изъ вѣкоторыхъ синеродистыхъ металловъ при простомъ ихъ накаливаніи. Въ особенности пригодна для это цѣли синеродистая ртуть, тѣмъ болѣе, что она легко получается въ чистомъ видѣ и весьма постоянна въ отдѣльномъ состояніи. Если синеродистую ртуть нагрѣвать, то она разлагается, подобно окиси ртути, на металлическую ртуть и синеродъ: $HgC^2N^2 = Hg + C^2N^2$ [47]. При образованіи синерода часть его всегда полимеризуется, образуя темное бурое, нерастворимое вещество, называемое парацаномъ и способное при накаливаніи давать синеродъ [48].

[47] Для приготовленія нужно брать совершенно сухую синеродистую ртуть, потому что въ присутствіи влажности она при накаливаніи даетъ аммиакъ, углекислоту и синильную кислоту. вмѣсто синеродистой ртути можно употреблять смѣсь совершенно сухой желтой соли и хлористой ртути; тогда въ самой ретортѣ происходитъ двойное разложение и образование синеродистой ртути. Синеродистое серебро также выдѣляетъ синеродъ при простомъ накаливаніи.

[48] Парацанъ есть бурое твердое вещество, имѣющее составъ синерода, образующееся при всѣхъ способахъ приготовленія синерода, причемъ оно остается въ остаткѣ. Синеродистое серебро при слабомъ нагрѣваніи плавится, а при дальнѣйшемъ нагрѣваніи выдѣляетъ цианъ, въ остаткѣ же получается значительное количество парацана. Замѣчательно при этомъ, что ровно половина синерода дѣлается газообразною, а другая превращается въ парацанъ. Въ остаткѣ вмѣстѣ съ парацаномъ будетъ металлическое серебро, которое можно извлечь ртутью и потомъ азотною кислотю, которая не дѣйствуетъ на

Синеродъ есть пахучій, безцвѣтный и ядовитый газъ, легко сгущающійся при охлажденіи въ безцвѣтную жидкость, нерастворимую въ водѣ и имѣющую удѣльный вѣсъ 0,86. Она кипитъ около -21° и потому въ сильноохлажденной смѣси синеродъ можетъ быть легко сгущенъ въ жидкость. При -35° жидкій синеродъ застываетъ. Вода растворяетъ этотъ газъ въ довольно значительномъ количествѣ, а именно: 1 об. ея до $4\frac{1}{2}$ объемовъ, спиртъ 23 об. Но такіе растворы непостоянны. Синеродъ выдерживаетъ довольно значительный жаръ, не разлагаясь, но отъ дѣйствія электрическихъ искръ выдѣляетъ уголь, причемъ остается объемъ азота, равный объему взятаго синерода. Заклучая въ себѣ уголь, синеродъ горитъ; цвѣтъ его пламени красноватофіолетовый, что зависитъ отъ присутствія азота, всѣ соединения котораго сообщаютъ пламени болѣе или менѣе этотъ краснофіолетовый оттѣнокъ. При горѣніи циана образуются углекислый газъ и азотъ. Это происходитъ также въ эвдиометрѣ съ кислородомъ и при дѣйствіи синерода на многіе накаленные окислы.

Соотвѣтствіе циана съ синеродистыми металлами видно не только изъ того, что онъ образуется изъ синеродистой ртути, но также изъ того, что при накаливаніи съ натріемъ и калиемъ онъ съ ними даетъ синеродистый натрій и калий, причемъ натрій и калий воспламеняются въ синеродѣ. При нагрѣваніи до 500° [49] смѣси водорода и синерода (Бертело) или при дѣйствіи на

парацанъ. Если парацанъ нагрѣвать въ пустотѣ, то онъ диссоціируетъ, образуя синеродъ, и для диссоціального давленія Тростъ и Готфейль (1868) нашли;

$t = 530^\circ$	581°	600°	635°
$p = 90$	143	296	1089 милл.

Однако, уже съ 550° часть синерода разлагается на С и N. Обратный переходъ синерода въ парацанъ начинается съ 350° , а при 800° идетъ быстро. И если переходъ перваго рода параллеленъ съ испареніемъ, то обратный ему переходъ или полимеризация представляетъ сходство съ переходомъ паровъ въ твердое состояніе.

[49] Синеродъ поглощается (какъ хлоръ) растворомъ ѣдкаго натра, причемъ происходитъ синеродистый натрій и синеродистонаитровая соль $C^2N^2 + 2NaHO = NaCN + CNNaO + H^2O$; но, впрочемъ, послѣдняя соль легко разлагается, также какъ и часть синерода подвергается болѣе сложному замѣненію.

нее тихаго разряда (Буалло), образуется и самый синеродистый водородъ, такъ что взаимность переходовъ не оставляетъ сомнѣнiя въ томъ, что всякiе нитрилы органич. кислотъ содержатъ одну группировку—синерода, какъ всѣ органическiя кислоты—карбоксилъ

Кромѣ амидовъ, нитриловъ (или синеродистыхъ соединений RCN) и нитросоединений (содержащихъ остатокъ азот. кис.: RNO^2), есть масса иныхъ веществъ, содержащихъ одновременно углеродъ и азотъ, но свѣдѣнiя о нихъ должно уже искать въ специальныхъ сочиненiяхъ по органической химii.

ДЕСЯТАЯ ГЛАВА.

Хлористый натрiй. Ученiе Бертолле. Хлористый водородъ.

Въ предыдущихъ главахъ мы познакомились съ важнѣйшими свойствами четырехъ элементовъ: водорода, кислорода, азота и углерода. Ихъ называютъ иногда **органогенами**, потому что они входятъ въ составъ органическихъ веществъ. Взаимныя ихъ соединенiя могутъ служить типомъ для всѣхъ другихъ, то есть представляютъ такiе типы (формы), въ какихъ или въ подобныхъ которымъ соединяются и другiе элементы между собою:

Водородъ	НН	или вообще	НН
Вода	H^2O	"	"
Аммиакъ	H^3N	"	"
Болотный газъ.	H^4C	"	"

Въ этихъ частицахъ входитъ на атомъ элемента одинъ, два, три и четыре атома водорода. Неизвѣстны соединенiя атома кислорода съ 3-мя или 4-мя атомами водорода, значить въ атомѣ кислорода нѣтъ нѣкоторыхъ свойствъ, находящихся въ атомахъ углерода и азота. Способность же образованъ съ водородомъ соединенiе опредѣленнаго состава даетъ, какъ мы уже видѣли, возможность судить о составѣ многихъ другихъ соединенiй даннаго элемента. Такъ, если мы знаемъ, что элементъ М соединяется съ водородомъ, образуя только НМ и не образуя H^2M , H^3M и т. п., то мы должны думать, на основанiи закона замѣщенiя, что этотъ элементъ будетъ давать соединенiя M^2O , M^3N , MNO , MN^3C и т. п. Таковъ, напримѣръ, хлоръ. Если мы узнаемъ, что другой элементъ R, подобно кислороду, даетъ съ водородомъ частицу H^2R , то

можемъ ожидать, что онъ образуетъ соединенiя, подобныя перекиси водорода, подобныя окисламъ металловъ, углекислому газу, окиси углерода и др. Такова, напримѣръ, сѣра. Значить, элементы можно различить по подобiю ихъ съ Н, О, N, С и сообразно этому сходству предугадать если не свойства (напр., кислотность и щелочность), то, по крайней мѣрѣ, составъ множества [1] ихъ соединенiй. Это и состав-

[1] Но по принципу атомности или эквивалентности нельзя предугадать всѣхъ соединенiй, образуемыхъ элементомъ, потому что атомность элементовъ измѣнчива. Въ CO^2 , въ COX^2 , въ CH^4 и въ массѣ имъ отвѣчающихъ углеродистыхъ соединенiй, углеродъ С четырехатоменъ, но въ СО или должно признать углеродъ двухатомнымъ, или шесть атомности кислорода измѣнившейся. А углеродъ между тѣмъ составляетъ примѣръ элементовъ, сохраняющихъ свою атомность въ большей мѣрѣ чѣмъ всѣ другiе элементы. Азотъ же въ NH^3 , въ $NH^2(OH)$, въ N^2O^2 , даже въ CNH можно признать трехатомнымъ, но въ NH^4Cl , $NO^2(OH)$ и во всѣхъ имъ отвѣчающихъ соединенiяхъ необходимо признать пятиатомнымъ. Въ N^2O и въ NHO , если атомность кислорода = 2, азотъ одноатоменъ, а въ NO онъ двуатоменъ. Если сѣра во многихъ своихъ отношенiяхъ двуатомна, какъ кислородъ (напр., H^2S , SCI^2 , KHS и т. п.), то изъ этого нельзя предвидѣть, что она образуетъ SO^2 , SO^3 , SCI^4 , $SOCI^2$ и рядъ тому подобныхъ соединенiй, въ которыхъ ея атомность должна быть признана вышею, чѣмъ 2. Такъ, въ сѣрнистомъ ангидридѣ SO^2 замѣчается масса признаковъ сходства съ CO^2 и если С четырехатоменъ, то въ SO^2 и S четырехатомна. Поэтому, принципъ атомности (валентности) элементовъ не можетъ быть положенъ въ основу изученiя элементовъ, хотя представляетъ легкую возможность охватить многиа аналогii. Главнѣйшими препятствiями для признанiя атомности элементовъ за исходное понятiе для рассмотрѣнiя свойствъ эле-

ляетъ сущность **понятія объ эквивалентности или атомности элементовъ**. Водородъ считается представителемъ одноэквивалентныхъ элементовъ, дающихъ соединения RH , $R(OH)$, R^2O , RCI , R^3N , R^4C и т. п. Кислородъ, въ томъ видѣ, въ какомъ даетъ воду — представитель двуквивалентныхъ, образующихъ RH^2 , RO , RCI^2 , $RHCl$, $R(OH)^2$, R^2C , RCN и т. п. Въ углеродѣ выражены свойства четырехэквивалентныхъ элементовъ: RH^4 , RO^2 , $RO(OH)^2$, $R(OH)^4$, RHN , RCI^4 , $RHCl^3$, и т. п. Эти **формы соединений** или виды сочетанія атомовъ встрѣчаются для всѣхъ другихъ элементовъ, причѣмъ одни оказываются сходными съ H, другіе съ O, третьи съ N или C. Но сверхъ этихъ количественныхъ аналогій или подобій, между элементами существуютъ сходства и отношенія качественныя, которыя не исчерпываются въ соединенияхъ описанныхъ элементовъ, а выражаются рѣзче всего въ образованіи

ментовъ я считаю четыре слѣдующихъ: 1) такіе одноатомные элементы, какъ H, Cl и т. п., являющіеся въ свободномъ видѣ, какъ частицы H^1 , Cl^1 и т. п., также несомнѣнно одноатомные элементы, въ свободномъ видѣ, содержатъ въ частицѣ по одному атому: K, Na. Отсюда слѣдуетъ, что *свободныя средства* могутъ существовать. А тогда ничто не препятствуетъ признавать возможность свободныхъ средствъ во всѣхъ ненасыщенныхъ соединенияхъ, напр., въ NH^3 . принять азотъ 5-ти атомнымъ — два свободныхъ средства. Если же допустить подобные случаи свободныхъ средствъ — теряются главныя выгоды отъ примѣненія ученія объ атомности (валентности). 2) Есть случаи, напр., JCl^3 , $KJCl^4$ (гл. 13, вын. 3 bis) и др., когда одноатомные элементы R скопляются въ частицы сложнѣйшія, чѣмъ R^1 , даютъ R^2 , и т. д., что заставляетъ считать исходные одноатомные элементы способными мѣнить свою атомность. 3) Периодическая система элементовъ, съ которою мы далѣе познакомимся, показываетъ, что есть законность или правильность измѣненія формъ кислородныхъ и водородныхъ соединений: хлоръ, одноатомный по водороду, по кислороду 7-ми атоменъ, сѣра, двуатомная по водороду, по кислороду 6-ти атома, фосфоръ, 3 атом. по H, 5-ти атоменъ въ отношеніи къ O, всегда сумма = 8. Слѣдов. въ существѣ природы элементовъ лежитъ ихъ свойство мѣнять атомность. А потому ее нельзя считать кореннымъ свойствомъ. 4) Кристаллогидраты (напр. $NaCl \cdot 2H^2O$ или $NaBr \cdot 2H^2O$), двойныя соли (напр. $PtCl^2 \cdot 2KCl$, H^2SiF^6 и т. п.) и тому подобныя сложные соединенія (а по гл. 1-й и растворы) показываютъ способность не самыхъ элементовъ, а ихъ насыщенныхъ, предѣльныхъ соединений вступать въ дальнѣйшія соединенія.

основаній, кислотъ и солей разныхъ типовъ и свойствъ. Поэтому для дальнѣйшаго изученія элементовъ и ихъ соединеній особенно важно близкое ознакомленіе съ солями, какъ веществами своеобразнаго характера, отвѣчающими кислотамъ и основаніямъ. Типомъ-же солей, во всѣхъ отношеніяхъ, служить обыкновенная поваренная соль или хлористый натрій $NaCl$, а потому мы переходимъ къ ознакомленію съ этимъ веществомъ и съ отвѣчающими этой соли: кислотой HCl и основаніемъ $NaHO$, образуемыми металлоидомъ хлоромъ и металломъ натріемъ.

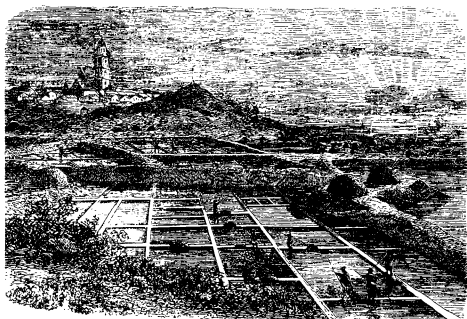
Хлористый натрій $NaCl$, или обыкновенная, всякому извѣстная поваренная соль, находится, хотя въ очень малыхъ количествахъ, во всякихъ первичныхъ породахъ земной коры [2], изъ нихъ вымывается атмосферною водою, содержится въ малыхъ количествахъ во всякихъ текущихъ водахъ и собирается такимъ образомъ въ океанахъ и моряхъ. Такой процессъ въ долгое время жизни земли скопилъ въ океанахъ массу соли, потому что вода изъ нихъ испарялась, а соль оставалась въ растворѣ. Соль морской воды служитъ источникомъ не только для прямого ея извлеченія, но и для образованія другихъ массъ добываемой соли, именно, каменной соли и соленыхъ источниковъ и озеръ [2 bis].

[2] Первичными породами должно назвать такія, которыя не несутъ на себѣ явныхъ слѣдовъ осажденія изъ воды (не имѣютъ пластоваго расположенія, не содержатъ остатковъ животныхъ и растений), находятся подъ осадочными слоями земли и всюду, во всѣхъ странахъ, однообразны по составу и строенію, обыкновенно явно кристаллическому. Если начальное образованіе земли было огненножидкимъ, то первичныя породы составили первую твердую кору земли. Изъ продуктовъ разрушенія первичныхъ породъ (преимущественно атмосферу, водою, изверженіями, организмами и т. п.) произошли всѣ породы и вещества земной поверхности. Говоря о происхожденіи тѣхъ или другихъ веществъ, мы можемъ восходить, на основаніи фактическихъ данныхъ, только до первичныхъ породъ. Ихъ примѣромъ могутъ служить граниты, гнейсы и порфиры.

[2 bis] Въ видѣ мелкой пыли хлористый натрій найденъ въ воздухѣ; въ нижнихъ слояхъ атмосферы онъ находится въ большемъ количествѣ, чѣмъ въ верхнихъ, а потому въ дождевой водѣ, выпавшей на горахъ, содержаніе его меньше, чѣмъ въ долинахъ. Мюнтцъ (1891)

Извлеченіе соли изъ морской воды производятъ нѣсколькими способами. Въ странахъ южныхъ, въ особенности на берегахъ Атлантическаго океана, Средиземнаго и Чернаго морей, для этого пользуются лѣтними жарами. Избираютъ удобные низменные морскіе берега и на нихъ устраиваютъ цѣлые ряды бассейновъ, сообщающихся между собою. Въ верхніе изъ такихъ бассейновъ накачиваютъ на-

быть по возможности непроницаемо для воды и для того убивается глина. Когда сгущеніе достигаетъ до содержанія 28% соли (что соответствуетъ 28° ареометра Бомэ), начинается выдѣленіе кристалловъ поваренной соли. Ее выгребаютъ и употребляютъ для всѣхъ тѣхъ надобностей, для какихъ идетъ поваренная соль. Въ большинствѣ случаевъ извлекаютъ только первую половину хлористаго натрія, мо-



Способъ извлеченія поваренной соли изъ морской воды посредствомъ испаренія въ бассейнахъ, употребляемыхъ въ Бретани, во Франціи.

сосомъ или напускаютъ во время прилива морскую воду. Въ такихъ бассейнахъ, иногда (лиманы) естественными косами или же искусственными насыпями отдѣляемыхъ отъ остального моря, весною начинается уже значительное испареніе воды. По мѣрѣ сгущенія раствора, его перепускаютъ въ слѣдующіе бассейны, а въ верхній напускаютъ новую воду, или же даютъ возможность соленой водѣ мало по малу протекать чрезъ рядъ бассейновъ. Дно бассейновъ, очевидно, должно

гущаго выдѣлиться изъ морской воды, потому что вторая половина имѣетъ уже горькій вкусъ отъ подмѣси магnezіальныхъ солей, выдѣляющихся тогда вмѣстѣ съ поваренною солью. Но въ нѣкоторыхъ мѣстахъ, какъ, напр., въ дельтѣ Роны, на островѣ Камаргѣ, доводятъ [3] испареніе до самаго конца, чтобы получить тѣ магnezіальныя и

[3] Добыча калийныхъ солей (или такъ называемой лѣтней соли) велась на остр. Камаргѣ (устья Роны) въ концѣ 60-хъ годовъ, когда мнѣ пришлось тамъ быть. Нынѣ Стассфуртъ сталъ доставлять соли калия болѣе дешево, потому что здѣсь испареніе и выдѣленіе соли произошло естественнымъ путемъ. требуется только передѣлка и очищеніе, какія необходимы и для лѣтней соли⁴, получающейся изъ морской воды. Это составляетъ одинъ изъ поучительныхъ приговоровъ въ направленіи промышленной дѣятельности.

указываетъ, что въ литрѣ дождя, собраннаго на вершинѣ Pic du Midi (2877 метр. надъ уровнемъ моря), содержалось 0,34 миллигр. хлористаго натрія, въ то время, какъ литрѣ дождя, выпавшаго въ долинѣ, содержалъ отъ 2 1/2 до 7,6 миллигр.

калійныя соли, какія выдѣляются подъ конецъ испаренія морской воды. Изъ 100 частей воды океановъ выдѣляется при естественномъ и искусственномъ испареніи въ самомъ началѣ около одной части довольно чистой поваренной соли, тогда какъ содержится всего около $2\frac{1}{2}\%$. Остальная часть поваренной соли выдѣляется уже съ подмѣсъю горькихъ солей магnezіи, которыя по своей растворимости и по своему малому содержанию (менѣе 1%), выдѣляются въ послѣднихъ порціяхъ въ видѣ подмѣси къ поваренной соли. вмѣстѣ съ поваренною солью и даже раньше ея выдѣляется также нѣк. колич. гипса или сѣрноизвестковой соли, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При дальнѣйшемъ испареніи (послѣ выдѣленія смѣси NaCl съ MgSO_4) начинаютъ выдѣляться хлористый калий и хлористый магній, во взаимномъ соединеніи образуя двойную соль $\text{KMgCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, находящуюся въ природѣ и называемую **карналлитомъ** [4]. Послѣ выдѣленія этой соли изъ морской воды остается сиропообразный маточный растворъ, содержащій много хлористаго магнія съ подмѣсъю разныхъ другихъ солей [5].

[4] Это есть кристалло-гидратное соединеніе KCl съ MgCl^2 или двойная соль KCl и MgCl^2 . Она образуется только изъ растворовъ, содержащихъ избытокъ MgCl^2 , потому что вода разлагаетъ эту двойную соль, извлекая изъ нея болѣе растворимую MgCl^2 . Вантъ-Гоффъ изучилъ всѣ условія (температуры), показывающія относительныя содержанія KCl , MgCl^2 и H_2O , которыя ведутъ къ образованію карналлита.

[5] По основному свойству солей обмѣнивать свои металлы нельзя сказать, что въ морской водѣ содержатся именно такіе-то соли, а можно только сказать, что содержится столько-то и такихъ-то металловъ M (одноатомныхъ, какъ Na и K , и двуатомныхъ, какъ Mg и Ca) и галогидовъ X (а именно одноатомныхъ, какъ Cl , Br , и двуатомныхъ, какъ SO_4 , CO_3), которые распределяются во всевозможныхъ сочетаніяхъ; напр., K въ видѣ KCl , KBr , K^2SO_4 , точно также Na , Mg и Ca . При испаренія выдѣляются послѣдовательно различныя соли лишь потому, что доходить до насыщенія. Этому доказательство должно видѣть въ томъ, что растворъ смѣси NaCl съ MgSO_4 (обѣ соли получаютъ изъ морской воды, какъ выше упомянуто) при испаренія выдѣляетъ кристаллы этихъ солей, а при охлажденіи (если растворъ достаточно сгущенъ) осаждаются сперва $\text{Na}^2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, потому что она первая достигаетъ насыщенія при низкихъ температурахъ. Следовательно, въ этомъ растворѣ есть

При извлеченіи морской соли обыкновенно испареніе ведутъ только съ цѣлю полученія NaCl , а потому, лишь только она начинаетъ выдѣляться съ значительною подмѣсъю [6] магnezіальныхъ солей, остальной рассоль спускаютъ обратно въ море.

То самое, что искусственно дѣлается для полученія соли изъ морской воды, совершалось само собою многократно въ теченіи геологической жизни земли въ громадныхъ размѣрахъ: поднятія земли отрывали части морей отъ остальной ихъ массы (такъ, Мертвое море есть отрывокъ Средиземнаго, Аральскаго — Каспійскаго), вода испарялась и образовалась (если масса втекающей прѣсной воды менѣе испаряющейся) **каменная соль**. Ея постояннымъ спутникомъ долженъ быть и всегда бываетъ гипсъ, именно потому, что онъ изъ морской воды выдѣляется ранѣе NaCl . Поэтому каменную соль можно искать тамъ, гдѣ есть пласты гипса. Но онъ можетъ оставаться на мѣстѣ своего выдѣленія (какъ соль мало растворимая), а каменная соль (какъ значительно растворимая) можетъ вымываться дождевою и вообще текучею прѣсною водою, а потому, гдѣ есть гипсъ, можетъ не быть соли, но тамъ, гдѣ есть каменная соль, всегда встрѣчается гипсъ. Такъ какъ геологическія измѣненія земной поверхности продолжаютъ и въ наше время, то среди суши являются соленыя озера, иногда на обширныхъ пространствахъ нѣкогда бывшихъ, но нынѣ отступившихъ морей. Таково происхожденіе соли, осаждающейся въ Карабугазскомъ заливѣ Каспійскаго моря и многихъ соленыхъ озерахъ около низовьевъ Волги и въ киргизскихъ степяхъ, гдѣ въ геологическую эпоху, предшествующую современной, простиралось Арало-Каспійское море. Таковы Баскунчакское (Астрах. губ. Красноярск. уѣзда, поверхность 112 кв. кил.), Эльтонское (140 верстъ отъ лѣваго берега Волги,

кромѣ MgSO_4 и NaCl тоже MgCl^2 и Na^2SO_4 . То же и въ морской водѣ.

[6] Добываемую или вывощенную изъ воды соль кладутъ въ кучи (бурты) и оставляютъ подъ влияніемъ дождевой воды, которая и очищаетъ (рафинируетъ, литруетъ) соль, потому что, насытившись поваренною солью, ея уже не растворяетъ, а подмѣси вымываетъ.

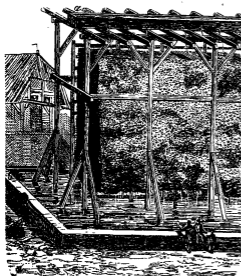
поверхн. 200 кв. километровъ) и масса (до 700) другихъ соленыхъ озеръ около низовьевъ Волги. Въ тѣхъ изъ нихъ, въ которыхъ притокъ прѣсной воды менѣе ежегодно испаряющейся, и концентрація раствора доходить до насыщенія, ежегодно осаждаются, лѣтомъ, соль, называемая **самосадочною**, или же на днѣ всегда лежитъ твердая соль. Нѣкоторые лиманы или прибрежныя озера Азовскаго моря, въ сущности, носятъ тотъ же характеръ, напр., около Генческа и Бердянска. Солончаковая почва нѣкоторыхъ средне-азиатскихъ степныхъ мѣстностей, страдающихъ недостаткомъ атмосферныхъ (падающихъ) прѣсныхъ водъ, имѣетъ такое же происхождение. Ихъ соль ведетъ свое начало отъ соли морей тамъ бывшихъ, но не успѣвшихъ еще вымыться прѣсными водами. Главный же результатъ описываемой работы природы составляютъ массы каменной соли, которая, однако, постепенно размываются подземными водами, около нихъ протекающими и затѣмъ вытекающими въ нѣкоторыхъ мѣстахъ на поверхность земли въ видѣ **соленыхъ ключей**, служащихъ указателемъ присутствія въ глубинѣ земли массы отложенной **каменной соли**. Если подземная вода протекаетъ по слою соли, она ею насыщается, но протекая далѣе по водонепроницаемымъ (глинистымъ) пластамъ, она разжижается прѣсною водою, протекающею чрезъ почву. Поэтому, чѣмъ далѣе отъ залежи каменной соли вытекаетъ соленый ключъ, тѣмъ онъ будетъ менѣе богатъ солью, а буреніемъ съ глубины можно добывать совершенно насыщенные рассолы. Руководясь же ими и наслоеніемъ земныхъ пластовъ, можно достигать и самыхъ залежей каменной соли, скрытой иногда глубоко подъ слоями земли. Такъ открыты въ Екатеринославск. губ. въ Бахмутскомъ уѣздѣ, на глубинѣ около 20 метр., залежи каменной соли, толщиною въ 35 метровъ, около Брянцевки и Деконовки. Здѣсь добываютъ теперь (съ 1880 года) массы превосходнѣйшей каменной соли. Руководительствомъ служили сосѣдніе (около Славянска и Бахмута) соленые источники и буровыя скважины, проведенныя въ тѣхъ мѣстахъ для добычи

крѣпкихъ (насыщенныхъ) рассоловъ. Многими примѣчательными особенностями отличается Стассфуртское мѣсторожденіе каменной соли, на югъ отъ Магдебурга въ Германіи. Значительное распространеніе источниковъ соленой воды въ этой и въ сосѣднихъ мѣстностяхъ заставило предполагать здѣсь существованіе залежей каменной соли. Глубокія буровыя скважины, проведенныя въ этой мѣстности, дали дѣйствительно болѣе богатые соленые рассолы, совершенно насыщенные этимъ веществомъ. Еще дальнѣйшими развѣдками достигли до залежей каменной соли. Но первые слои, которые встрѣтились, представляли горькую соль, которая не годилась въ пищу, а потому такая соль названа отбросной солью (Abraumsalz). Спустившись еще глубже за новыми прослойками земли, достигли, наконецъ, громадныхъ залежей [7] настоящей каменной соли. Эти верхніе слои Стассфурта, содержащія соли калия, магнія и натрія, служатъ яснымъ доказательствомъ образованія каменной соли изъ морской воды. Понятно само собою, что не только испареніе до конца, напр., до выдѣленія карналлита, но и сохраненіе подъ землею до нашего времени столь растворимыхъ солей, какъ тѣ, которыя выдѣляются изъ морской воды послѣ поваренной соли, составляетъ явленіе особосключительное, а потому не повторяющееся во всякихъ мѣсторожденіяхъ каменной соли. Стассфуртское мѣсторожденіе составляетъ богатый источникъ для солей калия, имѣю-

[7] Когда ученые Германіи съ разныхъ сторонъ указали, на основаніи собранныхъ свѣдѣній о буровыхъ скважинахъ и о направленіи пластовъ, точное мѣсто и глубину залежанія соли въ Стассфуртѣ и когда произведенныя правительствомъ буренія дошли до пласта соли, но горькой и негодной въ пищу, тогда не оказалось недостатка въ невѣжествѣ, издѣвавшимся надъ наукой, и сомнѣніе въ результатѣ заставило даже приостановить дальнѣйшія работы по углубленію проведенныхъ шахтъ. Не малыхъ усилій стоило склонить вновь правительственныя сферы къ продолженію работъ. Нынѣ, когда достигнутыя внизу чистый слой соли составляетъ одно изъ важныхъ богатствъ Германіи и когда эти „бросовыя соли“ именно оказались наиболѣе драгоценными (для добычи солей К), въ Стассфуртскихъ мѣсторожденіяхъ должно видѣть одно изъ завоеваній науки на пользу людскую.

щихъ много практическихъ примѣненій [7 bis].

Естественнымъ долгимъ прикоснове- ніемъ подземныхъ водъ съ каменною солью получается насыщенный раз- соль, который извлекаютъ буровыми скважинами, напр., у насъ въ Перм- ской, Харьковской и Екатеринослав- ской губерніяхъ. Иногда же, какъ около Бергтесадена въ Австріи (въ Зальцкаммергутѣ), искусственно на- ставляютъ воду источниковъ на под- земной каменной соли, содержащей



Градирия, употребляемая для испаренія воды соляныхъ источниковъ. 1/100.

много подмѣси глины. Если же соля- ной источникъ или соленая вода буро- выхъ колодцевъ содержитъ мало соли, то для перваго сгущенія естественнаго раствора не употребляютъ дорогого испаренія огнемъ, а болѣе дешевый способъ испаренія съ помощью вѣтра. Для этого устраиваютъ такъ называе- мые *градирии*, то есть длинные сараи— иногда въ нѣсколько верстъ, постав- ленные перпендикулярно направленію

господствующаго въ мѣстности вѣтра. Сараи открыты съ боковъ и напол- нены хворостомъ, какъ показываетъ прилагаемый рисунокъ. На верху на- ходится желобъ *a*, въ который насо- сомъ накачивается соленая вода. Пере- ливаясь черезъ край вода распростра- няется по хворосту и тогда представ- ляетъ огромную поверхность испаренія, вслѣдствіе чего въ теплое время года и при вѣтрѣ быстро сгущается. Про- текшій растворъ накачивается вновь во второй и третій разъ на градирию, пока не достигнетъ содержанія 12— 15% соли. Естественные крѣпкіе рас- творы поваренной соли, а также и гра- дированные растворы, испаряются въ большихъ плоскихъ металлическихъ со- судахъ, нагрѣваемыхъ непосредственно огнемъ или снизу, или съ поверхности. Такіе сосуды, склепанные изъ листовъ котельнаго желѣза, носятъ названіе чреновъ. Первыя порціи кристалли- зующейся въ чренахъ поваренной соли содержатъ гипсъ, но дальнѣйшія ко- личества выдѣляющейся соли отли- чаются чистотою. Съ тѣхъ поръ, какъ изученіе предмета доставило возмож- ность находить самыя мѣсторожденія каменной соли, добыча поваренной соли изъ соляныхъ источниковъ стала умень- шаться и можетъ удерживаться только при дешевизнѣ топлива.

На каждого жителя среднимъ чи- сломъ тратится около 20 фунтовъ пова- ренной соли въ годъ для пищи и для со- держанія скота. Въ странахъ, гдѣ пова- ренная соль употребляется для тех- ническихкихъ производствъ, а въ особен- ности въ Англии и Германіи, такое же количество поваренной соли идетъ для производства тѣхъ веществъ, которые содержатъ хлоръ и натрій, въ особен- ности же для производства соды и хлорныхъ продуктовъ (бѣлизной из- вести и соляной кислоты). Во всемъ мірѣ добыча соли достигаетъ до 10 милл. тоннъ (около 610 милл. пуд.) въ годъ, въ Россіи до 100 милл. пуд.

Хотя нѣкоторые куски каменной соли и кристаллы выварочной иногда пред- ставляютъ почти чистый хлористый

[7 bis] Въ Западн. Европѣ давно извѣстны мѣсторожденія каменной соли въ Величкѣ, около Кракова, въ Кордовѣ—въ Испаніи и др. У насъ извѣстны: а) прямо на земную поверх- ность выходящіе громадныя массивы камен- ной соли въ *Илеикой Замитъ*, лежащей на лѣвой сторонѣ рѣки Урала въ Оренбургской губ. (3 кв. килом. поверхн. и до 140 метровъ толшины), б) *Чинякское мѣсторожденіе* Астрах. губ. Еноптаевского уѣзда (90 верстъ отъ Волги), в) *Культинское мѣсторожденіе*

за Кавказомъ на Араксѣ, Эриванской губ., гдѣ толща достигаетъ до 150 метровъ, г) Ка- чызманское мѣстор. въ Карской обл., д) Крас- новодское въ Закаспійской обл. и др.

натрий, но вообще въ продажѣ находится соль, содержащая подмѣси, изъ которыхъ чаще всего встрѣчаются соли магнія. Если соль чиста, то ея растворъ съ содою Na^2CO^3 не даетъ осадка, который происходитъ при содержаніи солей магнія, п. ч. MgCO^3 въ водѣ не растворима [8]. Для обычнаго потребления большинство соли вполне пригодно безъ дальнѣйшаго очищенія, а часть соли очищаютъ кристаллизациею отстоявшагося раствора, причемъ испареніе ведется не до конца, и подмѣси остаются въ маточномъ или остаточномъ растворѣ. Для химическихъ же цѣлей, когда требуется совершенно чистая соль, проще всего поступаютъ такъ: готовятъ насыщенный растворъ NaCl и въ него пропускаютъ хлористоводородный газъ, тогда NaCl осаждается (по нерастворимости въ крѣпкомъ растворѣ HCl), а подмѣси остаются въ растворѣ. Повторивъ операцию и сплавивъ соль (тогда весь избытокъ HCl улетучивается), получаютъ чистую соль, которую еще кристаллизуютъ изъ раствора испареніемъ [9].

Чистый хлористый натрій въ хорошо (медленно, на днѣ жидкости) образованныхъ кристаллахъ представляетъ вещество безцвѣтное и прозрачное, какъ стекло, но хрупкое и малой твердости [10]. Кристаллизуется поварен-

ная соль всегда въ формахъ правильной системы, чаще кубами, рѣже кубооктаэдрами. Въ массѣ каменной соли находили иногда и большіе прозрачные кубы, имѣющие ребра до 10 сантиметровъ длиною [11]. При испареніи растворовъ въ открытыхъ пространствахъ, соль часто выдѣляется на поверхности [12] въ формѣ кубовъ, сростшихся другъ съ другомъ въ видѣ пирамидальной четырехгранной воронки, изображенной на прилагаемомъ рисункѣ. Такіе сростки, по мѣрѣ нарастанія, въ тихую погоду могутъ долго держаться на поверхности воды и увеличиваются иногда довольно значительно, но когда внутрь ихъ попадаетъ вода, они тонутъ. При 851° (В. Мейеръ) соль плавится въ безцвѣтную жидкость (уд. вѣсъ 1,602 по Квинке) и, если была чиста, остываетъ въ некристал-



Сростки кубовъ поваренной соли. 1/3.

[11] Чтобы получить хорошо образованные кристаллы, насыщенный растворъ смѣшиваютъ съ FeCl^3 , помѣщаютъ на дно нѣсколько мелкихъ кристалликовъ NaCl и даютъ (въ прикрытомъ сосудѣ) раствору медленно испаряться. При подмѣси буры, мочевины и др. получаютъ кубооктаэдры. Въ массѣ студенистаго кремнезема образуются прекрасные кристаллы соли.

[12] Если нагреваніе раствора NaCl идетъ медленно и притомъ еще сверху, гдѣ совершается и испареніе, то въ верхнемъ слое должно наступать насыщеніе ранѣе, чѣмъ въ нижнихъ болѣе холодныхъ слояхъ—поэтому кристаллизациа тогда начнется сверху и первый образовавшійся кристалликъ будетъ держаться, обсохнувъ также сверху, на поверхности, пока не наступитъ полное смачиваніе. Будучи тяжелѣе раствора, кристалликъ отчасти погружается въ него, а слѣдующая кристаллизациа, происходя оцнть на поверхности, отложится лишь по бокамъ первоначальнаго кристаллика. Такъ образуется воронка. Она затѣмъ будетъ держаться (если нѣтъ волненія) на поверхности, какъ лодочка, потому что наростать будетъ болѣе съ верхнихъ краевъ. Такъ должно понимать столь странную на первый взглядъ, воронкообразную форму кристаллизаций поваренной соли. Для объясненія же причины начала кристаллизации въ указанныхъ условіяхъ не въ нижнихъ слояхъ, а сверху, необходимо знать, что уд. вѣсъ кристал. NaCl —2,16, а насыщенный при 25° растворъ содержитъ 26,7% NaCl , имѣетъ при $25^\circ,4^\circ$ уд. вѣсъ 1,2004, при 15° насыщенный растворъ содержитъ 26,5% NaCl и имѣетъ уд. вѣсъ 1,203 при $15^\circ,4^\circ$. Слѣдовательно,

[8] Въ выломкахъ каменной соли обыкновенно замѣчаются прослойки подмѣсей, иногда онѣ очень малы по вѣсу, но видны по различію въ преломленіи. Въ прекрасно устроенныхъ Бранцевскихъ соляныхъ копяхъ, я насчиталъ (1888 г.) среднимъ числомъ на каждый метръ толщи около 10 прослоекъ, между которыми соль, вообще очень чистая, мѣстами совершенно прозрачна. Если это такъ, то на всей толщѣ соли (около 35 м.) существуетъ около 350 прослоекъ. Вѣроятно онѣ отвѣчаютъ годовымъ отложеніямъ соли. Тогда наслоеніе ея длилось болѣе 300 лѣтъ.

[9] Этнмъ способомъ, какъ я лично убѣдился, совершенно удаляется не только подмѣсь сернокислыхъ солей, но и подмѣсь солей калиа.

[10] По опредѣленіямъ бар. Клодта, бранцевская каменная соль можетъ при сдавливаніи оказывать сопротивленіе 340 килограммъ на кв. сантиметръ, а стекло 1700 кил. Въ этомъ отношеніи соль вдвое надежнѣе кирпича, а потому въ подземныхъ выемкахъ можно безопасно вынимать громадныя массы, неустраивая крѣпъ а пользуясь лишь свойствами самаго матеріала соли.

лическую массу, нечистая же въ непрозрачную, съ поверхности не гладкую. Плавясь, NaCl уже начинаетъ улетучиваться (вѣсъ убываетъ), а при бѣлокальномъ жарѣ летитъ очень легко и до конца, но при обыкн. температурахъ, какъ всѣ обычныя соли, можетъ быть считаема нелетучею, хотя въ этомъ отношеніи до сихъ поръ нѣтъ точныхъ опытовъ.

Насыщенный [13] растворъ поваренной соли (содержащій 26,4%) имѣетъ при обыкновенной температурѣ удѣльный вѣсъ около 1,2, а кристаллы 2,167 (17°). Соль, выдѣлившаяся при обыкновенной и высшихъ температурахъ, не содержитъ кристаллизационной воды [14];

насыщенный при высшей темпер. растворъ, несмотря на большое содержаніе соли, все же удѣльно легче. Кристаллизациі на поверхности не можетъ происходить для многихъ веществъ именно потому, что ихъ растворимость быстрѣе прибываетъ съ температурою, чѣмъ уд. вѣсъ съ нею уменьшается. Для нихъ насыщенный растворъ будетъ всегда въ низшемъ слѣдъ, гдѣ и совершается кристаллизациі. Добавимъ сверхъ того, что, влѣдствіе свойствъ растворовъ NaCl, при нагреваніи ихъ сверху (напр. солнечными лучами), теплѣйшіе слои, какъ легчайшіе, остаются наверху (при нагреваніи снизу они поднимаются наверхъ).

[13] Сводя данныя Поджале, Меллера и Карстена получимъ, что въ насыщенномъ растворѣ при t отъ 0° до 108°, содержится на 100 гр. воды: $35,7 + 0,024t + 0,0002t^2$ граммовъ соли. Но я полагаю, что при низкихъ (напр.—15°) темп. растворимость иная, п. ч. образуется NaCl2H2O. Совершенной увѣренности въ числахъ нѣтъ.

[14] Совершенно чистая сплавленная соль не гигроскопична по Карстену, а кристаллизованная, даже вполне чистая, по Стасу, притягиваетъ до 0,6% воды изъ влажнаго воздуха. Если соль содержитъ подмѣси, MgSO⁴ и т. п., то она болѣе гигроскопична. При подмѣси MgCl² она во влажной атмосферѣ отчасти расплывается. Кристаллизованная, не вполне чистая, въ жару растрескивается, отъ содержащейся внутри воды. Чистая, а также прозрачная каменная и разъ сплавленная не растрескивается. Сплавленная NaCl даетъ на лакмусъ слабую щелочную реакцію, зависящую отъ образованія окиси натрія (въроятно отъ дѣйствія кислорода воздуха), какъ свидѣтельствуютъ многія наблюденія. По показанію А. Щербачова, весьма чувствительный лакмусъ (промытый спиртомъ и нейтрализованный шавел. кис.) даетъ слабую щелочную реакцію даже для кристаллизованной соли. Такъ какъ Na, дѣйствуя на сплавленную NaCl, даетъ сильное окрашиваніе и повидимому образуетъ высокую степень соединенія NaCl, которая разлагаясь въ водѣ даетъ NaHO, то можно предполагать, что небольшая подмѣси

но если кристаллы образовались при температурѣ низкой, а имѣю, изъ насыщеннаго раствора, охлажденнаго до —12°, то они представляютъ призматическую форму и содержатъ 2 пая воды: NaCl2H2O. Такіе кристаллы при обыкновенной температурѣ распадаются на NaCl и ея растворъ [15]. Охлаждая ниже 0° ненасыщенные растворы поваренной соли, получаютъ [16] кристаллы льда, но когда растворъ имѣетъ составъ близкій къ NaCl10H2O, онъ застываетъ вполне, при температурѣ около —23°. Насыщенный при кипяченіи растворъ поваренной соли кипитъ около 109° и содержитъ на 100 частей воды около 42 соли. Совокупность свѣдѣній об. удѣлн. вѣсѣ [17] растворовъ NaCl (въ безвоздушномъ пространствѣ, считая воду при 4° за

этого вещества содержится въ природной соли, тѣмъ болѣе, что среди каменной соли встрѣчаются куски синего цвѣта.

Замѣтимъ, что въ каменной соли иногда находятся включения безцв. жидкости въ пустотахъ. Нѣкоторые виды каменной соли выдѣляютъ углеводородный запахъ. Явленія эти до сихъ поръ мало изучены.

[15] Охлаждая до—15° насыщенный при обыкн. темп. растворъ поваренной соли, я получаю сперва хорошо образованные пластинчатые (шестигранные) кристаллы (которые, доходя до обыкн. темп., распадаются, выдѣляя безводн. NaCl), а затѣмъ изъ того же раствора образовались призматическія иглы, длиною до 20 милл. Въ чемъ здѣсь причина различной кристаллизациі, я до сихъ поръ не разслѣдовалъ.

[16] Какъ ни просты (гл. 1. вын. 49) наблюденія надъ образованіемъ льда изъ растворовъ, но по сихъ поръ нельзя считать, даже для NaCl, данныя достаточно полными и согласными. По Благену и Раулю, температура образованія льда изъ раствора, содержащаго на 100 гр. воды с грам. соли—0,6с, до $c=10$, по Розетти—0,649с до $c=8,7$, по даннымъ де-Коппе (до $c=10$)—0,55с—0,006с², по даннымъ Карстена (до $c=10$)—0,762с+0,0084с², по даннымъ Гутри—числа много ниже, чѣмъ у другихъ. Данныя не менѣе разнорѣчивы для крѣпкихъ растворовъ. Такъ, при 20% NaCl образуется ледъ при—14,4° по Карстену,—17°,0 по Гутри,—17°,6 по де-Коппе. Рюдорфъ принимаетъ, что для крѣпкихъ растворовъ темпер. образованія льда понижается пропорціонально содержанію NaCl2H2O (на 100 гр. воды) на 0°,342 для 1 гр. соли, а де-Коппе показываетъ, что пропорціональности нѣтъ въ строгомъ смыслѣ ни для содержанія NaCl, ни для NaCl2H2O.

[17] Сводя наблюденія надъ уд. вѣсомъ растворовъ NaCl данъ въ моемъ сочиненіи, цитированномъ въ 1 главѣ, вын. 19.

10000) при 15° въ зависимости отъ процентнаго содержанія p соли въ растворѣ, выражается дов. точно формулою: $S_{15} = 9991,6 + 71,17 p + 0,2140 p^2$. Напр., для раствора 200 $H^2O + NaCl$, когда $p = 1,60\%$ $S_{15} = 1,0106$. Изъ формулы видно, что при смѣшеніи раствора съ водою происходитъ сжатіе [18]. Уд. вѣсъ:

$p =$ $5^{\circ}/_0$	0°	15°	30°	100°
10 "	10372	10353	10307	9922
15 "	10768	10728	10669	10278
15 "	11164	11107	11043	10652
20 "	11568	11501	11429	11043

относя уд. вѣса къ пустотѣ [19] и считая воду при 4° за 10000 [20].

Должно замѣтить, что ареометръ Бома устроенъ именно принимая $10^{\circ}/_0$ растворъ $NaCl$ за 10° шкалы, а потому градусы ареометра Бома указываютъ довольно близко на процентное содержаніе соли въ растворѣ. Поваренная соль нѣсколько растворима въ обыкн. спиртѣ [21], но въ эфирѣ не растворяется, также какъ и въ маслянистыхъ жидкостяхъ.

Поваренная соль даетъ только весьма немногія [22] соединенія или двойныя

[18] Если чрезъ S_0 означимъ уд. вѣсъ раствора, содержащаго p проц. соли, то, смѣшавъ равные вѣса воды и раствора, получимъ растворъ, содержащій $\frac{1}{2}p$ соли, и если бы онъ образовался безъ сжатія, то его уд. вѣсъ x опредѣлился бы изъ равенства: $\frac{2}{x} = \frac{1}{S_0} +$

$+\frac{1}{S}$ (п. ч. объемъ равенъ вѣсу, дѣленному на плотность). Въ действительности уд. вѣсъ всегда выходитъ болѣе вычисленнаго въ предположеніи отсутствія сжатія.

[19] Если уд. вѣса наблюдаются при помощи взвѣшиванія въ воздухѣ, не дѣлая поправки на расширеніе сосуда и т. п., то получаются, конечно, иныя числа, что не должно упускать изъ вида въ точныхъ изслѣдованіяхъ.

[20] Если уд. вѣсъ S_0 найденъ прямо чрезъ дѣленіе вѣса раствора на вѣсъ воды при той же температурѣ и томъ же объемѣ, то истинный уд. вѣсъ, отнесенный къ водѣ при 4° , найдется чрезъ умноженіе S_0 на уд. вѣсъ воды при температурѣ наблюденія.

[21] По Шиффу, 100 гр. спирта содержащаго p вѣсов. процентовъ C^2H^6O , при 15° растворяютъ:

$p = 10$	20	40	60	$80^{\circ}/_0$
28,5	22,6	13,2	5,9	1,2 гр. $NaCl$.

[22] Между двойными солями, образуемыми $NaCl$, примѣчательна соль, полученная Дитомъ. (1870) при испареніи раствора, остаю-

соли; разлагается же съ большимъ трудомъ; диссоціація ея не изслѣдована [23]. Дѣйствіемъ гальваническаго тока $NaCl$ разлагается легко, какъ въ расплавленномъ состояніи, такъ и въ состояніи раствора. Если въ тиглѣ расплавить сухую соль и пропускать гальваническій токъ, погруживъ электроды (изъ угліа дѣлаютъ положительный электродъ, а изъ платины или ртути отрицательный), то поваренная соль **разлагается**: на положительномъ полюсѣ является удушливый газообразный хлоръ, а на отрицательномъ — металлическій натрій. Оба они въ моментъ своего выдѣленія дѣйствуютъ на воду: натрій выдѣляется водородъ и даетъ ѣдкій натръ, а хлоръ можетъ выдѣлять кислородъ, образуя хлористый водородъ. А потому при пропусканіи тока чрезъ растворъ поваренной соли на анодѣ (положительномъ полюсѣ) появляется хлоръ, кислородъ и хлористый водородъ, на отрицательномъ же водородъ и ѣдкій натръ [23 bis]. Такимъ образомъ поваренная соль разлагается, подобно другимъ солямъ, отъ дѣйствія тока на свои іоны: металлъ и галогидъ.

Что касается до двойныхъ разложеній хлористаго натрія, то они чрезвычайно разнообразны и служатъ къ полученію вѣсѣхъ почти другихъ соединеній натрія и хлора. **Двойныя разложенія поваренной соли** основываются почти

шагося послѣ нагрѣванія іодоватонатріевой соли съ соляною кислотою—до прекращенія выдѣленія хлора. Составъ ея— $NaJO^3NaCl14H^2O$ Подобную же (м. б. ту же) соль получилъ Раммельсбергъ прямымъ воздѣйствіемъ обѣихъ солей въ отлично образованныхъ кристаллахъ.

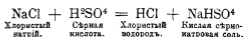
[23] Въ пламени горѣлки $NaCl$ даетъ натрій (гл. 13), при чемъ, безъ сомнѣнія, дѣйствуютъ восстанавливающіе элементы C и H пламени. При избыткѣ HCl въ пламени, когда натрій даетъ $NaCl$ —натрія не образуется и соль не сообщаетъ ему своего окрашиванія.

[23 bis] Однако несомнѣнно, что и въ водянномъ растворѣ поваренная соль разлагается съ выдѣленіемъ натрія, а не просто вступаетъ во двойное разложеніе съ водою ($NaCl + H^2O = NaHO + HCl$), какъ видно изъ того, что при быстромъ разложеніи токомъ насыщеннаго раствора поваренной соли на анодѣ является много хлора, а на ртутномъ катодѣ образуется амальгама натрія, лишь медленно дѣйствующая на крѣпкій растворъ соли. На основаніи этого вида разложенія соли нынѣ производятъ иногда заводскую переработку поваренной соли въ хлоръ и ѣдкій натръ.

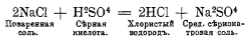
исключительно на возможности замѣны металла натрія водородомъ и другими металлами. Но ни водородъ, ни какой другой металлъ прямо не выдѣляютъ натрія изъ поваренной соли и замѣщеніе натрія въ поваренной соли водородомъ и разными другими металлами производится при переходѣ натрія въ какія-либо другія натріевыя соединения. Если водородъ или другой металлъ М были въ соединеніи съ элементами Х, то производятъ двойное разложеніе: $\text{NaCl} + \text{MX} = \text{NaX} + \text{MCl}$. Такія двойныя разложенія идутъ при особыхъ условіяхъ, иногда до конца, иногда только отчасти, какъ это мы и постараемся уяснить въ дальнѣйшемъ изложеніи. Чтобы познакомиться съ двойными разложеніями поваренной соли, мы будемъ слѣдовать тому пути, какимъ въ практикѣ чаще всего перерабатываютъ поваренную соль на соединенія хлора и натрія. Для этой цѣли опишемъ сперва обработку поваренной соли сѣрною кислотой, причемъ получается хлористый водородъ и сѣрнонатровая соль. Затѣмъ опишемъ вещества, получающіяся изъ хлористаго водорода и сѣрнонатровой соли. Съ помощью хлористаго водорода получается самый хлоръ и почти всѣ другія соединенія этого элемента; при помощи же сѣрнонатровой соли добываютъ соду, Na^2CO^3 , ѣдкій натръ, самый металлъ натрія и др. его соединенія. Даже въ лабораторіи животныхъ организмовъ поваренная соль подвергается подобнымъ измѣненіямъ, доставляя натровую щелочь и хлористоводородную кислоту, участвующія въ процессахъ животнаго организма. Потребность соли для пищи, какъ для людей, такъ и для животныхъ, станетъ очевидною, если мы узнаемъ, что въ веществахъ, выдѣляемыхъ изъ крови въ желудокъ и кишечный каналъ, находятся какъ хлористый водородъ, такъ и соли натрія. Такъ, напр., въ крови и въ желчи, вырабатываемой печенью и смачивающей въ кишечномъ каналѣ пищу, находятся натровыя соли, а въ кислыхъ желудочныхъ сокахъ находится хлористоводородная кислота (болѣе четверти процента). Хлористые металлы постоянно находятся въ значительномъ количествѣ въ мочѣ, и если они извер-

гаются, то должны быть восполняемы въ организмѣ. Свободныя животныя довольствуются тѣми количествами NaCl , которыя находятся въ текущей водѣ или въ растеніяхъ и другихъ животныхъ; но и дикія животныя издалека идутъ пить воду соленыхъ ключей, а домашнія животныя, которыя въ естественномъ состояніи не нуждаются въ приемахъ поваренной соли, охотно ее поглощаютъ, и отравленія ихъ тѣла отъ этого становится болѣе правильными.

Дѣйствіе сѣрной кислоты на поваренную соль. Если поваренную соль облить сѣрною кислотой, то даже при обыкновенной температурѣ замѣчается отдѣленіе пахучаго газа соляной кислоты, какъ показали еще Глауберъ. При этомъ:



Такое взаимодѣйствіе при обыкновенной температурѣ не совершается до конца, скоро останавливается (при образованіи соединенія $\text{NaHSO}^4\text{H}^2\text{SO}^4$). Если же смѣсь нагрѣвать, то разложеніе достигаетъ до того, что вся взятая сѣрная кислота превращается въ кислоту сѣрнонатровую соль, если было достаточно поваренной соли. Если быть избытокъ кислоты, онъ остается неизменнымъ. Если на пай H^2SO^4 (98 частей) взять 2 пая NaCl (117 частей), то при слабомъ нагрѣваніи только половина (58,5) поваренной соли претерпѣваетъ измѣненіе. Полное же разложеніе, т. е. такое, послѣ котораго не останется нисколько хлора въ поваренной соли, происходитъ только *при накалываніи*. Тогда:



Это двойное разложеніе есть результатъ дѣйствія предварительно происходящей кислой соли NaHSO^4 на NaCl , потому что кислая соль, заключая водородъ, сама дѣйствуетъ, какъ кислота: $\text{NaCl} + \text{NaHSO}^4 = \text{HCl} + \text{Na}^2\text{SO}^4$. Складывая это уравненіе съ первымъ, получимъ второе, выражающее окончательную реакцію. Для вышеуказанной реакціи берется, значить, нелетучая или мало летучая поваренная соль, мало

летучая сѣрная кислота, и въ результатѣ взаимодѣйствія получается, послѣ перемѣны мѣста между водородомъ и натріемъ, нелетучая соль сѣрной кис. и газообразный хлористый водородъ. Газообразность послѣдняго вещества и составляетъ главную причину того, что реакція идетъ до конца. Выдѣляющійся HCl растворимъ въ водѣ, и такой растворъ обыкновенно называется **соляною кислотою**.

Механизмъ такого рода двойныхъ разложеній и причина хода реакціи совершенно тѣ же самые, какіе мы видѣли при разложеніи селитры (гл. 6) при дѣйствіи на нее сѣрной кислоты. Сѣрная кислота, такъ сказать, вытѣсняетъ въ томъ и другомъ случаѣ другую кислоту—летучую. Не только въ этихъ двухъ, но и во всѣхъ другихъ случаяхъ, если черезъ мѣну мѣста между металломъ и водородомъ сѣрной кислоты можетъ произойти летучая кислота—она происходитъ. Изъ этого можно заключить, что одною изъ причинъ хода реакціи должно считать летучесть кислоты. Дѣйствительно, если кислота растворима, но нелетуча, или если взаимодѣйствіе совершается въ закрытомъ пространствѣ, гдѣ происходящая кислота не можетъ улетучиваться, тогда разложеніе не идетъ до конца, а только до извѣстной границы. Въ этомъ отношеніи весьма важны разъясненія, сдѣланныя еще въ началѣ XIX столѣтія французскимъ химикомъ Бертолле (или Бертоллетъ, Berthollet) въ его твореніи *Essai de Statique chimique*, но развитыя и обобщенныя лишь въ концѣ XIX-го столѣтія. **Ученіе Бертолле** исходитъ изъ того положенія, что химическое взаимодѣйствіе веществъ совершается вслѣдствіе вліянія

не только одной мѣры сродства между разнородными элементами, но также подъ вліяніемъ относительной массы дѣйствующихъ веществъ и тѣхъ физическихъ условій, въ которыхъ взаимодѣйствіе совершается. Два тѣла, заключающія элементы MX и NY, будучи приведены во взаимное прикосновеніе, образуютъ, чрезъ двойное разложеніе, тѣла MY и NX; но образованіе этихъ новыхъ тѣлъ не доходить до конца, если ни одно изъ происходящихъ тѣлъ не удалится изъ круга взаимодѣйствія. Можетъ же оно удалиться только тогда, когда обладаетъ иными физическими свойствами, чѣмъ другія тѣла, присутствующія вмѣстѣ съ нимъ. Или оно будетъ газъ, а другія тѣла жидки или тверды, или оно будетъ тѣло твердое, не растворимое, а другія жидки, растворимы. Количества образующихся тѣлъ, если ничего не выдѣляется изъ взаимнаго прикосновенія, зависятъ только отъ относительныхъ количествъ тѣлъ MX и NY и отъ мѣры при-



Бертолле (C. Berthollet). 1748—1822.

тяженіи, существующаго между элементами M, N, X и Y, но какъ бы масса ни была велика и какъ бы притяженіе ни было значительно, во всякомъ случаѣ, если ничто не выдѣляется, разложеніе остановится; наступитъ **равновѣсіе** и тогда въ массѣ останется, вмѣсто взятыхъ двухъ тѣлъ, четыре тѣла: часть первоначальныхъ тѣлъ MX и NY и нѣкоторое количество вновь образованныхъ тѣлъ MY и NX, если допустить, что не происходитъ ни MN, ни XY и никакихъ иныхъ веществъ, что и можно, на первый разъ [24], принять для двойного разло-

[24] Если представить подъ MX и NY частицы солей и если *нѣтъ никакого третьяго тѣла* (шаръ, вода, какъ въ растворахъ), то

женія солей, для которыхъ M и N суть металлы, а X и Y галоиды. Вся совокупность существующихъ свѣдѣній о двойныхъ соляныхъ разложеніяхъ приводитъ именно къ тому заключенію, что изъ солей $MX + NY$ всегда происходитъ хотя нѣкоторое количество NX и MY , какъ того требуетъ ученіе Бертолле.

Чтобы излагаемая далѣе свѣдѣнія о ходѣ двойныхъ соляныхъ разложеній приобрѣли надлежащую связь съ другими нынѣ господствующими химическими свѣдѣніями, необходимо напомнить хотя вскользь: обратимость многихъ реакцій [24 bis] и явленія диссоціаціи [24 tri], такъ какъ только въ такой связи выступаетъ общность началъ, дѣйствующихъ при всякомъ химич. воздѣйствіи. Если соль MX съ солью NY даетъ соли $MY + NX$, но въ то же время соли MY и NX способны дать $MX + NY$, то очевидно, что между двумя

и тогда возможно было бы образованіе XY , напр., хлоръ и іодъ способны соединиться между собою и съ металлами. Сверхъ того соли MX съ NY или MY съ NY могутъ давать двойныя соли, и вообще дѣло можетъ усложниться образованіемъ иныхъ тѣлъ, кромѣ MY и NX ; а когда въ дѣлѣ участвуетъ растворитель, въ особенности же большую массу, тогда явленія, очевидно, должны еще болѣе усложниться. Поэтому, излагая нѣкоторую часть существующаго запаса свѣдѣній о явленіяхъ двойныхъ соляныхъ разложеній, я не могу считать теорію предмета полною, а потому ограничиваюсь немногими данными, полное собраніе которыхъ должно искать, не теряя вышесказаннаго изъ вида, въ болѣе подробныхъ сочиненіяхъ по предмету теоретической химіи.

[24 bis] Обратимость многихъ реакцій—при данныхъ условіяхъ—выражаемою нерѣдко знакомъ \rightleftharpoons (напр. $AB \rightleftharpoons A + B$ значить, что AB способно распадаться на A и B , но въ то же время при тѣхъ же условіяхъ A способно соединяться съ B и давать AB) ясно показывается, что одна термодимическая данія, касающаяся выдѣленія или поглощенія тепла, недостаточны для опредѣленія направленія реакціи, п. ч. если въ одномъ направленіи выдѣляется тепло, то въ противоположномъ—оно поглощается.

[24 tri] Такъ какъ всякое двойное разложене можно усматривать свести на сумму разложеній и соединеній, то основнымъ понятіемъ химической механики должно считать диссоціацію. Въ ея смыслѣ, указанномъ Сентъ Клеръ-Девиллемъ, вліяніе массъ, условія среды, температуръ, давленія, сродствъ и равновѣсія сразу выступаютъ, а потому ученіе Бертолле приобрѣло свое значеніе и смыслъ только послѣ того, какъ утвердились понятія о диссоціаціи.

противоположными реакціями должно гдѣ то наступить равновѣсіе, достигаемое въ одинаковой мѣрѣ, съ которой бы стороны мы ни начали, если всѣ вещества MX , NY , MY и NX находятся въ одной—однородной или гомогенной—средѣ, напр., въ растворѣ. Здѣсь содержится узелъ различія пониманій Бергмана и Бертолле: первый училъ, что мѣрою сродствъ опредѣляется окончательная реакція съ образованіемъ напѣло $MY + NX$, если сродства происходящихъ тѣлъ, т.-е. M къ Y и N къ X болѣе сродствъ взятыхъ тѣлъ, т.-е. M къ X и N къ Y , а потому обратная реакція—не мыслима, т.-е. $MY + NX$ не даетъ нисколько $MX + NY$, такъ какъ слабое не можетъ преодолѣвать болѣе сильное. Бертолле-же роль сродства видѣлъ только въ распредѣленіи, давая и слабому свое значеніе въ общей конкуренціи. И хотя, по существу дѣла, не имѣется никакихъ средствъ прямо мѣрять силу сродства, тѣмъ не менѣе сама логика дѣла, а также наблюдаемая явленія заставляютъ насъ нынѣ отдавать предпочтеніе понятіямъ Бертолле, и если между взятыми веществами, напр., кислородомъ и водородомъ, нѣтъ реакціи, это еще не значить, что между элементами, образующими эти тѣла, нѣтъ химическихъ сродствъ, или они очень малы, чтобы преодолѣть существующее равновѣсіе, а это значить, что нѣтъ условій реагированія; когда же они наступятъ, то произойдетъ равновѣсіе и распредѣленіе, которое такъ или иначе кончится, смотря по свойствамъ участниковъ и условіямъ, въ какія они поставлены. Такъ, кислородъ съ водородомъ при высокихъ температурахъ реагируютъ, образуя воду, но и она тогда разлагается—диссоциируетъ въ опредѣл. мѣрѣ. Дѣло, очевидно, при этомъ выходитъ гораздо болѣе сложнымъ, но и всякая дѣйствительность, по мѣрѣ ея изученія, оказывается сложнѣе, чѣмъ кажется на первый взглядъ.

Надо сверхъ того замѣтить, что, когда Бертолле понялъ, предугадавъ многое впередъ, сущность химическихъ воздѣйствій при реагированіи солей, еще не было современныхъ понятій объ атомномъ составѣ тѣлъ и о частицахъ, но излагая его ученіе мы уже вос-

пользуемся этими основными понятіями, потому что, чрезъ это значительно облегчается пониманіе предмета.

Итакъ, по ученію Бертолле, когда m MX одной соли придетъ въ прикосновеніе съ n NY другой соли, то образуется нѣкоторое количество x MY и x NX, слѣдовательно, остается $m-x$ соли MX и $n-x$ соли NY. Если m больше n , то наибольшая мѣна могла бы вести къ тому, что $x=n$; тогда бы изъ взятыхъ солей произошло n MY + n NX + $(m-n)$ MX, т. е. часть одной изъ взятыхъ солей (MX) осталась бы неизмѣненной только потому, что реакція можетъ идти (по понятію объ атомахъ) только между n MX и n NY. Если бы дѣйствительно x было $=n$, масса соли MX не имѣла бы никакого вліянія на ходъ взаимодействія, какъ и училъ въ сущности Бергманъ, полагавшій, что двойныя разложенія отъ массъ вовсе не зависятъ, а опредѣляются однимъ средствомъ. Если M къ X и N къ Y имѣютъ больше средства, чѣмъ M къ Y и N къ X, то, по ученію Бергмана, разложенія бы не было вовсе, x было бы $=0$. Если бы средство M къ Y и N къ X было бы больше, чѣмъ въ начальномъ сочетаніи, когда дѣйствовали средства M къ X и N къ Y, то происходило бы, по ученію Бергмана, полное замѣщеніе, т. е. x было бы $=n$. По ученію Бертолле, во всякомъ случаѣ, если ничто не выдѣляется и есть всѣ условія (темпер., прикосновеніе) для реагированія—произойдетъ распредѣленіе M и N между X и Y не только пропорціонально мѣрѣ средства, но и пропорціонально массѣ, такъ что при маломъ средствѣ, но большой массѣ, можетъ получиться такое же дѣйствіе, какъ при большемъ средствѣ и малой массѣ. Поэтому, во-первыхъ, x будетъ всегда меньше n и ихъ отношеніе x/n меньше единицы, т. е. разложеніе выразится равенствомъ: m MX + n NY = $(m-x)$ MX + $(n-x)$ NY + x MY + x NX; во-вторыхъ, увеличивая массу m , мы увеличимъ разложеніе, т. е. величину x и отношеніе $x/(n-x)$ до того, что при безконечно большой величинѣ m , дробь x/n будетъ близка къ 1, и разложеніе будетъ полнымъ, какъ бы малы ни были средства M къ Y и N

къ X, и въ-третьихъ, взявъ MX и NY или MY и NX мы въ *обоихъ* случаяхъ дойдемъ до одной и той же системы равновѣсія. Эти ближайшія слѣдствія ученія Бертолле оправдываются дѣйствительностію. Такъ, напр., смѣсь растворовъ KCl и NaNO³ во *всѣхъ* случаяхъ обладаетъ тою же суммою свойствъ, какъ и смѣсь, составленная изъ растворовъ KNO³ и NaCl, конечно, при условіи одинаковаго состава смѣшаннаго раствора, одной темпер., равнаго давленія и проч. Но эта одинаковость свойствъ можетъ происходить или отъ того, что одна система солей переходить въ другую (какъ училъ Бергманъ), сообразно преобладающимъ средствамъ (напр., изъ KCl + NaNO³ происходитъ KNO³ и NaCl, если допустить средство элементовъ послѣдней системы большимъ, чѣмъ въ первой), или же отъ того, что обѣ системы чрезъ обмѣнъ части элементовъ даютъ одно и то же равновѣсіе, какъ слѣдуетъ по ученію Бертолле. Опытъ показываетъ послѣднее. Но прежде чѣмъ приводить исторически важнѣйшіе опыты, оправдывающіе ученіе Бертолле, должно остановиться на понятіи о *массѣ* дѣйствующихъ веществъ. Бертолле понималъ подъ массою прямо относительное количество веществъ, но нынѣ подъ этимъ названіемъ нельзя подразумѣвать чего-либо иного, кромѣ числа частицъ, ибо онѣ дѣйствуютъ, какъ химическія единицы, а въ частномъ случаѣ двойныхъ соляныхъ разложеній лучше вмѣсто того взять число эквивалентовъ. Такъ, въ реакціи NaCl + H²SO⁴ соль взята въ 1-мъ эквивалентѣ, а H²SO⁴ въ 2-хъ. Если дѣйствуютъ 2NaCl + H²SO⁴, то число эквивалентовъ одинаково и т. д. **Вліяніе массы** на мѣру разложенія x/n составляетъ корень ученія Бертолле, а потому прежде всего остановимся на утвержденіи этого понятія по отношенію къ двойнымъ солянымъ разложеніямъ.

Генрихъ Розе [25] въ 40-хъ годахъ показалъ, что вода разлагаетъ сѣрни-

[25] Имя Генр. Розе пользуется особою извѣстностію вслѣдствіе того, что онъ подробно изучилъ и усовершенствовалъ многіе способы точнаго химическаго анализа минеральныхъ веществъ, въ чемъ ему предшествовалъ Берцелиусъ, а наслѣдовалъ Фрезеиусъ.

стые металлы, подобные CaS , образуя H^2S , несмотря на то, что сродство H^2S , какъ кислоты, къ извести CaH^2O^2 , какъ основанію, заставляетъ ихъ дѣйствовать другъ на друга, образуя $\text{CaS} + 2\text{H}^2\text{O}$. Притомъ Розе показалъ, что чѣмъ болѣе воды дѣйствуетъ на CaS , тѣмъ полнѣе разложеніе. Происходящая при этомъ реакція очевидна изъ того, что образующійся H^2S можно отдѣлать нагрѣваніемъ изъ раствора и происходящая известъ въ водѣ мало растворима. Розе ясно видѣлъ притомъ, что столь слабыя въ химическомъ смыслѣ дѣятели, какъ CO^2 и H^2O , долго и въ массѣ дѣйствуя въ природѣ на самыя прочнѣйшія горныя породы, не поддающіяся дѣйствію сильнѣйшихъ кислотъ, производятъ химическія измѣненія, напр., извлекаютъ основанія CaO , Na^2O , K^2O изъ горныхъ породъ. Въ сущности таковоже вліяніе массы воды на SbCl^3 , $\text{Bi}(\text{NO}^3)^3$ и т. д., которые отдаютъ водѣ тѣмъ больше кислоты, чѣмъ болѣе масса дѣйствующей воды [25 bis].

Сѣрнобаритовая соль BaSO^4 , въ водѣ нерастворима, при сплавленіи съ содою Na^2CO^3 даетъ, но не до конца, BaCO^3 (также нерастворима) и Na^2SO^4 . Если растворъ Na^2CO^3 дѣйствуетъ на

осадокъ BaSO^4 , то разложеніе также совершается (Дюлонъ, Розе), но ограничивается предѣломъ и требуется времени. Въ растворѣ получается смѣсь Na^2CO^3 и Na^2SO^4 , въ осадкѣ смѣсь BaCO^3 и BaSO^4 . Если растворъ слить и осадокъ облить опять растворомъ Na^2CO^3 , то вновь часть BaSO^4 перейдетъ въ BaCO^3 , и такъ, увеличивая массу Na^2CO^3 , можно вполнѣ превратить BaSO^4 въ BaCO^3 . Если къ раствору Na^2CO^3 прибавить определенное количество Na^2SO^4 , то дѣйствія Na^2CO^3

на BaSO^4 вовсе не будетъ, потому что тогда сразу достигается или берется равновѣсная система, определяемая обратнымъ дѣйствіемъ Na^2SO^4 на BaCO^3 и присутствіемъ въ растворѣ Na^2CO^3 и Na^2SO^4 . Если же масса Na^2SO^4 въ растворѣ будетъ велика, то BaCO^3 переводится въ BaSO^4 —опять пока не достигается определенное равновѣсіе между обратными реакціями, производящими BaCO^3 при помощи Na^2CO^3

или же BaSO^4 при помощи Na^2SO^4 . Тутъ во всемъ видно вліяніе — массы.

Другое важнѣйшее понятіе ученія Бертолле состоитъ въ существованіи предѣла обмѣннаго разложенія или въ достиженіи равновѣсія. Въ этомъ отношеніи исторически наиболѣе важны определенія Малагути (1857), который бралъ смѣсь растворовъ эквивалентныхъ количествъ двухъ солей MX и NY и судилъ о количествѣ происходящаго обмѣна по составу осадка, происходящаго отъ прибавленія спирта. Когда, на примѣръ, взяты были сѣрноцинковая соль ZnSO^4 и 2NaCl , то черезъ мѣну мѣсть происходили Na^2SO^4 и ZnCl^2 . Отъ избытка спирта осаждалась смѣсь ZnSO^4 и Na^2SO^4 и по составу осадка оказалось, что 72% взятыхъ солей раз-



Георгіиъ Розе (Heinrich Rose) 1795—1864.

[25 bis] Исторически вліяніе массы воды было первымъ хорошо наблюдаемымъ явленіемъ въ пользу ученія Бертолле, а потому нынѣ и не должно этого забывать. При двойныхъ разложеніяхъ въ слабыхъ растворахъ, гдѣ масса воды велика, вліяніе ея, несмотря на слабость средствъ, должно быть велико—по самому духу ученія Бертолле. Для выясненія дѣйствія массы воды особенно поучительны опыты Мюира (1879) съ хлористымъ висмутомъ, который разлагается тѣмъ болѣе, чѣмъ болѣе относительное количество воды и чѣмъ меньше масса соляной кислоты, представляющей одинъ изъ продуктовъ реакціи.

ложилось. Когда же взята была смесь растворов Na^2SO^4 и ZnCl^2 , то осадокъ представилъ прежній составъ, т. е. разложению подвергалось около 28% взятыхъ солей. При подобномъ опытѣ со смесью $2\text{NaCl} + \text{MgSO}^4$ или $\text{MgCl}^2 + \text{Na}^2\text{SO}^4$ около половины металловъ подвергалось разложению, что и можно выразить равенствомъ: $4\text{NaCl} + 2\text{MgSO}^4 = 2\text{NaCl} + \text{MgSO}^4 + \text{Na}^2\text{SO}^4 + \text{MgCl}^2$. Не менѣе ясно предѣлъ выразился въ другихъ опредѣленіяхъ Малагути, когда онъ изучалъ вышеуказанныя обратимыя реакціи нерастворимыхъ солей барія. Когда взяты были, напр., $\text{BaCO}^3 + \text{Na}^2\text{SO}^4$, то около 72% солей разложилось, т. е. превратилось въ BaSO^4 и Na^2CO^3 . А когда взята была пара этихъ послѣднихъ солей, то около 19% солей перешло въ BaCO^3 и Na^2SO^4 . Вѣроятно ни въ томъ, ни въ другомъ случаѣ конецъ реакціи не достигнутъ, потому что (сумма % не равна 100) для этого необходимо и въ некоторое время, и трудно достижимая однородность условий.

Гладстонъ (1855) воспользовался цвѣтомъ растворовъ различныхъ солей окиси желѣза для сужденія о мѣрѣ обмѣна между металлами, и это лучше, потому что при его опытѣ все оставалось въ растворѣ. Растворъ родановой соли окиси желѣза обладаетъ чрезвычайно интенсивнымъ краснымъ цвѣтомъ и, по сравненію цвѣта происходящихъ растворовъ съ цвѣтомъ растворовъ заранѣе опредѣленныхъ, можно было съ большимъ приближеніемъ судить о количествѣ образовавшейся родановой соли. Такой колориметрическій способъ опредѣленія имѣетъ то важное значеніе, что здѣсь въ первый разъ, ничего не выдѣляя изъ раствора, примѣненъ былъ способъ судить о составѣ. Когда Гладстонъ взялъ эквивалентныя количества азотножелѣзной соли $\text{Fe}(\text{NO}^3)^3$ и родановокаліевой 3KCNS , то только 13% солей подверглось разложенію. При увеличеніи массы послѣдней соли возросло количество образующейся родановой соли окиси желѣза, но и тогда, когда взято было болѣе 300 эквив. KCNS —все же часть желѣза оставалась въ видѣ азотной соли. Очевидно (судя какъ Бертолле), что средство, дѣйствующее

между Fe и NO^3 съ одной стороны, и между K и CNS , болѣе сродствъ, дѣйствующихъ между Fe и CNS вмѣстѣ съ сродствомъ K къ NO^3 . Изслѣдованіе измѣненія флуоресценціи сѣрникоислаго хирина, равно какъ и измѣненія вращенія плоскости поляризаціи никотина, дало въ рукахъ Гладстона много доказательствъ полной примѣнимости ученія Бертолле, а особенно показало вліяніе массы, составляющее главную черту, отличающую, въ то время мало еще распространенное, ученіе Бертолле. (Не достаетъ однако опредѣленій, показывающихъ вліяніе массы воды).

Въ началѣ 60-хъ годовъ ученіе о предѣлѣ взаимодѣйствія и о вліяніи массы на ходъ химическихъ превращеній получило весьма важную опору въ изслѣдованіяхъ Бертелло и Пеанъ-Сенъ-Жиля надъ образованіемъ сложныхъ эфировъ RX изъ спиртовъ RON и кислотъ HX , когда вмѣстѣ съ тѣмъ образуется вода. Это превращеніе, по существу своему, очень сходно съ солеобразованіемъ, но отличается тѣмъ, что идетъ медленно, при обыкновенной температурѣ цѣлые годы и не доходитъ до конца, т. е. имѣетъ явный предѣлъ, опредѣляемый обратною реакціею, такъ какъ сложный эфиръ RX съ H^2O даетъ спиртъ RON и кислоту HX —до того же предѣла, обыкновенно отвѣчающаго $\frac{2}{3}$ взятаго спирта, если дѣйствуютъ частичныя количества спирта и кислоты. Такъ, обыкновенный спиртъ $\text{C}^2\text{H}^5\text{OH}$ съ уксусною кислотою $\text{HC}^2\text{H}^3\text{O}^2$ при нагрѣваніи скоро, а безъ него медленно даетъ систему: $\text{RON} + \text{HX} + 2\text{RX} + 2\text{H}^2\text{O}$, изойдемъ ли изъ $\text{RON} + 3\text{HX}$ или изъ $3\text{RX} + 3\text{H}^2\text{O}$. Наблюденія надъ ходомъ и окончаніемъ реакцій въ описываемомъ случаѣ производятся очень легко, потому что количество свободной кислоты легко опредѣлять по количеству щелочи, надобной для насыщенія, такъ какъ ни спиртъ, ни эфиръ на лакмусъ и другіе индикаторы не дѣйствуютъ. Подъ вліяніемъ увеличенной массы спирта реакція идетъ далѣе. Если на частицу уксусной кислоты HX взять 2 част. спирта RHO , то, вмѣсто 66%, 83% кислоты перейдетъ въ эфиръ, а при 50 частицахъ RHO вся почти кислота эфируется. Изслѣдованія проф. Н. А.

Меншуткина въ подробности коснулись многихъ существенныхъ сторонъ того же предмета: вліянія состава спиртовъ и кислотъ на предѣлъ и на скорость обмѣна, но эти, какъ и другія подробности, должно уже искать въ специальныхъ сочиненіяхъ по органической и теоретической химіи. Во всякомъ случаѣ изученіе эфиризаціи доставило для химической механики драгоценнѣйшія и яснѣйшія данныя, прямо подтверждающія два основныхъ положенія Бертолле: вліяніе массы и предѣлъ взаимодействия, т. е. равновѣсіе между обратимыми реакціями [26].

Весьма важный моментъ въ исторіи ученія Бертолле составилъ формулированіе, данное въ 1867 г. этому ученію норвежскими учеными Гульдбергомъ и Вааге. Они назвали дѣйствующею массою количество частицъ, находящихся въ данномъ объемѣ, и приняли, какъ и слѣдовало по духу ученія Бертолле, что дѣйствіе между веществами пропорціонально произведенію присутствующихъ массъ дѣйствующихъ веществъ. Слѣд., если взяты соли MX и NY въ эквивалентныхъ количествахъ ($m = 1$ и $n = 1$), солей же MY и NX къ нимъ не прибавлено, а онѣ происходятъ, то, называя чрезъ k коэффициентъ пропорціональности воздѣйствія MX на NY , а чрезъ k' такой же коэфф. для пары MY и NX , мы будемъ имѣть въ то время, когда разложеніе достигло x , мѣру дѣйствія первой пары: $k(1-x)(1-x)$, а для второй пары $k'x.x$, и равновѣсіе или предѣлъ наступитъ тогда, когда:

$$k(1-x)^2 = k'x^2,$$

отсюда найдется отношеніе $k/k' = [x/(1-x)]^2$. Поэтому, въ случаѣ дѣйствія спирта на кислоту, когда $x = 2/3$, величина $k/k' = 4$, т. е. взаимодействие спирта на кислоту въ 4 раза болѣе, чѣмъ сложнаго эфира на воду. Если

отношеніе k/k' извѣстно, то по нему легко опредѣлить вліяніе массы. Такъ, если вмѣсто одной частицы спирта, возьмемъ 2, то составляется равенство:

$$k(2-x)(1-x) = k'xx,$$

откуда $x = 0,85$, или 85%, что близко къ опыту. Если взять 300 частицъ спирта, x оказывается, какъ въ опыте, близкимъ къ 100% [26 bis].

Но для солеобразованія нѣтъ возможности сдѣлать что-либо прямо сходственное съ тѣмъ, что столь удобно производится для эфиризаціи. Однако, существуютъ многія попытки рѣшить и здѣсь вопросъ о мѣрѣ воздѣйствія. Такъ, напр., Хичинскій (1866), Петріевъ (1885) и многіе другіе изслѣдовали распределеніе металловъ и галогидныхъ группъ, въ случаѣ одного металла и нѣсколькихъ галогидовъ, взятыхъ въ видѣ кислотъ, или, обратно, при избыткѣ оснований, распределеніе ихъ по отношенію къ кислотѣ, если притомъ часть веществъ образуетъ осадокъ, а часть находится въ растворѣ. Но такіе сложные случаи хотя подтверждаютъ, вообще, ученіе Бертолле (напр., растворъ $AgNO_3$ отдаетъ часть Ag_2O окиси свинца, а растворъ азотно-свинцовой соли осаждаетъ часть PbO отъ дѣйствія Ag_2O , какъ опредѣлилъ Петріевъ), но по сложности явленій (напр., образованіе основныхъ и двойныхъ солей)—не могутъ дать простыхъ результатовъ. Гораздо поучительнѣе и полнѣе изслѣдованія, подобныя сдѣланнымъ Мюиромъ (1876), который избралъ простой случай осажденія углекислоствой соли $CaCO_3$ при смѣшеніи растворовъ $CaCl^2$ съ Na_2CO^3 или K_2CO^3 и нашель, что при этомъ не только скорость воздѣйствія (напр., для $CaCl^2 + Na_2CO^3$ въ первыя 5 минутъ осаждается 75, въ 30 мин. 85, а въ 2 сутокъ 94% $CaCO_3$) опредѣляется температурою, относительною массою и количе-

[26] По отношенію къ двойнымъ солянымъ разложеніямъ полезно упомянуть еще о наблюденіяхъ Видемана надъ разлагающимъ дѣйствіемъ (гидролизомъ) массы воды на соли окиси желѣза $FeX^3 + 3H^2O = 3HX + Fe(OH)_3$, о чемъ можно было судить, намѣряя магнетизмъ растворовъ, потому что освобождаемая водою (растворимая, коллоидальная) окись желѣза обладаетъ меньшимъ магнетизмомъ, чѣмъ соли окиси желѣза.

[26 bis] По изложенному слѣдуетъ, что избытокъ кислоты долженъ такъ же вліять на взаимодействие, какъ избытокъ спирта. Если на одну частицу спирта взять 2 част. уксусной кислоты, то дѣйствительно по опыту 84% спирта эфиризуется. Если при большомъ преобладаніи кислоты или спирта замѣчаются нѣкоторыя отступленія, то причину ихъ должно искать въ неполномъ тождествѣ условій и вліяній.

ством воды (масса воды—уменьшает скорость и предѣлъ), но и предѣлъ разложенія зависитъ отъ этихъ вліяній. Однако и въ такихъ изслѣдованіяхъ условія реагированія усложняются неоднородностію среды, такъ какъ часть вещества получается или остается въ осадкѣ, то-есть система гетерогенна. Изученіе же двойныхъ соляныхъ разложеній въ системахъ гомогенныхъ представляетъ такія трудности, которыя понынѣ нельзя считать вполне разрѣшенными. Однако, попытки и здѣсь давно существуютъ, хотя большинство относящихся сюда изслѣдованій произведено въ водныхъ растворахъ. Но такъ какъ вода сама тѣло солеобразное, можетъ соединяться съ солями, основаниями и кислотами и вступать съ ними въ двойные разложенія, то поэтому такія реакціи въ растворахъ представляютъ въ сущности очень сложный случай [27]. Реакціи

[27] Для примѣра укажемъ на два приема: Томсена и Оствальда. Томсенъ (1869) приложилъ термохимическій методъ къ сильно разбавленнымъ растворамъ и вовсе не обращалъ вниманія на воду. Взятъ были имъ такіе растворы, что на NaHO содержалось 100HNO_3 ;—сѣрная кислота была взята въ видѣ раствора, содержащаго $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4 + 100\text{H}_2\text{O}$. Когда смѣшивались эти растворы въ такомъ количествѣ, чтобы дѣйствовали пайныя отношенія, тогда выдѣлялось $+15689$ единицъ тепла. Если образованную среднюю сѣрнатую соль смѣшавать съ $\frac{1}{2}$ эквивал. сѣрной кислоты, то при этомъ смѣшеніи поглощается нѣкоторое количество тепла, а именно, количество (поглощающагося) тепла = $-1650(\eta + 0,8)$ ед. тепла. Пай ѣдкаго натра, соединяясь съ эквив. азотной кислоты, выдѣляетъ $+13617$ ед. тепла, а увеличеніе количества азотной кислоты влечетъ на каждый пай поглощеніе тепла, равное -27 единицамъ; точно также, при соединеніи съ соляною кислотой, выдѣляется $+13740$ единицъ тепла, и на пай, прибавленный сверхъ того, соляной кислоты поглощается— 32 единицы тепла. Томсенъ смѣшивалъ затѣмъ одну изъ трехъ среднихъ солей съ кислотою, въ ней несодержащеюся; напр., растворъ сѣрнатой соли смѣшивалъ съ растворомъ азотной кислоты, и опредѣлялъ количество единицъ тепла, при этомъ поглощающагося. Поглощеніе происходило, потому что взята была уже средняя соль, а смѣшеніе всѣхъ выше-названныхъ среднихъ солей съ кислотами производятъ поглощеніе тепла. Количество поглощающагося тепла могло дать понятіе о процессѣ, совершающемся при такомъ смѣшеніи, потому именно, что сѣрная кислота, прибавленная къ сѣрнатой соли, поглощаетъ значительное количество тепла, тогда какъ соляная и азотная при этомъ поглощаютъ

между спиртами и кислотами въ этомъ смыслѣ гораздо проще и потому ихъ

очень малое количество тепла. Смѣшивая, напр., пай сѣрнатой соли съ различнымъ числомъ паявъ азотной кислоты, Томсенъ наблюдалъ, что при увеличеніи количества азотной кислоты возрастаетъ все болѣе и болѣе количество поглощающагося тепла, а именно, когда на $\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_4$ было взято HNO_3 , то на пай ѣдкаго натра, заключающагося въ сѣрнатой соли, поглощается— 1752 единицы тепла. Когда было взято вдвое болѣе азотной кислоты—поглотилось 2026 единицъ тепла, втрое болѣе— 2050 единицъ тепла. Если бы двойное разложеніе было полное въ томъ случаѣ, когда взяли быль одинъ эквивалентъ азотной кислоты на эквивалентъ Na_2SO_4 , то по расчету изъ подобныхъ данныхъ должно было поглотиться— 2989 ед. тепла; въ дѣйствительности же поглощалось только— 1752 ед. тепла. Отсюда Томсенъ вывелъ, что произошло вытѣсненіе только около $\frac{2}{3}$ сѣрной кислоты, то-есть отношеніе $k:k'$ для реакцій $\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ и $\text{NaNO}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ примѣрно то же, какъ для эфировъ. Привлечь это число и допустить вышеизложенное предположеніе, Томсенъ нашелъ, что для всякихъ смѣшеній Na_2SO_4 съ HNO_3 и NaNO_3 съ H_2SO_4 количества тепла слѣдовали закону Гульдберга и Вааге, то-есть что наступалъ предѣлъ разложенія тѣмъ болѣе, чѣмъ болѣе была прибавляемая масса кислоты. То же самое дало и отношеніе HCl къ сѣрной кислотѣ. А потому Томсенъ считаетъ, что совершенно оправдались гипотезы Гульдберга и Вааге и ученіе Вертолле.

Удерживая въ сущности приемы Томсена, Оствальдъ (1876) опредѣлялъ въ слабыхъ же растворахъ измѣненія уд. вѣса (или же—позже—объема), происходящія при насыщеніи кислотъ основаниями и при разложеніи солей одной кислоты другою, и пришелъ къ выводамъ совершенно того же рода, какъ Томсенъ. Въ примѣрѣ ясно виденъ приемъ Оствальда. Растворъ ѣдкаго натра, содержащій почти частичный (40 гр.) граммовый вѣсъ на литръ, имѣлъ уд. вѣсъ $1,04051$. Ему равный по объему и эквивалентный по содержанию растворъ сѣрной кислоты имѣетъ уд. вѣсъ $1,02970$, азотной кислоты $1,03084$. При смѣшеніи растворовъ NaHO и H_2SO_4 произойдетъ растворъ Na_2SO_4 уд. вѣса $1,02959$, слѣдов., произойдетъ уменьшеніе уд. вѣса, которое назовемъ Q , равное $1,04051 + 1,02970 - 2 \cdot 1,02959 = 0,01103$. Точно также для смѣси растворовъ NaHO и HNO_3 уд. вѣсъ $1,02033$, а потому $Q = 0,01869$. Когда къ 2 об. раствора Na_2SO_4 былъ прибавленъ 1 об. раствора азотной к., тогда получился растворъ уд. вѣса $1,02781$, а потому происшедшее уменьшеніе уд. вѣса $Q_1 = 2 \cdot 1,02959 + 1,03084 - 3 \cdot 1,02781 = 0,00659$. Если-бы не произошло химическаго вадѣйствія между солями, то, по соображенію Оствальда, уд. вѣсъ растворовъ не измѣнился бы, а если бы азотная кислота вытѣснила сѣрную, то Q_2 было бы $= 0,01869 - 0,01103 = 0,00766$. Очевидно, что часть сѣрной кислоты вытѣснена азотною. Но мѣра вытѣснен-

значение для утверждения учения Бертолле особенно велико. Съ ними по простотѣ могутъ быть сравнены только случаи обмѣннаго разложенія, изученные проф. Г. Г. Густавсономъ и происходящіе между CCl^4 и RBr^n съ одной стороны и между CBr^4 и RCI^n съ дру-

гя не равна отношенію Q_1 къ Q_2 , потому что уменьшеніе уд. вѣса происходитъ также отъ смѣшенія раствора Na^2SO^4 съ H^2SO^4 , смѣшеніе же растворовъ NaNO^3 и HNO^3 производить лишь незначительныя измѣненія уд. вѣса, впадающія въ предѣлы погрѣшностей опыта. Изъ подобныхъ данныхъ Оствальдъ выводитъ то же самое, что и Томсенъ, и тѣмъ вновь подтверждаетъ формулировку Гульдберга и Вааге и ученіе Бертолле.

Въ способахъ, примененныхъ Оствальдомъ, еще яснѣе, чѣмъ въ пріемахъ Томсена, видно участіе воды, потому что, когда происходитъ насыщеніе растворовъ кислотъ щелочами (что изучали ранѣе того Кремерсъ, Рейнгольдъ и др.), замѣчается не сжатіе, какъ можно было бы ждать по массѣ тепла, тогда отдѣляющагося, а расширеніе объемовъ (уменьшеніе уд. вѣса, если разсчитывать, какъ Оствальдъ въ своемъ первоначальномъ изслѣдованіи). Такъ, смѣшавъ 1880 гр. раствора сѣрной кислоты состава $\text{SO}^2 + 10\text{H}^2\text{O}$, занимающаго объемъ 1815 к. с., съ соответственнымъ количествомъ раствора $2(\text{NaHO} + 5\text{H}^2\text{O})$, котораго объемъ = 1793 к. с., получаемъ не 3608 а 3633 куб. с., расширеніе = 25 куб. с. на грам. частицу происходящей соли Na^2SO^4 . Такъ и въ другихъ случаяхъ. Азотная и соляная кислоты даютъ еще большее расширеніе, чѣмъ сѣрная, KNO больше, чѣмъ NaHO (а растворы NH^2 даютъ сжатіе). Причину этихъ явленій должно считать отношеніе къ водѣ NaHO и H^2SO^4 , они, растворяясь въ водѣ, отдѣляютъ тепло, даютъ и сильное сжатіе. Послѣ же взаимнаго насыщенія, они образуютъ соль Na^2SO^4 , слабо удерживающую воду, выдѣляющуюся нею мало тепла, словомъ, имѣющую мало средства къ водѣ. Вода, при насыщеніи сѣрн. кислоты натромъ, такъ сказать, вытѣсняется изъ прочнаго соединенія, переходитъ въ непрочное. Отсюда и происходитъ расширеніе (уменьш. уд. вѣса). Не воздѣйствіе кислоты на щелочь, а воздѣйствіе воды—производитъ то явленіе, которымъ Оствальдъ желаетъ называть хѣру солеобразования. Объемъ H^2SO^4 = 53,3, 2NaHO об. = 37,4, происходитъ $2\text{H}^2\text{O}$ об. = 36— Na^2SO^4 об. = 53,6. Дѣйствуетъ 90,7 куб. сант., а происходитъ при насыщеніи 89,6 об., слѣд., здѣсь произошло сжатіе, а потому явленія, изученныя Оствальдомъ, едва ли много зависятъ отъ хѣры воздѣйствія солей, а скорѣе и болѣе отъ отношенія растворенныхъ веществъ къ водѣ. На основаніи сказаннаго можно думать, что принявъ во вниманіе воду, явленія, изученныя Томсеномъ и Оствальдомъ, окажутся гораздо болѣе сложными, чѣмъ они первоначально представляются, и едва ли этимъ путемъ можно составить точное сужденіе о распредѣленіи кислотъ между основаніями.

Эти реакціи удобны для изученія по той причинѣ, что взятые RCI^n и RBr^n относились (какъ BCI^3 , SiCl^4 , TiCl^4 , POCl^3 и SnCl^4) къ числу веществъ, водою разлагаемыхъ, тогда какъ CCl^4 и CBr^4 водою не разлагаются, а потому, нагревъ, напримѣръ, смѣсь $\text{CCl}^4 + \text{SiBr}^4$, можно было судить о результатѣ обмѣннаго разложенія, обработывая продуктъ водою, которая разлагаетъ SiBr^4 , оставшійся неизмѣненнымъ, и SiCl^4 , происшедшій чрезъ обмѣнъ, а потому опредѣляя составъ продукта, измѣннаго водою, можно было судить о мѣрѣ разложенія. Смѣшенія брались всегда въ эквивалентныхъ количествахъ, напр., $4\text{BCI}^3 + 3\text{CBr}^4$. Оказалось, что при простомъ смѣшеніи обмѣна вовсе нѣтъ, но при нагреваніи онъ идетъ и притомъ медленно (напр., для вышеуказанной смѣси при 123° чрезъ 14 сутокъ нагреванія 4,86% Cl замѣнилось Br , чрезъ 28 сутокъ 6,83%, а чрезъ 60 сутокъ при 150° —10,12%), достигая всегда предѣла, а именно того самаго, какой отвѣчаетъ обратной системѣ, напр., въ указанномъ случаѣ системѣ $4\text{BBr}^3 + 3\text{CCl}^4$. Такъ, въ этой послѣдней 89,97% брома въ BBr^3 замѣщалось хлоромъ, т. е. получилось 89,97 частицъ BCI^3 , осталось же 10,02 частицы BBr^3 , а потому достиглось то же самое равновѣсіе, какое даетъ система $4\text{BCI}^3 + 3\text{CBr}^4$. Обѣ системы въ предѣлѣ дали одно и то же равновѣсіе, какъ и слѣдуетъ по существу ученія Бертолле [28].

[28] Изслѣдованія Г. Г. Густавсона, произведенныя въ лабораторіи Имп. С.-Петербургскаго университета, въ 1871—1872 г., принадлежатъ къ числу первыхъ, въ которыхъ совершенно ясно въ предѣлѣ замѣшенія (и въ скорости реакцірованія) выступаетъ мѣра средства элементовъ къ галогенамъ. Изслѣдованія проф. А. Л. Потылицына (о нихъ говорится въ гл. 11-ой, вын. 66), произведенныя (1879) въ той же лабораторіи, касаются другой стороны той же задачи, нынѣ еще мало двинувшейся впередъ, не взирая на ея важное значеніе и на то, что теоретическая сторона предмета (особенно, благодаря Гульдбергу и Вантъ-Гофу) съ тѣхъ поръ сильно двинулась впередъ. Весьма было бы важно, если бы изслѣдованія Густавсона коснулись вліянія массы и подробнѣе бы обставились данными для скоростей и температуръ, именно по тому большому значенію, которое имѣетъ разсматриваемый случай для пониманія двойныхъ соляныхъ разложеній „въ отсутствіи воды“. Притомъ Густавсонъ показалъ, что чѣмъ больше атомный вѣсъ элемента (B , Si ,

Такимъ образомъ съ различныхъ сторонъ нынѣ имѣется подтвержденіе слѣдующихъ положеній Бертолле, относя ихъ къ двойнымъ солянымъ разложеніямъ въ однородной (гомогенной) средѣ: 1) Изъ двухъ солей MX и NY съ различными галоидами и металлами — получается при ихъ воздѣйствіи двѣ другія соли MU и NX , но такое замѣщеніе не идетъ до конца если ничто не удаляется. 2) Взаимодѣйствіе это ограничивается предѣломъ или равновѣсіемъ между MX , NY , MU и NX , потому что обратная реакція ($MU + NX = MX + NY$) столь же возможна, какъ и прямая ($MX + NY = MU + NX$). 3) Предѣлъ этотъ опредѣляется какъ мѣрою дѣйствующихъ средствъ, такъ и относительными мас-

Ti , As , Sn), соединеннаго съ хлоромъ, тѣмъ болѣе хлора замѣщается бромомъ при дѣйствіи CBr^4 и слѣд. при дѣйствіи на бромистыя соединения CCl^4 , тѣмъ менѣе брома замѣщается хлоромъ. Напр., для хлористыхъ соед. процентъ замѣщенія (въ предѣлѣ):

BCl^3	$SiCl^4$	$TiCl^4$	$AsCl^3$	$SnCl^4$
10.1	12.5	43.6	71.8	77.5

Должно, однако, замѣтить, что Торпе, на основаніи своихъ опытовъ, отвергаетъ общность этого вывода. Упомяну еще объ одномъ слѣдствіи, которое мнѣ кажется возможнымъ вывести изъ приведенныхъ чиселъ Уэстона, если они дагѣе оправдаются хоть въ тѣсной границѣ. Если CBr^4 нагревать съ CCl^4 , то происходитъ обмѣнъ брома хлоромъ. Спрашивается, что же будетъ, если смѣшать съ CCl^4 ? Судя по величинѣ атомныхъ вѣсовъ $B=11$, $C=12$, $Si=28$, около 11% хлора замѣняется бромомъ. Но что это можетъ значить? Думаю, что это показываетъ существованіе движенія атомовъ въ частицахъ. Съѣсь CCl^4 съ CBr^4 не остается мертвенно равновѣсною, въ ней не только частицы находятся въ движеніи, но и атомы въ частицахъ, и приведенное число показываетъ мѣру ихъ перемѣщенія въ указанныхъ условіяхъ. Бромъ изъ CBr^4 въ предѣлѣ обмѣнивается съ хлоромъ CCl^4 въ количествѣ около 11 изъ 100, то есть часть атомовъ брома, бывшихъ въ сей моментъ въ соединеніи съ этимъ атомомъ C , переходитъ къ другому атому C , и хлоръ становится на его мѣсто отъ этого второго атома C . Поэтому и въ однородной массѣ CCl^4 не всѣ атомы Cl остаются въ соединеніи постоянно съ тѣми же атомами C , и *есть мѣна атомовъ и въ однородной средѣ между разными частицами*. Гипотеза эта, по моему мнѣнію, можетъ объяснить нѣкоторыя явленія диссоціаціи, но, высказывая ее, я считаю невозможнымъ останавливаться надъ нею. Замѣчу только, что такая гипотеза динамическаго или подвижнаго равновѣсія можетъ быть согласована съ ученіемъ о запасѣ внутренней химической энергіи.

сами веществъ, измѣряемыми — проще всего — относительнымъ числомъ дѣйствующихъ частицъ. 4) При прочихъ равныхъ условіяхъ, химическое дѣйствіе пропорціонально произведенію дѣйствующихъ химическихъ массъ [29].

Итакъ, если соли MX и NY послѣ взаимодѣйствія образовали отчасти соли MU и NX , то наступаетъ равновѣсіе и взаимодѣйствіе прекращается; но если одно изъ происходящихъ тѣлъ, по своимъ физическимъ свойствамъ, выйдетъ изъ круга дѣйствія остальныхъ веществъ, то взаимодѣйствіе будетъ продолжаться, потому что отношеніе массъ измѣняется. Этотъ выходъ изъ круга дѣйствія зависитъ отъ физическихъ свойствъ тѣлъ и отъ обстоятельствъ, въ которыхъ совершается взаимодѣйствіе. Такъ, напр., при взаимодѣйствіи въ растворахъ, соль NX можетъ выдѣляться, въ видѣ осадка, какъ вещество нерастворимое, когда другія три тѣла остаются въ растворѣ. Оно можетъ превратиться въ паръ и этимъ способомъ также удалиться изъ круга дѣйствія остальныхъ веществъ. Предположимъ теперь, что оно какимъ-либо образомъ выдѣлилось изъ круга дѣйствія остальныхъ веществъ, тогда наступаетъ вновь взаимодѣйствіе, или образованіе соли NX и т. д. Такъ, вслѣдствіе физическаго свойства образующагося тѣла, реакція можетъ дойти до конца при всей незначительности притяженія, существующаго между элементами, входящими въ составъ образовавшагося вещества NX . Конечно, если оно составлено при этомъ изъ элементовъ, имѣющихъ значительную мѣру средства, то окончательное разложеніе значительно облегчается. Такое представленіе о ходѣ химическихъ превращеній чрезвычайно ясно прилагается къ множеству реакцій, изслѣдо-

[29] Ученіе Бертолле едва ли можетъ сколько либо поколебаться, когда будетъ доказано, что есть случаи отсутствія разложенія между солями, потому что въ принципѣ средство можетъ быть столь малымъ, что большія массы не будутъ еще давать замѣтныхъ вытѣсненій. Основное условіе примѣнимости ученія Бертолле, равно какъ и ученія Девиля о диссоціаціи, состоитъ въ обратности реакцій. Такъ какъ есть тѣла практически нелетучія, и не разлагаемыя, то должно допустить и практически необратимыя реакція напр. $CCl^4 + 2H^2O = CO^2 + 4HCl$.

ванныхъ химіей, и, что особенно важно, приложеніе этой стороны ученія Бертолле вовсе не требуетъ опредѣленія мѣры сродства, дѣйствующаго между присутствующими веществами. Напримѣръ, дѣйствіе амміака на растворы солей, вытѣсненіе, посредствомъ его, основныхъ гидратовъ, въ водѣ не растворимыхъ, выдѣленіе летучей азотной кислоты съ помощью нелетучей сѣрной, также какъ и разложеніе поваренной соли съ помощью сѣрной кислоты, когда образуется газообразный хлористый водородъ — служатъ примѣрами реакцій, идущихъ до конца, такъ какъ одно изъ происходящихъ тѣлъ выдѣляется изъ сферы дѣйствія, но объ мѣрѣ сродства онѣ ничего не говорятъ.

Возвращаясь къ вытѣсненію соляной кислоты сѣрною изъ поваренной соли, для дальнѣйшаго уясненія бертоллеова ученія [30] можно привести тотъ фактъ, что поваренная

[30] Если растворъ поваренной соли смѣшать съ растворомъ сѣрномагнезійной соли, то черезъ взаимодѣйствіе можетъ образоваться сѣрнатривая соль и хлористый магній—вещества, въ водѣ растворяющіяся; ничто не выдѣляется, а потому разложеніе $2\text{NaCl} + \text{MgSO}_4 = \text{MgCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ не идетъ до конца. Однако, можно выдѣлить образовавшуюся этимъ путемъ сѣрнатривую соль, именно, если взять крѣпкіе растворы и охладить. Полнаго выдѣленія, конечно, не произойдетъ (въслѣдствіе того, что часть соли остается въ растворѣ), но Na_2SO_4 выдѣлится въ кристаллахъ. Такого рода разложеніемъ пользуются для полученія Na_2SO_4 , изъ остатковъ испаренія морской воды, содержащихъ смѣсь сѣрномагнезійной и поваренной солей.

Растворъ сѣрномѣдной соли или мѣднаго купороса представляетъ жидкость синеватаго цвѣта; хлористая же мѣдь въ растворѣ имѣетъ зеленый цвѣтъ. Если мы смѣшаемъ обѣ соли вмѣстѣ, то зеленый цвѣтъ ясно виденъ, такъ что этимъ способомъ можно видѣть присутствіе хлористой мѣди въ растворѣ сѣрномѣдной соли. Если мы теперь къ раствору сѣрномѣдной соли прибавимъ раствора поваренной соли, то получается зеленое окрашиваніе, которое и указываетъ на образованіе хлористой мѣди. Она въ этомъ случаѣ не выдѣляется, но точно образуется при прибавленіи поваренной соли, какъ и слѣдуетъ по ученію Бертолле.

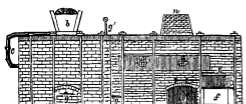
Полное образованіе изъ поваренной соли другаго хлористаго металла можетъ произойти, судя по предыдущему, только въ томъ случаѣ, когда могущій образоваться хлористый металл будетъ выдѣляться изъ круга дѣйствія. Такой случай представляютъ соли серебра, потому что хлористое серебро неразстворимо въ водѣ; поэтому, если къ раст-

соль можетъ быть вполне разложена азотною кислотою съ образованіемъ NaNO_3 , HCl и, обратно, селитра можетъ быть вполне разложена хлористымъ водородомъ, подобно тому, какъ онѣ разлагаются сѣрною кислотою. Это происходитъ однако только тогда, когда въ первомъ случаѣ будетъ взятъ большой избытокъ азотной кислоты, а во второмъ — соляной кислоты и если происходящая кислота удаляется. Если въ фарфоровую чашку положить поваренную соль, прибавить къ ней азотной кислоты и нагревать, то удаляется нѣкот. колич. соляной и азотной кислотъ. Значитъ, азотная кислота отчасти дѣйствуетъ на поваренную соль, но при нагреваніи, такъ какъ обѣ кислоты летучи, обѣ превращаются въ паръ; поэтому въ остаткѣ получается смѣсь нѣкотораго количества NaCl и NaNO_3 . Если затѣмъ прибавить новое количество азотной кислоты, то опять наступитъ взаимодѣйствіе, опять нѣкоторая доля хлористаго водорода выдѣлится и при нагреваніи удаляется вмѣстѣ съ азотною кислотою. Если повторять это нѣсколько разъ, то можно выгнать весь хлористый водородъ и въ остаткѣ получить только одну азотнатривую соль. Если наоборотъ, NaNO_3 облить соляной кислотой и нагрѣть, то вытѣсняется часть азотной кислоты и при испареніи удаляется избытокъ соляной кислоты вмѣстѣ съ образовавшеюся азотною кислотою. Повторяя приѣмъ, избыткомъ хлористаго водорода можно вытѣснить азотную кислоту, какъ избыткомъ ея можно вытѣснить хлористый водородъ. Вліяніе массы дѣйствующаго вещества и вліяніе летучести здѣсь выказывается съ очевидностью. Такъ какъ въ этихъ опытахъ HCl вытѣсняется HNO_3 и обратно, то и можно утверждать, что не отъ особо большой мѣры сродства сѣрная кислота вытѣсняетъ хлористый водородъ, а это взаимодѣйствіе совершается только потому, что сѣрная кислота не летуча, тогда какъ образующаяся хлористоводородная летуча.

вору серебряныхъ солей прибавить хлористаго натрія, образуется осадокъ хлористаго серебра и растворъ натровой соли той кислоты, которая была въ видѣ серебряной соли.

На этихъ данныхъ основывается приготовление хлористаго водорода лабораторнымъ и заводскимъ способами. Въ первомъ случаѣ, для того, чтобы взаимодействие совершалось легко, при низкой температурѣ, употребляютъ избытокъ сѣрной кислоты [31], а въ техникѣ, гдѣ необходимо экономировать всякое вещество, употребляютъ пайныя количества, чтобы получить среднюю Na^2SO^4 , а не кислую соль, такъ какъ въ послѣднемъ случаѣ требуется вдвое болѣе сѣрной кислоты. На химическихъ заводахъ разложение поваренной соли съ помощью сѣрной кислоты производятъ въ большихъ массахъ преимущественно для получения средней сѣрнатрвой соли,

бочный продуктъ [31 bis]. Применяемая печь называется **муфельною**. Она изображена на рисункѣ. Въ ней должно различать: очагъ *e* и двѣ части: котель В и муфель А, или закрытое пространство, сложенное изъ большихъ кирпичей и обхватываемое со всѣхъ сторонъ дымомъ и пламенемъ очага. Въ этомъ муфельѣ совершается окончательное разложение NaCl сѣрною кислотой. Но начало разложения не требуетъ такого жара, какъ окончаніе, а потому его производятъ въ передней, болѣе холодной части В, дно которой нагревается лишь дымовыми ходами. Когда взаимодействие здѣсь окончено и отдѣленіе хлористоводороднаго газа прекратится, тогда массу, содержащую кислую сѣрнатрвую соль, перебрасываютъ изъ котла В въ му-



Наружный видъ муфельной печи, служащей для заводскаго разложения NaCl съ помощью H^2SO^4 : *e* тонка, за отверстиемъ въ стѣнѣ муфеля, гдѣ производится окончательное прокаливаніе, *g* задвижка для управленія тѣмъ же печи, *g'* задвижка, которую соединяетъ муфель съ камерой, въ которой сѣшиваются соль съ сѣрною кислотой, приливаемой чрезъ *с*. 1/100.



Разрѣзъ печи, изображенной на предш. рис.: В. часть для сѣживания, А муфель для окончательнаго разложения. 1/100.

примечъ хлористый водородъ или соляная кислота является уже, какъ по-

[31] Для приготовления малыхъ количествъ соляной кислоты, употребляютъ обыкновенно приборъ съ вульфowymi стѣлянками (гл. 6, вын. 12). Въ колбу кладутъ поваренную соль; ее обыкновенно передъ этимъ сплавляютъ, потому что не сплавленная она даетъ пѣну, могущую выброститься изъ аппарата. Когда приборъ составленъ, черезъ вельтеровскую воронку вливаютъ смѣсь сѣрной кислоты съ водою. Крѣпкой сѣрной кислоты по вѣсу обыкновенно берутъ въ полтора раза болѣе, чѣмъ поваренной соли, и разбавляютъ ее небольшимъ ($\frac{1}{2}$) количествомъ воды, если желаютъ замедлить взаимодействие, такъ какъ при употребленіи крѣпкой сѣрной кислоты реакція идетъ сразу очень сильно. Такая смѣсь сперва безъ нагреванія, а потомъ при нагреваніи (въ водяной ваннѣ), выдѣляетъ хлористый водородъ. Продажная соляная кислота содержитъ много подмѣсей, обыкновен. ее очищаютъ перегонкой, собирая среднія порціи. Чтобы очистить ее отъ мышьяка, прибавляютъ FeCl_3 , перегоняютъ и бросаютъ первую треть перегона. Если же желаютъ получить свободный хлористый водородъ, не въ видѣ водянаго раствора, то выдѣляющийся газъ пропускаютъ чрезъ стѣлку съ крѣпкою сѣрною кислотомъ, для высушванія, а

фель А и въ немъ оканчиваютъ реакцію. Въ муфельѣ остается уже средняя сѣрнатрвая соль, которую мы впоследствии опишемъ. Теперь же обратимъ вниманіе только на хлористый водородъ, отдѣляющийся въ А и В. Отдѣляющийся хлористоводородный газъ подвергается сгущенію, а именно съ помощью растворенія въ водѣ [32].

собираютъ въ ртутной ваннѣ. Фосфорный ангидридъ при обыкновенной температурѣ поглощаетъ HCl (Bailey und Fowler 1888: $2\text{P}^2\text{O}^5 + 3\text{HCl} = \text{POCl}^3 + 3\text{HPO}^3$), а потому HCl нельзя сушить P^2O^5 .

[31 bis] На фабрикахъ, гдѣ употребляется сѣрная кислота въ 60° Боме (съ 22% воды), берется на 117 ч. поваренной соли около 125 ч. сѣрной кислоты.

[32] Такъ какъ на заводахъ, передѣлывающихъ соды Na^2SO^4 , соляная кисл. иногда вовсе не цѣнится (не имѣетъ сбыта), то HCl охотно бы выпускали тогда съ дымомъ на воздухъ, но это вредитъ воздуху окрестностей, губитъ въ нихъ растительность, а потому во всѣхъ странахъ законы запрещаютъ заводамъ поступать такимъ образомомъ, то есть требуютъ поглощенія наибольшей части HCl водою на самыхъ заводахъ, причемъ не допускается также спускать растворъ въ рѣки и ручьи, потому что онъ ихъ воу портитъ. Замѣтимъ при этомъ, что поглощеніе HCl не представляетъ особаго затрудненія (поглос-

Если бы приборы, въ которыхъ совершается разложение, были вполне герметическіе и представляли только одно выходное отверстіе, то выдѣленіе хлористаго водорода совершалось бы только черезъ трубы, для того назначаемыя; но такъ какъ невозможно устроить вполне герметическими большія печи, то и необходимо искусственную тягоу заставлятъ проникать хлористый водородъ черезъ тѣ приборы, съ помощью которыхъ производится сгущеніе хлористаго водорода. Этому достигаютъ тѣмъ,



Приборъ для заводскаго сгущенія хлористаго водорода, выдѣляющагося въ печи. По трубкамъ ВВ, чрезъ конусовую башню, чрезъ М и N въ дымовую трубу втягивается изъ печи газъ въ смѣсъ съ воздухомъ, а еху на встрѣчу изъ Е, чрезъ башню, въ И и И идетъ вода, растворяющая хлористый водородъ. 1/10.

что концы трубъ, выводящихъ хлористый водородъ изъ печи, впускаютъ въ высокія дымовыя трубы, гдѣ сильная тяга происходитъ вслѣдствіе горѣнія топлива. Это разрѣженіе воздуха производитъ внутри поглотительныхъ приборовъ тягу хлористаго водорода въ одномъ опредѣленномъ направленіи. Идущій по этимъ приборамъ хлористый водородъ встрѣчаетъ въ нихъ воду, движущуюся въ обратномъ направленіи и поглощающую хло-

SO^2 много труднѣе), потому что HCl имѣетъ большее средство къ водѣ и съ нею даетъ гидратъ, кипящій выше 100° . Поэтому даже пары воды и горячая вода поглощаютъ HCl , слабыя же растворы можно примѣнять для поглощенія. Однако, Вардери (1888) показалъ, что слабыя растворы состава $\text{H}^2\text{O} + m\text{HCl}$ при кипяченіи (въ остаткѣ будетъ почти $\text{HCl}8\text{H}^2\text{O}$) выдѣляютъ (не воду) растворъ, содержащій $\text{H}^2\text{O} + 445m\text{HCl}$, напр., при перегонкѣ $\text{HCl}10\text{H}^2\text{O}$ въ дистиллатѣ получается вначалѣ $\text{HCl}23\text{H}^2\text{O}$. По мѣрѣ увеличенія крѣпости остатка возрастаетъ и крѣпость дистиллата, а потому для полнаго поглощенія HCl необходимо подъ конецъ примѣнять чистую воду.

ристый водородъ. На заводахъ обыкновенно не заставляють проникать хлористый водородъ чрезъ слой воды (чтобы не увеличить сопротивленія), а только заставляють его проходить близко надъ поверхностью воды. Приборъ, назначенный для поглощенія, располагается такъ, какъ представлять его рисунокъ. Примѣняютъ большіе глиняные сосуды съ четырьмя отверстіями: съ двумя на верху и съ двумя въ широкой, средней части каждаго сосуда. Верхнія отверстія служатъ для сообщенія сосудовъ между собою, и по трубамъ ВВ идетъ хлористоводородный газъ, выходящій изъ печи. Чрезъ нижнія же отверстія течетъ вода, служащая для поглощенія, входя вверхъ и утекающая внизю. Вода движется отъ вытяжной трубы къ печи, и очевидно поэтому, что вытекающая вода будетъ наиболее насыщена хлористымъ водородомъ; она дѣйствительно содержитъ въ себѣ до 20° хлористаго водорода. Поглощеніе въ описанныхъ сосудахъ не совершается до конца. Для окончательнаго погло-

щенія употребляютъ такъ называемыя **кокосовыя башни**. Это суть высокія трубы, подобныя той, какая изображена на рисунокѣ. На днѣ ихъ устроена рѣшетка изъ кирпичей, на которой наложенъ до самаго верху коксъ. Берутъ коксъ потому, что на него соляная кислота не дѣйствуетъ. Вода, распределенная по коксу, спускается внизъ и при этомъ поглощаетъ хлористый водородъ, идущій снизу вверхъ.

Понятно, что хлористый водородъ можетъ получаться изъ всякихъ другихъ хлористыхъ металловъ [33]. Онъ

[33] Слабымъ основаніямъ отвѣчаютъ хлористые металлы, разлагаемые въ большей или меньшей мѣрѣ водою. Таковы, напр., MgCl^2 , AlCl^3 , SbCl^3 , BiCl^3 . Разложеніе MgCl^2 сѣрною кислотою (также карналлита) идетъ при обыкн. темпер., а при нагреваніи вода разлагаетъ MgCl^2 до 50° , и это можетъ служить удобнымъ способомъ добыванія HCl . Хлористый водородъ происходитъ также при прокаливаніи въ струѣ водорода нѣкоторыхъ хлористыхъ металловъ, особенно тѣхъ, которые легко восстанавливаются, напр., хлористаго серебра. Хлористый свинецъ, накаливаемый въ струѣ вода-

образуется часто и при иныхъ реакціяхъ, многія изъ которыхъ мы встрѣтимъ въ дальнѣйшемъ изложеніи. Онъ прямо образуется, напримѣръ, при дѣйствіи воды на хлористую сѣру, хлористый фосфоръ, хлористую сурьму, и т. п.

Хлористый водородъ HCl представляетъ безцвѣтный газъ, обладающій прозвительнымъ, удушливымъ запахомъ и кислымъ вкусомъ. На воздухѣ газъ зтогъ, притягивая влажность, дымитъ, потому что встрѣчая влагу воздуха даетъ пары, содержащія соединеніе хлористаго водорода съ водою. Хлористый водородъ при охлажденіи и давленіи до 40 атмосферъ сгущается въ безцвѣтную жидкость, уд. вѣса около 1,26 [34], темпер. кипѣнія около 84°, замерзанія около -110°, а темпер. абсол. кипѣнія около + 50°. Мы уже видѣли (гл. 1), что хлористый водородъ соединяется весьма жадно съ водою, причѣмъ происходитъ значительное нагрѣваніе. Растворъ, при насыщеніи на холоду, достигаетъ плотности 1,23. При нагрѣваніи такого раствора, содержащаго около 45% хлористаго водорода, выдѣляется хлористоводородный газъ съ небольшою только подмѣсю водяного пара. Но этимъ способомъ нельзя вполне выдѣлать изъ воды весь HCl, какъ можно это сдѣлать для амміачнаго раствора. Температура при нагрѣваніи повышается и, достигнувъ 110°—111°, остается далѣе постоянною, т. е. получается, какъ для HNO₃, постоянно кипящій растворъ, который однако не представляетъ при разныхъ давленіяхъ (я температурахъ перегонки) постояннаго состава (Роско и Дитмаръ), потому что при перегонкѣ гидратъ разлагается, какъ видно изъ опредѣленій плотности паровъ (Бино). Судя по то-

ныхъ паровъ, даетъ HCl и PbO. Многочисленность случаевъ образованія HCl понятна изъ того, что HCl представляетъ вещество сравнительно весьма прочное, подобное въ этомъ отношеніи водѣ, и даже по всей вѣроятности болѣе прочное, чѣмъ вода, потому что при возвышенной температурѣ и при дѣйствіи свѣта хлоръ разлагаетъ воду съ выдѣленіемъ кислорода, причѣмъ образуется хлористый водородъ.

[34] По Ansdell (1880), уд. вѣсъ жидк. HCl при 0° = 0,908, при 11°,67 = 0,854, при 22°,7 = 0,808, при 33°,0 = 0,748. Отсюда видно, что расширеніе этой жидкости сильнѣе, чѣмъ газовъ (гл. 2, вын. 34).

му: 1) что съ пониженіемъ давленія, при которомъ происходитъ перегонка, постоянно кипящій раств. приближается къ содержанію 25% HCl [35], 2) что, пропуская струю сухого воздуха чрезъ растворъ HCl, получаютъ въ остаткѣ растворъ, также приближающійся къ 25% HCl, по мѣрѣ пониженія температуры [36], 3) что многія свойства растворовъ соляной кислоты ясно различаются при содержаніи болѣе или менѣе 25% HCl (напр., Sb²S³ даетъ H₂S съ кислотою болѣе крѣпкою, а слабая не дѣйствуетъ), болѣе крѣпкая дымитъ и т. п., и 4) что составу HCl6H₂O отвѣчаетъ 25,26% HCl, — судя по всему этому, а также по потерѣ упругости, происходящей при соединеніи HCl съ H₂O, должно думать, что между ними образуется **опредѣленный гидратъ** состава HCl6H₂O. Кромѣ этого неполнѣе выраженнаго гидрата — существуетъ еще кристаллогидратъ HCl2H₂O [37], получающійся при поглощеніи HCl на холоду — 23° дымящею солян. кисл. Онъ кристаллизуется и плавится при -18° [38].

[35] По Роско и Дитмару, при давленіи 3 атм. постоянно кипящій растворъ содержитъ 18% HCl, а при давленіи 1/10 атмосферы 23%. При среднихъ давленіяхъ промежут. %.

[36] При 0° 25%, при 100° 20,7%. Роско и Дитмаръ.

[37] Этотъ кристаллогидратъ (получили Пьеръ и Пушо, изучилъ Розебумъ) аналогиченъ съ NaCl2H₂O. Кристаллы HCl2H₂O при -22° имѣютъ уд. вѣсъ 1,46. Упругость паровъ (диссоциальная) раствора, имѣющ. составъ HCl2H₂O — 24° = 760; — 19° = 1010; — 18° = 1057; — 17° = 1112 мм. ртутн. При -17,7 кристаллогидратъ имѣетъ въ твердомъ состояніи ту же упругость, при низшихъ же температурахъ гораздо меньшую: напр. при -24° около 150, при -19° около 380 мм. Сѣбъ охлажденной дым. HCl: со снѣгомъ даетъ холодъ до -38°. Если къ гидрату HCl2H₂O при -18° прибавить еще пай воды, то темп. застыванія падаетъ до -25° и образуется HCl3H₂O (Пиккерингъ, 1893).

[38] Изъ опредѣленій Роско, при 0°, сто гр. воды, при давленіи *p* (въ мм. ртутн) растворяютъ:

<i>p</i> = 100	200	300	500	700	1000
гр. HCl: 65,7	70,7	73,8	78,2	81,7	85,6

При давленіи 760 мм. и темпер. *t* сто гр. воды растворяютъ:

<i>t</i> = 0°	8°	16°	24°	40°	60°
гр. HCl: 82,5	78,3	74,2	70,0	63,3	56,1.

Бакуинъ Розебумъ (1886) показалъ, что вмѣстѣ съ кристаллогидратомъ HCl2H₂O мо-

Удельный вѣса S при 15° , считая воду при наибольшей плотности (4°) = 10000, для растворовъ, содержащихъ $p\%$ HCl :

p	S	p	S
5	10242	25	11266 [39]
10	10490	30	11522
15	10744	35	11773
20	11001	40	11997

гуть (при переменн. давленіи p) образуются при t° растворы, содержащіе на 100 гр. воды s гр. HCl

t	s	t	s
$t = -23,8$	-21°	-19°	$-17,7$
$s = 84,2$	86,8	92,6	98,4
$p =$	334	580	900
			1073 мм.

Последній составъ отвѣчаетъ сплавленному кристаллогидрату $\text{HCl}2\text{H}^2\text{O}$, расплаивающемуся при температур. выше $-17,7^\circ$. При постоянномъ же атмосферномъ давленіи, когда кристалловъ нѣтъ.

t°	s	t°	s
$t^\circ = -24^\circ$	-21°	-18°	-10°
$s = 101,2$	98,3	95,7	89,8
			84,2

Изъ этихъ данныхъ видно, что гидратъ $\text{HCl}2\text{H}^2\text{O}$ можетъ быть въ жидкомъ видѣ, чего нѣтъ для гидратовъ CO^2 , Cl^2 , SO^2 и др.

По Мариньяку, теплоемкость c раствора $\text{HCl} + m\text{H}^2\text{O}$ (около 30° , считая теплоемк. воды = 1) определяется выраженіемъ:
 $c(36,5 + m18) = 18m - 28,39 + 140/m - 268/m^2$,
 если m не менѣе 6,25. Напр., для $\text{HCl} + 25\text{H}^2\text{O}$, $c = 0,877$.

По даннымъ Томсена, количество тепла Q , выраженное въ тысячахъ калорій, отдѣляющееся при раствореніи 36,5 гр. газообразнаго HCl въ $m\text{H}^2\text{O}$, т. е. въ 18 m гр. воды:

m	2	4	10	50	400
Q	11,4	14,3	16,2	17,1	17,3

Въ этомъ количествѣ тепла содержится скрытое тепло сжиженія, а его для частичнаго количества HCl должно принять отъ 5 до 9 тыс. кал.

Исслѣдованія Шеффера (1888) надъ скоростью диффузій (въ воду) растворовъ соляной кисл. показываютъ, что коэфф. диффузій k уменьшается съ возрастаніемъ содержанія n воды, если составъ раствора есть $\text{HCl}n\text{H}^2\text{O}$; при 0°

n	5	6,9	9,8	14	27,1	129,5
k	2,31	2,08	1,86	1,67	1,52	1,39

Притомъ оказалось, что крѣпкіе растворы къ слабымъ диффундируютъ скорѣе, чѣмъ къ водѣ.

[39] Формула $S = 9991,6 + 49,43 p + 0,0571 p^2$ отъ воды до $p = 25,26$ (отвѣчаетъ гидрату $\text{HCl}6\text{H}^2\text{O}$) даетъ эти уд. вѣса. При большемъ содержаніи HCl $S = 9785,1 + 65,10 p - 0,240 p^2$. Приращеніе уд. вѣса съ возрастаніемъ процента (или производная ds/dp) достигаетъ около 25% наибольшей величины. Переходный растворъ $\text{HCl}6\text{H}^2\text{O}$ отличается еще тѣмъ, что для него измѣненіе уд. вѣса съ переменною температурою есть величина постоянная, такъ

Хлористоводородные растворы представляютъ всѣ свойства энергической кислоты. Они не только превращаютъ синіе растительные цвѣта въ красные, вытѣсняють изъ углекислыхъ солей углекислый газъ и т. п., но и насыщаютъ вполне основанія, даже такія энергическія, какъ, напр., кали, известь и т. п. Въ сухомъ состояніи газа, хлористый водородъ, однако, не измѣняетъ растительныхъ цвѣтовъ и не производитъ многихъ двойныхъ разложеній, какія [40] легко совершаются въ присутствіи воды. Это объясняется тѣмъ, что упруго-газообразное состояніе хлористаго водорода препятствуетъ ему вступать во взаимодействіе. Однако, накаленное желѣзо, цинкъ, натрій и т. п. дѣйствуютъ на газообразный хлористый водородъ, вытѣсняя водородъ, и именно, оставляя половину объема водорода противъ одного объема взятаго хлористаго водорода, что можетъ служить и для опредѣленія состава хлористаго водорода. Хлористый водородъ съ водою дѣйствуетъ какъ кислота, во многомъ очень сходная съ азотною k . [41], но последняя, содержа легко

что уд. вѣса этого раствора равенъ 11352,7 ($1 - 0,000447 t$), гдѣ 0,000447 модуль расширенія этого раствора. Для растворовъ слабѣйшихъ, какъ и для воды, съ повышеніемъ температуры измѣненіе уд. вѣса на 1° (или производная ds/dt) возрастаетъ съ температурою,

p	0	5	10	15	20
$S_0 - S_{15}$	7,2	23	38	52	64
$S_{15} - S_{30}$	34,1	42	50	59	67

Для растворовъ же, еще болѣе содержащихъ HCl , чѣмъ въ $\text{HCl}6\text{H}^2\text{O}$, эти коэффиціенты съ возрастаніемъ температуры уменьшаются, напримѣръ, для 30% HCl , величина $S_0 - S_{15} = 88$, а $S_{15} - S_{30} = 87$ (судя по даннымъ Мариньяка). Такимъ образомъ есть много фактическихъ основаній признать между водою и хлористымъ водородомъ образованіе двухъ опредѣленныхъ соединеній или гидратовъ $\text{HCl}2\text{H}^2\text{O}$ и $\text{HCl}6\text{H}^2\text{O}$. Но оба они, находясь въ жидкомъ состояніи, диссоциируютъ очень легко на HCl и H^2O , а при переходѣ въ паръ совершенно разлагаются.

[40] Даже растворъ совершенно сухого HCl (высушеннаго фосфорнымъ ангидридомъ) въ сухомъ бензолѣ не дѣйствуетъ на сухія углекислыя соли (Каленбергъ, 1902), конечно, потому, что соли эти въ бензолѣ нерастворимы, но на сухую олеиновомѣдную соль дѣйствуетъ, п. ч. она въ бензолѣ растворима (гл. 1-я, вын. 40).

[41] Такъ, напр., съ основаніями обѣ выдѣляютъ въ слабыхъ растворахъ (гл. 3, вын. 53) почти одинаковое количество тепла; от-

выдѣляемый кислородъ, очень часто дѣйствуетъ, какъ окислитель, способности къ чему вовсе нѣтъ у соляной кислоты. Большинство металловъ (даже не вытѣсняющихъ Н изъ H^2SO_4 , а разлагающихъ ее до SO^2 , напр., мѣдь) вытѣсняетъ водородъ изъ хлористаго водорода. Такъ, при дѣйствіи на цинкъ, даже на мѣдь и олово, выдѣляется водородъ [42]. Немногіе только металлы сопротивляются его дѣйствію, напр., золото, платина. Свинець оттого только дѣйствуетъ слабо въ сплошной массѣ, что образующійся хлористый свинець—нерастворимъ и препятствуетъ дальнѣйшему дѣйствію хлористаго водорода на металлъ. То же самое должно замѣтить относительно слабаго дѣйствія хлористаго водорода на ртуть и серебро,—потому что соединенія этихъ металловъ $AgCl$ и $HgCl$ нерастворимы въ водѣ. **Хлористые металлы** образуются не только отъ дѣйствія HCl на металлы, но и многими другими способами, напр., дѣйствіемъ хлористаго водорода на углекислые соли, на окиси и водныя окиси, также хлора на металлы и нѣкоторыя ихъ соединенія. Хлористые металлы имѣютъ составъ: MCl , напр., $NaCl$, KCl , $AgCl$, $HgCl$, если металлъ одноатоменъ или одноэквивалентенъ. Они имѣютъ для двуатомныхъ металловъ составъ MCl^2 , напр., $CaCl^2$, $CuCl^2$, $PbCl^2$, $HgCl^2$, $FeCl^2$, $MnCl^2$. Для другихъ металловъ составъ ихъ галоидныхъ солей опредѣляетъ ихъ атомность напр., $AlCl^3$, $PtCl^4$ и т. п. Многіе металлы, напр., Fe, даютъ нѣсколько степеней соединенія съ хлоромъ ($FeCl^2$ и $FeCl^3$), какъ съ кислородомъ. Отъ соответственныхъ окисловъ хлористые металлы отличаются по составу тѣмъ, что O замѣщенъ Cl^2 , какъ и слѣдуетъ по закону замѣщеній, п. ч. кислородъ даетъ OH^2 , слѣд., двуатомн., а хлоръ образуетъ ClH , слѣд., одноатоменъ или одноэквивалентенъ. Такъ, напр., за-

ношеніе къ сѣрной кислотѣ у нихъ совершенно одно и то же; обѣ даютъ дымящіе растворы, равно какъ и гидраты, обѣ образуютъ постоянно кипящіе растворы.

[42] Рыбалькинъ (1891) опредѣлилъ, что мѣдь начинаетъ выдѣлять водородъ при 100° , а хлористая мѣдь начинаетъ отдавать хлоръ водородному газу при 230° , для серебра эти температуры сату: 117° и 200° , т. е. разность между ними меньше.

киси желѣза FeO соответствуетъ хлористое желѣзо $FeCl^2$, окиси Fe^2O^3 хлорное желѣзо Fe^2Cl^6 или $FeCl^3$. Словомъ, въ HCl выражены всѣ типическія свойства кислотъ, а въ происходящихъ изъ нея хлористыхъ металлахъ—солей. Кислоты и соли, не заключающія кислорода, носятъ названіе **галоидныхъ**, напр. HCl есть галоидная кислота, $NaCl$ есть галоидная соль, хлоръ есть галоидъ или солеродъ. Способность HCl съ основаніями, напр., MO , давать хлористый металлъ MCl^2 и воду ограничивается обратной реакціе: $MCl^2 + H^2O = MO + 2HCl$, и чѣмъ болѣе выражены основныя свойства MO , тѣмъ слабѣе обратная реакція; для слабыхъ же основаній, напр., Al^2O^3 , MgO и т. п. при нагреваніи легко идетъ именно эта обратная реакція (гидролизъ). Хлористые металлы, соответствующіе перекисямъ, не существуютъ или легко разлагаются съ выдѣленіемъ хлора. Такъ, нѣтъ соответственно BaO^2 соединенія $BaCl^4$. Хлористые металлы, имѣя общій видъ солей какъ ихъ представитель поваренная соль, обыкновенно плавятся легко, легче окисловъ (напр., CaO въ печахъ неплавка, а $CaCl^2$ легко плавится) и многихъ другихъ солей. При накаливаніи многіе постояннѣ окисей, многіе даже превращаются въ пары, особенно легко летуча сулема $HgCl^2$, тогда какъ HgO при накаливаніи распадается. Хлористое серебро $AgCl$ легко плавко и разлагается съ трудомъ, тогда какъ Ag^2O легко разлагается. Большинство хлористыхъ металловъ растворимо въ водѣ, но $AgCl$, $CuCl$, $HgCl$ и $PbCl^2$ мало растворимы въ водѣ, а потому легко получаютъ въ видѣ осадковъ, когда смѣшиваютъ растворы солей этихъ металловъ съ растворомъ какого-либо хлористаго металла или съ хлористымъ водородомъ. Металлы, заключающіеся въ галоидной соли, могутъ быть часто замѣнены другимъ металломъ, и даже водородомъ, какъ металлъ въ окиси. Такъ, мѣдь вытѣсняетъ ртуть изъ раствора хлористой ртути: $HgCl^2 + Cu = CuCl^2 + Hg$; такъ, водородъ при накаливаніи вытѣсняетъ серебро изъ хлористаго серебра: $2AgCl + H^2 = Ag^2 + 2HCl$. Всѣ эти и цѣлый рядъ подобныхъ реакцій двойного разложенія составляютъ типическія фор-

мы двойныхъ соляныхъ разложеній. Мѣра разложенія и условія, въ которыхъ идутъ въ ту или другую сторону реакціи двойныхъ соляныхъ разложеній, опредѣляются свойствами дѣйствующихъ и могущихъ образоваться соединеній, температурою и пр., какъ то было развито въ предшествующихъ частяхъ этой главы и какъ видно будетъ не разъ далѣе.

Если хлористый водородъ вступаетъ въ двойное разложеніе съ основными окислами и ихъ гидратами, то это зависитъ только отъ его кислотныхъ свойствъ; по этой же причинѣ онъ рѣдко вступаетъ въ двойное разложеніе съ кислотами и кислотными ангидридами. Только иногда онъ соединяется съ слѣдними, напр., съ ангидридомъ серной кислоты, образуя SO^2HCl , а въ другихъ случаяхъ дѣйствуетъ на кислоты, отдавая ихъ кислороду свой водородъ и образуя хлоръ, какъ это будетъ развито въ слѣдующей главѣ.

Хлористый водородъ HCl , судя уже по самому составу его частицы, относится къ числу одноосновныхъ кислотъ, а потому не даетъ настоящихъ кислотныхъ солей (какъ $HNaSO^4$ или $HNaCO^3$), тѣмъ не менѣе многіе хлористые металлы, образованные не сильными основаниями, способны соединяться съ хлористымъ водородомъ, подобно тому, какъ они соединяются съ H^2O , NH^3 , и подобно тому, какъ они даютъ двойныя соли. Давно извѣстны соедин. HCl съ $AuCl^3$, $PtCl^4$, $SbCl^5$ и т. п. хлор. металлами, отвѣчающими очень слабымъ основаниямъ, но Бертелло, Энгель и др. показали затѣмъ, что эта способность HCl къ соединенію съ M^mCl^m встрѣчается гораздо чаще, чѣмъ полагали прежде. Такъ, напр., сухой HCl при пропусканіи въ растворъ (содержащій кромѣ того избытокъ соли) хлористаго цинка на холоду (0°) даетъ $HClZnCl^2 \cdot 2H^2O$, а при обыкновенной температурѣ $HCl_2ZnCl^2 \cdot 2H^2O$, подобно тому, какъ онъ можетъ образоватъ при низкой температурѣ кристаллогидратъ $ZnCl^2 \cdot 3H^2O$ (Энгель, 1886). Получены подобныя же соединенія съ $CdCl^2$, $CuCl^2$, $HgCl^2$, $CuSO^4$, Fe^2Cl^3 и др. (Бертелло, Диттъ, Чельцовъ, Лачиновъ и др.). Эти соединенія съ HCl обыкновенно болѣе растворимы въ водѣ, чѣмъ самъ хло-

ристые металлы, такъ что HCl уменьшаетъ растворимость MCl^m , отвѣчающихъ рѣзкимъ основаниямъ (напр., $NaCl$, $BaCl^2$), и увеличиваетъ растворимость хлористыхъ металловъ, отвѣчающихъ слабымъ основаниямъ ($CdCl^2$, Fe^2Cl^3 , и т. п.). $AgCl$, не растворяясь въ водѣ, растворяется въ соляной кислотѣ. Хлористый водородъ присоединяется также къ нѣкоторымъ непредѣльнымъ углеводородамъ (напримѣръ, къ скипидару $C^{10}H^{16} \cdot 2HCl$) и ихъ производнымъ [43]. Къ числу подобныхъ же продуктовъ присоединенія HCl относится и нашатырь т. е. хлористый аммоній или хлористо-водородный аммиакъ $NH^4Cl = NH^3 \cdot HCl$. Если газъ HCl смѣшать съ газомъ NH^3 , то происходитъ тотчасъ твердое ихъ соединеніе, содержащее равныя объемы. Если растворы обомъ смѣшивать, то образуется такое же соединеніе. Оно же происходитъ изъ HCl и углеаммиачной соли. Этимъ способомъ нашатырь обыкновенно и получается въ практикѣ [44]. Удѣльный вѣсъ нашатыря 1,55. Мы уже знаемъ (гл. 6), что

[43] Когда непредѣльный углеводородъ или вообще несъединенное соединеніе присоединяетъ къ себѣ частицы Cl^2 , HCl , SO^3 , H^2SO^4 и т. п., тогда прочее всего представляется причина такой реакціи — достиженіемъ предѣла. Такъ какъ азотъ кромѣ типа NX^3 , къ которому относится NH^3 , образуетъ соединенія формы HX^3 , напр., $NO^2(OH)$, то образование аммиачныхъ солей должно понимать въ этомъ смыслѣ: NH^3 даетъ NH^4Cl , потому что NX^3 способна давать NX^5 . Но такъ какъ насыщенныя (предѣльныя) соединенія, наприм., HCl , H^2O , $NaCl$ и т. п., способны также къ соединеніямъ, даже между собою, то и HCl нельзя отказать въ способности къ соединеніямъ. SO^3 соединяется съ H^2O , также съ HCl , также съ непредѣльными углеводородами. Нельзя видѣть здѣсь грани, отличая атомныя соединенія отъ молекулярныхъ и считая, напр., PCl^3 соединеніемъ атомнымъ, а PCl^5 — молекулярнымъ.

[44] Нашатырь приготовляютъ изъ углеаммиачной соли, получающейся при сухой перегонкѣ азотистыхъ веществъ (гл. 6), насыщая полученный водяной растворъ хлористымъ водородомъ. Такимъ образомъ происходитъ растворъ нашатыря: его испаряютъ, въ остаткѣ получается масса, содержащая въ себѣ подѣль разлчныхъ другихъ продуктовъ сухой перегонки, въ особенности смолообразныхъ. Для очищенія нашатыря его подвергаютъ обыкновенно возгонкѣ. Для этого употребляютъ чугунныя котлы, закрывающіеся полшарообразными металлическими крышками, или просто глиняныя горшки, закрытые дру-

нашатырь, какъ и другія амміачныя соли, легко и часто разлагается, напр. при возгонкѣ, со щелочами, даже отчасти при кипяченіи раствора. Другія свойства и реакціи нашатыря, особенно въ растворахъ, вполне напоминаютъ все то, что сказано для поваренной соли. Такъ, напр., съ AgNO_3

онъ даетъ осадокъ AgCl , съ H_2SO_4 — соляную кислоту и сѣрно-амміачную соль, съ нѣкоторыми хлористыми металлами и другими солями даетъ двойныя соли [45].

Какъ хлористые металлы, такъ и HCl въ водяномъ растворѣ электролиты и на анодѣ даютъ хлоръ.

ОДИННАДЦАТАЯ ГЛАВА.

Галоиды: хлоръ, бромъ, іодъ и фторъ.

Хлористый водородъ, какъ вода, хотя принадлежитъ къ числу прочѣйшихъ веществъ, но все же разлагается не только отъ дѣйствія гальваническаго тока [1], но и отъ возвышенной температу-

рыми горшками. Верхняя часть или шлемъ въ приборахъ этого рода будетъ имѣть низшую температуру, чѣмъ нижняя часть, непосредственно нагреваемая. Нашатырь при нагреваніи возгоняется и садится на болѣе холодной части прибора. При этомъ онъ очищается отъ многихъ примѣсей и получается въ видѣ кристаллическихъ корокъ, обыкновенно толщаюю въ нѣсколько сантиметровъ, въ какомъ видѣ и встрѣчается чаще всего въ продажѣ.

[45] Растворимость нашатыря въ 100 ч. воды (по Аллюару):

0°	10°	20°	30°	40°	60°	80°	100°	110°
28,40	32,48	37,28	41,72	46	55	64	73	77

Насыщенный растворъ кипитъ при $115^{\circ},8$. Уд. вѣса при $15^{\circ},4$ растворовъ нашатыря (вода $d = 10000$) = $9991,6 + 31,26 p - 0,085 p^2$, гдѣ p есть вѣс. колич. NH_4Cl въ 100 в. част. раствора. У большинства солей производная ds/dp возрастаетъ, а здѣсь уменьшается съ возрастаніемъ p . Для амміачныхъ солей (въ отличіе отъ солей KNO_3 и NaNO_3) растворъ щелочи + растворъ кислоты по объему болѣе раствора происходящей соли. При раствореніи твердаго NH_4Cl въ водѣ происходитъ не расширеніе, а обыкновен. сжатіе. Замѣтимъ еще, что растворы нашатыря имѣютъ кислую реакцію даже послѣ продолжительнаго промыванія (какъ дѣлалъ А. Шербакъ) взогнанной соли водою.

[1] Разложеніемъ расплавленной соли NaCl отъ дѣйствія тока уже пользуются для полученія хлора и натрія. Крѣпкій растворъ HCl при дѣйствіи гальваническаго тока разлагается на равные объемы хлора и водорода. Если въ тиглѣ расплавить свинецъ и NaCl и первый соединить съ катодомъ, а во второй погрузитъ угольный анодъ, то Pb растворяетъ Na , а хлоръ выдѣляется, какъ газъ.

ратуры. С. Кл. Девилль показалъ, что при 1300° уже существуетъ разложеніе HCl , п. ч. въ накаленной трубкѣ холодная (какъ при CO , гл. 9) трубка, покрытая амальгамою серебра, поглощаетъ хлоръ, а въ проходящемъ газѣ содержится водородъ. В. Мейеръ и Лангеръ (1885) убѣдились въ томъ, что при 1690° въ платиновомъ сосудѣ идетъ разложеніе смѣси азота съ HCl не только потому, что водородъ прони-

Этотъ приемъ электротехники уже вошелъ въ заводскую практику. Полученіе хлора на анодѣ при электролизѣ раствора хлористыхъ металловъ въ самомъ концѣ XIX столѣтія стало особенно распространяться въ Германіи, С. Штатахъ и Англіи вслѣдствіе того, что цѣлю обработки стали металлы, являющіеся на катодѣ, а хлоръ при этомъ оказывается побочнымъ (а потому и дешевымъ) продуктомъ, находящимъ сбытъ чаще всего лишь въ видѣ бѣлильныхъ солей. Такъ при отдѣленіи (и очищеніи) мѣди или цинка случается получить ихъ (при помощи HCl или NaCl) въ видѣ раствора хлористыхъ металловъ, а такіе растворы при электролизѣ даютъ металлъ, а на анодѣ хлоръ. При электролитич. полученіи магнезіи изъ карналлита: $\text{KMgCl}_2 = \text{KCl} + \text{Mg} + \text{Cl}_2$ и т. п. Крѣпкіе растворы NaCl при дѣйствіи тока также даютъ хлоръ, а происходящій на катодѣ натрій (растворяется въ ртути, служащей катодомъ) даетъ— послѣ дѣйствія воды — фдкій натръ, такъ что опять хлоръ является побочнымъ продуктомъ. Электролитическіе способы вытѣснонно на заводахъ вытѣсняють всѣ— дальнѣ описываемыя, другіе (изъ HCl , при отнятій H при помощи кислорода или высшихъ окисловъ) приемы для изученія хлора и становятся чрезвычайно выгодными особенно тамъ, гдѣ токъ получается не при помощи паровыхъ машинъ, а при содѣйствіи турбинъ, двигаемыхъ водою и т. п., приводящихъ въ движеніе динамо-машины.

каль чрезъ платину, но и потому, что получался хлоръ, который выдѣлять iodъ изъ KJ [2]. Обычный путь образованія хлора изъ HCl состоитъ въ отнятіи водорода окисляющими средствами [2 bis]. Отнятіе водорода отъ хлористаго водорода производятъ почти всѣ окисляющіе вещества, а особенно тѣла, способныя выдѣлять при накаливаніи кислородъ (кромѣ оснований, напр., HgO, Ag²O, способныхъ давать съ HCl соли), напр., двуокись марганца, бертолетова соль, хромовая кислота и др. Сущность разложенія при этомъ состоитъ въ томъ, что кислородъ окисляющаго вещества вытѣсняетъ хлоръ изъ 2HCl, образуя H²O, и дѣлаетъ хлоръ свободнымъ: $2HCl + O$ (отдѣляемый окисляющими веществами) = $H^2O + Cl^2$. Даже азотная кислота легко производитъ такое разложеніе, но дѣйствіе ея сложно, и ведетъ къ образованію окисловъ азота, а потому она мало пригодна для полученія чистаго хлора [3]. Но другія

[2] Для полученія столь высокой температуры (при ней лучший фарфоръ уже начинаетъ плавиться) Лангеръ и В. Мейеръ примѣняли плотный, графитовый уголь газовыхъ реторть и сильное дутье.

[2 bis] Кислотныя свойства хлористаго водорода были извѣстны, когда Лавуазье указалъ на образованіе кислоты соединеніемъ воды съ окислами металлоидовъ, а потому можно было думать, что и здѣсь содержится кислородная кислота. Когда Шеле получилъ хлоръ при дѣйствіи соляной кислоты на перекись марганца, онъ сдѣлалъ его за кислотный окиселъ, заключающійся въ поваренной соли. Когда стало извѣстно, что хлоръ съ водородомъ даетъ соляную кислоту, Лавуазье и Бертолле полагали, что онъ есть соединеніе ангидрида, заключающагося въ соляной кислотѣ, съ кислородомъ. Они предполагали, что въ HCl находится вода и окисъ особаго радикала, хлоръ же есть высшая степень окисленія этого радикала (murias, отъ латинскаго названія соляной кисл. acidum muraticum). Только въ 1811 году Гей-Люссакъ и Тенаръ во Франціи, а въ Англіи Дени, убѣдились въ томъ, что вещество, полученное Шеле, не содержитъ кислорода, не даетъ съ водородомъ ни въ какихъ условіяхъ воды, что ея нѣтъ въ хлористомъ водородѣ; съ тѣхъ поръ и стали считать хлоръ за вещество элементарное. Назвали его хлоромъ (отъ греческаго слова зеленожелтый) отъ той особенности въ цвѣтѣ этого газа, которая сразу замѣчается при знакомствѣ съ нимъ, такъ какъ хлорному газу свойственъ зеленовато-желтый цвѣтъ.

[3] Однако азотную кислоту предложено примѣнять для полученія хлора, но способы

окисляющія вещества, не дающія съ HCl летучихъ продуктовъ, пригодны для полученія и приготовленія хлора. Сюда относятся: бертолетова соль, кислая хромокалиевая соль, марганцево-натріевая соль, двуокись марганца и т. п. Эту послѣднюю со временъ Шеле (1774) обыкновенно и употребляютъ въ лабораторной и заводской практикѣ для полученія хлора. Химическій процессъ, происходящій при этомъ, можетъ быть представленъ такъ, что между 4HCl и MnO² происходитъ замѣщеніе, при которомъ марганецъ становится на мѣсто четырехъ атомовъ водорода, или же хлоръ и кислородъ мѣняются мѣстами, т. е. происходятъ 2H²O и MnCl⁴. Получающійся хлорный продуктъ MnCl⁴ очень непостояненъ; онъ распадается на хлоръ, какъ газъ, который удаляется, и на соль MnCl², содержащую меньше хлора: $MnCl^4 = MnCl^2 + Cl^2$ [3 bis]. Дѣйствіе соляной кислоты

эти не представляютъ выгоды по сложности пріемовъ. Такъ какъ азотная кислота способна отнимать водородъ отъ HCl, то для полученія хлора примѣняютъ иногда нагреваніе смѣси азотной и соляной кислоты; образующуюся смѣсь хлора и низшихъ окисловъ азота смѣшиваютъ съ воздухомъ и водянымъ паромъ, чрезъ что возобновляется HNO³, а хлоръ остается въ видѣ газа, смѣшаннаго съ азотомъ, а въ этомъ видѣ онъ вполнѣ пригоденъ для бѣленія, получ. бѣлизной извести и т. п.

[3 bis] Такое представленіе о ходѣ разложенія наиболѣе естественно. Однако, обыкновенно представляютъ это разложеніе такимъ образомъ, что хлоръ даетъ съ марганцемъ только одну степень соединенія MnCl и потому прямо реагируетъ слѣдующимъ образомъ: $MnO^2 + 4HCl = MnCl^2 + 2H^2O + Cl^2$, причѣмъ какъ бы предполагается, что MnO² распадается на закисъ марганца MnO и O, оба реагируютъ съ хлористымъ водородомъ: закисъ марганца дѣйствуетъ на HCl, какъ основаніе, и даетъ MnCl², и въ то же время 2HCl + O даетъ H²O + Cl². Дѣйствительно, смѣсь кислорода съ хлористымъ водородомъ при накаиваніи даетъ хлоръ, а здѣсь это же происходитъ въ моментъ выдѣленія. Всѣ степени окисленія марганца (Mn²O³, MnO², MnO³, Mn²O⁷), исключая одну закисъ MnO, съ хлористымъ водородомъ даютъ хлоръ, потому что изъ соединеній хлора съ марганцемъ только одинъ хлористый марганецъ MnCl² существуетъ, какъ прочное тѣло, а всѣ высшія степени охлажденія непрочно, выдѣляютъ хлоръ. MnCl⁴—неизвѣстенъ, но MnCl³ получаютъ, но легко (даже въ двойныхъ слояхъ) выдѣляетъ хлоръ. Вообще многіе высшіе соединенія хлора съ металлами способны выдѣлять часть хлора. Сюда относятся, напр., пятихлоридъ

на двуокись марганца требует нагревания почти до 100°. В лабораториях такое **добывание хлора** ведут в колбах, нагреваемых в водяной ванне, действуя на двуокись марганца или соляную кислоту, или смесь NaCl с серной кислотой [4], и промывая

сурьма $SbCl_5$, которая при нагревании распадается на хлор и треххлористую сурьму. **Двухлористая мѣдь**, соответствующая окиси CuO и имѣющая состав $CuCl_2$, при нагревании, выделяет половину своего хлора, совершенно такъ, какъ перекись бария выделяет половину своего кислорода. Этимъ даже можно пользоваться для получения хлора и двухлористой мѣди $CuCl_2$. Эта же послѣдняя на воздухѣ притягиваетъ кислородъ и при этомъ изъ безцвѣтнаго соединенія превращается въ зеленое вещество, имѣющее составъ Cu^2Cl^2O . Такое вещество съ хлористымъ водородомъ даетъ воду и хлористую мѣдь: $Cu^2Cl^2O + 2HCl = H^2O + 2CuCl_2$. Стоитъ послѣднюю высушить и нагрѣть, она опять будетъ выделять хлоръ. На этомъ основанъ способъ Дикона (Deacon) для получения хлора изъ соляной кислоты при помощи воздуха и солей мѣди, направляя при температурѣ около 440° смесь воздуха и HCl черезъ камни, пропитанные растворомъ солей мѣди (именно смесь растворовъ $CuSO_4$ и Na^2SO_4). Тогда образуется двойнымъ разложениемъ изъ соли мѣди и соляной кислоты $CuCl_2$, она даетъ $CuCl$ и хлоръ, а $CuCl$ съ кислородомъ воздуха образуетъ Cu^2Cl^2O ; эта съ $2HCl$ даетъ опять $CuCl_2$ и т. д. Въ хлоръ по этому способу удастся перевести однако не всю HCl , а только часть ея (обыкновенно $\frac{1}{2}$). Хлористый магній, получающийся изъ морской воды (изъ карналлита и др.), можетъ служить для добычи не только HCl , но и хлора, потому что (процессъ Weldon-Pechiney 1884 г.) основная его соль Mg^2OCl_2 , при накаливании на воздухѣ, даетъ окись магнія и хлоръ. Этимъ путемъ иногда добывали хлоръ на заводахъ.

Сверхъ того упомянемъ о способахъ получения хлора: Сольея и Монда. Первый основан на реакци $CaCl_2 + SiO_2 + O$ (воздухъ) = $CaOSiO_2 + Cl_2$; второй на дѣйствии накален. кислорода воздуха на $MgCl_2$: $MgCl_2 + O = MgO + Cl_2$, остающееся MgO дѣйствуютъ на нашатырь, чтобы возобновить $MgCl_2$ ($MgO + 2NH_4Cl = MgCl_2 + H^2O + 2NH_3$), а происходящій NH_3 опять превращаютъ въ нашатырь, т. е. расходуя соляную кислоту. Эти послѣдніе способы въ практикѣ мало примѣняются, вѣтшенныя электролизомъ.

[4] Тогда берутъ поѣсу 5 ч. порошка двоек. марганца, 11 ч. соли (лучше сплавленной, чтобы не пѣняла) и 14 ч. серной кислоты, смѣшанной предварительно съ равн. объемомъ воды. Нагреваютъ въ соленой ваннѣ, чтобы температура была выше 100°. Для составленія приборовъ пробки предварительно пропитываются парафиномъ (иначе хлоромъ разѣдаются), а каучукъ берется черный, не вулканизированный, смаз. вазелиномъ (въ обыкновенномъ вулканизированномъ каучукѣ

газъ въ водѣ, чтобы удержать HCl [5]. Для собиранія хлора нельзя употреблять ртути, потому что хлоръ соединяется съ нею, какъ и со многими др. металлами, а въ водѣ хлоръ растворяется; впрочемъ, въ теплой и соленой водѣ онъ мало растворимъ. Вслѣдствие его большой тяжести (по водороду плотность около 36, по воздуху около 2,5) хлоръ можно собирать прямо въ сухомъ сосудѣ, пропустивши газоотводную трубку на дно сосуда. Хлоръ ложится тяжелымъ слоемъ на дно сосуда, вытѣсняетъ воздухъ; за наполненіемъ сосуда можно слѣдить по цвѣту хлора [6].

есть сѣра, отъ хлора каучукъ тогда становится хрупкимъ). При описываемомъ способѣ добыванія, реакцію можно выражать такъ: $MnO^2 + 2NaCl + 2H^2SO^4 = MnSO^4 + Na^2SO^4 + 2H^2O + Cl_2$. Добываніе Cl_2 изъ MnO^2 и HCl дано Шееле а при помощи $NaCl$ —Berthollet

[5] Дѣйствие соляной кислоты на бѣлизную известь даетъ хлоръ безъ нагреванія: $CaCl_2O^2 + 4HCl = CaCl_2 + 2H^2O + 2Cl_2$, а потому также примѣняется для добыванія хлора. Реакція соляной кислоты на бѣлизную известь идетъ очень бурно, если сразу прилить кислоту, надо приливать капля по каплѣ. К. Винклеръ предлагалъ смѣшивать бѣлизную известь съ $\frac{1}{4}$ жженнаго толченнаго гипса, смочить смесь водою, прессовать и, разрывавъ на кубы, сушить при обыкновенной температурѣ. Такие кубы можно тогда примѣнять для добыванія хлора въ приборахъ для водорода и CO^2 —отдѣленіе хлора идетъ ровно. Смѣсь двухромовокалиевой соли и соляной кислоты развиваетъ хлоръ совершенно свободный отъ кислорода (В. Мейеръ и Лангеръ). Гребе (1902) показалъ, что марганцовокалиевая соль (50 гр.) отъ постепенной прибавки соляной к-ты (360 гр., уд. вѣса 1,17) даетъ ровный токъ хлора: съ точностью равенство $KMnO^4 + 8HCl = KCl + MnCl_2 + 4H^2O + 5Cl_2$.

[6] На заводахъ, гдѣ для приготовления хлора употребляютъ MnO^2 и HCl , строятъ приборъ, изображенный на рис. Берутъ трехгорный глиняный сосудъ А, имѣющій среднее горло широкое. Въ него вставляется глиняная же или свинцовая воронка В со многими отверстиями. Въ эту воронку накладываютъ крупноизмельченные куски природной двуокиси марганца. Воронка В закрывается крышкою С и замазывается. Горло D закрывается глиняной пробкой съ замазкой и служитъ для приливанія соляной кислоты, а также и для удаленія остатковъ отъ получения хлора. Выдѣляющийся хлоръ идетъ по свинцовой газоотводной трубкѣ, вставленной въ горло Е. Рядъ такихъ сосудовъ окружаютъ водяною ванною, чтобы нагреваніе



Глиняный сосудъ для заводскаго получения хлора $\frac{1}{2}$.

Хлоръ есть газъ желтоваго-зеленаго цвѣта, съ запахомъ чрезвычайно удушливымъ и характернымъ. При пониженіи температуры до -50° , или при повышеніи давленія (при 0°) до 6 атмосферъ, хлоръ сгущается [7] въ жидкость, имѣющую зеленоваго-желтый цвѣтъ и плотность 1,4, кипящую при -34° , застывающую около -100° . Плотность газообразнаго хлора въ 35,5 болѣе плотности водорода, какъ и его пай, слѣдовательно частица содержитъ Cl^2 [8]. При 0° 1 об. воды растворяетъ около $1\frac{1}{2}$ об. хлора, при 10° около 3 об., при 50° опять $1\frac{1}{2}$ об. [9]. Такой

было равномерное. Въ остаткѣ получаютъ хлористый марганецъ. Къ кислому раствору хлористаго марганца (способъ Вальтеръ-Велдона) прибавляютъ извести. Черезъ двойное разложение получается водная закись марганца и хлористый кальцій. Когда нерастворимая закись марганца осѣла, прибавляютъ еще избытокъ известковаго раствора (чтобы вышло около $2MnCl^2 + CaO + xCaCl^2$ —это лучшая пропорція, судя по опыту) и тогда пропускаютъ черезъ растворъ воздухъ, вталкивая его насосомъ. Закись марганца тогда изъ безцвѣтнаго вещества превращается въ бурое, содержащее перекись MnO^2 и окись марганца Mn^2O^3 . Значитъ, закись марганца поглощаетъ кислородъ воздуха. Эта смѣсь отъ соляной кислоты выделяетъ хлоръ, потому что изъ всѣхъ соединений хлора съ марганцемъ только одна двухлористый марганецъ $MnCl^2$ постоянна (см. выш. 3 bis). Такъ одна и та же масса марганца вновь служитъ для добычи хлора. Того же достигаютъ иначе. Если закись марганца подвергнутъ дѣйствию (способъ Кульмана) окисловъ азота и воздуха, то образуется азотномарганцовистая соль $Mn(NO^3)^2$, которая при прокаливаніи даетъ окислы азота (они опять пойдутъ въ дѣло) и двуокись марганца, а потому она возобновляется для приготовления хлора.

[7] Сжиженіе хлора произвели въ 1823 г. Деви и Фарадей, нагревая въ изогнутой трубкѣ (какъ при NH^3) кристалло-гидратъ хлора $Cl^2 \cdot 8H^2O$ въ теплой водѣ, а другой конецъ трубки погружая въ холодильную смѣсь. Мельсаль сгущалъ хлоръ прокаленнымъ углемъ (помѣщаемымъ въ стеклянную трубку), поглощающимъ на холоду равный себѣ вѣсъ хлора, затѣмъ трубка съ такимъ углемъ запаивалась, загнутый конецъ охлаждался, а уголь нагревался, причѣмъ хлоръ изъ него выделяется и увеличиваетъ давленіе, что необходимо для сжиженія.

[8] В. Мейеръ и Лангеръ (1885), замѣтивъ, что при 1400° плотность хлора = 29, считаютъ, что частицы хлора распадаются и отчасти лакоутъ частицы Cl , но можно думать, что наблюдаемое уменьшеніе плотности зависитъ только отъ увеличенія коэффициента расширенія.

[9] Равновѣсіе между хлоромъ, водянымъ паромъ, какъ газами, водою, жидкимъ хло-

растворъ хлора въ водѣ носить названіе хлорной воды; по разбавленіи водою, его употребляютъ въ медицинской и лабораторной практикѣ и приготавливаютъ, пропуская хлоръ черезъ вульфовъ аппаратъ, или же въ опрокинутую реторту, наполненную водою, пропускаютъ конецъ газоотводной трубки, выдѣляющей хлоръ. Хлорная вода отъ дѣйствія свѣта даетъ кислородъ и HCl . Насыщенная хлорная вода при 0° выдѣляетъ кристаллогидратъ $Cl^2 \cdot 8H^2O$, при нагреваніи легко распадающийся на хлоръ и воду [10], такъ

ромъ, льдомъ и твердымъ кристалло-гидратомъ хлора—очевидно очень сложно. Теорію подобныхъ равновѣсій (правило фазъ) дали Гиббс, Гульбертъ (1870) и др.; ее затѣмъ развилъ Розебувъ (1887); но здѣсь было бы неумѣстно входить въ ея подробности; ихъ мѣсто въ физик. и теорет. химіи. Достойно, во-первыхъ, сказать, что нынѣ несомнѣнно (по теоріи тепла и по прямымъ наблюденіямъ, напр., Рамаза и Юнга) различіе упругостей при одной и той же температурѣ для твердаго и жидкаго состоянія веществъ, во-вторыхъ, обратить вниманіе на сказанное въ слѣдующей выноскѣ и, въ третьихъ, сообщить, что въ присутствіи кристалло-гидрата вода при температурахъ отъ $0^{\circ},24$ до $+28^{\circ},7$ (когда можетъ одновременно находиться гидратъ и растворъ) растворяетъ иное количество хлора, чѣмъ въ случаѣ отсутствія кристалло-гидрата.

[10] По даннымъ Фарадея гидратъ хлора считался содержащимъ $Cl^2 \cdot 10H^2O$, но Вангусъ Розебувъ (1885) показалъ, что онъ менѣе богатъ водою $Cl^2 \cdot 8H^2O$. Кристаллы сперва получаются мелкіе, почти безцвѣтные, но они понемногу образуютъ (если температура ниже для нихъ критической $28^{\circ},7$, выше которой они не существуютъ) большіе желтые (какъ K^2CrO^4) кристаллы. Ихъ уд. вѣсъ 1,23. Гидратъ происходитъ, если въ растворѣ будетъ болѣе хлора, чѣмъ можетъ раствориться подъ диссоціоннымъ давленіемъ, отвѣчающимъ данной температурѣ. Въ присутствіи гидрата процентное содержаніе хлора: при $0^{\circ} = 0,3$, $9^{\circ} = 0,9$, $20^{\circ} = 1,82\%$. При температурахъ ниже 9° растворимость обуславливается образованіемъ гидрата, при высшихъ же температурахъ подъ обыкн. давленіемъ гидрата происходить не можетъ и растворимость хлора падаетъ, какъ у всѣхъ газовъ (гл. 1). Если кристалло-гидрата не образуется, то ниже 9° растворимость слѣдуетъ тому же правилу ($6^{\circ} 1,07\%$ Cl , $9^{\circ} 0,95\%$). По опредѣленіямъ Розебува, выдѣляемый гидратомъ хлоръ представляетъ диссоціонную упругость при $0^{\circ} = 249$ мм., при $4^{\circ} = 398$, при $8^{\circ} = 620$, при $10^{\circ} = 797$, при $14^{\circ} = 1400$ мм. При этомъ часть кристалло-гидрата остается твердою. При 9° б упругость диссоціация доходитъ до атмосферной. При увеличенномъ давленіи кристалло-гидратъ можетъ образоваться при тем-

что если его запаять в трубку и нагрѣвать до 35° , то получаются два слоя: нижній—хлоръ, съ небольшимъ количествомъ воды, а верхній—вода, съ небольшимъ количествомъ хлора.

Съ водородомъ хлоръ взрываетъ, если смѣсь равныхъ объемовъ выставлена на дѣйствіе прямыхъ солнечныхъ [11] лучей или приведена въ прикоснове- ніе съ губчатой платиной, накален- нымъ тѣломъ или электрической искрой. Взрывъ происходитъ здѣсь по той же самой причинѣ, т. е. отъ развитія тепла и отъ расширенія получающагося про- дукта, какъ и при гремучемъ газѣ (гл. 3). Разсѣянный свѣтъ дѣйствуетъ медленно, прямые же солнечные лучи сразу возбуждаютъ взрывъ [12]. Хло-

пературахъ высихъ 9° , до $28^\circ,7$, когда упру- гость гидрата =уруг. хлора. Очевидно, что получающееся равновѣсіе представляется съ одной стороны случай сложной гетерогенной системы, а съ другой случай растворенія твердаго и газообразнаго веществъ въ водѣ. Для сохраненія хлорной воды или кри- сталло-гидрата хлора необходимо работать въ темнотѣ или преграждать доступъ свѣта тем- нымъ стекломъ—иначе выдѣляется кисло- родъ и образуется HCl.

[11] Химическое дѣйствіе свѣта на смѣсь Cl и H открыто Гей-Люссакомъ и Тенаромъ (1809). Его изучали многіе, особенно Дреперъ, Бунзенъ, Роско. Свѣтъ электрической, также отъ горящаго магнія или отъ горѣнія CS^2 въ NO, вообще такой, который производитъ фото- графическія изображенія, дѣйствуетъ, какъ солнечный—по мѣрѣ напряженности. При температурѣ ниже— 12° свѣтъ уже не вызы- ваетъ реакціи, по крайней мѣрѣ не даетъ взрыва. Долго полагали, что хлоръ, подвер- женный дѣйствію свѣта, потомъ въ темнотѣ способенъ реагировать съ водородомъ, но оказалось, что это совершается только съ влажнымъ хлоромъ и зависитъ отъ образова- нія окиси хлора. Подмѣсь постороннихъ газ- овъ и даже хлора или водорода сильно ослабляетъ взрывъ, а потому для определен- ной подобнаго рода готовятъ гремучую смѣсь дѣйствіемъ тока на крѣпкій растворъ (уд. вѣсъ 1,13) HCl, причемъ вода не разлагается, то есть къ хлору не подмѣшивается кисло- родъ.

[12] Количество соединяющихся хлора и во- дорода пропорціонально напряженности свѣта, но не всѣхъ лучей его, а только известныхъ, такъ называемыхъ химическихъ лучей свѣта, производящихъ химическихъ реакціи (актини- ческихъ). Такимъ образомъ, смѣсь хлора съ водородомъ, выставленная на дѣйствіе свѣта въ сосудѣ определенной емкости и поверхно- сти, можетъ служить средствомъ для измѣре- нія напряженности химическихъ лучей (акти- нометромъ). Исслѣдованія подобнаго рода (фо- тохимическія) показали, что химическое дѣй-

ствоводородный газъ, происходящій при реакціи хлора на водородъ, зани- маетъ (при начальныхъ темпер. и давл.) объемъ, одинаковый съ объемомъ со- ставныхъ началъ, т. е. здѣсь проис- ходитъ реакція замѣщенія: $H^2 + Cl^2 = HCl + HCl$. При этой реакціи на 1 вѣсовую часть водорода выдѣляется 22 тыс. ед. тепла [13]. Все это пока-

ствіе совершается преимущественно въ фиоле- товой сторонѣ спектра, что даже невидимые глазомъ ультрафиолетовые лучи его произво- дятъ. Блѣдное газовое пламя не содержитъ химически дѣйствующихъ лучей; пламя, окра- шенное отъ солей мѣди въ зеленый свѣтъ, оказываетъ большее химическое дѣйствіе, чѣмъ блѣдное пламя, но пламя, ярко окра- шенное отъ солей натрія въ желтый цвѣтъ, не имѣетъ химически дѣйствующихъ лучей, какъ и блѣдное газовое пламя. Такъ какъ въ растеніяхъ, въ фотографіи, при бѣленіи тка- ней и при измѣненіи красокъ на солнцѣ хи- мическое дѣйствіе свѣта становится очевид- нымъ, а въ реакціи хлора съ водородомъ имѣется средство изученія, то въ фотохиміи предметъ этотъ наиболее изучался. Работы Бунзена и Роско въ 50-хъ и 60-хъ годахъ дали исходныя начала. Актинометръ ихъ со- держалъ H+Cl и замыкался растворомъ хлора въ водѣ. Образующаяся HCl поглощалась, а потому по измѣненію объема газа можно было судить о происшедшемъ соединеніи. Такъ какъ дѣйствіе свѣта оказалось, какъ и можно было ждать, пропорціональнымъ времени и напря- женности свѣта, то получилась возможность подробныхъ фотохимическихъ изслѣдованій, относящихся къ временамъ дня и года, къ разнымъ источникамъ свѣта, къ поглощенію его и т. п. Предметы эти разбираются по- добрѣе въ физической химіи. Такъ какъ при реакціи хлора съ водородомъ отдѣляется много тепла и реакція эта можетъ поэтому совер- шаться сама собою, какъ экзотермическая, то вліяніе свѣта въ сущности подобно зажига- нію, то есть оно приводитъ хлоръ и водородъ въ состояніе, необходимое для реагированія, такъ сказать, расшатываетъ первоначальное равновѣсіе, что и составляетъ работу, произ- водимую свѣтовой энергіею. Такъ мѣѣ ка- жется должно понимать вмѣстѣ съ Принсгей- момъ (1887) дѣйствіе свѣта на хлорный гре- мучій газъ.

[13] При образованіи паровъ воды (изъ од- ной вѣсовой ч. водорода) выдѣляется 29 тыс. ед. тепла. Приводимъ (изъ данныхъ Томсена, для NaO Бекетова) количества тепла (тыс. ед. тепла) при образованіи различныхъ дру- гихъ *соотвѣствующихъ* соединеній кисло- рода и хлора:

$2NaCl$ 195; $CaCl^2$ 170; $HgCl^2$ 63; $2AgCl$ 59;
 $2Na^2O$ 100; CaO 131; HgO 42; HCl 40; 6;
 $2As^2O^3$ 143; $2P^2O^5$ 210; CCl^4 21; $2HCl$ 44 (газ.)
 As^2O^3 155; P^2O^5 370; CO^2 97; H^2O 58 (газ.)

Для первыхъ четырехъ простыхъ тѣлъ об- разованіе хлористаго, а для слѣдующихъ че- тырехъ—образованіе кислороднаго соединенія

зываетъ, что сродство хлора къ водороду весьма велико и близко къ сродству между водородомъ и кислородомъ. Поэтому-то [14], съ одной стороны: пропуская смѣсь паровъ воды и хлора чрезъ накаленную трубку или выставляя хлорную воду на солнце, получаютъ кислородъ, а съ другой стороны, кислородъ, какъ видѣли выше, во многихъ случаяхъ вытѣсняетъ хлоръ изъ его соединенія съ водородомъ, а потому реакція $H^2O + Cl^2 = 2HCl + O$ принадлежитъ къ обратимымъ, и водородъ распределяется между O и Cl. Этимъ опредѣляется отношеніе хлора къ веществамъ, содержащимъ водородъ, и его реакціи въ присутствіи воды, къ чему мы обратимся, указавъ дѣйствіе хлора на другія простыя тѣла.

Многіе металлы, введенные въ хлоръ, тотчасъ съ нимъ соединяются и даютъ тѣ хлористые металлы, которые отвѣчаютъ HCl и окиси, отвѣчающей взятому металлу. Такое соединеніе можетъ совершаться быстро, съ отдѣленіемъ тепла и свѣта, т. е. металлы могутъ горѣть въ хлорѣ. Такъ, напр., накаленный натрій [15] горитъ въ хлорѣ, что и составляетъ синтезъ поваренной соли. Порошкообразные металлы горятъ при этомъ безъ предварительнаго нагреванія, сильно накаливаясь, напримѣръ, сурьма—металлъ, который легко превращается въ порошокъ [16]. Даже такіе металлы, какъ золото и платина [17], не соединяющіеся прямо съ кислородомъ и дающіе съ нимъ со-

даетъ болѣе тепла. Первые четыре хлористыхъ металла суть настоящія соли, образующіяся изъ окиси и HCl, а послѣдніе съ иными свойствами, какъ видимъ изъ того, что ихъ хлористыя соед. не происходятъ изъ окисловъ и HCl, а съ водою даютъ HCl.

[14] Какъ уже упомянуто гл. 3, выноска 5.

[15] Натрій въ совершенно сухомъ хлорѣ при обыкновенной температурѣ и даже при слабомъ нагреваніи не измѣняется, а при накаливаніи соединеніе весьма энергично.

[16] Поучительный опытъ горѣнія въ хлорѣ производится такъ: въ стекл. шаръ помѣщаютъ листоватый поталь (употребляемый для позолоты, вмѣсто чистаго золота), вставляютъ пробку съ газопров. трубкой и стекляннымъ краномъ, выкачиваютъ воздухъ, соединяютъ газопроводную трубку съ сосудомъ, содержащимъ хлоръ, и тогда открываютъ кранъ: хлоръ врывается и металлическіе листы загораются.

[17]—Отношеніе платины къ хлору при высокой температурѣ (1400°) очень примѣчательно, п. ч. при этомъ происходитъ $PtCl^2$, а

единенія чрезвычайно непрочныя, образуютъ непосредственно съ хлоромъ хлористые металлы. Для этого вмѣсто хлора можетъ служить или хлорная вода, или царская водка. Онѣ растворяютъ золото и платину, переводя ихъ въ хлористые металлы.

Царскою водкою называютъ смѣсь 1 части азотной кислоты съ 2—3 частями соляной [17 bis]. Такая смѣсь переводитъ въ растворимыя хлористыя соединенія не только тѣ металлы, на которые дѣйствуютъ соляная и азотная кислоты, но также золото и платину, нерастворимыя въ отдѣльныхъ кислотахъ. Такое дѣйствіе царской водки зависитъ отъ того, что азотная кислота, дѣйствуя на хлористый-водородъ, развиваетъ хлоръ. Когда развившійся хлоръ соединяется съ металломъ, изъ оставшихся кислотъ онъ вновь образуется и реакція продолжается [18]. Царская водка дѣйствуетъ поэтому хлоромъ, въ ней содержащимся и освобожденнымъ.



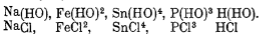
Горѣніе порошка сурьмы въ хлорѣ сопровождается свѣтомъ и образованиемъ удушливой $SbCl^3$. Чтобы уменьшить выдѣленіе ея, сурьму насыпаютъ въ колбу а, надвываютъ каучукъ b и соединяютъ его съ пробкою е сосуда, содержащаго хлоръ. 1/10.

между тѣмъ это вещество разлагается при гораздо низшей температурѣ на Cl^2 и Pt. Поэтому, когда хлоръ при такой высокой температурѣ встрѣчаетъ платину, онъ образуетъ пары $PtCl^2$, а она, охлаждаясь, разлагается, образуя Pt, такъ что явленіе представляется какъ бы состоящимъ въ летучести платины. Помѣщая внутри накаленной трубки холодную (какъ въ опытѣ съ CO), Девиля доказалъ образование $PtCl^2$. Однако при 1690° В. Мейеръ могъ наблюдать плотность хлора въ платиновомъ сосудѣ, потому что тогда нѣтъ или почти нѣтъ этого дѣйствія Cl на Pt.

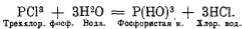
[17 bis] Геберъ—арабскій алхимикъ среднихъ вѣковъ, показалъ, что смѣсь селитры и поваренной соли при перегонкѣ съ купороснымъ масломъ даетъ «царскую водку» Aqua Regia, способную растворять золото. Дѣятельно въ ней начало есть хлоръ.

[18] Осталенная на воздухѣ, царская водка испаряетъ хлоръ и тогда перестаетъ дѣйствовать на золото. Гей Люссака, объяснившій дѣйствіе царской водки, показалъ, что при ея нагреваніи выдѣляются, кромѣ хлора, пары двухъ хлорангидридовъ: азотной кислоты NO^2Cl (азотная к. NO^2OH , въ которой OH замѣнено

Большинство **металлоидовъ** также прямо реагируетъ съ хлоромъ; сѣра, фосфоръ нагрѣтые горятъ въ немъ и соединяются при обыкновенной температурѣ; только азотъ, углеродъ и кислородъ не даютъ съ нимъ прямыхъ соединений. Происходящія изъ металлоидовъ хлористыя соединения, напр., треххлористый фосфоръ PCl_3 , хлористая сѣра и т. п., уже не имѣютъ свойства солей, а соответствуютъ, какъ мы увидимъ впоследствии подробнѣе, кислотнымъ ангидридамъ и кислотамъ, напр. PCl_3 —фосфористой кислотѣ $\text{P}(\text{OH})_3$. Это отношеніе совершенно соответствуетъ отношенію между хлористымъ натріемъ; NaCl и ѣдкимъ натромъ $\text{Na}(\text{OH})$.



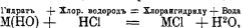
Такъ какъ между многими хлористыми соединениями и соответственными имъ гидратами существуетъ вышеуказанное отношеніе въ составѣ, т. е. замѣна хлора воднымъ остаткомъ, и, сверхъ того, такъ какъ одни (кислотные) гидраты получаютъ изъ хлористыхъ соединений при дѣйствіи воды, напр.,



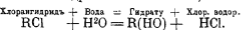
а другія хлористыя соединения (основныя) происходятъ изъ гидратовъ и хлористаго водорода съ выдѣленіемъ воды напр.,



то эту тѣсную связь гидратовъ съ хлористыми соединениями и стараются выразить, называя послѣднія **хлорангидридами**. Вообще, если гидратъ основной, то



если же гидратъ ROH кислота, то:



хлоромъ, см. главу о фосфорѣ) и азотистой NOCl , но они на золото не дѣйствуютъ. Образование царской водки поэтому можно выразить: $4\text{HNO}^3 + 8\text{HCl} = 2\text{NO}^2\text{Cl} + 2\text{NOCl} + 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}^2$. Происхожденіе NO^2Cl и NOCl понятно изъ того, что азотная кислота раскисляется, даетъ NO и NO^2 , а они съ хлоромъ прямо соединяются и даютъ упомянутые хлорангидриды.

Хлорангидриды, соответствующіе основаніямъ, MCl , очевидно суть хлористые металлы или соли, соответствующія HCl . Такимъ образомъ замѣчается явное подобіе между соединеніями хлора и, такъ называемаго, воднаго остатка (HO), что и выражено въ сходствѣ, существующемъ между хлоромъ (Cl)² и перекисью водорода (HO)², напр. оба окисляютъ, бѣлятъ и т. п.

Хлорангидриды кислотъ обыкновенно летучи, имѣютъ сильный, удушливый запахъ, раздражающій глаза и дыхательные органы. Они съ водою реагируютъ, какъ многіе ангидриды кислотъ, отдѣляя тепло, выдѣляя хлористый водородъ, образуя кислотные гидраты. Между настоящими солеобразными хлористыми металлами, какъ NaCl , и настоящими кислотными хлорангидридами, какъ PCl_3 , есть много переходныхъ хлористыхъ соединений, какъ есть всякіе переходы между основаніями и кислотами. Эти отношенія постепенно уяснятся по мѣрѣ того, какъ мы будемъ знакомиться съ элементами различнаго характера. Замѣтимъ, что хлорангидриды кислотъ получаютъ не только изъ хлора и металлоидовъ, но при помощи хлора также изъ многихъ низшихъ степеней окисленія. Такъ, напр., CO , NO , NO^2 , SO^2 и др. низшія степени окисленія, способны присоединять кислородъ, могутъ присоединять къ себѣ и соответственное количество хлора. Такъ получаютъ COCl^2 , NOCl , NO^2Cl , SO^2Cl^2 и т. д. Они отвѣчаютъ гидратамъ $\text{CO}(\text{OH})^2$, $\text{NO}(\text{OH})$, $\text{NO}^2(\text{OH})$, $\text{SO}^2(\text{OH})^2$ и т. д. и ангидридамъ CO^2 , N^2O^3 , N^2O^5 , SO^3 и т. д. Въ этомъ должно видѣть прежде всего слѣдующія двѣ стороны предмета: 1) хлоръ присоединяется къ тому, что можетъ присоединять кислородъ, п. ч. онъ во многихъ отношеніяхъ такъ же, если еще не болѣе, энергиченъ, какъ кислородъ, и съ нимъ мѣняется мѣстами, въ пропорціи $\text{Cl}^2=0$. 2) Черезъ соединеніе съ хлоромъ достигается очень легко и часто тотъ высшій предѣлъ возможныхъ соединений, какой свойственъ данному элементу или извѣстнымъ сочетаніямъ элементовъ. Если фосфоръ даетъ PCl^3 и PCl^5 , то очевидно, что PCl^3 есть

высшая форма соединеній фосфора, сравнительно съ PCl^3 . Формъ PCl^5 или вообще PX^5 отвѣчаетъ PH^4 , $PO(OH)^3$, $POCl^3$ и т. д. Если хлоръ не всегда даетъ соединенія высшихъ возможныхъ для даннаго элемента формъ, то обыкновенно низшія формы съ нимъ соединяются для достиженія или приближенія къ предѣлу. Это особенно ясно въ углеводородахъ, гдѣ предѣлъ C^2H^{2n+2} очень ясно видимъ. Непредѣльные углеводороды способны иногда съ великою легкостію соединяться съ хлоромъ и чрезъ то достигаютъ предѣла. Этиленъ C^2H^4 соединяется поэтому съ Cl^2 , образуя такъ называемую жидкость голландскихъ химиковъ или хлористый этиленъ $C^2H^4Cl^2$, именно потому, что тогда достигается предѣлъ C^2H^{2n+2} . Во всѣхъ подобныхъ случаяхъ присоединенный хлоръ реакціями замѣщенія, болѣе или менѣе легко, можетъ давать гидратъ и цѣлый рядъ другихъ производныхъ. Такъ, изъ $C^2H^4Cl^2$ получается гидратъ, называемый гликолемъ $C^2H^4(OH)^2$.

Очень часто, въ присутствіи воды, хлоръ прямо окисляетъ. Сущность дѣла здѣсь та же. Тѣло А соединяется съ хлоромъ, даетъ, напр., ACl^2 , а онъ съ водою гидратъ $A(OH)^2$, который, теряя воду, образуетъ АО. Значитъ, хлоръ окислитъ. Это происходитъ часто сразу при дѣйствіи воды и хлора: $A + H^2O + Cl^2 = 2HCl + AO$. Примѣры такого окислительнаго дѣйствія хлора можно наблюдать чрезвычайно часто и въ химической, и въ заводской практикѣ. Такъ, напр., хлоръ, въ присутствіи воды, окисляетъ сѣру и сѣрнистые металлы. Сѣра превращается при этомъ въ сѣрную кислоту, а хлоръ въ хлористый водородъ или въ хлористый металлъ, если взять сѣрнистый металлъ. Смѣсь окиси углерода и хлора, пропущенная въ воду, даетъ углекислый газъ и хлористый водородъ: $CO + Cl^2 + H^2O = CO^2 + 2HCl$. Промышленная практика пользуется окислительнымъ дѣйствіемъ хлора въ присутствіи воды для быстрого бѣленія тканей и волокнистыхъ веществъ. Красящее вещество волоконъ измѣняется окисленіемъ и превращается въ безцвѣтное вещество [19].

[19] Но хлоръ затѣмъ можетъ дѣйствовать и на самую ткань. Поэтому бѣленіе посред-

Способность хлора къ соединеніямъ тѣсно связана съ его способностію къ замѣщеніямъ, потому что, по закону замѣщеній, если хлоръ соединяется съ водородомъ, то онъ и замѣщаетъ водородъ, и притомъ соединеніе и замѣщеніе совершаются въ тѣхъ же количествахъ. Поэтому атомъ хлора, соединяющійся съ атомомъ водорода, способенъ замѣщать атомъ водорода. Это свойство хлора показываетъ примѣнимость закона замѣщеній въ рѣзкихъ и исторически важныхъ примѣрахъ и реакціи подобнаго рода объясняютъ тѣ косвенныя пути полученія многихъ органическихъ веществъ, о которыхъ мы часто упоминали и къ которымъ въ химіи приходится прибѣгать во множествѣ случаевъ. Такъ, хлоръ не реагируетъ съ углемъ [20], кислородомъ и азотомъ, а между тѣмъ его соединенія съ С, О и N получаются—косвеннымъ путемъ замѣны водорода хлоромъ.

Такъ какъ хлоръ легко соединяется

ствомъ хлора требуетъ известнаго ряда техническихъ предосторожностей, чтобы хлоръ не обратилъ своего дѣйствія на самыя волокна, а ограничилъ его только красящими веществами. Такъ, напр., бѣлятъ волокна для писчей бумаги. Способность хлора бѣлить была открыта Бертолле и составляетъ важное приобращеніе техники, потому что этимъ способомъ замѣнился въ большинствѣ случаевъ прежній общій способъ бѣленія на солнцѣ при смачиваніи водою, что употребляется еще и нынѣ для полотень, воска и т. п. Время и масса труда, а потому и цѣнность, чрезъ такую замѣну значительно сберегались. Озонъ и перекись водорода также бѣлятъ ткани и волокна. Такъ какъ дѣйствіемъ перекиси водорода легко управлять, взявъ слабый ея растворъ, и она почти не дѣйствуетъ на самыя волокна, то примѣненіе ея для бѣленія все болѣе и болѣе вытѣсняетъ бѣленіе хлоромъ.

Окисляющее свойство хлора выказывается и въ томъ случаѣ, когда онъ разрушаетъ большинство органическихъ тканей и убиваетъ самыя организмы. Этимъ свойствомъ хлора пользуются при уничтоженіи миазмовъ, напримѣръ, въ чумныхъ карантиннахъ. Но простое окуриваніе хлоромъ должно быть въ жилищахъ производимо съ большою осторожностію, потому что хлоръ, пущенный въ избыткѣ, дѣлаетъ воздухъ вреднымъ для здоровья.

[20] Въ огромномъ поглощеніи хлора углемъ (вып. 7) должно видѣть нѣкоторую склонность угля притягивать хлоръ, но сколько то известно до сихъ поръ (никто не пытался, если не ошибаюсь, прибѣгнуть къ помощи свѣта), при этомъ не происходитъ соединеній хлора съ углеродомъ.

сь водородомъ, а на уголь не дѣйствуетъ, то при высокой температурѣ хлоръ разрушаетъ углеводороды (и многія ихъ производныя), отнимая отъ нихъ водородъ и выдѣляя уголь, что, напр., ясно видно, когда зажженную свѣчу опустить въ сосудъ съ хлоромъ. Пламя уменьшается, но остается нѣкоторое время. Получается много сажи и образуется хлористый водородъ. При этомъ парообразныя накалиныя вещества пламени разлагаются хлоромъ: водородъ соединяется съ нимъ, а углеводъ выдѣляется въ видѣ сажи [21].

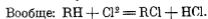
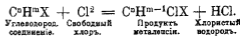
Такое дѣйствіе хлора на углеводородистыя соединения при высокой температурѣ; оно направляется иначе при низшихъ температурахъ, къ чему мы теперь и обратимся. Весьма важный моментъ въ исторіи химіи составляетъ открытіе Ж. Б. Дюма и Лорана, показавшее, что хлоръ способенъ вытѣснять и замѣнять водородъ. Важно это открытіе по-

тому, что хлоръ оказался элементомъ въ одно и то же время легко соединяющимся съ водородомъ, и элементомъ, его замѣняющимъ. Это показало ясно, что нѣтъ противоположности между элементами, образующими другъ съ другомъ прочныя соединения. Не потому хлоръ соединяется съ водородомъ, что обладаетъ свойствами ему противоположными, какъ утверждали ранѣе Дюма и Лорана, приписывая водороду электроположи-

тельный, а хлору электроотрицательный характеръ; не отъ этой причины происходитъ соединеніе,— такъ какъ тотъ же самый хлоръ, который соединяется съ водородомъ, можетъ и замѣнять его, не мѣняя многихъ свойствъ полученнаго вещества. Такое замѣщеніе водорода хлоромъ называется **металлесією**. Механизмъ такого замѣщенія чрезвычайно постояненъ. Если будетъ взято водородистое вещество, преимущественно же углеводное соединеніе, и если на него прямо дѣйствовать хлоромъ, то происхо-

дитъ, съ одной стороны, хлористый водородъ, а съ другой стороны, соединеніе, заключающее на мѣсто водорода хлоръ, такъ что хлоръ раздѣляется на двѣ равныя части: одна часть его является въ видѣ хлористаго водорода, а другая становится на мѣсто выдѣленнаго такимъ образомъ водорода. **Металлесія**, значитъ, всегда **сопровождается образова-**

ніемъ хлористаго водорода [22], по схемѣ:



Условія, въ которыхъ совершается металлесія, также весьма постоянны. Въ темнотѣ хлоръ рѣдко дѣйствуетъ на углеводороды, дѣйствіе начинается подъ влияніемъ свѣта. Прямое дѣйствіе солнечныхъ лучей особенно благоприятствуетъ металлесіи. Замѣчательно также, что подмѣсь нѣкоторыхъ веществъ [23] благоприятствуетъ этому (а имен-



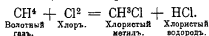
Дюма (J. A. B. Dumas). 1800—1884.

[21] То же происходитъ при дѣйствіи кислоты; разность въ томъ, что онъ сожигаетъ уголь, чего не можетъ сдѣлать хлоръ. Если при высокой температурѣ будутъ конкурировать хлоръ и кислородъ, то кислородъ сожжетъ уголь, а хлоръ водородъ.

[22] Это раздѣленіе хлора на двѣ части можетъ служить въ то же время яснымъ подтвержденіемъ понятія о частицѣ Cl^2 , содержащей два атома этого вещества.

[23] Такіе переносчики или посредники въ передачѣ хлора и вообще галогеновъ, давно известны въ видѣ йода и $SbCl^3$, наиболѣе изучены были профес. Петровской Академіи Г. Г. Густавсономъ, по отношенію къ бромистому алюминію, и Фриделемъ, по отношенію къ хлористому алюминію. Густавсонъ по-

но, йода, хлор. алюминія, хлористой сурьмы и др.). Небольшая подмѣсь йода къ веществу, подвергаемому металепсїи, производить то же самое, что и солнечное освѣщеніе [24]. Если болотный газъ смѣшать съ хлоромъ и смѣсь зажечь, то тогда происходитъ полное отнятіе водорода отъ болотнаго газа, образуется хлористый водородъ и уголь, металепсїи нѣтъ [25]. Но если смѣсь равныхъ объемовъ хлора и болотнаго газа выставить на дѣйствіе разсѣяннаго свѣта, то мало-по-малу зеленовато-желтая смѣсь становится безцвѣтной, въ ней образуется хлористый водородъ и первый продуктъ металепсїи, т. е. хлористый метиль:



Объемы при этомъ не измѣняются. Образующійся хлористый метиль есть

казалъ, что, взявъ бромъ и распустивъ въ немъ малѣйшее количество металл. алюминія (Al сперва плаваетъ на бромѣ, а когда соединеніе происходитъ отдѣляется много тепла и свѣта), получается въ бромѣ такое свойство, тотчасъ вступать въ металепсїю, какого само по себѣ этотъ галлоид не имѣетъ. Чистый онъ дѣйствуетъ, напр., на бензолъ C_6H_6 очень медленно, а при подмѣси Al^3Br_6 дѣйствіе идетъ сильно и легко, такъ что каждая капля углеводорода даетъ массу HBr и продукта металепсїи. Густавсонъ показалъ, что механизмъ этой поучительной реакціи основывается на способности Al^3Br_6 вступать въ соединенія съ углеводородами и ихъ производными. Подробности этихъ и всякихъ изслѣдованій, касающихся металепсїи углеводородистыхъ соединеній, должно искать уже въ спеціальн. сочин. по органич. химіи.

[24] Такъ какъ малая подмѣсь I_2 , Al^3Cl_6 и др. помогаетъ металепсїи большихъ количествъ вещества, подобно тому, какъ NO помогаетъ вододѣйствію SO_2 съ O и H_2O , то сущность дѣла здѣсь такова же. Отъ настоящихъ контактныхъ явленій (которые тоже должны получить объясненіе — чрезъ химическое реагированіе, на поверхностяхъ происходящее) подобныя вліянія отличаются лишь тѣмъ, что контакты производятся твердыми тѣлами и совершаются на поверхностяхъ, здѣсь же все находится въ растворѣ. Вѣроятно, что дѣйствіе йода основывается на образованіи хлористаго йода, который легче реагируетъ, чѣмъ хлоръ.

[25] Металепсїя относится къ числу реакцій, если можно такъ выразиться, деликатныхъ, сравнительно съ рѣзкою реакціею горѣнія. Таковы вообще многие случаи замѣщенія. Реакціи металепсїи сопровождаются выдѣленіемъ тепла, но меньшимъ, чѣмъ при образованіи происходящаго количества галлоид-

газъ. Если его выдѣлать (онъ растворяется въ кристаллической уксусной кислотѣ, тогда какъ хлористый водородъ въ ней мало растворимъ) и смѣшать снова съ хлоромъ, то опять можно подвергнуть дальнѣйшему металептическому замѣщенію — замѣнить второй паи водорода хлоромъ, чрезъ что получится вещество жидкое, состава CH^2Cl_2 , такъ называемый хлористый метилень. Точно также замѣщеніе идетъ и дальше, черезъ что образуется, такъ называемый, хлороформъ CHCl_3 и, наконецъ, хлористый углеродъ CCl_4 . Изъ этихъ веществъ наиболѣе извѣстенъ и примѣнимъ хлороформъ, потому что онъ происходитъ во многихъ случаяхъ изъ органическихъ веществъ (при дѣйствіи бѣлильной извести) и употребляется въ медицинѣ, какъ средство для произведенія безчувственности или анестезіи, при вдыханіи. Хлороформъ кипитъ при 62° , а хлористый углеродъ при 78° . Оба представляютъ безцвѣтныя пахучія жидкости, тяжелѣе воды. Очевидна послѣдовательность замѣщенія водорода хлоромъ и можно ясно наблюдать, что двойныя разложенія совершаются съ частичными количествами тѣлъ, то-есть съ равными объемами въ газообр. состояніи. Очевидно, что изъ всякаго углеводорода черезъ окончательную металепсїю можно получить соответственный хлористый углеродъ, и дѣйствительно, число хлористыхъ углеродовъ, C^nCl^{2m} , уже нынѣ извѣстныхъ, весьма велико. Основной химическій характеръ углеродистыхъ соединеній черезъ металепсїю обыкновенно не измѣняется, т. е. если было взято безразличное тѣло, то и продуктъ металепсїи его есть также тѣло безразличное; если была кислота, то и продуктъ металепсїи ея также имѣетъ кислотныя свойства. Даже кристаллическая форма при металепсїи нерѣдко также не измѣняется. Исторически особенную важность имѣетъ металепсїя уксусной кислоты $\text{CH}^3\text{CO}^2\text{H}$. Въ ней три водорода болотнаго газа, четвертый замѣненъ карбоксиломъ, а потому она при дѣй-

ной кислоты. Такъ, реакція $\text{C}^2\text{H}^6 + \text{Cl}_2 = \text{C}^2\text{H}^5\text{Cl} + \text{HCl}$, судя по даннымъ Томсона, развиваетъ около 20 т. ед. тепла, а образованіе HCl 22 т. ед. тепла.

ствіи хлора даетъ три продукта металлепсіи (смотря по массѣ хлора и условіямъ реакціи): одно-дву- и три-хлоруксусныя кисл.: $\text{CH}^2\text{ClCO}^2\text{H}$, $\text{CHCl}^2\text{CO}^2\text{H}$ и $\text{CCl}^3\text{CO}^2\text{H}$, и всѣ онѣ, какъ сама уксусная кислота, одноосновны.

Происходящіе продукты металлепсіи, содержа элементъ, столь легко реагирующей съ металлами, какъ хлоръ, даютъ возможность достигать дальнѣйшихъ усложненій частицъ, къ чему начальное углеводородное соединеніе часто вовсе не способно. Такъ, дѣйствуя щелочью (или сперва солью, а потомъ щелочью, или основною окисью и водою и т. п.), хлоръ съ ея металломъ дастъ соль, и водный остатокъ встанетъ на мѣсто хлора, напр., изъ CH^3Cl получится CH^3OH . При дѣйствіи металлическихъ производныхъ углеводородовъ, напр., $(\text{CH}^3)_2\text{Zn}$, CH^3Na , хлоръ также даетъ соль, а углеводородный остатокъ, напр., метиль CH^3 встанетъ на мѣсто хлора. Такъ или подобно этому изъ CH^3Cl получается CH^3CH^3 или C^2H^6 , изъ C^6H^6 происходитъ $\text{C}^6\text{H}^5\text{CH}^3$ и т. д. При дѣйствіи амміака продукты металлепсіи также нерѣдко реагируютъ, образуя HCl (а изъ него NH^4Cl) и амидъ, то-есть продуктъ металлепсіи съ замѣною хлора остаткомъ амміака NH^2 и т. д. Такъ, получивъ продукты металлепсическаго замѣщенія, найдены способы къ искусственному и общему приему образованія сложныхъ углеродистыхъ соединеній изъ болѣе простыхъ, часто вовсе неспособныхъ къ прямому реагированію. Сверхъ того, этотъ ключъ открылъ двери того таинственнаго зданія строенія сложныхъ органическихъ соединеній, къ которому до тѣхъ поръ боялись приступить, полагая, что только подъ вліяніемъ таинственной силы, дѣйствующей въ организмахъ, сочетаются углеводородные элементы, иначе не сочетаемые [26].

[26] Въ исторіи органической химіи, при господствѣ представленій о сложныхъ радикалахъ (это ученіе ведетъ свое начало отъ Лавуазье и Гей-Люссака), очень былъ важенъ моментъ, когда стало возможнымъ судить о строеніи самихъ радикаловъ. Было ясно, напримѣръ, что этиль C^2H^5 или радикалъ обыкновеннаго спирта $\text{C}^2\text{H}^5\text{OH}$ переходитъ, не измѣняясь, въ массу этиловыхъ производныхъ, но его отношеніе къ еще болѣе про-

Металлепсіи подвергаются не одни углеводороды. Совершенно точно также и нѣкоторыя другія водородистыя соединенія при дѣйствіи хлора даютъ соотвѣтственные хлорные продукты, напримѣръ, амміакъ, ѣдкое кали, ѣдкая известь и цѣлый рядъ **щелочныхъ** веществъ [27]. Дѣйствительно, точно такъ, какъ въ болотномъ газѣ водородъ можно замѣстить хлоромъ и получить хлористый метиль, такъ въ ѣдкомъ кали KHO , амміакѣ NH^3 и водной извести CaH^2O^2 или $\text{Ca}(\text{HO})^2$ можно водородъ замѣстить хлоромъ и получить такъ называемый хлористый азотъ NCl^3 , хлор-

стымъ углеродистымъ соединеніемъ было неясно, не занимало даже умы въ 40-хъ и 50-хъ годахъ. Получая водородистый этиль $\text{C}^2\text{H}^5\text{H} = \text{C}^2\text{H}^6$, считали въ немъ опять тотъ же этиль, какъ въ метанѣ видѣли водородистый метиль: $\text{CH}^4 = \text{CH}^4\text{H}$. Получая изъ него свободный метиль $\text{CH}^3\text{CH}^2 = \text{C}^2\text{H}^6$, считали его производнымъ метиловаго спирта CH^3OH и только изомеромъ водородистаго этила. При помощи продуктовъ металлепсіи убѣдились, однако, что здѣсь не изомерія, а полное тождество, а потому стало ясно, что этиль есть метилированный метиль: $\text{C}^2\text{H}^5 = \text{CH}^3\text{CH}^2$. Тогда стало ясно, что необходимо разбирать самые радикалы, разбивая ихъ до пониманія связей отдѣльныхъ входящихъ атомовъ. Отсюда родилось ученіе о строеніи (о структурѣ) углеродистыхъ соединеній.

[27] Сводя къ металлепсіи многіе случаи дѣйствія хлора, мы не только однимъ способомъ объясняемъ косвенные пути получ. CCl^4 , NCl^3 и Cl^2O , но и достигаемъ того, что реакція металлепсіи углеводородовъ терять ту исключительность, которая ей нерѣдко приписывалась. Подчиняя же химическія представленія закону замѣщеній, мы предугадываемъ металлепсію, какъ частный случай общаго закона. Не должно однако упускать изъ вида, что во всѣхъ продуктахъ металлепсіи хлоръ болѣе или менѣе реагируетъ иначе, чѣмъ хлоръ въ хлористыхъ металлахъ. Такъ, напримѣръ, въ растворѣ обычныхъ MCl растворимыхъ соли серебра AgX тотчасъ даютъ $\text{AgCl} + \text{MX}$, а съ продуктами металлепсіи обыкновенно подобная реакція идетъ медленно. Не входя въ разсмотрѣніе скоростей реагированія (это разсматривается „теоретическою“ химією), замѣчу только, что въ такъ называемыхъ „комплексныхъ“ соединеніяхъ (см. гл. 22 и 23) хлоръ повидному соединенный съ металломъ или не реагируетъ съ AgX , или дѣйствуетъ медленно, напоминая этимъ хлоръ металлепсическій. Отношенія этого послѣдняго свойства въ наше время нельзя считать достаточно выясненными, надъ ними работаютъ многіе и они представляютъ большой интересъ — особаго рода. По сложности и незаконченности предмета, я скажу его только въ послѣднихъ главахъ книги и, по возможности, ограничиваюсь фактами и сближеніями.

новатисто-каліевую соль $KClO$ и хлорноватисто-известковую соль $CaCl^2O^2$. Не только соотношеніе въ составѣ то же самое, какъ и при замѣщеніи въ болотномъ газѣ, но и механизмъ реакцій тотъ же самый. Точно также два атома хлора дѣйствуютъ и одинъ становится на мѣсто водорода, а другой выдѣляется въ видѣ хлористаго водорода, какъ и при металесіи; только тамъ выдѣляющійся хлористый водородъ остается свободнымъ, а здѣсь, при дѣйствіи на щелочныя вещества, образующійся хлористый водородъ реагируетъ на нихъ. Такъ, при дѣйствіи хлора на ѣдкое кали образующійся хлористый водородъ съ новымъ количествомъ ѣдкаго кали даетъ хлористый калий и воду, а потому не только: $KNO + Cl^2 = HCl + KClO$, но и $KNO + HCl = H^2O + KCl$; а потому въ результатѣ двухъ реакцій будетъ: $2KNO + Cl^2 = H^2O + KCl + KClO$.

При дѣйствіи хлора на амміакъ можетъ произойти или полное распаденіе амміака, съ выдѣленіемъ газообразнаго азота, или продуктъ металесіи (какъ на CH^4). При избыткѣ хлора и нагрѣваніи амміакъ разрушается, выдѣляя азотъ [28]. Такая реакція, очевидно, сопровождается образованіемъ нашатыря: $8NH^3 + 3Cl^2 = 6NH^4Cl + N^2$. Но если въ избыткѣ будетъ амміачная соль, то реакція совершается съ замѣною водорода въ амміакѣ хлоромъ. Сущность состоитъ въ томъ, что $NH^3 + 3Cl^2$ образуютъ $NCl^3 + 3HCl$ [29]. Происходящій при этомъ продуктъ ме-

[28] Этимъ можно пользоваться для получения азота. Если въ цилиндръ налить много хлорной воды и долить остатокъ малымъ колич. раствора NH^3 , то послѣ взбалтыванія выдѣляется азотъ. Если чрезъ тонкое отверстіе вводить амміачный газъ въ сосудъ съ хлоромъ, то реакція образованія азота сопровождается отдѣленіемъ свѣта, и появляется дымъ нашатыря. Во всѣхъ этихъ случаяхъ есть избытокъ хлора.

[29] Образующійся HCl соединяется съ NH^3 , а потому результатъ таковъ: $4NH^3 + 3Cl^2 = NCl^3 + 3NH^4Cl$. Ходъ реакціи въ сторону металесіи совершается въ дѣйствительности только при избыткѣ амміака или его соли. Если чрезъ тонкую трубку въ сосудъ съ амміачнымъ газомъ впускать пузырьки хлора, то каждый даетъ взрывъ. Однако, если пропускать хлоръ въ растворъ амміака, то реакція сперва направляется въ сторону образованія азота, потому что хлористый азотъ дѣйствуетъ на амміакъ,

талесіи или хлористый азотъ NCl^3 , открытый Дюлонгомъ, есть жидкость, обладающая свойствомъ разлагаться чрезвычайно легко, не только при нагрѣваніи, но даже при дѣйствіи механическихъ вліяній: удара и прикосновенія нѣкоторыхъ тверд. веществъ. Взрывъ, который при этомъ получается, зависитъ отъ того, что жидкій хлористый азотъ даетъ газы, азотъ и хлоръ [29 bis]. Хлористый азотъ есть желтая, маслянистая жидкость уд. вѣса 1,65, кипящая при 71° , а при 97° раз-

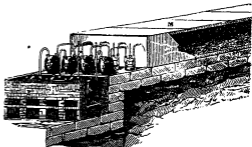
какъ хлоръ. Тогда же, когда произойдетъ уже нашатырь, тогда реакція направляется въ сторону хлористаго азота. На растворъ нашатыря первое дѣйствіе хлора состоитъ всегда въ образованіи хлористаго азота, который съ амміакомъ реагируетъ такъ: $NCl^3 + 4NH^3 = N^2 + 3NH^4Cl$. Поэтому, пока жидкость щелочна отъ амміака, главный продуктъ будетъ азотъ. Реакція $NH^4Cl + 3Cl^2 = NCl^3 + 4HCl$ обратима: въ слабомъ растворѣ она идетъ въ написанную сторону (быть можетъ вслѣдствіе сродства HCl съ избыткомъ воды), а при дѣйствіи крѣпкой соляной кислоты — въ обратную (вѣроятно въ силу сродства HCl съ NH^3). Поэтому между NH^3 , HCl , Cl^2 , H^2O и NCl^3 должны существовать очень интересные случаи равновѣсія. Реакція $NCl^3 + 4HCl = NH^4Cl + 3Cl^2$ дала Девилю и Готфрейду возможность установить составъ хлористаго азота. Разлагаясь медленно съ водою, хлористый азотъ даетъ, какъ хлорангидридъ, азотистую кислоту или ея ангидридъ: $2NCl^3 + 3H^2O = N^2O^3 + 6HCl$. Изъ этихъ свѣдѣній видно, что хлористый азотъ представляетъ много химическаго интереса, который усиливается его аналогіею съ треххлористымъ фосфоромъ. Исслѣдованія (1891 — 1894) Ф. Ф. Селиванова показали, что NCl^3 можно разсматривать, какъ амміачное производ. хлорноватистой кислоты $ClHO$. Хлористый азотъ съ разбавленной сѣрной кислотой ее образуетъ: $NCl^3 + 3H^2O + H^2SO^4 = NH^4HSO^4 + 3HClO$. Реакція эта обратима и идетъ только тогда до конца, когда къ жидкости прибавлено вещество, соединяющееся съ $HClO$ (напр. сукцинимидъ) или вещество ее разрушающее. Это отчасти понятно изъ того, что сама хлорноватистая кислота $HClO$, при томъ взглядѣ на предметъ, который примѣняется въ нашемъ изложеніи, можетъ быть разсматриваема, какъ продуктъ металесіи воды, и слѣдовательно относится къ NCl^3 , какъ H^2O къ NH^3 , или какъ RHO къ RNH^2 , R^2N и R^3N , т. е. NCl^3 отвѣчаетъ какъ амміачное производное $ClON$ и Cl^2 совершенно такъ же, какъ вообще NR^2 соответствуетъ RON и R^2 . Селивановъ же получилъ, исследовалъ и обобщилъ многіе NR^2Cl и $NRCl^2$, гдѣ R есть остатокъ органическихъ кислотъ или спиртовъ, и показалъ ихъ отличіе по реакціямъ отъ хлорангидридовъ, чѣмъ дополнилъ исторію хлористаго азота, который есть простѣйшій изъ амидовъ, содержащихъ хлоръ, NR^2 , гдѣ R вполне замѣненъ хлоромъ.

лагающаяся на $\text{Cl}^3 + \text{N}$. Прикосновение съ фосфоромъ, терпентиннымъ масломъ, резиною и др. даетъ взрывъ, столь иногда сильный, что отъ малой капли пробиваются толстыя доски. Столь легкая разлагаемость хлористаго азота связана съ тѣмъ, что онъ образовался съ поглощеніемъ тепла и, разлагаясь, его выдѣляетъ, притомъ въ количествѣ около 38 тысячъ ед. тепла на NCl^3 (Девиль и Готфейль).

Хлоръ, поглощаясь растворомъ ѣдкаго натра NaHO (какъ и др. щелочей) при обыкнов. температурѣ, производитъ замѣщеніе водорода въ ѣдкомъ натрѣ хлоромъ съ образованіемъ изъ HCl хлористаго натрія, такъ что реакцію можно представить двумя фазами, какъ объяснено выше, а въ суммѣ: $2\text{NaHO} + \text{Cl}^2 = \text{NaCl} + \text{NaClO} + \text{H}^2\text{O}$. Получающійся растворъ называютъ жавелевой водой [29 ter]. Совершенно такая же реакція происходитъ, когда хлоръ пропускаютъ черезъ ѣдкую, т. е. водную известь, при обыкновенной температурѣ: $2\text{Ca}(\text{HO})^2 + 2\text{Cl}^2 = \text{CaCl}^2\text{O}^2 + \text{CaCl}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$. Получается смѣсь продукта металесіи съ хлористымъ кальціемъ. Такую смѣсь употребляютъ въ большомъ видѣ въ практикѣ и назы-

[29 bis] При полученіи NCl^3 слѣдуетъ поэтому принимать предосторожности противъ возможности взрыва, для чего слѣдуетъ наблюдать, чтобы NCl^3 оставался подъ слоемъ водяныхъ растворовъ. Когда амміачныя вещества приходятъ въ прикосновение съ хлоромъ, всегда нужно быть очень осторожнымъ, потому что могутъ быть случаи образованія NCl^3 и опасные взрывы. Безопаснѣе всего можно жидкій продуктъ металесіи амміака получить въ видѣ малыхъ капель, дѣйствуя гальваническимъ токомъ на слабо-нагрѣтый растворъ нашатыря; тогда на анодѣ отдѣляется хлоръ, дѣйствуя на амміакъ, онъ мало по малу даетъ продуктъ металесіи, который всплываетъ на поверхность жидкости (оттого, что увлекается газомъ), и если на нее налить слой терпентинаго масла, то, прикасаясь къ нему, эти маленькія капли даютъ слабыя взрывы, нисколько не опасные по малости массы образующагося вещества. Капли хлористаго азота можно, хотя съ большою осторожностію, собрать для изслѣдованія, если поступать слѣдующимъ образомъ: горло воронки опускаютъ въ чашку со ртутью, а въ воронку наливаютъ сперва насыщеннаго раствора поваренной соли, а поверхъ его растворъ нашатыря въ 9 ч. воды, послѣ чего медленно пропускаютъ хлоръ и тогда въ соленую воду падаютъ капли NCl^3 . Hentschel (1897) для приготовленія раствора NCl^3 въ бензолѣ поступалъ такъ: растворъ бѣлильной из-

ваютъ бѣлильной известью, отъ того, что она сама, а въ особенности смѣсь ея съ кислотами, дѣйствуетъ бѣлильнымъ образомъ на ткани, такъ что она въ этомъ отношеніи подобна хлору, но передъ хлоромъ имѣетъ предпочтеніе въ томъ отношеніи, что разрушитель-



Расположеніе прибора для приготовления бѣлильной извести заводскимъ образомъ (на малыхъ заводахъ), при дѣйствіи хлора, притогоняемаго въ сосудахъ С, на известь, находящуюся въ М. Уго.

ное дѣйствіе хлора можетъ быть здѣсь умѣрено, и что обращеніе съ твердымъ веществомъ представляетъ гораздо больше удобствъ, чѣмъ обращеніе съ газообразнымъ хлоромъ. Бѣлильную известь называютъ также хлорною или хлористою известью, потому что это вещество получается изъ хлора и водной извести и содержитъ [30] оба эти вещества. Въ лаборато-

вести осторожно смѣшивается съ такимъ колич. соляной к., чтобы растворъ NH^4Cl не давалъ газовъ, и тогда прибавляютъ растворъ нашатыря и бензола—при постоянномъ взбалтываніи, причемъ NCl^3 образуясь растворяется въ бензолѣ и растворъ всплываетъ. Онъ въ темнотѣ безопасно сохраняется.

[29 ter] Растворъ хлорноватистонатровой соли сохраняется безъ измѣненія (т. е. не даетъ NaClO^2) только при избыткѣ щелочи и въ темнотѣ (Гребе).

[30] Безводная известь CaO (какъ и CaCO^2) не поглощаетъ хлора на холоду, но при накаливаніи въ струѣ хлора, выдѣляя кислородъ, образуетъ CaCl^2 . (Это подтвердилось въ 1893 г. изслѣдов. Велея въ Оксфордѣ) Такая реакція отвѣчаетъ разлагающему дѣйствию хлора на CN^4 , NH^4 и H^2O . Гидратъ (сухой) извести CaH^2O^2 при 100° также не поглощаетъ хлора. Поглощеніе идетъ ниже 40° при об. темп. Сухая масса, получающаяся при этомъ, содержитъ водной извести не меньше, какъ 3 пай на 4 пая хлора, такъ что имѣетъ составъ $[\text{Ca}(\text{HO})^2]\text{Cl}^4$. Здѣсь, по всей вѣроятности, сперва происходитъ простое поглощеніе хлора известью, о чемъ можно судить изъ того, что даже углекислый газъ, дѣйствуя на сухую массу, полученную вышеописаннымъ способомъ, выдѣляетъ изъ нея весь хлоръ, образуя только углекисловатую соль. Но если по-

рiяхъ можно приготовить ея растворъ, пропуская черезъ охлажденную смѣсь воды съ известью (известковое молоко) струю хлора. При этомъ должно избѣгать нагрѣванiя, охлаждая смѣсь, потому что при нагрѣванiи $3\text{Ca}(\text{ClO})^2$ переходитъ въ $2\text{CaCl}^2 + \text{Ca}(\text{ClO}^3)^2$. На заводахъ при изготовленiи большихъ количествъ бѣлильной извести берутъ возможно чистую гашеную известь, накладываютъ ее не толстымъ слоемъ въ плоскiе большiе ящики М (стѣнки ихъ дѣлаются или изъ известняка, или

лучать бѣлильную известь воднымъ путемъ, или растворитъ полученную бѣлильную известь (она легко растворяется) въ водѣ и пропускать въ нее углекислый газъ, то выдѣляется уже не хлоръ, а окись хлора Cl^2O , и то только половина хлора переходитъ въ состоянiе этой окиси; другая остается въ жидкости и именнo въ видѣ хлористаго кальцiя. Изъ этого можно думать уже, что при дѣйстви воды на бѣлильную известь образуется хлористый кальцiй, что доказывается тѣмъ, что малыя количества воды извлекаютъ изъ бѣлильной извести много CaCl^2 . Если на бѣлильную известь дѣйствовать большимъ количествомъ воды, то остается избытокъ водной извести, часть которой не подверглась измѣненiю. Дѣйствiе воды можно выразить слѣдующими формулами: изъ сухой массы $\text{Ca}^2(\text{HO})^2\text{Cl}^4$ образуется известь $\text{Ca}(\text{HO})^2$, хлористый кальцiй CaCl^2 и солеобразное вещество $\text{Ca}(\text{ClO})^2$. $\text{Ca}^2\text{HO}^2\text{Cl}^4 = \text{Ca}^2\text{HO}^2 + \text{CaCl}^2\text{O}^2 + \text{CaCl}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$. Происходящiя вещества неодинаково растворимы; вода извлекаетъ сперва хлористый кальцiй, наиболее растворимый, потомъ соединенiе $\text{Ca}(\text{ClO})^2$ и оставляетъ подъ конецъ одну водную известь. Въ растворъ переходитъ смѣсь хлористаго кальцiя и хлорноватистоизвестковой соли. Если испарить, то остается $\text{Ca}^2\text{O}^2\text{Cl}^2\text{H}^2\text{O}$. Сухая бѣлильная известь не поглощаетъ болѣе хлора, но растворъ можетъ поглощать его въ значительномъ количествѣ. Если послѣ этого жидкость кипятитъ, то выдѣляется значительное количество окиси хлора. При этомъ въ жидкости остается одинъ хлористый кальцiй, и разложенiе можетъ быть представлено слѣдующимъ образомъ: $\text{CaCl}^2 + \text{CaClO}^2 + 2\text{Cl}^2 = 2\text{CaCl}^2 + 2\text{Cl}^2\text{O}$.

Такъ какъ для бѣленiя волоконъ и тканей бѣлильныя соли употребляются въ растворѣ, то слѣдуетъ обратить вниманiе на то, что такiе растворы можно сравнительно легко получить, имѣя въ распоряженiи гальв. токъ, потому что при низкихъ (до 25°) температурахъ, дѣйствуя на растворы хлористыхъ металловъ, на анодѣ образуются бѣлильныя соли. Такъ напр., 10% растворъ NaCl при большомъ развитiи поверхности анода, въ разнаго рода приборахъ, для того назначенныхъ, легко даетъ растворы содержащiе до 1% активнаго хлора, что отвѣчаетъ потребности многихъ бѣлителей, гдѣ этимъ и пользуются уже довольно часто.

изъ осмоленнаго дерева и т. п., чтобы на нихъ хлоръ не дѣйствовалъ), и въ нихъ проводятъ хлоръ свинцовыми трубами.

Продукты металесiи щелочныхъ гидратовъ: NaClO и $\text{Ca}(\text{ClO})^2$, содержащiеся въ растворахъ жавелевой жидкости и бѣлильной извести (отдѣльно отъ хлористыхъ металловъ не получающiеся), должны быть считаемы солями, п. ч. ихъ металлы мѣняются мѣстами. Но гидратъ HClO , отвѣчающiй этимъ солямъ, или **хлорноватистая кислота** не получается въ отдѣльномъ видѣ или въ чистомъ состоянiи по двумъ причинамъ: во первыхъ, потому, что гидратъ этотъ, отвѣчая очень слабой кислотѣ, распадается на воду и ангидридъ (какъ H^2CO^3 или HNO^2) или **окись хлора**: $\text{Cl}^2\text{O} = 2\text{HClO} - \text{H}^2\text{O}$, а во вторыхъ, потому, что онъ во множествѣ случаевъ и очень легко выдѣляетъ кислородъ, образуя соляную кислоту: $\text{HClO} = \text{HCl} + \text{O}$. Какъ хлорноватистая к., такъ и окись хлора могутъ быть принимаемы, какъ продукты металесiи воды, п. ч. HOH отвѣчаетъ ClOH и ClOCl . Поэтому бѣлильныя соли (смѣси хлорноватистыхъ солей съ хлористыми металлами) во многихъ случаяхъ распадутся съ выдѣленiемъ: 1) *хлора* напр., при дѣйстви избытка сильныхъ кислотъ, способныхъ изъ NaCl или CaCl^2 выдѣлять HCl , и проще всего, при дѣйстви самой HCl , п. ч. $\text{NaCl} + \text{NaClO} + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}^2\text{O} + \text{Cl}^2$; 2) или *кислорода*, какъ мы видѣли въ 3 главѣ. На этомъ-то выдѣленiи кислорода (или хлора) и основано примѣненiе бѣлильныхъ солей для бѣленiя тканей и вообще **окисляющее дѣйствiе**; кислородъ происходитъ также при нагрѣванiи сухихъ солей, напр.: $\text{NaCl} + \text{NaClO} = 2\text{NaCl} + \text{O}$; 3) или наконецъ *окиси хлора*, содержащей хлоръ и кислородъ. Такъ, если къ раствору бѣлильной соли (имѣющему щелочную реакцiю отъ избытка щелочи и отъ слабости кислотныхъ свойствъ HClO) прибавитъ мало сѣрной, азотной и т. п. кислотъ (чтобы HCl изъ CaCl^2 еще не произошелъ), то освобождающаяся HClO даетъ воду и окись хлора. Если на растворъ бѣлильной соли дѣйствовать CO^2 (или лучше борною и т. п. оч. слабыми кислотами), то HCl изъ

NaCl или CaCl^2 не выдѣляется, а HClO вытѣсняется и даетъ окись хлора [31], потому что хлорноватистая кислота относится къ числу слабѣйшихъ кислотъ. На этихъ слабыхъ кислотныхъ свойствахъ основанъ другой способъ получения окиси хлора. Окись цинка и окись ртути при дѣйствіи хлора въ присутствіи воды не даютъ соль хлорноватистой кислоты, а образуютъ хлористый металл и хлорноватистую кислоту, что показываетъ неспособность этой кислоты соединяться съ названными основаніями. Поэтому разбалтываютъ въ водѣ такіе окислы, какъ окись цинка или ртути, и въ эту муть пропускаютъ хлоръ [32]. При этомъ $2\text{HgO} + 2\text{Cl}^2 = \text{Hg}_2\text{OCl}^2 + \text{Cl}^2\text{O}$, то-есть получается соединеніе окиси ртути съ хлористою ртутью: $\text{Hg}_2\text{OCl}^2 = \text{HgO} + \text{HgCl}^2$, такъ называемая хлорокись ртути, нерастворимая въ водѣ и не измѣняющаяся отъ Cl^2O , а потому растворъ содержитъ только одну хлорноватистую кислоту, распадающуюся на Cl^2O и воду [32 bis].

Окись хлора, соответствующая бѣлильнымъ и хлорноватымъ солямъ, содержитъ въ себѣ два элемента, кисло-

[31] По этимъ причинамъ при образованіи бѣлильныхъ солей необходимо, чтобы Cl^2 былъ свободенъ отъ HCl и даже известъ отъ CaCl^2 . Избытокъ хлора, дѣйствуя на растворъ бѣлильной извести, можетъ также давать окись хлора, потому что и углекислотная соль при дѣйствіи воды и хлора даетъ окись его. Для этого можетъ служить обработка свѣжеосажденной углекислотной соли строю хлора въ водѣ: $2\text{Cl}^2 + \text{CaCO}^3 = \text{CO}^2 + \text{CaCl}^2 + \text{Cl}^2\text{O}$. Изъ этого можно заключить, что угольная кислота, если и вытѣсняетъ Cl^2O , то избыткомъ можетъ быть и сама вытѣсняема.

[32] Смѣшанная съ водою красная окись ртути слабо дѣйствуетъ на хлоръ, свѣжеосажденная выдѣляетъ съ хлоромъ кислородъ. Окиселъ ртути, дающій съ хлоромъ въ присутствіи воды много и легко Cl^2O , приготовляютъ слѣдующимъ образомъ: осаждаютъ изъ соли окиси ртути, посредствомъ щелочи, окись ртути, эту послѣднюю нагреваютъ до 300° и охлаждаютъ (Пелузъ). Если къ раствору соли окиси ртути HgX^2 прибавить соли 2MClO , то выдѣляется HgO , п. ч. хлорноватистая соль ртути разлагается.

[32 bis] Растворъ окиси хлора въ водѣ получается также и при дѣйствіи хлора на многія соли, напр., при дѣйствіи на сѣрниатровую соль въ растворѣ происходитъ слѣдующее: $\text{Na}^2\text{SO}^4 + \text{H}^2\text{O} + \text{Cl}^2 = \text{NaCl} + \text{HClO} + \text{NaHSO}^4$. Имѣя слабый растворъ хлорноватистой кислоты или окиси хлора, его можно сгустить перегонкою, а если къ крѣпкому

родъ и хлоръ, дѣйствующіе оба окислительнымъ образомъ, представляетъ характерный примѣръ соединенія элементовъ, которые химически дѣйствуютъ въ большинствѣ случаевъ сходственнымъ образомъ и прямо другъ на друга не реагируютъ. Приготовленная изъ воднаго раствора, чрезъ отгнѣ воды или при дѣйствіи сухого хлора на охлажденную окись ртути, окись хлора при обыкновенной температурѣ есть газъ или паръ, сгущающійся въ красную жидкость, кипящую при $+20^\circ$ и дающую пары, которыхъ плотность (43 по водороду) показываетъ, что 2 об. хлора съ 1 об. кислорода даютъ 2 об. Cl^2O . Въ безводномъ видѣ газъ или жидкость легко взрываетъ, разлагаясь на Cl^2 и O . Эта взрывчатость опредѣляется тѣмъ, что при разложеніи выдѣляется тепло, а именно, на Cl^2O около 15000 ед. тепла [33]. Взрывъ можетъ происходить даже случайно, а также отъ присутствія многихъ окисляемыхъ веществъ (напр., сѣры, органическихъ соед.), но растворъ хотя непроченъ и очень легко окисляетъ множество веществъ, но уже не взрываетъ [34]. Очевидно, что въ водномъ растворѣ Cl^2O можно принимать присутствіе хлорноватистой кислоты HClO , потому что $\text{Cl}^2\text{O} + \text{H}^2\text{O} = 2\text{HClO}$.

Хлорноватистая кислота, ея соли и

раствору прибавить вещества, отнимающаго воду (но неразрушающаго HClO), напр., азотно-известковой соли, то выдѣляется ангидридъ хлорноватистой кислоты, т. е. окись хлора.

[33] Взрывчатые вещества всѣ таковы: O^2 , H^2O^2 , NCl^3 , нитросоед. и т. п. Оттого они легко разлагаются. Cl^2O въ жидкомъ видѣ взрываетъ даже отъ порошокатыхъ тѣлъ и быстрыхъ сотрясеній, напр., если потереть напилькомъ сосудъ, въ которомъ она находится.

[34] Растворъ окиси хлора или хлорноватистой к. не взрываетъ уже потому, что въ немъ масса воды; растворяясь, Cl^2O развиваетъ уже около 9000 ед. тепла, такъ что запасъ тепла въ Cl^2O становится меньше. Способностью хлорноватистой кислоты вступать въ соединенія съ непредѣльными углеводородными соединеніями (вслѣдъ за Каріусомъ и др.) очень часто пользуются въ органической химіи. Такъ, растворъ ея поглощаетъ этиленъ, образуя $\text{C}^2\text{H}^2\text{ClO}$. Окислительную способность хлорноватистой кислоты и ея солей пользуют не только для бѣленія, но и для многихъ реакцій окисленія. Такъ, она переводитъ низшіе окислы марганца въ перекись.

$\text{Cl}^{2\text{O}}$ служатъ переходомъ отъ хлористаго водорода, хлористыхъ металловъ и хлора къ цѣлому ряду соединений, содержащихъ тѣ же самые элементы, соединенные еще съ большимъ колич. кислорода. Даже по происхожденію высшіе окислы хлора тѣсно связаны съ хлорноватистой кислотой и ея солями:

Cl^2 NaCl HCl хлористоводор. к.
 $\text{Cl}^{2\text{O}}$ NaClO HClO хлорноватистая к.
 Cl^{2O^2} NaClO^2 HClO^2 хлористая к. [35].
 Cl^{2O^3} NaClO^3 HClO^3 хлорноватая к.
 Cl^{2O^7} NaClO^4 HClO^4 хлорная к.

При нагрѣваніи раствора солей хлорноватистой кислоты MClO происходитъ замѣчательное измѣненіе. Изъ нихъ, столь мало прочныхъ, образуются, безъ прибавки чего-либо, двѣ новыя соли—обѣ гораздо болѣе прочныя: въ одной болѣе кислорода, чѣмъ въ MClO , въ другой нѣтъ его:



Хлорноватист. с. Хлорноватая с. Хлористый мет.

Часть соли, а именно $\frac{2}{3}$ ея, выдѣляетъ кислородъ, чтобы окислить имъ другую часть, а именно остальную треть [36].

[35] Хлористая кислота HClO^2 (судя по даннымъ Millon, Brandau и др.) во множествѣ отношеній очень сходна съ хлорноватистой HClO , и обѣ онѣ отличаются отъ HClO^3 и HClO^4 степенью постоянства, выражающагося, напр., въ бѣлшей способности; двѣ высшія кислоты не бѣлятъ, а обѣ низшія бѣлятъ (окисляютъ при обыкн. темп.). Съ другой стороны, хлористая к. HClO^2 сходна съ азотистой HNO^2 . Ангидридъ хлористой кисл. Cl^{2O^2} въ чистомъ видѣ неизвѣстенъ, но вѣроятно онъ подмѣшанъ къ двуокиси хлора ClO^2 , получающейся при дѣйствіи азотной и сѣрной кислотъ на смѣсь бертолетовой соли съ такими окисляющимися веществами, какъ NO , As^2O^3 , сахаръ и т. п. Чистая двуокись хлора ClO^2 (см. выш. 39—43) при дѣйствіи воды (и щелочей) постепенно переходитъ въ смѣсь хлорноватой и хлористой кислотъ, то есть дѣйствуетъ, какъ NO^2 (дающая HNO^3 и HNO^2) или какъ смѣшанный ангидридъ: $2\text{ClO}^2 + \text{H}^2\text{O} = \text{HClO}^3 + \text{HClO}^2$. Серебряная соль AgClO^2 въ водѣ мало растворима. Исслѣдованіи Gazzarolli-Tugniacki и др. повидимому показываютъ, что Cl^{2O^3} отдѣльно не существуетъ.

[36] Хлористый водородъ, составляющій исходъ соединений этого рода, представляется веществомъ уже замкнутымъ, не соединяющимся непосредственно съ кислородомъ, а между тѣмъ, косвеннымъ путемъ, между элементами, его образующими, можно втиснуть еще значительное количество кислорода. Это же самое замѣчается и во множествѣ дру-

Изъ промежуточнаго тѣла происходить два крайнихъ, подобно тому, какъ изъ азотистаго ангидрида происходитъ окись азота и азотный ангидридъ (или азотная кислота). Происходящая соль MClO^3 отвѣчаетъ **Хлорноватой кислотѣ** HClO^3 и бертолетовой соли KClO^3 . Очевидно, что такая же соль получится прямо при дѣйствіи хлора на щелочь, если ея растворъ будетъ нагрѣтъ, п. ч. сперва образуется RClO , а потомъ RClO^2 ; напр.: $6\text{KNO} + 3\text{Cl}^2 = \text{KClO}^3 + 5\text{KCl} + 3\text{H}^2\text{O}$.

гихъ случаевъ. Такъ, напримѣръ, къ предѣльному углеводороду можно прибавить, между его элементами (втиснуть) кислородъ, иногда въ значительномъ количествѣ, напр., въ C^3H^4 три кислорода, произойдетъ спиртъ, глицеринъ $\text{C}^3\text{H}^5(\text{OH})^3$. Подобные же примѣры мы будемъ встрѣчать и далѣе. Это объясняется обыкновенно тѣмъ, что признаютъ кислородъ за элементъ двуатомный, т. е. обладающій способностью соединяться съ двумя различными элементами, такими, какъ хлоръ, водородъ и т. п. На основаніи этого его можно помѣстить между каждымъ двумя соединенными элементами; однимъ средствомъ своимъ кислородъ будетъ тогда соединяться съ однимъ изъ элементовъ, а другимъ средствомъ съ другимъ элементомъ. Такое возрѣніе, однако, не выражаетъ всего существа дѣла, даже въ приложеніи къ соединеніямъ хлора. Хлорноватистая кислота HClO^3 , т. е. хлористый водородъ, въ который втиснуть одинъ атомъ кислорода, вещество мало постоянное; нужно было бы ждать, что черезъ присоединеніе новаго количества кислорода получатся вещества еще менѣ прочныя, потому что еще болѣе удаляются при этомъ. Судя по вышесказанному возрѣнію, хлоръ и водородъ, образующіе столь прочное взаимное соединеніе; но оказывается, что HClO^3 и HClO^4 представляютъ вещества гораздо болѣе прочныя. Притомъ присоединеніе кислорода имѣтъ также свой предѣлъ; его удается прибавлять только до извѣстной степени. Если бы вышеизложенное представленіе было вѣрно, а не формально, то границы присоединенія кислорода нельзя было бы ждать, и чѣмъ его вступало бы болѣе въ одну сплошную цѣпь, тѣмъ менѣ прочныя тѣла можно бы ждать. Но къ сѣрнистому водороду больше четырехъ павъ кислорода не удается прибавить, къ хлористому водороду также, къ фосфористому водороду также. Должно быть въ самыхъ свойствахъ кислорода лежитъ причина такой особенности; четыре атома кислорода, повидимому, обладаютъ свойствомъ образовывать нѣчто цѣлое, которое удерживаетъ два или нѣсколько атомовъ различныхъ другихъ веществъ, напр., хлора и водорода, водорода и сѣры, натрия и марганца, фосфора и металловъ и т. п., образуя сравнительно прочныя соединенія NaClO^4 , Na^2SO^4 , NaMnO^4 , Na^2PO^4 и т. п. (гл. 10, выш. 1 и гл. 15).

Происшедшая хлорноватокалиевая или бертолетова соль легко отдѣлима отъ KCl , п. ч. мало растворима въ холодной водѣ [37].

[37] Если въ *охлаждаемый* растворъ KNO пропускать хлоръ, то образуется бѣлѣйшая соль $KCl+KClO_3$, а при пропускании въ *нагрѣтый* растворъ происходитъ бертолетова соль. Такъ какъ она мало растворима въ водѣ, то засоряетъ газопроводную трубку, приводящую хлоръ, а потому ее должно кончать воронкою.

На заводахъ для приготовления хлорноватокалиевой или бертолетовой соли $KClO_3$ обыкновенно сперва готовятъ хлорновато-известковую соль, пропуская (пока поглощается) хлоръ въ подогрѣтую воду, содержащую известъ. Черезъ это образуется въ растворѣ смѣсь хлористаго кальция и хлорновато-кальціевой соли. Къ этой теплой смѣси растворовъ прибавляютъ хлористаго калия и при охлажденіи, черезъ двойное разложеніе, получается въ осадкѣ хлорновато-калиевая соль, какъ вещество, въ холодной водѣ, въ особенности въ присутствіи другихъ солей, мало растворимое: $Ca(ClO_3)_2 + 2KCl = CaCl_2 + 2KClO_3$. Нынѣ всю бертолетову соль (а также $KClO_4$) готовятъ исключительно электродлитическимъ путемъ. Если при $40^\circ-60^\circ$ чрезъ растворъ KCl (1 ч. соли на 2½ ч. воды), содержащій подмѣсь (1%) двухромкалиевой соли (она на катодѣ даетъ окисъ хрома и по опыту оказалась предохраняющею отъ восстановительнаго дѣйствія водорода, отдѣляющагося на катодѣ), пропустить гальв. токъ (разстояніе платиновыхъ электродовъ 10 мм.), то выделяющійся на анодѣ хлоръ (при плотности 20 амперъ тока на 100 кв. сант.) превращаетъ ѣдкое кали, происходящее на катодѣ, въ $KClO_3$, которая накопившись выкристалливывается, особенно послѣ охлаждения. (Halessermann und Naebschold, 1894, и др.). При низкихъ же температурахъ происходитъ $KClO_4$. А при пониженіи температуры растворъ $KClO_3$ даетъ при дѣйствіи тока $KClO_4$. Обѣ эти соли, нашедшія примененіе для взрывчатыхъ смѣсей, нынѣ готовятся исключительно этими способами изъ KCl .

Бертолетова соль хорошо кристаллизуется въ большихъ безвѣдныхъ пластинкахъ. Ея растворимость въ 100 частяхъ воды: $0^\circ=3$ ч.; $20^\circ=8$ ч.; $40^\circ=14$ ч.; $60^\circ=25$ ч.; $80^\circ=40$ ч. Для сравненія, приводимъ числа, показывающія растворимость въ 100 ч. воды: $KCl: 0^\circ=28$ ч., $20^\circ=35$ ч., $40^\circ=40$ ч., $100^\circ=57$ ч.; $KClO_4$: при 0° около 1 ч., при 20° около 1½ ч., при 100° около 18 ч. При нагрѣваніи $KClO_3$ плавится ($335^\circ-376^\circ$) и разлагается съ выдѣленіемъ кислорода, при чемъ сперва происходитъ хлорно-калиевая соль, какъ будетъ далѣе описано (см. выш. 47). Смѣсь бертолетовой соли съ азотною и хлористоводородною кислотами служитъ для окисленія и хлорированія въ растворахъ. Брошенная на накаленные угли она даетъ вспышку; смѣшанная съ сѣрою (¼ по вѣсу), она сожигаетъ ее даже при ударѣ, производя при этомъ взрывъ. То же происходитъ со многими сѣрнистыми металлами и органическими веществами. Подбныя смѣси воспламе-

Если къ раствору хлорноватокалиевой соли прибавить слабой сѣрной кислоты, то освобождается хлорноватая кислота $HClO_3$, но она не можетъ быть выдѣлена чрезъ перегонку, потому что при этомъ разлагается. Для полученія свободной кислоты къ раствору хлорноватобаритовой соли [38] прибавляютъ сѣрной кислоты. Сѣрная кислота съ баритомъ даетъ осадокъ сѣрнобаритовой соли, а свободная хлорноватая кислота остается въ растворѣ. Такой растворъ можно выпаривать подъ колоколомъ воздушнаго насоса. Растворъ этотъ безвѣтенъ, не имѣетъ запаха, дѣйствуетъ какъ сильная кислота (насыщаетъ $NaHO$, разлагаетъ Na^2CO_3 , съ Zn даетъ H^2 и т. д.), при нагрѣваніи выше 40° разлагается, образуя хлоръ, кислородъ и хлорную кислоту: $4HClO_3=2HClO_4+H^2O+Cl^2+O^3$. Значительно сгущенная кислота дѣйствуетъ столь сильно окисляющимъ образомъ, что органическія вещества, введенныя съ нею въ прикосновеніе, воспламеняются. Іодъ, сѣрнистая ки-

няются отъ капли крѣпкой сѣрн. кислоты. Все это зависитъ отъ большого содержанія кислорода и отъ легкости, съ какою бертолетова соль его выдѣляетъ. Смѣсь 2 ч. бертол. соли съ 1 частью сахара и 1 частью желтой соли дѣйствуютъ, какъ порохъ, но очень быстро, а потому разрываетъ орудія и притомъ очень сильно окисляетъ ихъ металлъ. Натровая соль $NaClO_3$ гораздо растворимѣе калиевой, а потому труднѣе очищается отъ $NaCl$ и др. Бариевая соль также растворимѣе калиевой: $0^\circ=24$ ч., $20^\circ=37$ ч., $80^\circ=98$ ч. соли на 100 воды.

[38] Для приготовления $Ba(ClO_3)_2 \cdot H^2O$ поступаютъ слѣдующимъ образомъ: сперва готовятъ нечистую хлорноватую кислоту, насыщаютъ баритомъ, баритовую соль очищаютъ кристаллизациею. Для того же, чтобы получить хотя нечистую, но свободную хлорноват. кислоту, переводятъ калий, находящійся въ $KClO_3$, въ нерастворимую соль. Для этого прибавляютъ къ раствору бертолетовой соли винной или кремнефтористоводородной кислоты, потому что кислая виннокалиевая соль и кремнефтористый калий въ водѣ мало растворимы. Выдѣленная же этими кислотами хлорноватая кислота въ водѣ легко растворяется. Соли Mg , Zn , Co , Ni кристаллизуются въ видѣ 6-ти водныхъ кристалловъ, а выше $15-30^\circ$ переходятъ въ $R(ClO_3)_2 \cdot 4H^2O$. При дальнѣйшемъ нагрѣваніи даютъ соед. съ $2H^2O$; такъ составъ прочной $Cd(ClO_3)_2 \cdot 2H^2O$, т. е. здѣсь измѣненіе содержанія кристаллизационныхъ воды измѣняется на $2H^2O$, а въ соляхъ азотной к. на $3H^2O$; соли хлорноватой кисл. для названныхъ металловъ растворимѣе соответственныхъ азотнокислыхъ солей (Meusser, 1902).

слота и тому подобныя вещества, способныя окисляться, даютъ высшія степени окисленія, раскисляя HClO^3 до соляной кислоты. Хлористоводородный газъ даетъ съ хлорноватой кислотой (а, слѣдовательно, и съ KClO^3) хлоръ, подобно тому, какъ онъ дѣйствуетъ и на низшія кисл.: $\text{HClO}^3 + 5\text{HCl} = 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{Cl}^2$. При осторожномъ дѣйствіи сѣрной к. на KClO^3 (Деві, Миллонъ) получается газообразная **двуокись хлора** ClO^2 [39]. Сгущеніе этого газа происходитъ легко (въ холодильной смѣси) въ жидкость, кипящую около $+10^\circ$. Плотность пара (около 35, если $\text{H}=1$) показываетъ, что частица этого вещества есть ClO^2 [40]. Въ газообразномъ и жидкомъ видѣ ClO^2 очень легко *взрываетъ*, какъ Cl^2O (напр., при 60° , отъ органич. и порошковыхъ тѣлъ и т. п.), образуя Cl^2 и O , а потому дѣйствуетъ окислительно во множествѣ случаевъ [41], хотя (какъ N^2O^3) сама можетъ далѣе окисляться [42]. Растворяясь въ водѣ или щелочахъ, ClO^2 даетъ хлористую и хлорноватую кисл.: $2\text{ClO}^2 + 2\text{KHO} = \text{KClO}^2 +$

[39] Для приготовленія ClO^2 100 гр. H^2SO^4 охлаждають въ смѣси льда съ NaCl и понемногу вводятъ 15 гр. KClO^3 въ видѣ порошка, а потомъ осторожно при 20° — 40° перегоняють, сгущая выдѣляющіеся пары въ холодильной смѣси. $3\text{KClO}^3 + 2\text{H}^2\text{SO}^4 = 2\text{KHSO}^4 + \text{KClO}^4 + 2\text{ClO}^2 + \text{H}^2\text{O}$. При этомъ могутъ получаться взрывы. Calvert and Davies, нагревая въ пробирномъ цилиндрѣ (въ водяной ваннѣ до 70°) смѣсь шавелевой кисл. съ KClO^3 , получили совершенно безопасно ClO^2 : $2\text{KClO}^3 + 3\text{C}^2\text{H}^2\text{O}^4 + 2\text{H}^2\text{O} = 2\text{C}^2\text{HKO}^4 + 2\text{CO}^2 + 2\text{ClO}^2 + 8\text{H}^2\text{O}$. Отъ прибавки небольшого количества сѣрной к. реакція еще болѣе облегчается.

[40] По аналогіи съ NO^2 должно думать, что при низкихъ температурахъ здѣсь будетъ удвоеніе Cl^2O^4 , такъ какъ реакція ClO^2 указываетъ на смѣшанный ангидридъ кислотъ HClO^2 и HClO^3 .

[41] По причинѣ образованія этой двуокиси хлора смѣсь KClO^3 съ сахаромъ воспламеняется отъ калія сѣрной кислоты. Этимъ свойствомъ пользовались прежде для полученія зажигающихъ свѣчекъ, а иногда и нынѣ пользуются для зажиганія мины, устраивая такъ, чтобы сѣрная к. попадала на смѣсь въ желаемый моментъ. Образованіе ClO^2 ведетъ также къ поучительному опыту горѣнія фосфора подъ водою. Въ воду кладутъ кусочки фосфора и куски бертолетовой соли, а на нихъ (черезъ длинную воронку) наливаютъ H^2SO^4 , тогда фосфоръ горитъ на счетъ образованія ClO^2 .

[42] MnKO^4 окисляетъ ClO^2 въ хлорноватую кислоту (Fürst).

+ $\text{KClO}^3 + \text{H}^2\text{O}$, а потому, какъ NO^2 , двуокись хлора должна быть размазывается, какъ окисель промежуточный между (неизвѣстными) ангидридами хлористой и хлорноватой кислотъ: $4\text{ClO}^2 = \text{Cl}^2\text{O}^3 + \text{Cl}^2\text{O}^5$ [43].

Подобно тому, какъ соли хлорноватой к. HClO^3 происходятъ при нагреваніи солей хлорноватистой к. HClO , такъ соли хлорной кислоты HClO^4 происходятъ изъ солей хлорноватой HClO^3 . Но это есть уже высшая форма окисленія HCl . **Хлорная кислота** HClO^4 въ свободномъ видѣ есть самая постоянная изъ всѣхъ кислотъ хлора. Когда сплавленная бертолетова соль начинаетъ пучиться и затвердѣвать, выдѣливши одну треть содержавшагося въ ней кислорода, тогда происходитъ хлористый калій и хлорнокислая соль: $2\text{KClO}^3 = \text{KClO}^4 + \text{KCl} + \text{O}^2$. Образование этой соли ясно наблюдается при полученіи кислорода изъ бертолетовой соли по той причинѣ, что KClO^4 плавится труднѣе, чѣмъ KClO^3 , и потому является въ сплавленной соли въ видѣ твердыхъ крупинокъ (см. гл. 3, вын. 12). При дѣйствіи тока и нѣкоторыхъ кислотъ, напр., сѣрной и азотной, бертолетова соль также даетъ хлорнокислую соль, которую легко очистить, потому что она мало растворима въ водѣ, хотя другія соли хлорной кислоты легко растворяются и даже расплываются на воздухѣ. Соли хлорной кислоты хотя содержатъ больше кислорода, чѣмъ соли хлорноватой кислоты, однако разлагаются труднѣе ихъ и даже брошенные на уголь даютъ вспышку гораздо слабѣйшую, чѣмъ соли хлорноватой кислоты. Сѣрная кислота выдѣляетъ при нагреваніи изъ KClO^4 летучую и довольно постоянную хлорную кислоту, HClO^4 , которая можетъ перегоняться [44].

[43] Эхлоринъ, полученный Деві при слабомъ нагреваніи KClO^3 съ HCl , есть (Шебаль) смѣсь Cl^2 съ Cl .

[44] Ели растворъ хлорноватой к. HClO^3 сгущать сперва подъ колокомъ внад. насоса надъ сѣрн. кисл., а потомъ перегонять, то выдѣляется хлоръ и кислородъ, и образуется хлорная к.: $4\text{HClO}^3 = 2\text{HClO}^4 + \text{Cl}^2 + 3\text{O} + \text{H}^2\text{O}$. Поэтому Роско прямо разлагалъ растворъ KClO^3 кремнефтористоводородною кислотой, отбѣживалъ отъ осадка K^2SiF^6 , сгущалъ растворъ HClO^3 и затѣмъ его перегонялъ, причѣмъ и получается HClO^4 (см. слѣд. выноску).

Очищенный гидрат HClO^4 [45] представляет безцветное, чрезвычайно едкое вещество, дымящее на воздухе и имеющее удельный вес 1,78 при 15° (иногда при хранении разлагается с сильным взрывом). С углем этот гидрат дает сильный взрыв, точно также с бумагой, деревом и другими органическими веществами. Если к этому гидрату прибавить немного воды и охлаждать, то выделяется кристаллический гидрат $\text{ClHO} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Он уже гораздо более постоянен, а жидкий гидрат $\text{HClO}^4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ еще более постоянен. В воде кислота растворяется во всех пропорциях и в растворах отличается постоянством [46]. При накаливании, как соли, так и кислота, разлагаются, выделяя кислород [47].

Способность HClO^3 переходить в HClO^4 видна также в том, что KMnO^4 обезвреживается хотя медленно, от раствора HClO^3 . При действии тока на растворы Cl^2 и ClO образуется ClHO^4 . Хлорная к. получена граф. Стадионом, затем Серюлла и изучена Роско.

[45] Хлорная кислота, будучи летуча, при перегонке отчасти разлагается. Полученный при перегонке раствор может быть гуще испарением в открытом сосуде. При перегонке раствора температура достигает 200° , и тогда в перегонный получают жидкий, весьма постоянный гидрат, представляющий состав $\text{HClO}^4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Если такой гидрат смешать с серной кислотой, то при 100° начинается разложение, но часть кислоты, однако, переходит, не разлагаясь, образуя в приемный кристаллический гидрат $\text{HClO}^4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, плавящийся при 50° . Этот гидрат при осторожном нагревании распадается на HClO^4 , т. е. на хлорную кислоту, перегоняющуюся ниже 100° , и на жидкий гидрат $\text{HClO}^4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Можно также получить гидрат HClO^4 , если хлорноватокальциевую соль облить четверным количеством крепкой серной кислоты и осторожно перегонять, а полученные в перегонный кристаллы гидрата $\text{HClO}^4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ подвергнуть новой перегонке. Тогда перегоняется жидкий гидрат, состава HClO^4 . Отдельно взятая HClO^4 не перегоняется, а при перегонке разлагается, пока не получится более прочный гидрат $\text{HClO}^4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, который при перегонке разлагается на HClO^4 и $\text{HClO}^4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; этот же гидрат перегоняется без изменения. Здесь виден отличный пример влияния воды на прочность. Здесь видно также свойство хлора давать соединения типа ClX^2 , т. е. к нему относятся все упомянутые гидраты: $\text{ClO}^4(\text{OH})$; $\text{ClO}^3(\text{OH})^2$ и $\text{ClO}(\text{OH})^3$. Вероятно дальнейшая изоляция приведут и к гидрату $\text{Cl}(\text{OH})^4$.

[46] По Роско уд. вес $\text{HClO}^4 = 1,782$, $\text{HClO}^4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в жидком виде (50°) 1,811, слбд. при соединении HClO^4 с H_2O происходит значительное сжатие.

Сравнивая хлор, как элемент, не только с азотом и углеродом, но и со всеми другими элементами, должно видеть в нем следующие основные свой-

[47] Разложение солей, сходных с бертолетовой, изучалось подробно Потылицыным, П. Франкляном и др. Потылицын, разлагая, напр., хлорноватолитиевую соль LiClO^4 , определяя (по колич. LiCl и O), что в первое время разложение сплавленной (368°) соли совершается по равенству: $3\text{LiClO}^4 = 2\text{LiCl} + \text{LiClO}^4 + 5\text{O}$, а под конец оставшаяся соль разлагается так: $5\text{LiClO}^4 = 4\text{LiCl} + \text{LiClO}^4 + 11\text{O}$. Замеченный явление заставляло Потылицына признать, что LiClO^4 способна разлагаться рядом с LiClO^3 , образуя эту последнюю и кислород, и прямой опыт подтвердил это, показав, что при разложении LiClO^4 происходит всегда LiClO^3 . Потылицын обращает особое внимание на то, что реакция разложения KClO^3 и ей подобных солей, будучи экзотермической (гл. 3, выв. 12), не только сама собою не совершается, но требует времени и повышения температуры, чтобы достиг до конца, чем показывается вновь, что химическая равновесия не выражаются одними теплотными эффектами реакции. P. Frankland and J. Dingwall (1887) показали, что при 448° (в парах серы) смесь KClO^3 с толченым стеклом разлагается почти по уравнению $2\text{KClO}^3 = \text{KClO}^4 + \text{KCl} + \text{O}^2$, сама же собою соль выделяет почти вдвое меньше кислорода, примерно по уравнению $8\text{KClO}^3 = 5\text{KClO}^4 + 3\text{KCl} + 2\text{O}^2$. Разложение KClO^4 с подмесью MnO^2 идет до конца: $\text{KCl} + 2\text{O}^2$, но и KClO^4 сама по себе, разлагаясь, дает сперва KClO^3 , примерно по уравнению $7\text{KClO}^4 = 2\text{KClO}^3 + 5\text{KCl} + 11\text{O}^2$. Таким образом ныне несомненно, что при нагревании KClO^3 происходит KClO^4 , а эта соль, разлагаясь также с выделением кислорода, дает первую соль. При разложении хлорноватобариевой соли 50% всего количества переходят в хлорную соль, при разложении хлорноватостронциевой соли (Потылицын, 1890) 12,5%, и из хлорноватокальциевой около 2,5%. Кроме того, Потылицын показал, что разложение хлорноватых солей, а также и солей хлорной к. всегда сопровождается образованием некоторого количества окисей и выделением хлора, причем хлор вытесняется выделяющимся кислородом.

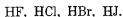
Разложение бертолетовой соли, представляя реакцию, выделяющую теплоту, по этой именно причине легко поддается контактному действию перекиси марганца и т. п. подмесей, так как столь слабым влиянием, как контактная, могут становиться очевидными либо в тех случаях (напр., гремучий газ, H_2O^2 и т. п.), когда реакция сопровождается выделением тепла, либо тогда (напр., $\text{H}^2 + \text{J}^2$ и т. п.), когда поглощается или выделяется мало тепла. В этих случаях существующее равновесие, очевидно, не очень стойко, и слабое изменение его, происходящее на поверхностях прикосновения, может служить уже к его нарушению. Достаточно представить, напр., что на границах прикосновения из кру-

ства галондовъ или солеродовъ: съ металлами хлоръ даетъ соли (какъ NaCl и т. п.), съ водородомъ кислоту HCl , очень энергическую и одноосновную, и тотъ же хлоръ можетъ металептически замѣнять водородъ; съ кислородомъ онъ образуетъ малопрочные окислы характера кислотнаго. Эти свойства принадлежать еще тремъ элементамъ: бромъ, іодъ и фтору. Это члены одной естественной семьи галоидовъ. У каждого представителя есть свои особенности, свои индивидуальныя свойства или отличія въ соединеніяхъ и въ состояніи простыхъ тѣлъ — иначе они и не были бы самостоятельными элементами; но воспроизведеніе всѣми однихъ и тѣхъ же главныхъ признаковъ семьи позволяетъ по одному элементу угадывать то, что встрѣчается у другихъ, а чрезъ то сокращаетъ возможность ознакомленія со всѣми. Чтобы имѣть руководящую нить при сравненіи элементовъ, должно однако обратить вниманіе не только на сходственные признаки, но и на тѣ, которыми они больше всего другъ отъ друга отличаются. А первѣйшимъ свойствомъ элементовъ должно считать ихъ **атомный вѣсъ**, какъ величину совершенно несомнѣнно установленную и дѣйствующую во всѣхъ проявленіяхъ элементовъ. Галоидамъ свойственны атомные вѣса, близкіе къ:

$F = 19$; $\text{Cl} = 35,5$; $\text{Br} = 80$; $\text{I} = 127$.

Всѣ свойства, физическія и химическія, простыхъ тѣлъ и ихъ соответственныхъ соединеній, очевидно, должны находиться въ нѣкоторой зависимости отъ этого основнаго, если группировка въ одну семью естественна. И мы въ дѣйствительности видимъ, напр., что свойства брома, имѣющаго почти средній атомный вѣсъ между іодомъ и хлоромъ, занимаютъ средину между свойствами Cl и I . Второе измѣримое свойство элементовъ составляетъ ихъ эквивалентность, или способность образовывать **соединенія опредѣленныхъ формъ**. Такъ, углеродъ или азотъ въ этомъ отношеніи глубоко отличаются отъ галоидовъ. Хотя форма ClO_2 отвѣчаетъ NO_2 и CO_2 , но только

для углерода она есть высшая, для азота же N^2O^5 , а для хлора, если бы существовалъ ангидридъ хлорной кислоты, онъ имѣлъ бы составъ Cl^2O^7 — совершенно иной, чѣмъ для углерода. По отношенію къ формамъ соединеній галоиды, какъ и всякіе элементы одной семьи или группы, совершенно сходны между собою, какъ видно изъ водородныхъ соединеній:



Столь же сходны и кислородныя соединенія. Но фторъ ихъ не даетъ, соответственно же HClO^3 и HClO^4 бромъ и іодъ даютъ HBrO^3 и HBrO^4 , HIO^3 и HIO^4 . Сопоставляя свойства этихъ кислотъ, можно даже предвидѣть то обстоятельство, что для фтора не получаются кислородныя кислоты. Дѣйствительно, іодъ легко окисляется, напр., азотною кислотю, хлоръ же не окисляется прямо. Кислородныя кислоты іода сравнительно прочнѣе кислотъ хлора, а потому, говоря вообще, средство іода къ кислороду много болѣе, чѣмъ хлора. Бромъ и тутъ занимаетъ средину. У фтора можно ждать еще меньшаго средства къ кислороду, чѣмъ у хлора — и онъ до сихъ поръ не соединенъ съ кислородомъ. Если и получатся кислородныя соединенія фтора, они будутъ, конечно, чрезвычайно непрочными. Обратное этому отношеніе къ водороду. Фторъ имѣетъ столь большое средство къ водороду, что воду разлагаетъ при обыкн. температурѣ, іодъ же столь малое, что HI разлагается легко, образуется съ трудомъ и дѣйствуетъ часто, какъ возстановитель. По формѣ соединеній галоиды суть **одноэквивалентные или одноатомные элементы** по отношенію къ водороду и 7-ми эквивалентные по отношенію къ кислороду, если N въ первомъ отношеніи 3-хъ (ибо даетъ NH^3), а во второмъ 5-ти (ибо даетъ N^2O^5) атоменъ, и если C по H и O четырехъ-атоменъ, такъ какъ образуетъ CH^4 и CO^2 . А такъ какъ не только кислородныя соединенія галоидовъ, но даже и водородныя ихъ соединенія имѣютъ кислотныя свойства, то галоиды суть **элементы исключительно кислотнаго характера**, и нѣтъ другихъ элементовъ со столь разви-

гового движенія атомовъ въ частицахъ получается эллиптическое, чтобы уразумѣть ходъ контактныхъ явленій.

твыми кислотными свойствами, какъ галлоиды [47 bis].

Описывая нѣкоторыя частности, характеризующія галлоиды, мы встрѣтимъ на каждомъ шагѣ подтвержденіе вышеуказанныхъ общихъ отношеній.

Такъ какъ фторъ разлагаетъ воду съ выдѣленіемъ кислорода (въ видѣ озона) $F^2 + H^2O = 2HF + O$, то долгое время были напрасны всѣ попытки получить его въ свободномъ состояніи при помощи обычныхъ способовъ получения хлора [48]. Такъ при дѣйствіи HF на MnO^2 и при разложеніи раствора HF гальваническимъ токомъ вмѣсто фтора получается или кислородъ, или смѣсь его съ фторомъ. При дѣйствіи кислорода или гальваническаго тока на нагрѣтый и сплавленный CaF^2 , вѣроятно, освобождается фторъ [48 bis], но онъ дѣйствуетъ при высокой температурѣ даже на платину, а потому при этомъ не получается фтора. Когда дѣйствовали хлоромъ на фтористое серебро AgF въ сосудахъ изъ природнаго плавленнаго шпата

[47 bis] къ общимъ свойствамъ галлоидовъ должно отнести способность взаимнаго сочетанія металлическихъ и металлоидныхъ соединений, ими образуемыхъ, или образованіе сложныхъ галлоидныхъ солей, подобныхъ кислотнымъ солямъ, причѣмъ MX_n (гдѣ М металл, X галлоид) соединяется съ RX_m (гдѣ R или металл, или металлоидъ), образуя MRX_{n+m} или въ иномъ краткомъ отношеніи. При этомъ М можетъ быть водородъ и тогда образуется соответственная кислота, напр. $H^2SiF^6 = 2HF + SiF^4$, $H^2CuCl^4 = HCl + CuCl^2$, $H^2PtCl^6 = HCl + PtCl^4$, $H^2SnBr^6 = 2HBr + SnBr^4$, $H^2TeJ^6 = HJ + TeJ^4$ и имъ соответственныхъ соли, гдѣ Н замѣнено металломъ, напр. K^2SiF^6 , K^2HgCl^4 , $(NH^4)^2PtCl^6$, K^2FeCl^3 и т. п. Въ частнѣ подобныхъ двойныхъ солей, по замѣчанію Вернера, чаще всего содержится—въ предѣлѣ—6 атомовъ галлоида (см. также гл. 13, вын. 3 bis, образованіе KCl^4 и под.).

[48] Пока еще свободный фторъ не былъ полученъ (до 1886) изъ собранныхъ свѣдѣній о попыткахъ его полученія и изъ аналогій уже было ясно, что фторъ будетъ разлагать воду.

[48 bis] Надо думать, что въ этомъ опытѣ Фреми, соответствующемъ дѣйствію кислорода на $CaCl^2$, освобождался фторъ, но шла и обратная реакція $CaO + F^2 = CaF^2 + O$, т. е. Са распредѣлялся между O и F^2 . При дѣйствіи крѣпкаго раствора HF на MnO^2 образуется MnF^4 , способный распадаться на MnF^2 и F^2 , но отъ дѣйствія воды F^2 даетъ HF, и вѣроятно этому содѣйствуетъ сродство MnF^2 съ 2HF.

CaF^2 , тогда также освобождался фторъ, но онъ былъ смѣшанъ съ хлоромъ, и не было возможности изучить полученный газъ. Накаливая фтористый перій CeF^4 , Браунеръ (1881) также имѣлъ подъ руками фторъ ($2CeF^4 = 2CeF^3 + F^2$), но эта, какъ и всѣ предшествующія попытки, показавшія только, что фторъ есть газъ разлагающій воду, способный дѣйствовать во множествѣ случаевъ, какъ хлоръ, не дала возможности испытать его свойства. Очевидно, должно было по возможности избѣгать присутствія воды и повышенія температуры, что и выполнилъ въ 1886 г. Муассанъ. Онъ разлагалъ дѣйствіемъ сильнаго гальваническаго тока (20 бунзеновскихъ элементовъ послѣдов.) въ платиновой (или изъ красной мѣди) U-образной трубкѣ сжиженный на холоду (-23°) фтористый водородъ, къ которому для проводимости прибавлено было небольшое колич. KF. Тогда на отрицательномъ электродѣ является водородъ, а на положительномъ (изъ иридовой платины) фторъ въ видѣ слабозатопленнаго газа, разлагающаго воду съ образованіемъ озона и HF, прямо соединяющагося съ кремніемъ въ SiF^4 , съ боромъ въ BF^3 , съ сѣрюю въ SF^6 и др. Плотность его показываетъ, что частица= F^2 . При сильномъ охлажденіи фторъ сжижается въ желтую подвижную жидкость, кипящую при -187° , застывающую при -210° . Жидкій фторъ смѣшивается съ жидкимъ воздухомъ, плотность его 1,14 и жидкій онъ не дѣйствуетъ на стекло, ледъ и воду, но съ водородомъ и углеводородами тотчасъ воспламеняется (Муассанъ и Дюаръ, 1897). На металлы при обыкновенной температурѣ дѣйствіе фтора сравнительно слабѣе, потому что образующійся фтористый металлъ прикрываетъ остальную массу; однако Na, Fe и др. горятъ во фторѣ. Углеводородистыя вещества (напр., нефть, спиртъ и т. п.) тотчасъ разлагаются фторомъ, образуя HF. Съ водородомъ фторъ даетъ сильные взрывы, образуя HF, даже соляная к. разлагается фторомъ, образуя HF и хлоръ. [49]. Браунеръ

[49] По Муассану сплавленная соль KHF^2 даетъ при дѣйствіи тока фторъ. Состояніе химическихъ знаній таково, что понятіе объ

(въ 1894 г.) добылъ фторъ прямо при накаливании [49 bis] двойной фторосвинцовой соли $\text{HF}_3(\text{KF})\text{PbF}_4$, которая сперва, при 230° , разлагается съ выдѣленіемъ HF , а затѣмъ распадается, образуя 3KF , PbF^2 и фторъ F^2 , который узнается по тому, что изъ KJ выдѣляется іодъ и съ кремніемъ легко соединяется, образуя SiF^4 . Здѣсь въ сущности высшая степень соединенія PbF^4 разлагается на нисшую PbF^2 и фторъ, какъ Cu^2Cl^2 на Cu^2Cl и хлоръ.

Изъ фтористыхъ соединеній въ природѣ находится довольно часто, въ жилахъ горъ, нерастворимый въ водѣ фтористый кальцій CaF^2 , носящій названіе **плавикового шпата** (spatum fluoricum, плавающий шпатель) [50], рѣже (въ Грен-

ландіи въ большихъ массахъ) находится **криолитъ** или фтористый алюминій съ фтористымъ натріемъ Na^3AlF^6 . Криолитъ также, какъ CaF^2 , въ водѣ нерастворимъ и съ H^2SO^4 даетъ HF . Малые же количества фтора открыли во многихъ случаяхъ даже въ тѣлѣ животныхъ, въ крови, въ мочѣ, въ костяхъ. Если находятся въ тѣлѣ животныхъ фтористые металлы, то они должны приноситься съ пищею, должны быть въ растеніяхъ и въ водѣ. И дѣйствительно, въ текущей водѣ, особенно въ морской водѣ, всегда находится нѣкоторое, хотя небольшое, количество фтористыхъ соединеній. **Фтористый водородъ** или **плавиковую кислоту** HF нельзя получать изъ плавикового шпата въ стеклянныхъ ретортахъ, потому что стекло измѣняется и разрушается плавиковою кислотою. Приготавливаютъ его въ сосудахъ свинцовыхъ или платиновыхъ, и когда желаютъ имѣть въ чистомъ видѣ, употребляютъ платиновые сосуды, потому что свинецъ въ дѣйствительности также дѣйствуетъ на фтористый водородъ, но только своею поверхностью, и когда на поверхности образуется слой, содержащій фтори-

элементъ и его свойствахъ гораздо общѣ понятія о простомъ тѣлѣ. Полезно и поучительно знать, что вынѣ и фторъ, какъ простое тѣло, не успѣлъ укрыться отъ опыта и наблюденія, что попытки его уединенія увѣнчались успѣхомъ, но совокупность общихъ химическихъ свѣдѣній о фторѣ, какъ элементѣ, отъ этого выиграла немного.

Прибавимъ, что Муассанъ (1892) нашелъ для свободнаго фтора, что онъ разлагаетъ H^2S , HCl , HBr , CS^2 и CNH со вспышкою, на O^2 , N^2 , CO и CO^2 не дѣйствуетъ, нагрѣтые Mg , Al , Ag и Ni сгораютъ въ немъ, также S , Se , P (даетъ PF^5), реакція съ H^2 идетъ даже въ темнотѣ, выдѣляя 36600 ед. тепла. Сажа и вообще уголь (но не алмазъ) при нагрѣваніи въ газообразномъ фторѣ прямо даетъ **фтористый углеродъ** CF^4 (Муассанъ 1890), образующійся также при 300° чрезъ двойное разложеніе CCl^4 съ AgF , представляющій газъ, сжижающійся при 10° отъ давл. въ 5 атмосферъ. CF^4 со спиртовымъ растворомъ KNO прямо даетъ K^2CO^2 по уравненію: $\text{CF}^4 + 6\text{KNO} = \text{K}^2\text{CO}^2 + 4\text{KF} + 3\text{H}^2\text{O}$. Въ водѣ CF^4 не растворяется, но въ CCl^4 и спиртѣ—легко. Муассанъ и Лебо въ 1900 г. показали, что фторъ, соединяясь съ сѣрою, образуетъ **шестифтористую серу** SF^6 въ видѣ мало дѣятельнаго газа (см. гл. 20).

[49 bis] П. Николуквиъ (1885), Классентъ и др. получили PbCl^4 и двойную аммиачную соль четыреххлористаго свинца (исходя изъ его двуокиса) $\text{PbCl}^4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$; подобную же соль уксусной кислоты, отвѣчающую PbX^4 , получили (1893) Hutchinson and Pallard, обрабатывая сурьку крѣпкою уксусною кислотою; составъ $\text{Pb}(\text{C}^2\text{H}_3\text{O}^2)^4$; плавится (и разлагается) около 175° . Браунеръ (1894) получилъ соли, отвѣчающія четырехфтористому свинцу PbF^4 и кислотѣ, ему соответствующей H^4PbF^6 . Такъ напр., обрабатывая свинцовокаліевую соль (гл. 18, вын. 35) крѣпкою HF , а также вышеупомянутую четырехуксусную соль растворомъ KHF^2 , Браунеръ получилъ кристал. HK^2PbF^3 , т. е. соль, служившую исходомъ для полученія фтора.

ландіи въ большихъ массахъ) находится **криолитъ** или фтористый алюминій съ фтористымъ натріемъ Na^3AlF^6 . Криолитъ также, какъ CaF^2 , въ водѣ нерастворимъ и съ H^2SO^4 даетъ HF . Малые же количества фтора открыли во многихъ случаяхъ даже въ тѣлѣ животныхъ, въ крови, въ мочѣ, въ костяхъ. Если находятся въ тѣлѣ животныхъ фтористые металлы, то они должны приноситься съ пищею, должны быть въ растеніяхъ и въ водѣ. И дѣйствительно, въ текущей водѣ, особенно въ морской водѣ, всегда находится нѣкоторое, хотя небольшое, количество фтористыхъ соединеній. **Фтористый водородъ** или **плавиковую кислоту** HF нельзя получать изъ плавикового шпата въ стеклянныхъ ретортахъ, потому что стекло измѣняется и разрушается плавиковою кислотою. Приготавливаютъ его въ сосудахъ свинцовыхъ или платиновыхъ, и когда желаютъ имѣть въ чистомъ видѣ, употребляютъ платиновые сосуды, потому что свинецъ въ дѣйствительности также дѣйствуетъ на фтористый водородъ, но только своею поверхностью, и когда на поверхности образуется слой, содержащій фтори-

[50] Шпатель онъ называется потому, что представляетъ видъ кристалловъ, измѣющихъ ясное листовообразное, а потому легко раскалывается на отдѣльности, огранченныя плоскостями. Плавиковымъ же называютъ его вслѣдствіе того, что онъ придаетъ легкоплавкость руднымъ подмѣсамъ при выплавкѣ металловъ, потому что съ SiO^2 реагируетъ: $\text{SiO}^2 + 2\text{CaF}^2 = 2\text{CaO} + \text{SiF}^4$, а SiF^4 есть газъ, вѣсаетъ же съ другимъ колич. SiO^2 даетъ стеклообразный сплавъ или шлакъ. Находится плавиковый шпатель въ горныхъ жилахъ и породахъ, иногда довольно значительными массами. Кристаллизуется всегда въ формахъ правильной системы, иногда весьма большими, полупрозрачными и безцвѣтными или разнообразно окрашенными кубическими кристаллами. Въ водѣ онъ нерастворимъ, при дѣйствіи жара плавится и потомъ, при охлажденіи, кристаллизуется. Удѣльный вѣсъ его 3,1. Накаливая плавиковый шпатель въ парахъ воды, получаютъ известъ и фтористый водородъ: $\text{CaF}^2 + \text{H}^2\text{O} = \text{CaO} + 2\text{HF}$. Сплавляя плавиковый шпатель съ ѣдкимъ кали или натромъ и даже съ угольными ихъ солями, также легко производятъ двойное разложеніе, причемъ фторъ переходитъ къ калию или натрію, а кислородъ къ кальцію. Фтористый калий, въ водѣ растворимый, съ растворомъ солей кальція (осаждаетъ CaF^2 , напр., $\text{Ca}(\text{NO}^3)^2 + 2\text{KF} = \text{CaF}^2$ (въ осадкѣ) $+ 2\text{KNO}^3$. 26000 ч. воды растворяютъ 1 часть плавикового шпата.

стый свинецъ и сѣрносвинцовую соль, дальнѣйшаго дѣйствія тогда уже не происходитъ. Измельченный плавиковый шпатель съ сѣрной кислотой уже при обыкновенной температурѣ выдѣляетъ пары фтористаго водорода, дымящія на воздухѣ: $\text{CaF}^2 + \text{H}^2\text{SO}^4 = \text{CaSO}^4 + 2\text{HF}$. При температурѣ 130° плавиковый шпатель вполне разлагается сѣрной кислотой. Фтористый водородъ при этомъ выдѣляется въ видѣ паровъ, сжимаемыхъ въ охладительной смѣси въ безводную кислоту. Для облегченія сгущенія въ охлаждаемый приемникъ вливаютъ воды, п. ч. фтористый водородъ въ водѣ растворяется легко. Сгущенный въ безводномъ состояннн HF кипитъ при $+19^\circ$, уд. в. его при $12,8^\circ = 0,9849$ [51]. Въ водѣ HF растворяется съ отдѣленіемъ значительнаго количества тепла и даетъ постоянно кипящій растворъ, перегоняющійся около 120° ; значитъ, соединяется съ водою подобно хлористому водороду. Удѣльный вѣсъ такого раствора есть 1,15, составъ $\text{HF}2\text{H}^2\text{O}$ [52]. При большемъ количествѣ воды сперва гонится слабый растворъ. Для сохраненія, какъ крѣпкихъ растворовъ, такъ и безводной кислоты, необходимо употреблять платиновые сосуды, но слабая кислота удобно сохраняется и въ сосудахъ изъ гуттаперчи или даже въ стеклянныхъ сосудахъ, внутри облитыхъ расплавленнымъ и потомъ отвердѣвшимъ парафиномъ. На углеводороды и воскообразныя вещества фтористый водородъ не дѣйствуетъ, тогда какъ на металлы, стекло, фарфоръ и большинство каменныхъ веществъ [53] фтористый водородъ дѣйствуетъ раз-

вѣдающимъ образомъ. Онъ развѣдаетъ также кожу и отличается большою ядовитостью, такъ что работать съ плавиковою кислотой, необходимо всегда подѣ сильною тягою, чтобы пары этого вещества не могли быть вдыхаемы. Металлоиды не дѣйствуютъ на фтористый водородъ; но всѣ металлы за исключеніемъ ртути, серебра, золота и платины, разлагаютъ фтористый водородъ выдѣляя газообразный водородъ. Съ основами онъ прямо даетъ фтористые металлы и вообще относится во многомъ, какъ HCl. Но однако есть и явныя индивидуальныя различія, притомъ гораздо большія, чѣмъ между HCl, HBr и HI. Такъ, серебряныя соединенія этихъ послѣднихъ неразстворимы въ водѣ, а фтористое серебро AgF растворимо. Наоборотъ, CaF^2 въ водѣ нерастворимъ, тогда какъ CaCl^2 , CaBr^2 , CaI^2 не только въ водѣ растворимы, но и притягиваютъ ее съ большою силою. Ни HCl, ни HBr или HI не дѣйствуютъ на песокъ и стекло, а HF ихъ развѣдаетъ, образуя газообразный фтористый кремннй SiF^4 . Другія галоидныя кислоты съ Na

[53] Развѣдающее дѣйствіе плавиковой кислоты на стекло и т. п. кремнеземистыя соединенія основывается на томъ, что HF дѣйствуетъ на кремнеземъ SiO^2 , какъ будетъ при описаннн его (гл. 18) рассмотрѣно подробно, образуя газообразный SiF^4 , а именно: $\text{SiO}^2 + 4\text{HF} = \text{SiF}^4 + 2\text{H}^2\text{O}$; кремнеземъ же образуетъ вязнущее (кислотное) начало стекла и массы каменныхъ веществъ, составляющихъ соли кремнезема. Когда онъ удалится — связь нарушается. Этнмъ пользуются въ техникѣ и лабораторіяхъ для вытравки рисунковъ, дѣлений и т. п. на стеклѣ.

Для гравированія на стеклѣ поверхность его покрываютъ слоемъ лака, составленнаго изъ 4 частей воска и 1 части терпентина. На этотъ лакъ не дѣйствуетъ плавиковая кислота; онъ довольно мягокъ и на немъ легко проводятъ черты, проходящія до самаго стекла. Стальнымъ остриемъ наносятъ черты и потомъ помѣщаютъ его въ свинцовое корытце, въ которое положены плавиковый шпатель и сѣрная кислота. Сѣрную кислоту должно брать въ значительномъ избыткѣ, потому что иначе получаются черты прозрачныя (отъ образованія кремнефтористаго водорода). Послѣ болѣе или менѣе продолжительнаго дѣйствія, лакъ снимаютъ (плавятъ) и получаютъ нанесенныя остриемъ черты въ видѣ матовыхъ линий. Для гравированія на стеклѣ можно также наносить на него прямо смѣсь кремнефтористыхъ metalloвъ съ сѣрною кислотой, потому что она даетъ HF, рисунокъ получается матовый.

[51] Это данныя Гоге. Фреми получалъ безводную HF, разлагая накаленный PbF^2 водородомъ или накаливая двойную соль HKF^2 , которая кристаллизуется легко (кубами) изъ раствора HF, половина котораго насыщена KNO.

[52] Всѣ свойства плавиковой кислоты напоминаютъ свойства соляной, а потому сравнительно легкую сжимаемость HF (кипитъ $+19^\circ$, HCl — 83°) должно объяснять тѣмъ, что она полимеризуется при низкихъ температурахъ, какъ далѣе объяснено, образуя HF^2 , а потому въ жидкомъ видѣ представляетъ уже различіе отъ HCl, для которой явленіе подобнаго рода до сихъ поръ не замѣчено. Растворъ съ 70% HF не застываетъ при -70° , а съ 55% HF даетъ при -45° гидратъ HFH^2O , плавящійся при -35° (Metzner, 1899).

или К даютъ лишь среднія соли KCl, NaCl, а HF образуетъ и кислоты, напр., KHF^2 (а растворяя KF въ жидк. HF, получается и $\text{KHF}^2\text{2HF}$). Это послѣднее свойство находится въ связи съ тѣмъ, что при температурахъ обыкновенныхъ плотность паровъ фтористаго водорода близка къ 20, что отвѣчаетъ формулѣ H^2F^2 , какъ показалъ Маллетъ (1881), но при нагреваніи происходитъ деполимеризація, и плотность приближается къ 10, какъ слѣдуетъ по формулѣ HF [54].

Аналогія съ хлоромъ двухъ другихъ галоидовъ, брома и іода, гораздо болѣе совершенна. Не только HBr и HI очень сходны съ HCl, но и сами бромъ и іодъ во многихъ реакціяхъ сходны съ хлоромъ [55], также и свойства соот-

[54] Mallet (1881) сдѣлалъ опредѣленія плотности при 30° и 100° , ранѣе того Gore (1869) опредѣлялъ плотность паровъ HF при 100° , а Thøgers and Hambly (1888) сдѣлали 14 опредѣленій отъ 26° до 88° и показали, что плотность въ этомъ предѣлѣ температуръ постепенно уменьшается, подобно тому, какъ это замѣчено давно и хорошо изучено для паровъ уксусной кислоты, NO^2 и др. Способность HF полимеризоваться въ H^2F^2 вѣроятно находится въ связи со свойствомъ многихъ фтористыхъ металловъ давать кислоты соли; представители могутъ служить KHF^2 и H^2SiF^6 . Мы видѣли выше, что у HCl есть также способность (образуются, напр., H^2PtCl^6 и т. п.), а потому и это свойство плавиковой кислоты не стоитъ уединенно отъ свойствъ другихъ галоидовъ (см. 47 bis).

[55] Такъ, напр., опытъ съ потаемъ (вып. 16) совершенно такъ же идетъ съ Br, какъ съ Cl. Весьма поучительный опытъ прямого соединенія галоидовъ съ металлами представляетъ небольшой кусокъ (стружка) алюминія, брошенная въ сосудъ съ жидкимъ бромомъ: алюминій легче, плаваетъ на бромѣ и, спустя нѣкоторое время, реакція наступаетъ, сопровождаемая отдѣленіемъ тепла, свѣта и паровъ брома. Накаленный кусокъ металла быстро движется по поверхности брома и происходящій AlBr^3 растворяется въ бромѣ (см. вып. 23).

Приводимъ для сравненія нѣсколько термодинамическихъ данныхъ (Томсона) для аналогическихъ дѣйствій 1) хлора, 2) брома и 3) іода по отношенію къ металламъ, называя атомъ галоида чрезъ X и ставя знакъ + для обозначенія веществъ дѣйствующихъ. Всѣ числа даны въ тысячахъ калорий и отнесены къ граммому частичному вѣсу и къ обыкновенной температурѣ:

	1	2	3		1	2	3
$\text{K}^2 + \text{X}^2$	211	191	160	$\text{Ca} + \text{X}^2$	170	141	—
$\text{Na}^2 + \text{X}^2$	195	172	138	$\text{Ba} + \text{X}^2$	195	170	—
$\text{Ag}^2 + \text{X}^2$	59	45	28	$\text{Zn} + \text{X}^2$	97	76	49
$\text{Hg}^2 + \text{X}^2$	83	68	48	$\text{Pb} + \text{X}^2$	83	64	40
$\text{Hg} + \text{X}^2$	63	51	34	$\text{Al} + \text{X}^2$	161	120	70

вѣтственныхъ металлическихъ соединеній хлора, брома и іода весьма близки между собою. Такъ, хлористые, бромистые и іодистые калий и натрій представляютъ тѣла правильной системы, растворимыя въ водѣ; хлористый кальцій, алюминій, магній, барій—растворимы въ водѣ, какъ бромистыя и іодистыя соединенія этихъ металловъ. Іодистое и бромистое серебро, іодистый и бромистый свинецъ также мало растворимы въ водѣ, какъ и хлористые серебро и свинецъ. Кислородныя соединенія брома и іода также представляютъ весьма большую аналогію съ соответственными соединеніями хлора; напр., HBrO отвѣчаетъ HClO , и обѣ имѣютъ бѣлыя свойства. Іодъ былъ открытъ въ 1811 г. Куртуа въ золѣ морскихъ водорослей (varechs) и вскорѣ изслѣдованъ Клеманомъ, Гей-Люссакомъ и Деви. Въ 1826 г. Баларъ открылъ и изучилъ бромъ въ маточномъ рассолѣ морской воды.

Бромъ и іодъ находятся въ морской водѣ въ соединеніи съ металлами, какъ и хлоръ. Однако, количество бромистыхъ, а особенно іодистыхъ металловъ въ морской водѣ столь не велико, что только чувствительными реакціями можно открыть ихъ присутствіе [56]. При полученіи соли изъ морской воды бывшіе въ ней бромистые металлы остаются въ маточныхъ рассолахъ, потому что не достигаютъ насыщенія. Затѣмъ бромъ и іодъ, соединенные съ серебромъ, находятся вмѣстѣ съ хлористымъ серебромъ, какъ рѣдкія руды, преимущественно въ Америкѣ. Нѣкоторые цѣлебные соляные

Вездѣ хлоръ даетъ болѣе брома а бромъ болѣе іода По опред. Esbreicher'a (1896) для сжиженныхъ галоидныхъ кислотъ:

	HCl	HBr	HI
Темп. плавленія	$-111^\circ,1$	$-87^\circ,9$	$-50^\circ,8$
кипѣнія	$-83^\circ,7$	$-64^\circ,9$	$-34^\circ,1$

Замѣтимъ, что скрытое тепло испаренія частичнаго вѣса Br^2 около 7,2 и іода 6,0 т. ед. т., а скрытое тепло затвердванія Br^2 около 0,3, I^2 около 3,0 тысячъ ед. тепла. Изъ этихъ чиселъ видно, что разность температуръ зависитъ не отъ разности состояній. Напр., пары іода съ Zn дали бы при образованія $\text{ZnI}^2 + 4\text{H} + 3$ или около 60 т. ед. тепла, или въ $1\frac{1}{2}$ раза менше, чѣмъ $\text{Zn} + \text{Cl}^2$.

[56] Въ литрѣ морской воды около 20 грам. хлора и около 0,07 гр. брома. Въ Мертвомъ морѣ брома развѣ въ 10 болѣе.

минеральные источники (крейцнахские, старорусские) содержат бромистые и йодистые металлы, всегда в подмеси к избытку хлористаго натрия. Тѣ верхніе слои стассфуртской каменной соли (гл. 10), которые служатъ для добыванія солей калия, содержатъ также бромистые металлы [57]. Эти послѣдніе скопляются при кристаллизаціи солей калия въ послѣднихъ маточныхъ рассолахъ, которые нынѣ доставляютъ (вмѣстѣ съ нѣкоторыми американскими источниками) главную массу брома для общаго потребленія. Изъ смѣси растворовъ бромистыхъ и хлористыхъ металловъ легко выдѣлать бромъ, вслѣдствіе того, что хлоръ вытѣсняетъ бромъ изъ его соединеній съ Na, Mg, Ca и многими другими. Безцвѣтный растворъ бромистыхъ и хлористыхъ металловъ, черезъ пропусканіе хлора, окрашивается въ оранжевый цвѣтъ отъ выдѣляющагося брома [58]. Подобнымъ

[57] Но іода въ стассфуртскомъ карнатитѣ не находятъ.

[58] Необходимо однако, чтобы хлоръ не былъ въ большомъ изыщкѣ, потому что иначе въ бромѣ остается хлоръ. Продажный бромъ шершаво и содержитъ хлоръ, въ видѣ хлористаго брома. Онъ растворимъ въ водѣ, чѣмъ бромъ, и этимъ путемъ можетъ быть удаленъ. Для полученія чистаго брома продажный бромъ промываютъ водою, сушатъ сѣрною кислотою, перегоняютъ съ термометромъ, собирая части, кипящія около 58°, превращаютъ большую часть въ KBr и къ его раствору прибавляютъ остатокъ брома, чтобы выдѣлать іодъ, который и удаляютъ взбалтываніемъ съ CS². При нагрѣваніи полученнаго такимъ образомъ KBr съ MnO² и H²SO⁴ получаютъ бромъ уже свободный отъ іода, который, впрочемъ, въ нѣкоторыхъ сортахъ продажнаго брома (напр., стассфуртскаго) вовсе не содержится. Если затѣмъ превратить часть Br въ KBr, а другую въ KBrO³, то ихъ смѣсь (въ указанной равенствомъ пропорціи) при перегонкѣ съ сѣрною кислотою даетъ бромъ: 5KBr + KBrO³ + 6H²SO⁴ = 6KHSO⁴ + 3H²O + 3Br². Послѣ растворенія брома въ кринокомъ растворѣ бромистаго калия и осажденія избыткомъ воды, бромъ теряетъ весь хлоръ, въ немъ бывший, потому что онъ даетъ съ CaBr² хлористый кальцій.

[59] Съ давнихъ поръ шло разнорѣчіе о температурѣ плавленія чистаго брома. Одни давали ее отъ -7° до -8°, другіе отъ -20° до -25°. Благодаря изслѣдованію Рамазай и Юнга (1885) нынѣ нѣтъ сомнѣнія, что чистый бромъ плавится около -7°. Для твердаго брома при t получена упругость p мм.

p	= 20	25	30	35	40	45	мм.
t	= -16,6	-14	-12	-10	-8,4	-7,0	

образомъ можно извлекать бромъ въ заводской практикѣ, но еще проще прямо прибавлять къ маточному раствору небольшое количество перекиси марганца и сѣрной кислоты. Онѣ дѣлаютъ часть хлора свободнымъ, и эта часть хлора выдѣляетъ бромъ. Бромъ представляетъ **темнобурую жидкость**, дающую бурные пары съ вреднымъ, тяжелымъ, удушливымъ запахомъ, откуда дано брому его названіе (отъ греческаго слова — зловонный). Плотность паровъ брома показываетъ, что частицы его содержатъ Br². При охлажденіи бромъ замерзаетъ въ буровато-сѣрыя чешуйки. Температура плавленія чистаго брома -7°,05 [59]. Жидкій бромъ при 0° имѣетъ плотность 3,187, а при 15° около 3,0. Температура кипѣнія брома лежитъ при 58°,7 (Рамазай). Бромъ, какъ и хлоръ, растворимъ въ водѣ: на 1 часть брома при 5° требуется 27 частей воды, при 15°—29 частей воды. Водяной растворъ брома имѣетъ желтовато-

Для жидкаго брома:

p	= 50	100	200	400	600	760	мм.
t	= -5°,0	+8°,2	23°,4	40°,4	51°,9	58°,7	

Эти кривыя пересѣкаются при -7°,05. Сверхъ того, при сравненіи упругости пара многихъ жидкостей (напр., давнихъ въ гл. 2, вын. 27), Рамазай и Юнгъ замѣтили, что отношеніе абсолютныхъ температуръ (т. е. $t + 273$), отвѣчающихъ равнымъ упругостямъ, для всякой пары веществъ **измѣняется прямолинейно** въ зависимости отъ t , а потому для указанныхъ давленій p Рамазай и Юнгъ опредѣлили отношеніе $t + 273$ для воды и брома и нашли, что прямыя линіи, выражающія эти отношенія для жидкаго и твердаго брома, пересѣкаются также при 7°,05. Такъ, напр., для твердаго брома:

p	= 20	25	30	35	40	45	мм.
$273 + t$	256,4	259	261	263	264,6	266	
$273 + t'$	295,3	299	302,1	304,8	307,2	309,3	
c	= 1,152	1,154	1,157	1,159	1,161	1,163,	

гдѣ t' означаетъ температуру воды, отвѣчающую упругости паровъ p , и гдѣ c есть отношеніе $273 + t'$ къ $273 + t$. Величина c очевидно съ большою точностію выражается прямою линіею $c = 1,1703 + 0,0011t$. Точно такимъ же путемъ для жидкаго брома находимъ по отношенію къ водѣ $c_1 = 1,1585 - 0,00057t$. Пересѣченіе этихъ прямыхъ опять отвѣчаетъ -7°,06, чѣмъ и утверждена вновь выше данная температура плавленія брома. Такимъ образомъ возможно при современномъ запасѣ свѣдѣній точно устанавливать и **провѣрять** температуры плавленія. Точно такъ же Рамазай и Юнгъ установили постоянныя точки для іода.

красный цвѣтъ и при охлажденіи до -2° выдѣляетъ кристаллы, содержащіе на частицу брома 10 частицъ воды [60]. Спиртъ растворяетъ большее количество брома, а эфиръ еще болѣе значительное. Но въ такихъ растворахъ современемъ образуются продукты дѣйствія брома на эти органическія вещества. Водяные растворы бромистыхъ металловъ также растворяютъ много брома.

Что касается до іода, то его извлекаютъ почти исключительно изъ маточныхъ разсоловъ послѣ кристаллизаціи природной (чилийской) селитры NaNO_3 и золы морскихъ растений или водорослей, выбрасываемыхъ приливами океана на берега Франціи, Англии и Испаніи, иногда въ значительномъ количествѣ. Большинство такихъ водорослей суть породы *fucus*, *laminaria* и т. п. Сплавленную золу такихъ водорослей называютъ въ Шотландіи *kerl*, а въ Нормандіи *vaesch*. Въ водоросляхъ и морскихъ губкахъ скопляются довольно значительныя количества іода (отчасти въ видѣ особыхъ органическихъ соединеній, найденныхъ Готье даже въ воздухѣ и морской водѣ, хотя и въ очень малыхъ дозахъ). Когда обжигаютъ водоросли (или подвергаютъ ихъ сухой перегонкѣ), тогда остается зола, содержащая преимущественно соли калия, натрія, кальція. Металлы въ растеніяхъ находятся въ видѣ солей органическихъ кислотъ. При обжиганіи органическія соли разлагаются, образуя углекислыя соли кали и натра. Оттого въ золѣ морскихъ растений находится угленатровая соль, или сода. Ее выщелачиваютъ, т. е. растворяютъ нагрѣтой водой; при испареніи такихъ щелоковъ выдѣляются сода и др. соли, но часть веществъ остается въ растворѣ. Эти-то маточ-

[60] Наблюденія, произведенныя Патерно и Наазин (по способу Рауды, гл. 1, вын. 49) надъ температурою образованія льда ($-0^{\circ}, 115$ при содержаніи 1,391 гр. брома на 100 гр. воды) въ водяномъ растворѣ брома, показали, что бромъ содержится въ растворахъ въ видѣ частицы Br^2 . Подобные же опыты, произведенныя для іода (Клобуковъ 1889 и Бекманъ 1890), показываютъ въ растворахъ частицу I^2 .

Б. Розебушъ изслѣдовалъ гидратъ брома столь же подробно, какъ и гидратъ хлора (вын. 9, 10). Температура полного распада гидрата $+6^{\circ}, 2$, плотность $\text{Br}^2 \cdot 10\text{H}_2\text{O} = 1,49$.

ные растворы, остающіеся отъ полученія соды, и содержатъ въ себѣ хлоръ, бромъ и іодъ, въ соединеніи съ металлами, особенно много хлора и іода. 13000 кил. золы — *vaesch* — даютъ около 1000 к. соды и 15 к. іода. Выдѣленіе іода изъ маточныхъ растворовъ совершается сравнительно легко, потому что хлоръ выдѣляетъ іодъ изъ іодистаго калия и др. соединеній его съ металлами. Не только хлоръ вытѣсняетъ іодъ изъ іодистаго натрія, но то же дѣлаетъ и сѣрная кислота. Сѣрная кислота, дѣйствуя на іодистый металлъ, дѣлаетъ іодистый водородъ свободнымъ, но тогда HJ съ H^2SO_4 разлагается (см. далѣе), особенно же въ присутствіи веществъ, способныхъ выдѣлять кислородъ, напр., хромовой кислоты, азотной к. и даже солей окиси желѣза [61]. Освобожденный іодъ по малой своей растворимости въ водѣ выдѣляется въ осадокъ. Чтобы очистить іодъ, его возгоняютъ и, удаливъ первыя и послѣднія доли воз-

[61] Вообще $2\text{HJ} + \text{O} = \text{J}^2 + \text{H}^2\text{O}$, если кислородъ предлагается веществомъ, легко его выдѣляющимъ. Соединенія, отвѣчающія высшимъ степенямъ окисленія или охлоренія, поэтому часто съ HJ даютъ свою низшую степень. Окись желѣза FeO^2 есть высшая степень, FeO низшая, первой отвѣчаетъ FeX^3 , второй FeX^2 ; подъ влияніемъ HJ этотъ переходъ и происходитъ. Такъ, H^2O^2 и O^2 (гл. 4) способны освобождать іодъ изъ HJ . Соединенія окиси мѣди CuO или CuX^2 даютъ соед. закиси Cu^2O или CuX . Даже сѣрная кислота, отвѣчающая высшей степени SO^3 , можетъ такъ дѣйствовать, образуя низшую степень SO^2 . Еще болѣе легко идетъ освобожденіе іода изъ HJ подъ влияніемъ веществъ, способныхъ выдѣлять кислородъ. Практически пользуются всѣческими способами окисленія, чтобы выдѣлять іодъ изъ кислой жидкости, содержащей, напр., сѣрную кислоту и HJ . Чаще всего примѣняютъ азотистую кислоту и др. высшіе окислы азота, которые тогда переходятъ въ NO . Можно даже на HJ для выдѣленія іода дѣйствовать HJO^2 и т. п. Но въ подобныхъ реакціяхъ окисленія HJ есть своя предѣлы, потому что при извѣстныхъ условіяхъ, особенно слабыхъ растворахъ, освобождающійся іодъ самъ можетъ дѣйствовать, какъ окислитель, т. е. выражаетъ характеръ галогидовъ.

Изъ іодноватыхъ солей іодъ выдѣляется при помощи сѣристокислыхъ солей, напр.: $2\text{NaJO}^2 + 3\text{Na}^2\text{SO}^2 + 2\text{NaHSO}^2 = \text{J}^2 + \text{H}^2\text{O} + 5\text{Na}^2\text{SO}^4$, т. е. іодноватая кислота раскисляется сѣристой, переходящею въ сѣрную. Въ Чиле, при извлеченіи чилийской селитры NaNO_3 остаются маточные растворы, содержащіе NaJO^2 и указаннымъ путемъ изъ нихъ получаютъ іодъ.

гона, собираютъ только среднюю часть. Иодъ прямо изъ паровъ переходитъ въ кристаллическое состояніе и садится въ охлаждаемыхъ частяхъ аппарата въ видѣ пластинчатыхъ кристалловъ, имѣющихъ черновато-сѣрый цвѣтъ и металлическій блескъ. Удѣльный вѣсъ кристалловъ іода равенъ 4,93 при 4°. При 115,1° онъ плавится, а при 183,05° кипитъ [62]. Пары его получаются при температурахъ гораздо болѣе низкихъ и имѣютъ фіолетовый цвѣтъ, отчего іодъ и получилъ свое названіе. Запахъ іода напоминаетъ характеристической запахъ хлорноватистой кислоты; вкусъ его острый и терпкій. Кожу и органы тѣла онъ разрушаетъ и вслѣдствіе того нерѣдко употребляется для прижиганія, раздраженія кожи. Отъ малаго количества іода кожа бурѣетъ; но это окрашиваніе исчезаетъ черезъ нѣсколько времени, отчасти черезъ улетучиваніе іода. Вода растворяетъ только $\frac{1}{6000}$ долю іода. Черезъ это получается бурый растворъ, который дѣйствуетъ бѣлящимъ образомъ, но уже гораздо слабѣе, чѣмъ бромъ и хлоръ. Вода, содержащая въ своемъ растворѣ соли, въ особенности іодистые металлы, болѣе растворяетъ іода, и такой растворъ имѣетъ темнобурый цвѣтъ. Спиртъ и эфиръ растворяютъ небольшое количество іода, пріобрѣтая бурый цвѣтъ; отъ содержанія въ спиртѣ небольшого количества іодистыхъ соединений, напр., іодистаго этила, растворимость значи-

тельно увеличивается [63]. Растворы іода въ сѣрнистомъ углеродѣ и въ хлороформѣ окрашиваются въ розовый цвѣтъ (при нѣсколько большемъ количествѣ іода получается фіолетовое окрашиваніе). Розовое окрашиваніе хлороформа отъ малаго количества іода уже ясно видно и даетъ легкую возможность опредѣлить присутствіе освобожденнаго (напр., при помощи Cl изъ KJ) іода въ малыхъ количествахъ. То окрашиваніе, которое свободный іодъ даетъ съ крахмаломъ, можетъ служить также, какъ упомянуто уже неоднократно ранѣе, для открытія іода.

Переходя къ характеристикѣ соединений, образуемыхъ бромомъ и іодомъ, должно замѣтить прежде всего, что составъ и физическія и химическія ихъ свойства сходны съ соответственными соединениями хлора, и всѣ измѣненія идутъ въ томъ порядкѣ, въ какомъ измѣняются вѣса атомовъ входящаго галоида, или вѣсъ частицы соединения, т. е. бромъ придаетъ свойства среднія между тѣми, которыя сообщаются хлоромъ и іодомъ. При большемъ вѣсѣ частицы—получаются вещества, обладающія высшимъ удѣльнымъ вѣсомъ, высшею температурою плавленія и кипѣнія и т. п. Хлоръ въ свободномъ состояніи кипитъ только около—35°, бромъ около +60°, іодъ выше +180°. По закону Авогадро-Жерара, въ газообразномъ состояніи плотности паровъ названныхъ элементовъ пропорціональны атомнымъ вѣсамъ; а здѣсь, по крайней мѣрѣ приблизительно, и въ жидкомъ (твердомъ) состояніи плотности относятся такъ же

[62] Стась для окончательнаго очищенія іода растворялъ его въ крѣпкомъ растворѣ KJ и осаждалъ прибавленіемъ воды, а Ланденбургъ (1902) очисти́лъ іодъ въ видѣ осадка AgJ, забальтовавъ его съ избыткомъ крѣпкаго раствора амміака, такъ какъ 100 гр. ѣдкаго амміака растворяютъ при 16° только 0,0045 AgJ, а растворимость AgCl развѣ въ 1000 болѣе. Обрабатывая чистымъ пинкомъ и сѣрною к., превращаютъ іодъ въ ZnJ², а его растворъ съ азотистой кисл. даетъ іодъ. Для такого іода Ланденбургъ нашелъ атом. вѣс. J = 126,96, а Стась для имъ очищеннаго J = 126,85, если O = 16. У Стаса вѣроятно были подмѣсъ хлористаго іода. Но нельзя думать, что у Ланденбурга не осталось въ іодѣ еще сколько либо хлора или брома, тѣмъ болѣе, что сушеніе производилось хлористымъ кальціемъ, а свободный іодъ, вѣроятно, съ СаСl² далъ хоть немного СаJ² и Cl², и это опять ввело хлоръ въ іодъ (см. выш. 66). Подмѣсы же Cl и Br должны уменьшать ат. вѣсъ іода, а потому я полагаю, что ат. вѣсъ іода неменѣе 127, и вѣроятно даже немного болѣе 127.

[63] Растворимость іода въ растворахъ, содержащихъ іодистые металлы и вообще іодистыя соединения, можетъ служить, съ одной стороны, указателемъ того, что раствореніе вызывается подобіемъ, а съ другой—служитъ косвеннымъ доказательствомъ того представленія о растворахъ, которое приведено въ гл. 1, потому что во многихъ уже случаяхъ удалось получить изъ подобныхъ растворовъ нестойкія многоіодистыя соединенія, подобныя кристалло-гидратамъ. Такъ, іодистый тетраэтраль аммоній N(CH³)³J соединяется съ J² и J⁴. Даже растворъ J² въ насыщенномъ растворѣ KJ представляетъ слѣды образованія опредѣленнаго соединенія KJ³. Такъ, спиртовой растворъ KJ³ не отдаетъ CS² іодъ, хотя CS² отнимаетъ іодъ отъ спиртового раствора самого іода (Girault, Jørgensen и др.). См. гл. 13; выш. 3 bis.

почти, какъ вѣса атомовъ. Раздѣливъ атомный вѣсъ хлора (35,5) на его уд. вѣсъ въ жидкомъ видѣ (1,3), получаемъ объемъ=27, для брома (80/3,1) тоже 26, какъ и для іода (127/4,9)=26. [64]. При всемъ сходствѣ бромистыхъ и іодистыхъ металловъ съ соответственными хлористыми металлами [65], хлоръ легко вытѣсняетъ бромъ и іодъ, а бромъ освобождаетъ іодъ, но изслѣдованія проф. Потылицина (1880) показали, что *обратное* вытѣсненіе хлора бромомъ существуетъ, какъ въ растворахъ, такъ и при накаиваніи хлористыхъ металловъ въ атмосферѣ паровъ брома, то есть совершается распредѣленіе металла между галоидами (по ученію Бертолле), съ тѣмъ однако, что большая доля отходитъ къ хлору, а это показываетъ его большее сродство къ металламъ сравнительно съ бромомъ и іодомъ [66]. Эти послѣдніе

[64] Равенство атомныхъ объемовъ самихъ галоидовъ тѣмъ примѣчательнѣе, что во всѣхъ галоидныхъ соединеніяхъ объемъ возрастаетъ съ замѣною фтора хлоромъ, бромомъ и іодомъ. Такъ, напр., объемъ NaF (получается чрезъ дѣленіе вѣса, выраженного формулою, на уд. в.) около 15, NaCl 27, NaBr 34, NaI 41. Объемы SiHCl³ 82, а соответственнаго бромистаго соед. 108; іодистаго 122.

[65] Но плотность (темп. кипѣнія и ин. др.) бромистаго соед. болѣе, чѣмъ хлористаго, а іодистаго еще выше.

[66] А. Л. Потылицинъ показалъ, что при нагреваніи въ запаянной трубкѣ различныхъ хлористыхъ металловъ съ эквивалентнымъ количествомъ брома, во всѣхъ случаяхъ происходитъ распредѣленіе металла между галоидами, и въ окончательномъ продуктѣ количества хлора, замѣшеннаго бромомъ, пропорціональны атомнымъ вѣсамъ взятыхъ металловъ и обратно пропорціональны ихъ эквивалентности: такъ, если взять NaCl + Br, то изъ 100 ч. хлора 5,54 замѣстятъ бромомъ, а если AgCl + Br, то 27,28 ч. Эти числа относятся между собою какъ 1:4,9, а атомные вѣса Na : Ag = 1:4,7. Вообще, если взять хлористое соединеніе MClⁿ, то оно съ *n* Br даетъ процентъ замѣненія = 4M/*n*², гдѣ M есть атомный вѣсъ металла. Надежный законъ выведенъ изъ наблюденій надъ соед.: Li, Na, K, Ag (*n* = 1); Ca, Sr, Ba, Li, Hg, Pb (*n* = 2), Bi (*n* = 3), Sn (*n* = 4) и Fe (*n* = 6). Въ этихъ опредѣленіяхъ Потылицина должно видѣть не только блестящее подтвержденіе *ученія Бертолле*, но новую попытку опредѣленія величинъ сродствъ. Главная же цѣль изслѣдованія состояла въ томъ, чтобы убѣдиться въ вытѣсненіи при такихъ случаяхъ, когда поглощается тепло, а оно здѣсь должно было поглощаться, такъ какъ всѣ бромистые металлы, образуясь, развиваютъ менѣе тепла, чѣмъ хло-

проявляютъ себя въ отношеніи къ окисламъ металловъ обыкновенно точно такъ же, какъ хлоръ. Накаивая K²CO³ въ парахъ іода, Гей-Люссакъ получилъ (какъ при хлорѣ) выдѣленіе кислорода и CO² (K²CO³ + J² = 2KJ + CO² + O). Только обратимостью реакціи между галоидами и кислородомъ выступаетъ для Br и J еще легче, чѣмъ для хлора. Такъ, кислородъ при накаиваніи весьма легко вытѣсняетъ іодъ изъ BaJ². Если іодистый алюминій въ струѣ кислорода прямо горитъ (Девиалль и Тростъ), то подобное же отношеніе существуетъ, хотя менѣе развитое, для хлористаго алюминія и показываетъ, что галоиды имѣютъ явно меньшее сродство къ металламъ, дающимъ слабыя основанія. Тѣмъ болѣе это относится къ металлоидамъ, образующимъ кислоты и отдѣляющимъ съ кислородомъ гораздо болѣе тепла, чѣмъ съ галоидами (выноса 13). Но и во всѣхъ этихъ случаяхъ сродство (и количества выдѣляемаго тепла) іода и брома меньше, чѣмъ хлора уже потому, что атомные вѣса больше. Еще яснѣе, чѣмъ въ отношеніи къ металламъ, меньшій запасъ энергіи въ іодѣ

ристые, какъ видно по числамъ 55-й выноски. Если масса брома увеличивается, то и количества вытѣсненнаго хлора возрастаютъ. Напр., если на частицу NaCl будутъ дѣйствовать массы брома 1 и 4 эквивалентовъ, то проценты вытѣсненнаго хлора будутъ: 6,08 и 12,46%; при дѣйствіи на частицу BaCl² 1, 4, 25 и 100 частицъ брома вытѣсняется хлора: 7, 8; 17,6; 35,0; 45,0%. Если дѣйствовать эквивалентнымъ количествомъ хлористаго водорода на бромистые металлы въ запаянныхъ трубкахъ и въ отсутствіи воды при температурѣ около 300°, то проценты замѣненія брома хлоромъ при двойныхъ разложеніяхъ между одноквивалентными металлами обратно пропорціональны атомнымъ вѣсамъ. Напр., NaBr + HCl даетъ въ предѣлѣ 21% вытѣсненія, KCl 12, AgCl 4 1/2%. Въ водномъ растворѣ, хотя явленіе усложняется участіемъ воды, въ сущности происходитъ то же самое. Реакціи идутъ сами собой въ ту и другую сторону при обыкновенной температурѣ, но съ различной скоростью. При дѣйствіи, напр., слабого раствора (1 экв. на 5 лит.) хлористаго натрія на бромистое серебро при обыкновенной температурѣ замѣнено брома въ 6 1/2 сутокъ 2,07%; съ KCl—1,5%. При дѣйствіи избытка хлористаго металла величина обѣихъ возрастаетъ. Эти превращенія идутъ также съ поглощеніемъ тепла. Обратныя реакціи, выдѣляющія тепло, идутъ несравненно быстрѣе, но также до известнаго предѣла.

и бромъ выступаетъ въ отношеніи галогидовъ къ водороду. Всѣ они въ большей или меньшей степени легко въ парообразномъ состояніи вступаютъ въ прямое замѣщеніе съ газообразнымъ водородомъ, напр., въ присутствіи губчатой платины, образуя галогидныя кислоты HX , но эти послѣднія далеко неодинаково постоянны: HCl наиболѣе, HJ наименѣе прочны, HBr занимаетъ средину. Надобно очень сильный жаръ, чтобы разложить лишь отчасти HCl , а HJ разлагается на свѣту даже при обыкновенной температурѣ, а при накаливаніи очень легко. А потому реакція $J^2 + H^2 = 2HJ$ весьма легко обратима и HJ легко диссоциируетъ [67]. Для превращенія $2HCl$ въ

$H^2 + Cl^2$, судя по прямому измѣренію выдѣляющагося тепла, надобно затратить 44 тыс. ед. тепла (п. ч. образованіе HCl развиваетъ 22 т. ед. т.). Для разложенія $2HBr$ на $H^2 + Br^2$, если бромъ получается въ парообразномъ состояніи, расходъ тепла уже только около 24 тыс. ед. т., а при разложенія $2HI$ на H^2 и I^2 въ видѣ паровъ не поглощается, а *развивается* около 3 тыс. ед. т. [68], что стоитъ, безъ сомнѣнія, въ причинной связи съ большою прочностію HCl , легкою разлагаемостію HJ и промежуточными свойствами HBr . Отсюда становится ожидаемымъ, что хлоръ способенъ ясно разлагать воду съ выдѣленіемъ кислорода, а іодъ не въ силахъ уже произвести это выдѣленіе [69], хотя онъ можетъ освобо-

[67] Диссоціація іодистаго водорода подробно изучена Готфрейлемъ и потомъ Лемуанемъ, изъ изслѣдованій котораго извлекаемъ слѣдующія свѣдѣнія. Разложеніе HJ явно при 180° , но идетъ медленно, съ повышеніемъ температуры скорость и предѣлъ разложенія возрастаютъ. Обратное дѣйствіе таково же, то есть J^2 съ H^2 образуютъ $2HJ$ не только подъ вліяніемъ губчатой платины (Cogenwinder), которая ускоряетъ также и распаденіе HJ , но и само по себѣ, но только медленно. Предѣлъ обратной реакціи остается тотъ же, съ губчатой платиною или безъ нея. Увеличеніе давленія очень сильно ускоряетъ ходъ реакціи образованія HJ , а потому губчатая платина, ступая газу, дѣйствуетъ подобно давленію. При атмосферномъ давленіи распаденіе HJ достигаетъ предѣла при 250° въ нѣсколько мѣсяцевъ, а при 440° въ нѣсколько часовъ. Предѣлъ при 250° около 18% , распадѣнія, то есть изъ 100 ч. водорода, бывшаго въ HJ , около 18% можетъ при этой темпер. выдѣляться (этотъ водородъ легко измѣрять и судить о мѣрѣ диссоціаціи), но не болѣе, при 440° предѣлъ около 26% . Если же давленіе, подъ которымъ $2HJ$ переходить въ $H^2 + J^2$, будетъ $4\frac{1}{2}$ атм., то предѣлъ 24% , подъ давленіемъ $\frac{1}{2}$ атм. предѣлъ 29% . Малое вліяніе давленія на диссоціацію HJ (срав. N^2O_4 , гл. 6, вын. 46) опредѣляется тѣмъ, что реакція $2HJ = J^2 + H^2$ не сопровождается измѣненіемъ объема. Чтобы показать вліяніе времени, приведемъ числа, относящіяся къ 350° : 1) Реакція $H^2 + J^2$: 3 часа 88% , H^2 свободны; 8 час. 69% ; 34 ч. 48% ; 76 ч. 29% , и 327 часовъ $18,5\%$. H^2 осталось въ свободномъ состояніи; 2) обратное разложеніе $2HJ$: 9 час. 3% , H^2 освободилось, а чрезъ 250 час. $18,6\%$. H^2 стало свободнымъ, т. е. достигнуть предѣла. Прибавка излишняго водорода уменьшаетъ предѣлъ реакціи распадѣнія или увеличиваетъ образованіе HJ изъ $J^2 + H^2$, какъ и слѣдуетъ ждать по ученію Бертолле (гл. 10). Такъ, при 440° 26% . HJ распадается, если нѣтъ подмѣсы водорода. Если же подмѣшано H^2 , то распадается въ предѣлѣ вдвое меньшая масса HJ . Поэтому,

если будетъ взята безпредѣльная масса водорода, то распадѣнія HJ не будетъ. Свѣтъ содѣйствуетъ сильно распадѣнію HJ . При обыкновенной температурѣ 80° , HJ распадается отъ дѣйствія свѣта, а отъ одного вліянія температуры такой предѣлъ отвѣчаетъ очень высокимъ температурамъ. Ясное вліяніе свѣта, губчатой платины и нечистоты стекла (особ. Na^2SO_4 , которая разрушаетъ HJ) не только затрудняютъ изслѣдованіе, но и показываютъ, что въ реакціяхъ, подобныхъ $2HJ = J^2 + H^2$, сопровождающихся малымъ тепловымъ эффектомъ, всякія постороннія, малосильныя вліянія могутъ глубоко измѣнять ходъ явленія (вын. 47).

[68] Термическія опредѣленія Томсена (для 18°) дали въ тысячахъ калорий: $Cl + H = +22$, $HCl + Ag$ (т. е. много воды растворяетъ HCl) $= +17,3$, а потому $H + Cl + Ag = +39,3$. Взявъ частицы, должно все удвоить. $Br + H = +8,4$; $HBr + Ag = 19,9$; $H + Br + Ag = +28,3$. На испареніе Br^2 , по Бертелю, идетъ 7,2, слѣд., $Br^2 + H^2 = 16,8 + 7,2 = +24$; если Br^2 взять, для сравненія съ Cl^2 , въ видѣ паровъ. $H + J = -6,0$; $HJ + Ag = +19,2$, $H + J + Ag = +13,2$, а по Бертелю тепло плавленія $J^2,0$, на испареніе 6,0 тыс. ед. т., а потому $J^2 + H^2 = -2.6,0 + 3 + 6 = -3,0$, если іодъ взять въ видѣ пара. Бертелю на основаніи своихъ опредѣленій даетъ, однако, $+0,8$ тыс. ед. тепла. Подобныя разнорѣчія въ термодинамій, при несовершенствѣ существующихъ приемовъ, встрѣчаются нерѣдко и завязать отъ необходимости получать основныя числа обходнымъ путемъ. Такъ, для опред. тепла $H + J$, Томсенъ разлагалъ слабый растворъ KJ газообразнымъ хлоромъ, реакція дала $+26,2$, откуда, зная предварительно теплотные эффекты реакцій $KNO + HCl$, $KNO + HJ$ и $Cl + H$ въ водныхъ растворахъ, можно получить $H + J + Ag$, а потомъ, зная $HJ + Ag$, найти $J + H$. Очевидно, что неизбежныя погрѣшности могутъ накопляться.

[69] На основаніи ученія Бертолле и наблюд. Потылицина (вын. 66) должно думать,

ждать кислородъ изъ окисловъ калия или натрія, такъ какъ сродство ихъ къ галоидамъ очень значительно. По той же причинѣ кислородъ, особенно въ видѣ соединеній, способныхъ его отдѣлять (напр. SiO_2 , CrO_3 и т. п.), легко разлагаетъ HJ . Смѣсь $4\text{HJ} + \text{O}_2$ загорается отъ накаливаемыхъ веществъ, образуя воду и J_2 . Капля дымящей азотной кислоты загорается въ атмосферѣ HJ , выдѣляя смѣсь бурыхъ паровъ NO_2 и фиолетовыхъ паровъ йода. Въ присутствіи щелочей и массы воды йодъ, однако, способенъ окислять, какъ хлоръ, то есть воду разлагаетъ; чему помогаетъ сродство HJ къ щелочи и водѣ, какъ сѣрная к. помогаетъ цинку разлагать воду. Всего яснѣе выступаетъ относительная непрочность HJ лишь тогда, когда дѣло идетъ о газообразномъ состояніи. Если же галоидныя кислоты растворяются въ водѣ, то онѣ отдѣляютъ при этомъ столь много тепла, что между собою сближаются гораздо болѣе. Это видно изъ термохимическихъ данныхъ, потому при образованіи HX въ растворѣ (въ большой массѣ воды) изъ *газообразныхъ* простыхъ тѣлъ *развивается* для HCl 39, для HBr 32 и для HJ 18 тыс. ед. тепла [70]. Но особенно это видно изъ того, что растворы HBr и HJ въ водѣ представляютъ множество сходствъ съ растворами HCl , даже по способности давать гидраты, дымящіе и постоянно кипящіе растворы. Вслѣдствіе вышеизложеннаго, **бромистый и иодистый водородъ**, какъ вещества мало прочныя, не могутъ выдѣляться въ газообразномъ

однако, что нѣкоторые слѣды медленнаго разложенія воды йодомъ могутъ существовать. Въ этомъ смыслѣ будетъ понятно наблюденіе Доссюса и Вейта надъ тѣмъ, что растворимость йода въ водѣ увеличивается съ теченіемъ мѣсяцевъ прикосновенія. Тогда образуется HJ и онъ увеличиваетъ растворимость. Если іодъ изъ такого раствора извлечь сѣрными углеродомъ, то послѣ дѣйствія N^{O}_2 опять крахмаломъ можно открыть йодъ, какъ показали авторы. Можно думать, что множество подобныхъ реакцій, требующихъ много времени и совершающихся въ малыхъ количествахъ, до сихъ поръ укрывается отъ вниманія исследователей, все еще либо сомнѣвающихся въ общности ученія Бертолле, либо видящихъ только термохимическую сторону реакцірованія, либо упускающихъ изъ вниманія элементъ времени и вліяніе массъ.

[70] На основаніи данныхъ выв. 68.

состояніи во множествѣ тѣхъ условій, при которыхъ происходитъ HCl . Такъ, если дѣйствовать въ растворѣ сѣрною кислотою на NaJ , то происходятъ всѣ тѣ же явленія, какъ и при NaCl , но кислородъ сѣрной кислоты уже разлагаетъ освобождающійся HJ , образуя йодъ: $\text{H}^{\text{2}}\text{SO}_4 + 2\text{HJ} = 2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + \text{J}_2$. Эта реакція идетъ въ обратную сторону въ присутствіи *массы* (2000 ч. воды на 1 ч. SO_2) воды, въ чемъ проявляется не только сродство HJ къ водѣ, но и ея прямое участіе въ направленіи химическихъ реакцій, совершающихся при ея посредствѣ [71]. Поэтому, имѣя галоидную соль, легко получить (дѣйствуя $\text{H}^{\text{2}}\text{SO}_4$) газообразный HCl , но нельзя получить въ отдѣльности (газовъ) ни HBr , ни HJ [72]. Для ихъ полученія надобны другіе приемы, а именно нельзя брать соединенія кислорода, столь легко могущаго разрушать HBr и HJ . Поэтому $\text{H}^{\text{2}}\text{S}$, фосфоръ и т. п. вещества, сами кислородъ легко отнимающія, ведутъ къ превращенію брома и йода въ присутствіи воды въ HBr и HJ . При дѣйствіи, напр., фосфора въ сущности кислородъ воды отходитъ къ фосфору и реакція—по остаткамъ—ведетъ къ образованію HBr и HJ . Но дѣло усложняется обратимостію реакцій, сродствомъ къ водѣ и др. обстоятельствами, понятными слѣдуя за ученіемъ Бертолле. Хлоръ (бромъ тоже) прямо разлагаетъ $\text{H}^{\text{2}}\text{S}$, образуя 2HCl и выдѣляя сѣру, но йодъ дѣйствуетъ такъ только въ слабыхъ водныхъ растворахъ, когда на помощь къ его сродству съ водородомъ приходится сродство HJ къ водѣ. Въ газообразномъ состояніи йодъ не дѣйствуетъ на $\text{H}^{\text{2}}\text{S}$ [73], сѣра же способна разлагать газообразный HJ , образуя $\text{H}^{\text{2}}\text{S}$ и соединеніе сѣры съ йодомъ,

[71] Множество подобныхъ случаевъ оправдываетъ ученіе Бертолле, изложенное въ главѣ 10.

[72] Препятствіемъ служить раскисляемость $\text{H}^{\text{2}}\text{SO}_4$. Если взять кислоты летучія, онѣ сами перегоняются вмѣстѣ съ HBr или HJ . Многія же изъ нелетучихъ и не восстанавливаемыхъ HBr и HJ дѣйствуютъ лишь слабо (какъ $\text{H}^{\text{2}}\text{PO}_4$), или вовсе не дѣйствуютъ (какъ $\text{H}^{\text{2}}\text{VO}_4$).

[73] Это согласно съ термохимическими данными, и. ч. являя всѣ вещества въ *газообразномъ* состояніи (для S тепло плавленія 0,3, тепло испаренія 2,3), имѣемъ $\text{H}^{\text{2}} + \text{S} = +4,7$; $\text{H}^{\text{2}} + \text{Cl}^{\text{2}} = +44$; $\text{H}^{\text{2}} + \text{Br}^{\text{2}} = +24$ и $\text{H}^{\text{2}} + \text{J}^{\text{2}} =$

изъ котораго вода производит HJ [74]. Если же пропускать сѣрнисто-водородный газъ въ воду, содержащую йодъ, то реакція $\text{H}^2\text{S} + \text{J}^2 = 2\text{HJ} + \text{S}$ идетъ до тѣхъ поръ, пока растворъ разбавленъ, а при увеличеніи массы свободнаго HJ реакція прекращается, потому что тогда йодъ переходитъ въ растворъ [74 bis].

Для получения [75] газообразнаго HBr и HJ чаще всего примѣняютъ — 3 тыс. ед. тепла, слѣд., образование H^2S даетъ тепла меньше, чѣмъ HCl и HBr , но больше, чѣмъ HJ .

[74] Здѣсь три элемента: H , S и J , которые между собою способны давать всѣ парныя сочетанія: HJ , H^2S , SJ , притомъ послѣднее происходитъ въ разныхъ пропорціяхъ. Въ такихъ случаяхъ видна сложность задачъ химической механики. Очевидно, что только разсмотрѣніе простѣйшихъ случаевъ можетъ дать ключъ къ задачамъ болѣе сложнымъ, а изъ примѣровъ, приводимыхъ на послѣднихъ страницахъ, съ другой стороны, очевидно, что, не вникая въ условія химическихъ равновѣсій, мы должны будемъ отказываться отъ пониманія химическихъ явленій. Слѣдуя за Вертолле, видна возможность постигнуть всю предстоящую задачу, но труды въ этомъ направленіи едва начались за послѣдніи десятилѣтія, и предстоитъ еще многое уяснять, собирая сперва опытный матеріалъ, для котораго на каждомъ шагу представляются случаи. Излагая свѣдѣнія о галогидахъ, я имѣлъ въ виду указать между прочимъ на задачи этого рода, такъ какъ въ частныхъ примѣрахъ рисуется общая задача.

[74 bis] Близкій къ $2\text{HJ} + 4\text{J}^2 + 9\text{H}^2\text{O}$ (по Бино) растворъ уже не реагируетъ съ H^2S , несмотря на массу свободнаго йода. Поэтому, пропуская H^2S въ воду съ йодомъ, можно получить только слабые растворы. То же въ сущности совершается, когда SO^2 въ слабомъ растворѣ съ йодомъ даетъ HJ и сѣрную кислоту. При сгущеніи происходитъ обратная реакція. Всюду равновѣсныя системы и роль воды — ясно видны.

[75] Способы образования и получения суть ничто иное, какъ частные примѣры химическихъ воздѣйствій. Если бы знаніе химической механики было полнѣе, чѣмъ нынѣ, всѣ случаи получения можно было бы со всеми подробностями (колич. воды, температура, давление, массы и т. п.) предугадывать. Изученіе практическихъ приемовъ получения, поэтому, есть одинъ изъ путей изученія химической механики. Воздѣйствіе йода на фосфоръ и воду представляеть такой же случай, какой указанъ въ вышескѣ 74-й, и дѣло усложняется здѣсь еще возможностью образованія соед. PH^3 съ HJ , равно какъ и происхожденіемъ PJ^3 , P^2J^3 и средствомъ HJ и кислотъ фосфора къ водѣ. Теоретическій интересъ равновѣсій, во всей ихъ возможной сложности, конечно, очень великъ, но онъ отступаетъ на задній планъ предъ интересами пер-

реакцію между фосфоромъ, галогидами и малымъ количествомъ воды (иначе HJ и HBr растворяются въ водѣ), постепенно прибавляя галогидъ къ фосфору, смоченному водою. Если въ колбу положить красный фосфоръ, смочить его водою, а затѣмъ приливать бромъ по каплямъ (изъ закрытой воронки со стекляннымъ краномъ), то бромисто-водородный газъ идетъ изобильно и равномерно [76]. Для приготовления HJ въ колбѣ къ 10 частямъ (сухого) йода прибавляютъ 1 часть обыкновеннаго (желтаго) сухого фосфора; при вращеніи колбы реакція (отдѣляется свѣтъ и теплота) между ними идетъ

вѣчными: найти практическіе приемы уединенія веществъ и способы пользования ими для надобности людской. Лишь по удовлетвореніи этихъ надобностей и по мѣрѣ ихъ удовлетворенія могутъ являться иные интересы — другого порядка, которые сами отразятся на интересахъ первичнаго свойства. По этимъ причинамъ, считая своевременнымъ указаніе на теоретическіе интересы химическихъ равновѣсій, главное вниманіе читателя въ этомъ сочиненіи все же обращается на первичные химическіе интересы, такъ какъ оно назначается преимущественно для начинающихъ химію и для возбужденія у нихъ интереса ко всей нашей наукѣ.

[76] HBr получается также при дѣйствіи брома на парафинъ, нагрѣтый до 180° и др. углеводороды. Жидкій трехбромистый фосфоръ, прямо получаемый изъ P и Br , при дѣйствіи воды, также даетъ струю HBr . Бромистый калий или натрій при дѣйствіи H^2SO^4 въ присутствіи куска фосфора также даетъ HBr , но HJ этимъ путемъ разрушается. Чтобы удалить изъ HBr пары брома, пропускаютъ надъ влажнымъ фосфоромъ, а чтобы высушить, берутъ или фосфорный ангидридъ, или CaBr^2 , нельзя брать CaCl^2 , п. ч. получается HCl . Надъ ртутью собирать ни HBr , ни HJ нельзя — дѣйствуютъ, можно прямо собирать въ сухой сосудъ, погруживъ газоотводную трубку до дна, потому что оба газа много тяжелѣе воздуха. Мерцъ и Гольцманнъ (1889) предложили получать HBr непосредственно нагревая смѣсь паровъ брома и водорода, или (по способу, предложенному Newth'омъ, 1892), смѣсь брома и водорода проводитъ черезъ трубку, въ которой вложена платиновая спираль, накаливаемая послѣ вытѣсненія изъ трубки воздуха.

Аналогично бромистому водороду образуется и йодоводородъ. При нагрѣваніи йодъ улетучивается въ маленькую колбочку и паръ его увлекается водородомъ въ сильно накаленную трубку, при выходѣ изъ которой и обнаруживается значительное количество HJ и свободный йодъ. При началѣ накаливанія происходитъ соединеніе 17% йода, при повышеніи температуры — уже до 78% — 79% и при сильномъ накаливаніи — около 82% .

спокойно и, когда масса образовавшагося іодистаго фосфора остынетъ, къ ней изъ воронки съ краномъ, капля по каплѣ, приливаютъ воду, причеиъ и отдѣляется, даже безъ нагрѣванія, масса НІ. Для объясненія этихъ способовъ получения достаточно припомнить, что хлористый фосфоръ съ водою даетъ НСІ. Здѣсь точно также — кислородъ воды отходить къ фосфору, а водородъ къ іоду, напр.: $PJ^3 + 3H^2O = PH^3O^3 + 3HJ$ [77].

Въ газообразномъ состояніи НВг и НІ очень сходны съ НСІ: давленіемъ и охлажденіемъ сжижаются, дымятъ на воздухѣ, образуютъ постоянно кипящіе растворы и гидраты, реагируютъ съ металлами, окислами и солями и т. п. [78]. Только сравнительно легкая разлагаемость НВг, а особенно НІ, отличаетъ явно эти кислоты отъ соляной. По этой причинѣ іодистый водородъ во множествѣ случаевъ дѣйствуетъ, какъ раскислитель или воз-

[77] Но фосфора берутъ обыкновенно болѣе, чѣмъ для PJ^3 , потому что иначе часть іода перегоняется. Если взять менѣе 10-ти ч. J, то образуется много PH^4J . Гей-Люссакъ и Кольбе установили указанную пропорцію. НІ готовить и множествомъ другихъ способовъ. Банновъ растворяетъ 2 ч. іода въ 1 части предварительно приготовленнаго крѣпкаго (уд. вѣсѣ 1,67) раствора НІ и его приливаетъ на красный фосфоръ чрезъ тубулусъ реторты. Беря P и J не должно забывать, что между НІ и фосфоромъ (Orrephenim) можетъ совершаться реакція, при которой образуется PH^4J и PJ^3 . Реакція фосфора съ іодомъ и водою должна быть производима съ осторожностію, потому что могутъ быть взрывы. Съ краснымъ фосфоромъ реакція течетъ спокойно, но все же требуетъ осторожности. Л. Мейеръ показалъ, что при избыткѣ іода реакція идетъ безъ побочныхъ продуктовъ (PH^4J) по уравненію: $P + 5J + 4H^2O = PH^4O^4 + 5HJ$. Для этого въ тубулатную реторту кладутъ 100 гр. іода и 10 гр. воды, а чрезъ тубулусъ прибавляютъ (сперва лишь очень осторожно по каплямъ) тѣстообразную смѣсь 5 гр. красного фосфора съ 10 гр. воды.

[78] Удѣльные вѣса растворовъ выведены мною на основаніи наблюденій Торсе и Бертелло для $15^\circ/4^\circ$:

	10	20	30	40	50	60%
НВг	1,071	1,156	1,258	1,374	1,505	1,650
НІ	1,075	1,164	1,267	1,399	1,567	1,769.

Бромистый водородъ даетъ гидраты НВг $2H^2O$ и НВг H^2O , изученные Розебуомъ столь же подробно, какъ гидраты НСІ (гл. 10, вын. 37).

Съ металлическимъ серебромъ растворы НІ даютъ очень легко водородъ, образуя AgJ . Ртуть, свинецъ и др. дѣйствуютъ такъ же.

становитель, и часто даже служить средствомъ для передачи водорода. Такъ, Бертелло, Байеръ, Вреденъ и др. при нагрѣваніи непредѣльныхъ углеводородовъ съ раств. НІ получили водородныя ихъ соединенія, болѣе приближенныя къ предѣлу C^mH^{2m+2} или даже предѣльныя. Напр., бензолъ C^6H^6 даетъ при нагрѣваніи въ запаянной трубкѣ съ крѣпкимъ растворомъ НІ гексагидробензолъ C^6H^{12} . Легкая разлагаемость НІ объясняетъ то, что іодъ металептически не дѣйствуетъ на углеводородныя соединенія, такъ какъ освобождающійся НІ съ образовавшимся продуктомъ металепсіи RJ даетъ обратно іодъ J^2 и водородястое соединеніе RH . А потому для полученія продуктовъ іодозамѣщенія прибавляютъ іодноватой кислоты HJO^3 (Кекуле) или окиси ртути HgO (Веселюскій), такъ какъ онѣ точтасъ реагируютъ съ НІ, а именно: $HJO^3 + 5HJ = 3H^2O + 3J^2$ или $HgO + 2HJ = HgJ^2 + H^2O$. Изъ этихъ же соображеній понятно, что на NH^3 и $NaNO$ іодъ можетъ дѣйствовать подобно хлору (и брому), такъ какъ при этомъ НІ образуетъ NH^4J и NaJ . Поэтому растворъ NH^3 съ растворомъ іода въ спиртѣ или даже съ твердымъ іодомъ легко образуетъ сильно взрывчатый твердый черный продуктъ металепсіи NHJ^2 , называемый **іодистымъ азотомъ**, хотя въ немъ еще содержится водородъ [вполнѣ это доказалъ Szuhay (1893)], способный замѣщаться серебромъ (образуя $NAgJ^2$): $3NH^3 + 2J^2 = 2NH^4J + NHJ^2$. (Однако составъ продукта измѣнчивъ, а при избыткѣ воды получается, повидимому, NJ^3). Іодистый азотъ взрываетъ не менѣе, чѣмъ NCI^3 [78 bis]. При дѣйствіи же іода

[78 bis] Іодистый азотъ NHJ^2 получается при прибавленіи раствора іода (напр. въ спиртѣ) къ раствору амміака въ видѣ бураго порошокатаго осадка. Если его собрать на цѣдилку, то пока осадокъ влаженъ — онъ не разлагается, но при высушиваніи даетъ сильные взрывы, а потому опытъ съ нимъ должно производить лишь съ малыми количествами (обыкновенно, цѣдилку еще влажную разрываютъ на части и ихъ кладутъ на кирпичъ; при высуханіи взрывъ происходитъ не только отъ тренія и удара, но и самопроизвольно). Чѣмъ разбавленнѣе растворъ амміака, тѣмъ болѣе іода должно прибавить для образованія осадка NHJ^2 . Пониженіе темпер. благоприятствуетъ его образованію. Въ тѣдомъ амміакѣ NHJ^2 растворяется, образуя при нагрѣваніи HJO^3

на растворы NaHO не происходит бѣдливной соли, т. е. не образуется стойкой іодноватистой кислоты HJO или J^2O (бромъ же даетъ HBrO), а обыкновенно реакция совершается съ образованіемъ іодноватой соли: $6\text{NaHO} + 3\text{J}^2 = 5\text{NaJ} + 3\text{H}^2\text{O} + \text{NaJO}^3$ (Гей-Люссакъ). Также дѣйствуютъ и растворы другихъ щелочей и даже смѣсь воды съ окисью ртути [79]. Это прямое образованіе **іодноватой кислоты** $\text{HJO}^3 = \text{JO}^2(\text{OH})$ показываетъ склонность іода давать соединения по типу JX^5 . Дѣйствительно, во множествѣ обстоятельствъ склонность іода давать соед. высшаго типа явно выступаетъ, напр., съ фторомъ прямо получается JF^4 . Но особо важно обратить вниманіе на то, что іодноватая кислота образуется прямо и легко при дѣйствіи

и іодъ. Съ KJ іодъ азотъ даетъ іодъ, NH^3 и KHO . Эти реакціи (Селивановъ) объясняются образованіемъ HJO , происходящей изъ $\text{NHJ}^2 + 2\text{H}^2\text{O} = \text{NH}^3 + 2\text{HJO}$, напр. $\text{KJ} + \text{HJO} = \text{J}^2 + \text{KHO}$. Вообще, Селивановъ (ср. выш. 29) замѣтилъ временное образованіе іодноватистой кислоты HJO при реакціи амміака на іодъ, такъ что здѣсь образованію NHJ^2 предшествуетъ происхожденіе HJO , т. е. сперва $\text{J}^2 + \text{H}^2\text{O} = \text{HJO} + \text{HJ}$, а затѣмъ не только HJ соед. съ NH^3 , но и $2\text{HJO} + \text{NH}^2 = \text{NHJ}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$. Іодистый азотъ съ слабою сѣркою к. даетъ (какъ NCl^5) іодноватистую кислоту, но она тотчасъ же переходитъ въ іодноватую к.

[79] Для іода неизвѣстна свободная іодноватистая кислота HJO (см. 78 bis), но извѣстны органическія соединенія HJO — повидимому, этого же типа, и по особенностямъ ихъ свойствъ мы упоминаемъ объ одномъ изъ нихъ, а именно о *іодозобензолѣ* $\text{C}^6\text{H}^5\text{JO}$, полученномъ Вильгеродтомъ (1892) и др., при дѣйствіи «дѣкихъ щелочей на фенолдіодхлоридъ $\text{C}^6\text{H}^3\text{JCl}^2$ (по уравн.: $\text{C}^6\text{H}^3\text{JCl}^2 + 2\text{MOH} = \text{C}^6\text{H}^5\text{JO} + 2\text{MCl} + \text{H}^2\text{O}$). Іодозобензолъ представляетъ аморфное желтоватаго цвѣта вещество, при 210° оно взрываетъ, разлагаясь съ выдѣленіемъ паровъ іода, растворяется въ горячей водѣ и спиртѣ. Если кислоты не окисляютъ $\text{C}^6\text{H}^5\text{JO}$, то онѣ даютъ солеобразныя соединенія, причѣмъ іодозобензолъ является какъ бы основною окисью двухатомнаго металла $\text{C}^6\text{H}^5\text{J}$. Такимъ образомъ, напр., при обработкѣ раствора іодозобензола въ уксусной кислотѣ растворомъ азотной кислоты получаются большіе «одноклиномѣрные кристаллы азотнокислой соли состава $\text{C}^6\text{H}^5(\text{NO}^3)$ (подобно составу $\text{Sa}(\text{NO}^3)^2$). Онъ вытѣсняетъ іодъ изъ іодистаго калия (въ растворѣ подкисленномъ уксусной или соляной кислотой), т. е. дѣйствуетъ своимъ кислородомъ, какъ HClO . При дѣйствіи на іодобензолъ перекиси водорода, хромовой кислоты и т. п. окислителей получается $\text{C}^6\text{H}^5\text{JO}^3$, вещество нейтральное, т. е. не способное давать солей съ кислотами (ср. гл. 13, выш. 43).

окисляющихъ веществъ на іодъ. Такъ, напр., крѣпкая азотная кислота прямо переводитъ іодъ въ іодноватую кислоту, тогда какъ она вовсе не окисляетъ хлора [79 bis]. Это показываетъ большее, чѣмъ у хлора, средство іода съ кислородомъ, и тако выводъ оправдывается въ томъ, что іодъ вытѣсняетъ хлоръ изъ его кислородныхъ кислотъ [80] и въ присутствіи воды хлоръ окисляетъ іодъ [81]. Даже прямо озонъ или тихій разрядъ, пропущенный чрезъ смѣсь кислорода съ парами іода, способны окислять іодъ [82], образуя іодноватую кислоту. Она изъ-

[79 bis] Окисленіе J^2 крѣпкою азотною кислотою открылъ Сопел, а Милонъ показалъ, что оно совершается, хотя медленно, также при дѣйствіи гидратовъ до $\text{HNO}^3\text{H}^2\text{O}$, но растворъ $\text{HNO}^2\text{H}^2\text{O}$ и болѣе слабыя растворы не окисляютъ, а просто растворяютъ іодъ. И здѣсь видно участіе воды. Оно уже видно, напр., въ томъ, что сухой NH^3 прямо соединяется съ іодомъ, напр., при 0° , образуя J^4NH^3 , а іодистый азотъ происходитъ только при дѣйствіи воды.

[80] Бромъ также вытѣсняетъ хлоръ, напр., изъ HClO , образуя прямо HBrO^3 . Если взять растворъ бертолетовой соли (75 частей на 400 воды) и прибавить къ нему іода (80 частей), а потомъ небольшое количество азотной кислоты, то при кипяченіи выдѣляется хлоръ, а въ растворѣ образуется іодноватокислая соль. Потылицкинъ (1887) замѣтилъ, однако, что не только бромъ и іодъ вытѣсняютъ Cl изъ HClO^3 и KClO^3 , но и хлоръ вытѣсняетъ бромъ изъ NaBrO^3 , притомъ реакціонаніе идетъ не въ видѣ прямого обмена галогеновъ, а сопровождается образованіемъ свободныхъ кислотъ, напр.: $5\text{NaClO}^3 + 3\text{Br}^2 + 3\text{H}^2\text{O} = 5\text{NaBr} + 5\text{HClO}^3 + \text{HBrO}^3$.

[81] Если іодъ размѣшать въ водѣ и пропускать хлоръ, то іодъ растворяется, жидкость обезцвѣчивается и содержитъ, смотря по массѣ воды и хлора, или HJCl^2 , или JCl^2 , или HJO^3 . Если воды мало, то HJO^3 можетъ прямо выдѣляться въ кристаллахъ, но полное превращеніе (Borgemann) происходитъ только тогда, когда на 1 ч. іода взято не менѣе 10 ч. воды: $\text{JCl} + 3\text{H}^2\text{O} + 2\text{Cl}^2 = \text{JHO}^3 + 5\text{HCl}$. Вода, вообще, всегда должна быть разсматриваема не просто, какъ «среда», а какъ химич. дѣйтель. Тѣ, которые упускаютъ это, особенно при разсмотрѣніи слабыхъ растворовъ, по мнѣнію моему нарушаютъ дисциплину законовъ Вертолле и впадаютъ въ мечтательность Бергмана.

[82] Шенебейнъ и Ожье показали это. Ожье нашелъ, что при 45° озонъ тотчасъ окисляетъ пары іода, образуя первоначально J^2O^3 , который съ водою и при нагреваніи распадается на J^2O^5 и J^2 . При разложеніи гальваническимъ токомъ растворовъ HJ на положительномъ полюсѣ образуются HJO^3 (Riche). При горѣніи водорода, смѣшаннаго съ малымъ количествомъ HJ , образуется также HJO^3 (Salet).

растворовъ выдѣляется въ видѣ гидрата HJO^3 , который при 170° теряетъ воду и даетъ ангидридъ J^2O^5 . Оба эти вещества кристаллическія (уд. вѣсъ J^2O^5 5,037, HJO^3 4,869 при 0°), безцвѣтныя, растворимыя въ водѣ [83], разлагающіяся при накаливаніи съ образованіемъ іода и кислорода, сильно окисляющія многія вещества, напр.: SO^2 , H^2S , CO (Диттъ) и т. п., съ HCl дающія хлористый іодъ и воду, съ основаніями образующія соли не только среднія MJO^3 , но и кислыя, напр.: KJO^3HJO^3 , $\text{KJO}^3 2\text{HJO}^3$ [83 bis]. Съ HJ іодноватая кислота даетъ тотчасъ іодъ: $\text{HJO}^3 + 5\text{HJ} = 3\text{H}^2\text{O} + 3\text{J}^2$.

Іоду отвѣчаетъ, какъ и хлору, еще высшая іодная кислота HJO^4 , происходящая въ видѣ солей при дѣйствіи хлора на щелочный растворъ іодноватыхъ солей, а также при дѣйствіи іода на хлорную кислоту [84]. Она

[83] Кеммереръ показалъ, что растворъ уд. вѣса 2,127, при 14° содержащій $2\text{HJO}^3\text{H}^2\text{O}$, застываетъ влионъ на холодѣ. Сравнивая растворы $\text{HJ} + \text{mH}^2\text{O}$ съ $\text{HJO}^3 + \text{mH}^2\text{O}$, находимъ, что уд. вѣсъ увеличивается, но объемъ уменьшается, тогда какъ при переходѣ отъ растворовъ $\text{HCl} + \text{mH}^2\text{O}$ къ $\text{HClO}^3 + \text{mH}^2\text{O}$ уд. вѣсъ возрастаетъ, но и объемъ также, что замѣчается и въ нѣкоторыхъ другихъ случаяхъ (напр., H^2PO^3 и H^2PO^4).

[83 bis] Диттъ (1890) получилъ весьма много разнообразныхъ солей іодноватой кислоты. При насыщеніи раствора йодка диття іодноватой кисл. получена нейтральная соль $2(\text{LiJO}^3)\text{H}^2\text{O}$; ей аналогична $2(\text{NH}^4\text{JO}^3)\text{H}^2\text{O}$. Получены также гидраты болѣе сложнаго состава, каковы $6(\text{NH}^4\text{JO}^3)\text{H}^2\text{O}$ и $6(\text{NH}^4\text{JO}^3)2\text{H}^2\text{O}$. При реакціи двойного объема изъ нормальныхъ солей типа $2(\text{MeJO}^3)\text{H}^2\text{O}$ образуются соли щелочноземельныхъ металловъ $\text{Ba}(\text{JO}^3)_2\text{H}^2\text{O}$ и $\text{Sr}(\text{JO}^3)_2\text{H}^2\text{O}$. Изъ смѣсы растворовъ азотнокислаго динка и щелочной іодноватой соли выпадаетъ $\text{Zn}(\text{JO}^3)_2 2\text{H}^2\text{O}$ и т. п.

[84] Если іодноватонатровую соль смѣшать съ растворомъ йодка натра, нагрѣть и пропускать хлоръ, то выдѣляется трудно растворимая соль, отвѣчающая іодной кислотѣ, имѣющій составъ $\text{Na}^4\text{J}^2\text{O}^5\text{H}^2\text{O}$, по уравн.: $6\text{NaHO} + 2\text{NaJO}^3 + 4\text{Cl} = 4\text{NaCl} + \text{Na}^4\text{J}^2\text{O}^5 + 3\text{H}^2\text{O}$. Образующееся соединеніе мало растворимо въ водѣ, но легко растворяется въ самомъ слабomъ растворѣ азотной кислоты. Если къ такому раствору прибавить азотносеребряной соли, то происходитъ осадокъ, содержащій въ себѣ соответственное соединеніе серебра, $\text{Ag}^4\text{J}^2\text{O}^5\text{H}^2\text{O}$. Если это мало растворимое серебряное соединеніе растворить въ нагрѣтой азотной кислотѣ, то при испареніи выдѣляются оранжевые кристаллы соли, имѣющей составъ AgJO^4 . Въ формѣ JX^7 выражается составъ всякихъ солей іодной кислоты. Kimmins

изъ растворовъ кристаллизуется въ видѣ гидрата, содержащаго $2\text{H}^2\text{O}$ (отвѣчаетъ $\text{HClO}^4 2\text{H}^2\text{O}$), но такъ какъ существуютъ соли, въ которыхъ содержится до 5-ти атомовъ металловъ, то эту воду должно принять за конституціонную. Поэтому $\text{JO}(\text{OH})^5 = \text{HJO}^4 2\text{H}^2\text{O}$ отвѣчаетъ высшей формѣ галоидныхъ соединеній JX^7 [85]. Дѣйствуя окислительно или разлагаясь, при нагрѣваніи (200°) іодная кислота первоначально даетъ іодноватую, но можетъ разлагаться и до конца.

Къ числу поучительнѣйшихъ галоидныхъ тѣлъ должно отнести образованіе соединеній между хлоромъ и іодомъ [86]. Оба простыхъ тѣла прямо соединяются между собою, отдѣляя тепло и образуя или **однохлористый іодъ** JCl или **треххлористый іодъ** JCl^3 [87]. Такъ какъ вода съ ними реагируетъ, образуя

(1889) сводить всѣ соли іодной кислоты къ 4-мъ типамъ: метасоли HJO^4 (соли Ag , Cu , Pb), мезосоли H^2JO^6 (Pb , Ag^2H , CdH), пара-соли H^4JO^8 (Na^3H , Na^2H^2) и дву-соли $\text{H}^4\text{J}^2\text{O}^8$ (K^4 , Ag^4 , Ni^4). Три первыхъ суть прямо соединенія типа JX^7 : $\text{JO}^4(\text{OH})$, $\text{JO}^6(\text{OH})^2$ и $\text{JO}^8(\text{OH})^4$, а послѣдній типъ двуіодныхъ солей относится къ типу мезосолей, какъ пирофосфорныя соли къ ортофосфорнымъ, т. е. $2\text{H}^2\text{JO}^6 - \text{H}^2\text{O} = \text{H}^4\text{J}^2\text{O}^8$. Входя ради поучительныхъ примѣровъ, при галоидахъ въ нѣкоторыя болѣе спеціальныя подробности существующихъ свѣдѣній, я не могу этого сдѣлать во всѣхъ частяхъ этой книги, чтобы не увеличить чрезмерно ея размѣровъ.

[85] Открытая Магнусомъ и Аммермуллеромъ, изученная затѣмъ въ соляхъ Лангюа, Раимельсбергомъ и многими другими, іодная кислота представляетъ примѣръ гидратовъ: въ которыхъ очевидно, что нѣтъ того различія между гидратной и кристаллизаціонною водою, которое первоначально считалось столь рѣзкимъ. Въ $\text{HClO}^4 2\text{H}^2\text{O}$ вода не замѣняется основаніями и на нее приходится смотрѣть, какъ на кристаллогидратную, а въ $\text{HJO}^4 2\text{H}^2\text{O}$ замѣненіе основаніями происходитъ, и на нее слѣдуетъ смотрѣть, какъ на гидратную. Въ дальнѣйшемъ изложеніи мы увидимъ, что система элементовъ заставляеть считатьъ галоиды дающими какъ высшій солеобразный типъ GX^7 , если чрезъ G означать галоидъ, а чрезъ X кислородъ ($\text{O} = \text{X}^2$), OH и т. п. элементы.

[86] Въ отношеніи къ H , O , Na и др. бромъ занимаетъ средину между хлоромъ и іодомъ, а потому нѣтъ особой надобности останавливаться надъ соединеніями брома — въ этомъ великая выгода естественной группировки элементовъ.

[87] Оба получены Гей-Люссакомъ и многими другими. Современныя проверенныя свѣдѣнія объ JCl влионѣ подтверждаютъ многія наблюденія проф. Траппа (1854), даже оправдываютъ его показаніе о существованіи двухъ

иодоватую кислоту и иодъ, то для приготовления JCl и JCl^3 иодъ и хлоръ должны быть взяты въ сухомъ состояніи [88]. Оба вещества происходятъ очень часто, напр., при дѣйствіи царской водки на иодъ, хлора на HJ , хлористаго водорода на HJO^3 , иода на KClO^3 (при нагрѣваніи) и т. п. Проф. Траппъ получилъ JCl въ красивыхъ красныхъ кристаллахъ, пропуская быструю струю хлора въ сплавленный иодъ. JCl при этомъ перегоняется и застываетъ; онъ плавится при 27° . Пропуская на кристаллы JCl хлоръ,

легко получить JCl^3 въ видѣ желто-оранжевыхъ кристалловъ, плавящихся при 34° и улетучивающихся при 47° , но при этомъ разлагающихся съ образованіемъ Cl^2 и ClJ . Химическія свойства JCl и JCl^3 вполне отвѣчаютъ свойствамъ хлора и иода, чего и должно ждать, потому что здѣсь произошло соединеніе по подобію, какъ при образованіи растворовъ или сплавовъ. Такъ, напр., непредѣльные углеводороды, которые способны прямо соединяться съ Cl^2 и J^2 , прямо присоединяютъ къ себѣ JCl , напр., C^2H^4 .

ДВѢНАДЦАТАЯ ГЛАВА.

Н а т р і й.

Сѣрнонатровая соль Na^2SO^4 , входящая (гл. 10) при накаливаніи смѣси сѣрной кислоты съ поваренной солью [1], образуетъ безцвѣтную солеобраз-

изомерныхъ (жидкаго и кристаллическаго) видоизмѣненій (Stortenbeker). При маломъ избыткѣ иода JCl остается жидкимъ, а при избыткѣ JCl^3 легко кристаллизуется. Танатаръ (1893) показалъ, что изъ двухъ видоизмѣненій JCl —одно, прочное, плавится при 27° , другое же, легко переходящее въ первое и происходящее при отсутствіи JCl^3 , плавится при 14° . Шютценбергеръ дополнилъ свѣдѣнія о дѣйствіи воды на JCl и JCl^3 (выш. 88), а Христоманосъ доставилъ наиболѣе полныя свѣдѣнія объ JCl^3 . Stortenbeker (1888) разслѣдовалъ равновѣсіе системы, содержащей J^2 , JCl , JCl^3 и Cl^2 , въ томъ же смыслѣ, въ какомъ Розебушъ (гл. 10, выш. 38) разсмотрѣлъ равновѣсіе HCl , $\text{HCl}^2\text{H}^2\text{O}$ и H^2O . Онъ нашелъ, что JCl является въ двухъ состояніяхъ, одно (обыкновен.) прочное, плавится при $27^\circ,2$ а другое получается при быстрымъ охлажденіи, плавится при $13^\circ,9$ и легко переходитъ въ первое видоизмѣненіе. JCl^3 плавится при 101° только въ запаянной трубкѣ подъ давленіемъ 16 атм.

[88] При дѣйствіи воды на JCl и JCl^3 получается соединеніе HJCl^2 , которое, повидимому, отъ воды не измѣняется. Кромѣ этого соединенія происходитъ всегда иодъ и иодоватая кислота: $10\text{JCl} + 3\text{H}^2\text{O} = \text{HJO}^3 + 5\text{HJCl}^2 + 2\text{J}^2$.

[1] Описывая съ нѣкоторою подробностію свойства NaCl , HCl и т. под., я имѣлъ въ виду дать понятіе, въ отдѣльныхъ примѣрахъ, о свойствахъ солеобразныхъ веществъ, но ни по размѣрамъ этого сочиненія, ни по его назначенію и цѣли нѣтъ возможности для вся-

кую массу, состоящую изъ мелкихъ кристалловъ, растворяющихся въ водѣ. Она составляетъ продуктъ многихъ другихъ двойныхъ разложеній, производимыхъ иногда въ большемъ видѣ; такъ, напр., при нагрѣваніи сѣрноаміачной соли съ поваренною, причемъ возгоняется нашатырь, при охлажденіи смѣси крѣпкихъ растворовъ сѣрномагнезіальной и поваренной солей и т. п. Подобная же реакція происходитъ при накаливаніи смѣси сѣрносвинцовой соли PbSO^4 съ поваренною; смѣсь эта легко плавится, а при дальнѣйшемъ повышеніи температуры появляются тяжелые пары хлористаго свинца. Когда отдѣленіе ихъ прекратится, тогда оставшаяся масса при обработкѣ водою даетъ растворъ сѣрнонатровой соли, смѣшанный съ растворомъ неразложившейся поваренной соли. Часть PbSO^4 при этомъ остается въ неразоженномъ видѣ. Причины и ходъ реакцій здѣсь совершенно тѣ же самыя, какіе были указаны при разсмотрѣніи дѣйствія сѣрной кислоты

кихъ солей, кислотъ и др. тѣлъ входить въ многія частности. Основная цѣль этого труда—характеристика элементовъ и ознакомленіе съ силами, дѣйствующими между атомами—не достижается умноженіемъ числа необобщенныхъ еще свойствъ и отношеній, но и они расширяютъ кругозоръ и возбуждаютъ пылливость.

на NaCl. И здѣсь можно показать, что двойное разложеніе опредѣляется выдѣленіемъ образующагося $PbCl_2$ изъ круга дѣйствія остальныхъ веществъ. Это видно изъ того, что сѣрносодержащая соль, будучи растворена въ водѣ и смѣшана съ растворомъ какой-либо свинцовой соли (даже и съ растворомъ хлористаго свинца, хотя послѣдній и самъ мало растворимъ въ водѣ), даетъ бѣлый осадокъ сѣрносвинцовой соли. Реакція въ растворѣ основывается на нерастворимости сѣрносвинцовой соли, а явленіе при накаиваніи основывается на летучести хлористаго свинца. Сѣрносеребряная соль Ag_2SO_4 съ поваренною въ растворахъ даетъ хлористое серебро, потому что оно нерастворимо въ водѣ: $Ag_2SO_4 + 2NaCl = 2AgCl + Na_2SO_4$. Угленатровая соль, смѣшанная въ растворѣ съ сѣрнокислыми солями желѣза, мѣди, марганца, магnezіи и т. п., даетъ въ растворѣ сѣрносодержащую соль, а въ осадкѣ — соль угольной кислоты соответствующаго металла, потому что эти соли угольной кислоты въ водѣ нерастворимы, напримѣръ: $MgSO_4 + Na_2CO_3 = MgCO_3 + Na_2SO_4$. Такимъ же точно образомъ дѣйствуетъ ѣдкій натръ на растворы большинства солей сѣрной кислоты, заключающихъ металлы, водныя окиси которыхъ въ водѣ нерастворимы, напр.: $CuSO_4 + 2NaHO = Cu(OH)_2 + Na_2SO_4$ [2].

Итакъ, тамъ, гдѣ находятся сѣрнокислыя соли и соли натрія въ прикосновеніи, можно ожидать образованія сѣрносодержащей соли и ея выдѣленія, если будутъ подходящія условія; потому-то немудрено встрѣтить Na_2SO_4 въ природѣ. Нѣкоторые источники и соляныя озера заволжскихъ степей и Кавказа содержатъ сѣрносодержащую соль въ довольно значительномъ количествѣ и выдѣляютъ ее при простомъ выпариваніи растворовъ. Встрѣчаются и пласты этой соли. Такъ, на глубинѣ всего 5 футовъ, въ 38 вер. къ востоку

[2] Безводную (прокаленную) соль Na_2SO_4 въ торговлѣ зовутъ сульфатомъ „Sulfat“, иногда у насъ „огарками“, въ минералогіи „тенардитомъ“. Кристаллическую 10-ти-водную соль называютъ въ минералогіи *мирабилитомъ*, въ торговлѣ „глауберовою солью“. Сплавляя ее, получаютъ $Na_2SO_4 \cdot H_2O$ и пересыщенный растворъ.

отъ Тифлиса, у подошвы хребта „Волчья грива“ найдены глубокой слой очень чистой глауберовой соли $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ [3]. Двухметровый слой той же соли лежитъ на днѣ нѣсколькихъ озеръ (простр. около 10 кв. километр.) въ кубанскомъ краѣ, около Баталпашинска, и здѣсь добыча начиналась въ 1887. Въ Испаніи близъ Аранжуэца и во многихъ мѣстахъ западныхъ частей С. Штатавъ также найдена и уже мѣстами вырабатывается каменная сѣрносодержащая соль. Въ Карабугазскомъ заливѣ, отрѣзанномъ отъ Каспійскаго моря косою, морская вода сгущена испареніемъ и осаждаютъ при охлажденіи глауберову соль.

Способы полученія солей путемъ двойного разложенія изъ другихъ, уже готовыхъ солей, имѣютъ такую общность, что нѣтъ никакой необходимости, описывая данную соль, перечислять наблюденныя до сихъ поръ случаи ея образованія черезъ различныя двойныя разложенія. Возможность ихъ уже должна предугадываться изъ ученія Бертолле по свойствамъ описываемой соли. Потому особо важно знать свойства солей, тѣмъ болѣе, что понинѣ еще не обобщены тѣ именно ихъ свойства (растворимость, образов. опред. кристаллогидратовъ и т. п.), которыми можно пользоваться для ихъ отдѣленія отъ другихъ солей [4]. Эти свойства до сихъ поръ остаются пред-

[3] Соли происходятъ не только указанными путями замѣшей разнаго рода, но и многими путями соединеній. Такъ, Na_2SO_4 можетъ образоваться изъ Na_2O и SO_3 чрезъ окисленіе сѣрнистаго натрія Na_2S , сѣрнисодержащей соли Na_2SO_3 и т. п. Накаленная NaCl въ смѣси паровъ воды, воздуха и SO_2 даетъ Na_2SO_4 . По этому послѣднему способу сульфатъ Na_2SO_4 получается изъ NaCl безъ предварительнаго приготовленія H_2SO_4 . Спрессованные, въ видѣ кирпичей, куски NaCl неплотно укладываются въ цилиндры и при накаиваніи выше 400° подвергаются дѣйствію паровъ воды, воздуха и SO_2 , причемъ образуются HCl и сульфатъ съ подмѣсю оставшейся NaCl.

[4] Если дана соль MX, образованная извѣстнымъ металломъ M и галогидомъ X, можно съ большою достовѣрностію предвидѣть многія ея реакціи безъ непосредственнаго опыта, въ силу аналогій и общихъ законовъ, управляющихъ ходомъ превращеній. Но растворимость въ водѣ и другихъ жидкостяхъ, способность давать тѣ или иные кристаллогидраты и степень ихъ растворимости и пере-

метомъ наблюдѣнія, рѣдко—только по аналогіи — предугадываются [5].

Для сѣрнонатровой соли Na^2SO^4 (она плавится при 843°) извѣстно, что она при всякихъ температурахъ растворяема въ водѣ, но изъ растворовъ она выдѣляется въ безводномъ видѣ

хода другъ въ друга—предугадывать еще не умѣютъ, потому что предметъ этотъ подвергнутъ методическому изслѣдованію только въ немногихъ случаяхъ, да и то преимущественно лишь благодаря интересу, возбужденному „ученіемъ о фазахъ“, даннымъ Гиббсомъ (о немъ въ гл. 24, вын. 9 bis) и изслѣдованіямъ о равновѣсіяхъ, произведеннымъ Вантъ-Гоффою, Бакуиусъ-Розебуомъ, Мейерсфоромъ и др. (см. напр. главы 11—вын. 9, гл. 14—вын. 50, гл. 22—вын. 23 и др.). Признавая за современнымъ направленіемъ этого предмета большую пользу—въ наглядности обзора научныхъ наблюдѣній и въ подготовкѣ къ истинной теоріи—тѣмъ не менѣе я ограничиваюсь въ своей книгѣ лишь отрывочными свѣдѣніями объ этомъ сложномъ предметѣ, потому что считаю, что его донинѣ слѣдуетъ изучать лишь послѣ знакомства съ основами химіи—въ курсѣ физической химіи, тѣмъ болѣе, что нинѣ дѣло идетъ пока преимущественно объ изображеніи явленій, а не о ихъ предугадываніи, какъ видно изъ того, напримѣръ, что и до сихъ поръ остается совершенно невыясненною причина глубокаго различія между прибылью растворимости съ H_2O для однихъ веществъ и убылью для другихъ. Пока эта убыль составляла единичное явленіе (сперва для Na^2SO^4), съ нею еще можно было кираться съ помощью нѣкоторыхъ допущеній, но нинѣ она извѣстна для большой массы сѣрнокислыхъ солей (напр. см. гл. 1 вын. 23—bis, CaSO_4 , сѣрнокислыхъ солей Ce , La , Di , Th и др. Этаръ, Мутманъ и др.) и очевидно, что эта убыль растворимости (съ повышеніемъ температуры) представляетъ очень распространенное явленіе, объясненіе котораго едва ли можно ждать отъ простаго приложенія „ученія о фазахъ“, а для выясненія природы растворовъ необходимо поставить — на очередь, чтобы уразумѣть тно шенія и силы, дѣйствующія при образованіи растворовъ и кристаллогидратовъ. По моему мнѣнію, безъ признанія химизма (спеціального притяженія или средства) здѣсь правильный выходъ — невозможенъ, ученіе же о фазахъ разъясняетъ и описываетъ лишь физико-механическую сторону предмета.

[5] Приводимыя далѣе числа для растворимости Na^2SO^4 при темп. ниже 100° взяты мною почти исключительно изъ давнихъ работъ Гей-Люссака, отчасти (для 7-ми вод. соли) Лавеля, потому что между вновь наблюдеными я и не нашелъ ни болѣе полныхъ, ни указывающихъ сколько либо крупными неточности въ прежнихъ опредѣленіяхъ, и я полагаю, что для столь важнаго — исторически — случая, какъ NaSO_4 , нинѣ очень желательно имѣть новыя полныя и точныя числа растворимости въ разныхъ условіяхъ.

только при температурахъ выше $32,5^\circ$, и тогда растворимость соли убываетъ по мѣрѣ возвышенія температуры, такъ что изъ насыщеннаго раствора при нагреваніи, выпадаетъ часть соли, а именно на 100 гр. воды:

при 40° 50° 100° 230° 320°
 Na^2SO^4 48,8 46,7 42,5 43,9 21,7 гр.

Данныя для температуръ выше 100° получены (Этаръ, 1892) въ запаянныхъ сосудахъ, подъ давленіемъ пара [6] и показываютъ, что отъ 100° до 230° растворимость мало измѣняется [7], но она быстро убываетъ, какъ

[6] Быть можетъ въ явленіи участвуетъ это увеличеніе давленія, а потому желательны опредѣленія растворимости Na^2SO^4 при температурахъ выше 100° при разныхъ давленіяхъ. Замѣчу, что убыль растворимости съ повышеніемъ температуры извѣстна для многихъ солей (гл. 1, вын. 24) и что Этаръ принимаетъ для насыщеннаго раствора отъ 100° до 230° постоянство состава и составъ $\text{Na}^2\text{SO}^4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$.

[7] Тильдемъ (1884) даетъ слѣдующія числа: 100° 43 ч. соли на 100 воды, 140° 42 ч., 160° 43 ч., 180° 44 ч. и 230° 46 частей. Разночіе съ Этаромъ можетъ быть устранено только новыми изслѣдованіями. Это тѣмъ желательнѣе, что касается вопроса о растворахъ и такого классическаго примѣра, какъ глауберова соль. Очевидно, что сверхъ анализовъ, т. е. опредѣленія состава насыщенныхъ растворовъ, здѣсь важно изслѣдовать измѣненіе объемовъ и плотностей, вліяніе давленія, присутствія или отсутствія избытка соли (твердой фазы), выдѣленіе шпуртомъ, пересыщенность, упругость пара растворовъ и гидратовъ и т. п. Вырубовъ (1890) показалъ, что безводная соль существуетъ въ двухъ диморфныхъ состояніяхъ, одно непрочное, а другое прочное; кристаллы первой съ сильными, двойнымъ лучепреломленіемъ, а второй почти изотропны; первая находится въ природѣ, подъ именемъ тенардита, вторая получается нагнѣло или послѣ сплавленія, или при нагреваніи перваго измѣненія до 200° . Испаряя растворы Na^2SO^4 при температурахъ выше 40° , Вырубовъ получилъ смѣсь обохъ видоизмѣненій, но тѣмъ болѣе второго, чѣмъ выше была температура, такъ что при 100° остается лишь очень мало непрочнаго вѣд соли. Этими измѣненіями Вырубовъ (1890) желаетъ объяснить аномаліи, замѣчаемыя въ растворимости Na^2SO^4 выше $32,5^\circ$, и хотя еще нѣтъ достаточныхъ основаній для принятія такого мнѣнія, но при изученіи растворимости Na^2SO^4 должно имѣть въ виду указанный диморфизмъ.

Замѣтимъ, что уд. вѣсъ $\text{Na}^2\text{SO}^4 = 2,66$, для $\text{Na}^2\text{SO}^4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ онъ = 1,46, а для растворовъ, содерѣжащихъ $p\%$ безводной соли, при $15/4^\circ$ онъ = $9992 + 90,2p + 0,35p^2$, если для воды $4^\circ = 10000$. Изъ этихъ чиселъ вытекаетъ, что растворы образуются изъ воды и соли (вод-

отъ $32^{\circ},5$ до 100° , такъ и выше 230° . При всякихъ же температурахъ ниже $32^{\circ},5$ растворы выдѣляютъ въ обычныхъ условіяхъ кристаллогидратъ состава: $\text{Na}^2\text{SO}^4 \cdot 10\text{H}^2\text{O}$, носящій названіе глауберовой соли и содержащій на 100 гр. воды 78,9 гр. безводной соли. При этихъ температурахъ безводная соль въ присутствіи воды вся превращается въ 10-ти водную, или растворяется [8]. Крѣпости (концентраціи) отвѣчающей 10-ти водной соли (73%) растворъ не достигаетъ ни при какихъ условіяхъ температуры, и если выдѣлившіеся кристаллы нагрѣвать, то они при постоянной темпер. $32^{\circ},484 \cdot [9]$ хотя плавятся, но тотчасъ и выдѣляютъ часть соли въ безводномъ состояніи, такъ что температура $32^{\circ},5$ должна быть считаема за предѣльную или *переходную*, выше которой не существуетъ 10-ти водной соли, а ниже ея растворы не дадутъ безводной соли. Отъ 0° до этой переходной темпер. растворимость выражается одинаково, будетъ ли взята соль безводная или 10-ти водная; а именно 100 гр. воды:

при	0°	10°	20°	30°
Na^2SO^4	5,0	9,0	19,4	40,0
$\text{Na}^2\text{SO}^4 \cdot 10\text{H}^2\text{O}$	12,1	23,0	58,3	183,9

При переходной темпер. $32^{\circ},5$ растворимость достигаетъ 55 гр. (по Левелю, по др. показаніямъ $52,7$ гр., даже $50,65$ гр.) Na^2SO^4 на 100 гр. воды и

ной или безводной) съ убылью объема, то-есть при выдѣленіи соли происходитъ увеличеніе объема.

[8] Прямой опытъ, сдѣланный мною, показываетъ, что если при обыкновен. темп. взять насыщенный растворъ Na^2SO^4 и къ нему прибавить безводной соли, то часть соли выдѣляется изъ раствора въ кристаллахъ, потому что часть воды служитъ для превращенія безводной соли въ 10-ти водную, а потому, собравъ осадокъ, получимъ послѣ прокалыванія больше безводной соли, чѣмъ было прибавлено. Если при темп. ниже $32^{\circ},5$ безводную соль облить водою въ количествѣ недостаточномъ для растворенія, то первая часть воды идетъ на кристаллизацію, а только избытокъ даетъ растворъ, т. е. безводная соль + вода = 10-ти вод. соли + растворъ. Это своего рода распределеніе. Безводная соль съ небольшимъ колич. насыщ. раствора твердѣетъ, какъ гипсъ.

[9] Рихардъ далъ это число (по ртутному термометру) и наблюдалъ чрезвычайное постоянство этой температуры, вслѣдствіе чего и предложилъ пользоваться ею при вывѣркѣ термометровъ, принимая во вниманіе легкость полученія большихъ колич. $\text{Na}^2\text{SO}^4 \cdot 10\text{H}^2\text{O}$.

если такой насыщенный растворъ (или къ нему близкій) слить съ избытка соли, или еще лучше, если взять растворъ насыщенный при высшей температурѣ и охладить безъ доступа пыли воздуха (гдѣ могутъ быть кристаллики 10-ти водной соли, вызывающія кристаллизацію), то ничто не выдѣляется и получается *пересыщенный* растворъ, содержащій болѣе соли, чѣмъ указано выше для низкихъ температуръ. Если такой растворъ охладить до $+5^{\circ}$ — 7° , то изъ него выдѣляются кристаллы 7-ми водной соли, $\text{Na}^2\text{SO}^4 \cdot 7\text{H}^2\text{O}$, растворимость которой гораздо больше, чѣмъ 10-ти водной соли, а именно на 100 гр. воды (по Левелю):

при	0°	10°	20°	26°
Na^2SO^4	19,6	30,5	44,7	55,0
$\text{Na}^2\text{SO}^4 \cdot 7\text{H}^2\text{O}$	44,8	78,9	140,0	202,6

Очевидно, значить, что растворъ насыщенный для 7-ми водной соли будетъ пересыщеннымъ для 10-ти водной соли, а потому малѣйшая доля послѣдней вызоветъ кристаллизацію пересыщенного раствора, съ образованіемъ 10-ти водной соли и съ выдѣленіемъ тепла [9 bis]. Если же въ такой растворъ ввести немного твердой безводной [10] или 7-ми водной соли, никакого выдѣленія соли не будетъ. Прибавка къ пересыщенному раствору спирта, мало растворяющаго всякія сѣрнокислыя соли, ведетъ къ выдѣленію 7-ми водной соли. Эта послѣдняя образуется изъ растворовъ только при температурахъ ниже 27° . Въ отдѣльности кристаллы этой соли

[9 bis] Такъ какъ при раствореніи соли поглощается тепло, то при выдѣленіи соли изъ раствора должно происходить нагрѣваніе. По опредѣленіямъ Пиккеринга (1886), граммочастичный вѣсъ (т. е. 142 гр.) Na^2SO^4 , растворяясь въ большой массѣ воды, при 0° поглощаетъ (а потому знакъ —) —1100 ед. тепла, при 10° — 700, при 20° (развиваетъ) + 25 калорій: Для соли $\text{Na}^2\text{SO}^4 \cdot 10\text{H}^2\text{O}$ при 10° — 4000, 20° — 3160, то-есть кристаллич. 10-ти-водная соль, растворяясь въ водѣ, даетъ пониженіе температуры. Растворы ея въ соляной кислотѣ даютъ еще большее пониженіе, вѣроятно оттого, что при этомъ образуется ивк. колич. NaCl .

[10] Безводная соль должна быть для этого прокалена. Если она получена вывѣтриваніемъ водныхъ солей, то по Жернезу она можетъ вызвать кристаллизацію 7-ми водной соли. Если безводной соли взять много, то получится затвердѣніе, какъ указано въ вын. 8.

при этой и высихъ температурахъ легко мутнѣютъ и содержатъ уже смѣсь безводной и 10-ти водной соли. Это явно показываетъ неустойчивость того равновѣсія, которое существуетъ въ этой соли. (см. гл. 14, вын. 50).

Какъ 10-ти, такъ и 7-ми водная соль вывѣтривается, легко теряя воду даже при обыкновенной температурѣ.

Сѣрнатровая соль Na^2SO^4 вступаетъ только въ немногія реакціи соединенія съ другими солями, преимущественно съ солями сѣрной же кислоты, образуя двойныя соли. Такъ, напр., растворъ сѣрнатровой соли, смѣшанный съ растворомъ сѣрноглиноземной, сѣрномгнезіальной, сѣрножелезной солей, даетъ при испареніи кристаллы двойныхъ солей. Этимъ двойнымъ солямъ подобно соединеніе сѣрнатровой соли съ самою сѣрною кислотю, происходящее чрезвычайно легко, если сѣрнатровую соль растворить въ сѣрной кислотѣ и такой растворъ выпаривать. При испареніи выдѣляются кристаллы, содержащія **кислую соль**: $\text{Na}^2\text{SO}^4 + \text{H}^2\text{SO}^4 = 2\text{NaHSO}^4$. Такая соль выдѣляется изъ горячихъ растворовъ, изъ охлажденных же образуется кристаллогидратъ $\text{NaHSO}^4\text{H}^2\text{O}$ [10 bis]. Оставляя кристаллы во влажномъ воздухѣ, получаютъ H^2SO^4 , которая расплывается, и Na^2SO^4 (Гремъ, Розе); спиртъ также извлекаетъ изъ кислой соли H^2SO^4 . Это показываетъ слабость силъ, удерживающихъ H^2SO^4 съ Na^2SO^4 [11]. Какъ NaHSO^4 , такъ и всякія смѣси Na^2SO^4 съ H^2SO^4 при

[10 bis] Очень большіе и хорошо образованные кристаллы этой соли напоминаютъ гидратъ $\text{H}^2\text{SO}^4\text{H}^2\text{O}$ или $\text{SO}(\text{OH})^4$. Вообще закъна водороду натріемъ мѣнѣе замѣняетъ многія свойства кислотъ, чѣмъ замѣна другими металлами. Это зависитъ, по всей вѣроятности, отъ близости объемовъ.

[11] Въ растворѣ (Бертело) кислая соль, по всей вѣроятности, тѣмъ болѣе разлагается, чѣмъ болѣе масса воды. Уд. вѣса (судя по опред. Мариньяка) растворъ при $15^\circ/4^\circ = 9992 + 77,92p + 0,239p^2$. Изъ этихъ чиселъ и уд. вѣсовъ H^2SO^4 видно, что при смѣшеніи растворовъ H^2SO^4 съ Na^2SO^4 происходитъ всегда *расширеніе*, напр., $\text{H}^2\text{SO}^4 + 25\text{H}^2\text{O}$ съ $\text{Na}^2\text{SO}^4 + 25\text{H}^2\text{O}$ даетъ изъ 483 объемовъ 486. При этомъ въ слабыхъ растворахъ поглощается тепло, какъ указано въ гл. 10-й, вын. 27. Тѣмъ не мѣнѣе происходятъ и являются въ кристаллич. видѣ еще болѣе кислыя соли. Напр., при охлажденіи раствора 1 части

нагрѣваніи теряютъ воду [11 bis] и при началѣ краснокальняго жара превращаются въ дву или **пиросѣрнатровую** соль состава $\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^7$. Такая безводная соль выдѣляется, при нагрѣваніи до яркокраснаго каленія, элементы сѣрнаго ангидрида, оставляя среднюю сѣрнатровую соль: $\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^7 = \text{Na}^2\text{SO}^4 + \text{SO}^3$.

Сѣрнатровая соль, посредствомъ двойного разложенія, можетъ быть превращена въ натровую соль любой другой кислоты, употребляя для этого нагрѣваніе и пользуясь летучестью, или употребляя раствореніе и пользуясь различной степенью растворимости разныхъ солей. Такъ, напр., съ помощью нерастворимости сѣрнобаритовой соли можно приготовить изъ сѣрнатровой соли гидратъ натрія или ѣдкій натръ, если къ раствору соли прибавить ѣдкаго барита: $\text{Na}^2\text{SO}^4 + \text{Ba}(\text{HO})^2 = \text{BaSO}^4 + 2\text{NaHO}$. А взявъ какую-либо соль барія BaX^2 , получимъ соответственную соль натрія: $\text{Na}^2\text{SO}^4 + \text{BaX}^2 = \text{BaSO}^4 + 2\text{NaX}$. Сѣрнобаритовая соль, образуемая при этомъ, получается въ осадкѣ, какъ вещество мало растворимое, а ѣдкій натръ или соль NaX получается въ растворѣ, п. ч. **соли натрія вообще растворимы**. Понятіе о двойныхъ соляныхъ разложеніяхъ всѣ такіе случаи позволяетъ предвидѣть.

Сѣрнатровая соль сама по себѣ весьма постоянна и только при томъ жарѣ, при которомъ плавится желѣзо, выдѣляетъ элементы SO^3 , но и то не вполне, а только отчасти. Кислородъ же можно выдѣлять изъ сѣрнатровой соли, какъ и изъ другихъ солей сѣрной кислоты, съ помощью многихъ веществъ, каковы уголь и сѣра; но водородъ неспособенъ производить этого восстанавливающаго дѣйствія. Если сѣрнатровую соль нагрѣвать съ углемъ, то выдѣляются CO^2 и CO и происходитъ, смотря по обстоятельствамъ, или низшее кислородное соединеніе Na^2SO^3 , сѣрнатровая соль (напр.,

Na^2SO^4 въ 7 ч. H^2SO^4 выдѣляются кристаллы $\text{NaHSO}^4\text{H}^2\text{SO}^4$ (Schultz, 1868). Они плавятся около 100° , а NaHSO^4 при 149° .

[11 bis] NaHSO^4 при уменьшенномъ давленіи гораздо легче, чѣмъ при обыкновенномъ давленіи, диссоциируетъ, теряя воду и образуя $\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^7$, чѣмъ пользуются даже на заводахъ.

при образовании стекла), или разложение идетъ далѣе, и образуется сѣрнистый натрій Na^2S по уравненію $\text{Na}^2\text{SO}^4 + 2\text{C} = 2\text{CO}^2 + \text{Na}^2\text{S}$.

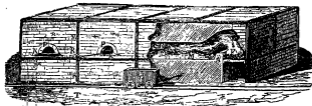
На основаніи этой послѣдней реакціи, сѣрнатровая соль заводскимъ образомъ перерабатывается въ соду, то есть угленатровую соль Na^2CO^3 , имѣющую разнообразныя примѣненія. Въ состояніи углекислыхъ солей, металлическіе окислы относятся во многихъ случаяхъ подобно тому, какъ въ состояніи окисловъ или ихъ гидратовъ, вслѣдствіе слабыхъ кислотныхъ свойствъ углекислоты. Однако, большинство солей углекислоты нерастворимо, сода же есть одна изъ немногихъ растворимыхъ, а потому легко дѣйствующихъ углекислыхъ солей, поэтому она находитъ много примѣненій, въ которыхъ дѣйствуетъ своими щелочными элементами. Такъ, угленатровая соль при дѣйствіи даже слабыхъ органическихъ кислотъ тотчасъ выдѣляетъ свою угольную кислоту и даетъ натровую соль взятой кислоты. Растворъ соды показываетъ щелочную реакцію на лакмусъ и очень часто прямо можетъ дѣйствовать, какъ щелочь. Такъ, напр., подобно щелочамъ, угленатровая соль способствуетъ переходу въ растворъ нѣкоторыхъ органическихъ веществъ (смоль, кислотъ) и потому употребляется, подобно щелочи и мылу (дѣйствующему также щелочью, въ немъ находящеюся), для удаленія нѣкоторыхъ органическихъ веществъ, особенно при бѣленіи тканей, на ситцевыхъ и тому подобныхъ фабрикахъ. Сверхъ того, значительная масса угленатровой соли идетъ для приготовленія самой натровой щелочи или ѣдкаго натра, который имѣетъ также обширное примѣненіе. Большимъ заводамъ, занимающимся полученіемъ соды при помощи Na^2SO^4 , необходимо сперва приготовить сѣрную кислоту, потомъ при помощи ея превратить поваренную соль въ сѣрнатровую соль, а полученную сѣрнатровую соль превратить въ соду и ѣдкій натръ. Значитъ, на такихъ заводахъ изготовляются щелочныя вещества (сода и ѣдкій натръ) и кислоты (сѣрная и соляная),—тѣ два рода химическихъ продуктовъ, которые отличаются наибольшею энергіею въ сво-

ихъ реакціяхъ, а потому находятъ часто техническое примѣненіе. Поэтому заводы, изготовляющіе соду указаннымъ путемъ, называются химическими заводами — по преимуществу.

Процессъ превращенія сѣрнатровой соли въ соду состоитъ въ сильномъ накаливаніи смѣси Na^2SO^4 съ углемъ и углеизвестковою солью. При этомъ происходятъ слѣдующія реакціи: сперва сѣрнатровая соль съ углемъ раскисляется, образуя сѣрнистый натрій и углекислый газъ: $\text{Na}^2\text{SO}^4 + 2\text{C} = \text{Na}^2\text{S} + 2\text{CO}^2$. Полученный сѣрнистый натрій Na^2S вступаетъ въ двойное разложеніе со взятою углеизвестковою солью и даетъ сѣрнистый кальцій CaS и соду: $\text{Na}^2\text{S} + \text{CaCO}^3 = \text{Na}^2\text{CO}^3 + \text{CaS}$. При этомъ, сверхъ того, отъ дѣйствія жара, часть избытка углеизвестковой соли разлагается, образуя известъ и углекислый газъ: $\text{CaCO}^3 = \text{CaO} + \text{CO}^2$, а углекислый газъ съ избыткомъ угля даетъ окисъ углерода, что при концѣ разложенія и становится очевиднымъ, вслѣдствіе появленія синяго пламени отъ горячей окиси углерода. Такимъ образомъ, въ результатъ изъ массы, содержавшей Na^2SO^4 , получается масса, заключающая Na^2CO^3 , CaS и CaO , но въ ней не остается сѣрнистаго натрія, первоначально происходящаго при накаливаніи смѣси. Весь процессъ, происходящій при возвышенной температурѣ, можетъ быть выраженъ совокупностію трехъ выше указанныхъ уравненій, принимая во вниманіе, что въ результатѣ получается на два пая CaS одинъ пай CaO [12]. Тогда сумму реакцій

[12] Сѣрнистый кальцій CaS , какъ и многие растворимые въ водѣ сѣрнистые металлы, разлагается водою (гл. 10): $\text{CaS} + \text{H}^2\text{O} = \text{CaO} + \text{H}^2\text{S}$, потому что сѣрководородъ очень слабая кислота. Дѣйствуя массою воды на сѣрнистый кальцій, можно осадить известъ, но, дѣйствуя растворомъ извести, наступитъ равновѣсіе тогда, когда образуется почти неизмѣняемая водою система $\text{CaO} + 2\text{CaS}$. Известъ, составляя продуктъ дѣйствія воды на CaS , ограничиваетъ это дѣйствіе. Поэтому, если бы въ содовомъ щелокѣ извести не было въ избыткѣ, часть сѣрнистыхъ соединеній была бы въ растворѣ. Такимъ образомъ при изготовленіи соды воспользовались условіями равновѣсія, наступающими при двойныхъ разложеніяхъ, и стремятся достигъ того, чтобы образовался прямо водою неизмѣняемый продуктъ $\text{CaO}2\text{CaS}$. Его считали сперва за особое

можно выразить такъ: $2\text{Na}^2\text{SO}^4 + 3\text{CaCO}^3 + 9\text{C} = 2\text{Na}^2\text{CO}^3 + \text{CaO}_2\text{CaS} + 10\text{CO}$. Заводское количество смѣшиваемыхъ веществъ дѣйствительно подходить къ отношенію, требуемому этимъ уравненіемъ. Весь такой процессъ разложения производятъ въ отражательныхъ печахъ, въ которыя сверху бро-



Вѣшныя вѣды (у очага отнята для ясности передняя стѣна) отражательной печи для приготовленія соды. F очагъ, А порожек, М подъ, на которомъ оканчивается прокаливаніе смѣси Na^2SO^4 , С и CaCO^3 , вышлепной отъ очага. Р, Р окна для перемѣшиванія и подвиганія къ очагу массы кочергами Н, Н. По окончаніи прокаливанія полуплавленная масса выгребается въ тележку С. 1/100.

сается смѣсь 1000 частей сѣрнатровой соли, 1040 частей углеизвестковой соли (въ видѣ довольно пористаго известняка) и 500 частей мелкаго каменнаго угля. Эту смѣсь сперва прокалываютъ въ той части печи, которая наиболѣе отдалена отъ очага, а потомъ прокалываютъ въ частяхъ, ближайшихъ къ очагу, причемъ перемѣшиваютъ массу желѣзными кочергами. Полуплавленную массу, получающуюся послѣ окончанія процесса, охлаждають и потомъ подвергаютъ методическому выщелачиванію [13] для из-

нерастворимое соединеніе, но ничто не доказываетъ его самостоятельнаго существованія.

[13] Методическимъ выщелачиваніемъ называется извлеченіе водою растворимаго вещества изъ массы, его содержащей, извлеченіе, производимое такъ, чтобы не получалось слабыхъ водяныхъ растворовъ и чтобы въ остаткѣ все-таки не оставалось растворимаго вещества. Задача практически весьма важная для многихъ техническихъ производствъ. Требуется извлечь изъ массы все растворимое въ водѣ. Легко этого достигнѣ, если сперва облить массу водою, полученный крѣпкій растворъ слить, потомъ вновь налить воды, дать время ей растворить что можно, слить, вновь налить воды, и т. д., пока вода ничего не будетъ извлекать. Но тогда получаются подъ конецъ столь слабыя растворы, что ихъ будетъ очень невыгодно выпаривать. Этому избегаютъ съ помощью того, что свѣжую нагрѣтую воду, назначаемую для выщелачиванія, наливаютъ не на свѣжую массу, а на массу, подвергнувшуюся уже предварительному выщелачиванію, посредствомъ слабыхъ рас-

влеченія соды, причемъ смѣсь CaO съ CaS образуетъ такъ называемые „содовые остатки“ [14].

Описанный способъ полученія соды открытъ былъ въ 1808 году французскимъ докторомъ *Лебланомъ*, а потому называется *способомъ Леблана*. Обстоятельства этого открытія довольно замѣчательны. Сода, имѣющая значительное примѣненіе въ практикѣ, приготовлялась долгое время исключительно изъ золы морскихъ растений (гл. 11, при описаніи іода). И нынѣ это производство развито по берегамъ Нормандіи. Франція, издавна занимающаяся приготовленіемъ значительныхъ количествъ мыла (такъ называемаго марсельскаго) и разныхъ тканей, для чего требуются много соды, давно уже потребляла значительное ея количество и

творовъ. Свѣжая вода такимъ образомъ даетъ слабый растворъ. Щелокъ же или тотъ крѣпкій растворъ, который далѣе испаряется, вытекаетъ изъ тѣхъ частей прибора, въ которыхъ находится свѣжая, невыщелоченная еще масса, и въ этихъ послѣднихъ частяхъ слабый щелокъ, полученный въ другихъ частяхъ прибора, насыщается, по возможности, растворимымъ веществомъ. Обыкновенно устраиваютъ нѣсколько сообщающихся (стоящихъ въ одномъ уровнѣ) сосудовъ, въ которые последовательно, въ опредѣленномъ порядкѣ, накладываютъ свѣжую массу, назначаемую для выщелачиванія, вливаютъ воду, выпу-



Приборъ для методическаго выщелачиванія соды и т. п. Трубки съ кранами г. г. назначены для попережнаго вливанія воды въ каждый сосудъ, а краны Н, Н, для выпуска закисненнаго раствора. 1/100.

саяютъ щелокъ и вынимаютъ выщелоченный остатокъ. На фигурѣ изображенъ подобный аппаратъ, состоящій изъ четырехъ взаимно и последовательно сообщающихся сосудовъ. Вода, вливаемая въ одинъ изъ нихъ, протекаетъ два ближайшіе и вытекаетъ изъ третьяго. Если въ одинъ изъ ящиковъ или сосудовъ будетъ положена свѣжая масса, то струю

не довольствовалась содою, которая добывалась на ее берегахъ. Поэтому во время континентальной системы, когда

воды, протекающую черезъ приборъ, направляють такимъ образомъ, чтобы она подь конецъ выходила изъ этого сосуда со свѣжимъ, еще невыщелоченнымъ веществомъ. Свѣжая же вода приливается въ тотъ сосудъ, въ которомъ находится уже почти совершенно истощенное вещество. Свѣжая вода, пройдя этотъ сосудъ, переливается по сообщавшей (сифонной) трубкѣ (идущей снизу перваго сосуда и кончающейся на верху втораго) во второй, наконецъ поступаетъ (также черезъ сифонную трубку) въ тотъ (третій), въ которомъ находится свѣжее вещество. Въ первомъ сосудѣ вода извлечетъ все растворимое, въ немъ останется одна нерастворимая масса. Этотъ сосудъ тогда назначается для опораживанія и наполненія свѣжимъ матеріаломъ. Уровни жидкостей въ разныхъ сосудахъ, конечно, будутъ неодинаковы, въствдствѣ разной плотности растворовъ, въ нихъ заключающихся. Въ растворъ переходитъ не одна только сода, а вмѣстѣ съ нею часть ѣдкаго натра, получающагося отъ дѣйствія извести на угленатровую соль, остатокъ сѣрнистаго натрія, а также и нѣкоторыхъ соединений. Поэтому растворъ соды получается не очень чистый. Полученный растворъ подвергается выпариванію. Для выпариванія пользуются тѣмъ тепломъ, которое теряется въ содовыхъ печахъ вмѣстѣ съ выдѣляющимся дымомъ.

Нѣкоторую часть соды для болѣе полного очищенія кристаллизуютъ. Для этого ея насыщенный растворъ оставляютъ кристаллизоваться при температурѣ ниже 30° въ пространствѣ, хорошо провѣтриваемомъ, для того, чтобы выдѣляющиеся водяные пары уносились. Тогда появляются большіе (на воздухѣ вывѣтривающіеся) прозрачные кристаллы $\text{Na}^2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, о которыхъ мы говорили уже въ главѣ 1-й.

[14] Въ эти остатки входитъ вся та сѣра, которая была употреблена для получения сѣрной кислоты, пошедшей на разложеніе поваренной соли. Эти остатки, уносящие сѣру, составляютъ главную тяготу и крупный расходъ содовыхъ заводовъ, работающих по способу Леблана. Изъ многихъ разнообразныхъ способовъ обратнаго получения сѣры изъ содовыхъ остатковъ упоминаемъ о способѣ Чанса, разобранномъ въ гл. 20, вын. 6, и о способѣ Кинаста (1885), поучительномъ въ химическомъ смыслѣ. Онъ обрабатываетъ сод. остатки растворомъ (уд. вѣсъ 1,21) MgCl_2 , причемъ выдѣляется сѣроводородъ: $\text{CaS} + \text{MgCl}_2 + 2\text{H}^2\text{O} = \text{CaCl}_2 + \text{Mg}(\text{OH})^2 + \text{H}^2\text{S}$, а въ остатокъ пропускается сѣрный газъ, чтобы образовалась малорастворимая средняя сѣрнистоизвестков. соль: $\text{CaCl}_2 + \text{Mg}(\text{OH})^2 + \text{SO}^2 = \text{CaSO}^3 + \text{MgCl}_2 + \text{H}^2\text{O}$. Полученный растворъ MgCl_2 опять идетъ въ дѣло, а промывка CaSO^3 приводится на холоду въ прикосновеніе съ HCl (слабый водный растворъ) и H^2S , причемъ и выдѣляется вся сѣра: $\text{CaSO}^3 + 2\text{H}^2\text{S} + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + 3\text{H}^2\text{O} + 3\text{S}$. Большинство же усилий направлено къ тому,

ввозъ иностранныхъ товаровъ во Францію быть прекращенъ, ощутился недостатокъ въ содѣ. Французская академія назначила премію за открытіе выгоднаго способа для приготовления соды изъ поваренной соли. Лебланъ тогда предложилъ вышеописанный способъ, отличающийся большою простотою [15]. Изъ другихъ способовъ

чтобы избѣжать самаго полученія содовыхъ остатковъ, то-есть къ полученію соды изъ NaCl безъ превращенія въ Na_2SO^4 , а слѣд. безъ приготовления H^2SO^4 , что далѣе и описывается.

[15] Къ невыгодамъ способа Леблана относятся накопленіе массы „содовыхъ остатковъ“ (вын. 14), невозможность при сравнительной дешевизнѣ сѣры (особенно въ видѣ колчедана) найти для нихъ соответственное потребленіе (хотя остатки эти могутъ дать сѣру и сѣрнистыя соединенія, для чего отчасти и примѣняются) и недостаточную для многихъ потребностей чистоту соды. Къ выгодамъ способа Леблана относятся, кромѣ его простоты и дешевизны, побочное полученіе всякихъ кислотъ, имѣющихъ техническое потребленіе, полученіе хлора и бѣлизной извести при помощи массы соляной кислоты, являющейся, какъ побочный продуктъ, и особенно легкое полученіе ѣдкаго натра, спросъ котораго въ технику возрастаетъ ежегодно.

Изъ множества разнообразнѣйшихъ другихъ способовъ полученія соды изъ NaCl упоминаемъ лишь ради примѣра слѣдующіе: NaCl разлагается окисью свинца PbO , образуя PbCl_2 и окисъ натрія, дающую съ углекислымъ газомъ соду (способъ Шеле). По способу Сагуа, NaCl обрабатывается известью и даетъ на воздухѣ малое количество соды. По способу Е. Коппа, сѣрнатровую соль (125 ч.) смѣшиваютъ съ (80 ч.) окисью желѣза и углемъ (55 ч.) и смѣсь прокалываютъ въ содовыхъ печахъ. При этомъ происходитъ слабое соединеніе $\text{Na}^2\text{Fe}^2\text{S}^3$, нерастворимое въ водѣ, поглощающее O и CO^2 , дающее тогда соду и FeS , могущее при обжиганіи давать SO^2 , необходимую для приготовления сѣрной кислоты, и Fe^2O^3 , находящую примѣненіе въ самомъ производствѣ. Госсалъ готовитъ изъ Na^2SO^4 (при накалываніи съ углемъ) Na^2S , растворяетъ его въ водѣ и растворъ въ коковскихъ башняхъ подвергаетъ дѣйствию набытка CO^2 , причемъ образуется H^2S (газъ могущій при полномъ сожиганіи давать SO^2 , а при неполномъ сѣру) и двууглек. сода: $\text{Na}^2\text{S} + 2\text{CO}^2 + 2\text{H}^2\text{O} = \text{H}^2\text{S} + 2\text{HNaCO}^3$, изъ нея при накалываніи получается сода и CO^2 . Способъ этотъ, по мнѣнію моему, пригоденъ для переработки природной, напр., кавказской Na^2SO^4 , тѣмъ болѣе что H^2S даетъ сѣру въ видѣ побочнаго продукта.

Въ послѣднее время примѣняются также приемы для полученія соды (и хлора, см. гл. 11, вын. 1) изъ кристлическихъ растворовъ поваренной соли при дѣйстви гальв. тока, но этотъ приемъ, въ сущности, даетъ не соду, а NaHO . По Гемпелю (1890), когда чрезъ насы-

заводскаго получения соды соперничает со способом Леблана **аммиачный способ** [16]. При немъ прямо въ природный насыщенный растворъ NaCl вводятъ сперва пары NH^3 , а потомъ избытокъ CO^2 , чтобы произошла кислая углеаммиачная соль NH^4HCO^3 . Тогда путемъ двойного соляного разложения этой соли и NaCl образуется и, по малой растворимости, осаждается NaHCO^3 , а въ растворѣ (съ частью NaCl и NaHCO^3) получается NH^4Cl . Реакція идетъ въ растворѣ на основаніи малой растворимости NaHCO^3 по уравненію $\text{NaCl} + \text{NH}^4\text{HCO}^3 = \text{NH}^4\text{Cl} + \text{NaHCO}^3$. Изъ оставшагося раствора, содержащаго NH^4Cl , обратно получающій NH^3 (нагрѣвая съ известью или магнезій [16 bis]), а при прокаливаніи образовавшейся NaHCO^3 —соду и CO^2 . Получаемая этимъ путемъ сода выходитъ очень чистая [17] и обогатенный растворъ NaCl пропускаютъ токъ и углекислый газъ, сода осаждается въ кристал. видѣ. Соду получаютъ также изъ криолита (гл. 17, выноска 23), объ обработкѣ котораго сказано будетъ при Al.

[16] Способъ этотъ (гл. 17), указанный сперва Гукс'омъ, разработанъ Шлезингомъ и окончательно введенъ въ технику Сольеємъ. Первый (1883 г.) большой содовый заводъ въ Россіи работаетъ по этому способу на берегу Камы въ Березникахъ около Усоляя, принадлежитъ Любимову и Сольею. Большой заводъ, работающій по способу Леблана, устроенъ П. К. Ушковымъ въ 1890 г. на Камѣ, около Елабуги.

[16 bis] Мондъ (см. гл. 11, вын. 3 bis) выдѣляетъ NH^4Cl изъ оставшихся растворовъ охлажденіемъ (гл. 10, вын. 44); накаливаетъ нашатырь и пары пропускаетъ надъ MgO , причѣмъ возобновляется NH^3 и получ. MgCl^2 , первый идетъ опять для получения соды, а второй или для HCl или для Cl^2 .

[17] Продажная сода (кальцинированная, безводная) рѣдко бываетъ чиста, кристаллизованная, обыкновенно, чише. Для дальнѣйшаго очищенія взболтать съ крѣпкимъ растворомъ аммиака, остатокъ перекристаллизовать и прокалить. Тогда въ маточномъ растворѣ, водѣ и аммиакѣ останутся подмѣсы постороннихъ солей.

Приведемъ нѣкоторые численные данныя для соды. Уд. вѣса Na^2CO^3 2,48, 10-ти вод. соли 1,46. Для соли 7-ми водной извѣстны (Loewel, Marignac, Rammelsberg) два измѣненія, полученныя изъ пересыщенного раствора, давъ ему охладиться подѣ слоемъ спирта; первое менѣе прочно (какъ соотвѣтств. сѣрниокислая соль) и при 0° представляетъ растворимость 32 ч. Na^2CO^3 на 100 воды, второе болѣе стойко, растворимость 20 ч. Na^2CO^3 . Растворимость 10-ти водной соли въ 100 воды=0° 7,0, 20° 21,7, 30° 37,2 ч. Na^2CO^3 .

дится дешевле, потому что NH^3 почти цѣликомъ возобновляется, нѣтъ содовыхъ остатковъ, избѣгается предварительное производство массы сѣрной кислоты и т. п.

Сода при нагрѣваніи, легко теряетъ всю воду, и безводная при 1098° сплавляется. Небольшое количество соды, помѣщенное въ ушко платиновой проволоки, улетучивается въ жарѣ пламени газовой горѣлки, оттого въ жару стеклоплавильныхъ печей всегда нѣкоторыя количества соды превращаются въ парообразное состояніе. Отношеніе соды къ водѣ представляетъ много сходства съ сѣрнатровой солью [18]. Температурѣ около 37° и здѣсь соотвѣтствуетъ высшая растворимость, обѣ соли, кристаллизующься при обыкновенной температурѣ, соединяются съ десятью паями воды, и такіе кристаллы соды плавятся, подобно кристалламъ глауберовой соли, сода также даетъ пересыщенный растворъ и выдѣляется, смотря по условіямъ, разныя степени соединенія съ кристаллизационной водой (гл. 1-я, вын. 24).

При ярко краснокальильномъ жарѣ, перегрѣтый водяной паръ выдѣляетъ изъ угленатровой соли углекислый газъ и даетъ ѣдкій натръ: $\text{Na}^2\text{CO}^3 + \text{H}^2\text{O} = 2\text{NaHO} + \text{CO}^2$. Здѣсь углекислый газъ замѣняется водою, что зависитъ отъ слабаго кислотнаго характера CO^2 , сама же угленатровая соль лишь очень слабо разлагается на окись натрія и углекислый газъ; такъ, при сплавленіи соды выдѣляется около 1% CO^2 [19].

При 80° растворяется 46,1, при 90° только 45,7, при 100° 45,4 ч. Na^2CO^3 (т. е. убыль, какъ у Na^2SO^4). Уд. вѣса (вын. 7) растворовъ соды (по даннымъ Герлаха и Кольрауша) при 15°/4° выражаются параболою: $s = 9992 + 104,5r + 0,165r^2$. Слабые растворы занимаютъ объемъ не только менѣйшей суммы объемовъ безводной соли и воды, но даже менѣйшій, чѣмъ вода, въ нихъ содержавшаяся. Напр., 1000 гр. 1%-го раствора занимаютъ (15°) объемъ 990,4 куб. сант. (уд. вѣса 1,0097), а содержать 990 гр. воды, занимающей при 15° объемъ 990,8 куб. с. Подобный случай сравнительно рѣдокъ (еще у NaHO).

[18] Сходство это такъ велико, что позволяетъ предположить составъ Na^2SO^4 и Na^2CO^3 подѣ общую форму $(\text{NaO})^2\text{R}$, гдѣ $\text{R} = \text{SO}^2$ или CO . Многія другія соли натрія также содержатъ 10Н²О.

[19] По наблюденію Пиккеринга. По Розе, при кипяченіи растворовъ Na^2CO^3 тоже выдѣляется нѣкоторое количество CO^2 .

Угольные же соли многих других металлов, напр., Ca, Cu, Mg, Fe и др., выдѣляются при накаливании всю CO^2 . Это указывает на значительную энергію основанія, находящагося въ содѣ. Съ растворимыми солями большинства металлов угленатровая соль выдѣляется осадокъ или нерастворимыхъ углекислыхъ солей взятыхъ металловъ, или водныхъ окисей этихъ металловъ (въ этомъ послѣднемъ случаѣ выдѣляется углекислый газъ); напр., съ баритовыми солями она выдѣляетъ нерастворимую углебаритовую соль ($\text{BaCl}^2 + \text{Na}^2\text{CO}^3 = 2\text{NaCl} + \text{BaCO}^3$), а съ солями глинозема выдѣляетъ водный глиноземъ ($3\text{Na}^2\text{CO}^3 + \text{Al}^2(\text{SO}^4)^3 = 3\text{Na}^2\text{SO}^4 + \text{Al}^2\text{O}^3 + 3\text{CO}^2$). Угленатровая соль, какъ и всѣ соли угольной кислоты, выдѣляетъ углекислый газъ со всѣми сколько-либо энергическими кислотами. Но если къ раствору соды понемногу прибавлять разбавленной водою кислоты, то первоначально такого выдѣленія не происходитъ, потому что избытокъ CO^2 даетъ кислую или дву-угленатровую соль NaHCO^3 [20], которая однако непрочна. Не только при накаливании, но даже и при слабomъ нагрѣвании растворовъ, даже и при обыкновенной температурѣ во влажномъ воздухѣ она выдѣляетъ CO^2 и даетъ среднюю соль. А между тѣмъ ее легко получить въ чистомъ кристаллическомъ видѣ, если въ крѣпкой

[20] Ея составъ, однако, можно себѣ представить также въ видѣ присоединенія углекислоты H^2CO^3 къ средней соли Na^2CO^3 , подобно тому, какъ эта послѣдняя соединяется съ водою. Такое представлеиіе тѣмъ возможно, что существуетъ другая соль $\text{Na}^2\text{CO}^3 \cdot \text{NaHCO}^3 \cdot \text{H}^2\text{O}$ (полуторно-угленатровая соль), получающаяся при охлажденіи прокипяченнаго раствора дву-угленатровой соли и при смѣшеніи этой соли съ среднею солью, а составъ этой соли нельзя уже производить отъ частичнаго состава нормальнаго гидрата углекислоты, какъ составъ двуугленатровой соли. Между тѣмъ, полуторная соль имѣетъ всѣ свойства опредѣленнаго соединенія: она кристаллизуется въ прозрачныхъ кристаллахъ, имѣетъ постоянный составъ, ея растворимость (при 0° на 100 воды 12,6 безв. соли) отличается отъ растворимости средней и кислой солей. Она встрѣчается въ природѣ подъ названіемъ трона, урао и друг. Въ Калифорніи за послѣдніе годы открыты озеры, содержащіе эту соль въ большихъ массахъ. Такая соль очень постоянна на воздухѣ и можетъ служить для очищенія соды въ большомъ видѣ.

растворъ соды пропускать углекислый газъ при охлажденіи. Кислая соль менѣе растворима въ водѣ, чѣмъ средняя [21], а потому изъ крѣпкаго раствора послѣдней прямо выдѣляются кристаллы кислой соли при пропускании углекислага газа. Кислая соль еще удобнѣе образуется изъ вывѣтрившихся кристалловъ соды, которые весьма легко и съ значительнымъ нагрѣваніемъ поглощаютъ углекислый газъ [22]. Кислая соль хорошо кристаллизуется — однако, не столь крупными кристаллами, какъ средняя, обладаетъ солоноватымъ, а не щелочнымъ, какъ Na^2CO^3 , вкусомъ, реакція у ней слабо щелочная, почти средняя. При 70° растворъ ея, при атмосферномъ давленіи, уже выдѣляетъ CO^2 , при кипѣніи такое отдѣленіе газа очень обильно. Изъ предыдущаго будетъ ясно, что эта соль во множествѣ реакцій, особенно при нагрѣваніи, будетъ дѣйствовать сходственно со среднею солью, но, конечно, будутъ у ней и свои отличія. Такъ, напримѣръ, отъ прибавленія раствора соды къ средней соли магнія получается муть (осадокъ) углемгнезіальной соли MgCO^3 . Такого

[21] А именно, 100 ч. воды при 0° растворяютъ 7 ч. кислой соли, что соответствуетъ 4,3 безводной средней соли, а при 0° 100 ч. воды растворяютъ 7 частей этой послѣдней. Растворимость кислой соли измѣняется довольно правильно. 100 ч. воды растворяютъ при 15° — 9 ч. соли, при 30° — 11 ч. соли. Дву- (или кислая) углекислая соль аммонія и особенно калия гораздо болѣе растворимы въ водѣ. Амміачный способъ (см. выше) на этомъ и основанъ. Дву-углеамміачная соль при 0° представляетъ растворимость 12 ч. на 100 ч. воды, при 30° — 27 ч. Разлагаемость ея насыщеннаго раствора меньше, чѣмъ раствора дву-угленатровой соли. Дѣйствительно, насыщенные растворы этихъ солей представляютъ упругость смѣси CO^2 и H^2O при 50° для натровой соли 750 милл., для амміачной 563 мм.

[22] Кристаллическая сода (разбитая на куски) также поглощаетъ CO^2 , но при этомъ выдѣляется вода, бывшая въ кристаллахъ: $(\text{Na}^2\text{CO}^3)10\text{H}^2\text{O} + \text{CO}^2 = 2\text{NaHCO}^3 + 9\text{H}^2\text{O}$, которая растворяетъ часть соды. Когда хотятъ избѣжать образованія раствора — берутъ смѣсь прокаленной соды съ кристаллическою. Приготовляется же дву-угленатровая соль преимущественно для лекарственнаго употребленія (тогда называется *содою*), напр., для содовыхъ порошковъ, для нѣкоторыхъ искусственныхъ минеральныхъ водъ, для приготовления пищеварительныхъ лепешекъ, подобныхъ Эссендукскимъ, Виши и т. п.

осадка не образуется отъ кислой соли, потому что углекислая соль растворима при избыткѣ углекислаго газа.

Сода служитъ обычнымъ матеріаломъ для приготовления **Ѣдкаго натра** [23], т. е. гидрата окиси натрия NaHO или щелочи, соответствующей натрію. Для этого обыкновенно употребляется дѣйствіе извести на растворъ соды. Поступаютъ слѣдующимъ образомъ: берутъ слабый, обыкновенно десятипроцентный [24], растворъ соды и его кипятятъ въ чугунномъ, желѣзномъ или серебряномъ котлѣ (на эти металлы NaHO не дѣйствуетъ) и во время кипѣнія прибавляютъ мало-помалу извести. Последняя хотя незначительно, но все же растворима въ водѣ. Прозрачный растворъ соды мутится отъ прибавленія извести, потому что при этомъ выдѣляется осадокъ углекислотной соли, почти вовсе нерастворимой въ водѣ. Въ растворѣ же получается Ѣдкій натръ, по уравненію: $\text{Na}^2\text{CO}^3 + \text{Ca}(\text{HO})^2 = \text{CaCO}^3 + 2\text{NaHO}$. Послѣ того, какъ прибавлено надлежщее количество извести [25], рас-

твору даютъ отстояться, сливаютъ съ осадка и выпариваютъ въ чугунныхъ или желѣзныхъ котлахъ или, когда готовятъ совершенно чистую щелочь, въ серебряныхъ чашкахъ [26]. Для испаренія нельзя употреблять фарфоровыхъ, стеклянныхъ и тому подобныхъ сосудовъ, потому что Ѣдкая щелочь, хотя слабо, но разъѣдаетъ стекло, фарфоръ и т. п. При выпариваніи растворъ не кристаллизуется, потому что растворимость NaHO при нагреваніи весьма велика; но при охлажде-

натръ готовятъ прямо изъ щелока, остающагося послѣ соды (вын. 14) при выпариваніи. Если угля и извести былъ избытокъ, то получается почти исключительно NaHO . По выдѣленіи менѣе растворимой соды получается красный (отъ содержанія желѣзныхъ окисловъ) щелока, содержащій NaHO , смѣшанный съ сѣрыстыми и синеродистыми соединеніями, въ видѣ которыхъ содержится и желѣзо. Такой красный щелока испаряютъ, продувая чрезъ него воздухъ, который окисляетъ подмѣси (для этого иногда прибавляютъ NaNO^2 , бѣлизную известь и др.) и оставляетъ сплавленный NaHO . Расплавленной массѣ даютъ отстояться для выдѣленія желѣзистаго осадка и разливаютъ въ желѣзные бочки, гдѣ NaHO отвердѣваетъ. Такой Ѣдкій натръ содержитъ около 10% излишней воды и нѣкоторую подмѣсь солей, но при правильномъ производствѣ въ немъ почти нѣтъ соды и желѣза. Этимъ путемъ приготовляютъ главные массы Ѣдкаго натра, составляющаго предметъ обширныхъ торговыхъ оборотовъ.

[23] Натромъ называется въ химіи окисъ натрия; это слово должно ясно отличать отъ слова натрій, означающаго металлъ. Въ торговлѣ Ѣдкій натръ называютъ часто каустическою содою.

[24] Съ малымъ количествомъ воды реакція или не идетъ или даже совершается въ обратную сторону, т. е., NaHO и KHO отнимаютъ CO^2 отъ CaCO^3 (Либихъ, Вагсонъ, Мичерлихъ и др.). Вліяніе массы воды очевидно. По Gerber'ts, крѣпкіе растворы соды разлагаются, однако, известію, подъ уменьшеннымъ давленіемъ, что можетъ представлять не малый интересъ, если оправдается при дальнѣйшихъ изслѣдованіяхъ.

[25] Пока въ растворѣ еще остается часть не разложившейся соды, избытокъ кислоты, прибавленный къ раствору, выдѣляетъ CO^2 , и растворъ соли барія даетъ бѣлый осадокъ, который вскипаетъ (отъ CO^2) съ кислотами (если была сѣрная кислота, она даетъ тоже бѣлый осадокъ BaSO^4 , но онъ въ кислотахъ нерастворимъ). Для разложенія соды известь беретъ погашенная и разболтанная въ водѣ. Для приговленія чистаго NaHO прежде (по Вертолле) растворяли его въ спиртѣ (Na^2CO^3 , Na^2SO^4 не растворяются), но нынѣ, когда металлическій натрій сталъ дешевле и очищается перегонкою, NaHO готовятъ, дѣйствуя натріемъ на небольшое количество воды (вын. 33 bis). Кристаллизациею крѣпкихъ растворовъ можно также очистить NaHO отъ подмѣсей (вын. 27).

На содовыхъ заводахъ, работающих Леблановскимъ способомъ, Ѣдкій (каустическій)

[26] Левигъ далъ способъ приготовленія NaHO изъ безводной соды чрезъ прокаленіе ея до темнокраснаго каленія съ избыткомъ окиси желѣза. При этомъ CO^2 улетучивается, а изъ оставшейся массы теплая вода извлекаетъ Ѣд. натръ. Это примѣръ контактнаго дѣйствія, подобнаго вліянію Fe^2O^3 на KClO^4 . Для ясности представленія достаточно вообразить, напр., что въ содѣ элементы CO^2 движутся по кругу около Na^2O , а въ точкахъ прикосновенія съ Fe^2O^3 движеніе переходитъ въ эллиптическое съ длиною осью, и въ нѣкоторомъ удаленіи отъ Na^2O элементы CO^2 тогда отрываются, не имѣя способности удерживаться Fe^2O^3 .

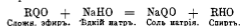
При дѣйствіи тока на крѣпкіе растворы NaCl или на сплавленную соль на анодѣ получаютъ хлоръ, и на катодѣ натрій, который растворяется въ ртути, если она служитъ катодомъ; а если такой растворъ приведенъ въ соприкосновеніе съ водою или съ ртутью полученнымъ растворомъ Ѣдкаго натра, то весь натрій, развивая водородъ, отъ ртути отдѣляется и переходитъ въ NaOH . На этомъ (или при употребленіи расплавленной NaCl , а для катода сплавленнаго свинца) основано много способовъ (Кастнера, Борхерса и др.), спеціально описываемыхъ въ электро-металлургіи и въ технологияхъ.

ни до 0° сгущеннаго (до уд. вѣса 1,38) раствора могутъ быть получены кристаллы, содержащія $2\text{NaHO} \cdot \text{H}^2\text{O}$; они плавятся при +6° [27]. Если испареніе производить до тѣхъ поръ, пока еще выдѣляется вода, то при охлажденіи гидратъ NaHO застываетъ въ кристаллическую бездѣльную полупрозрачную массу [28], притягивающую на воздухѣ и влагу, и угольную кислоту [29], имѣющую удѣльный вѣсъ 2,13 [30] и растворяющуюся легко въ водѣ, съ отдѣленіемъ значительнаго количества тепла [31]. Растворъ, насыщенный при обыкновенной температурѣ, имѣетъ уд. вѣсъ около 1,5, содержитъ около 45% NaHO и кипитъ при 130°, а при 55° вода растворяетъ равный вѣсъ NaHO [32]. Ъдкій натръ растворяется не только въ водѣ, но и въ спиртѣ, даже въ эфирѣ. Сла-

бые растворы NaHO оставляютъ на кожѣ ощущеніе мыла, потому что въ мылѣ дѣйствующее начало есть ѣдкій натръ [33], крѣпкіе же растворы дѣйствуютъ на животныя ткани разрушительно.

Такъ какъ NaHO приготовленный изъ соды всегда содержитъ нѣкоторыя примѣси (соду, сѣрную кисл. и др.), трудно до конца удаляемья, и поглощаетъ CO^2 воздуха, то для полученія чистаго нынѣ часто примѣняютъ дѣйствіе металлическаго натрія на воду: $2\text{Na} + 2\text{H}^2\text{O} = 2\text{NaHO} + \text{H}^2$

[33] Ъдкій натръ (и др. щелочи) способенъ, какъ говорится, обмыливать сочетанія кислотъ со спиртами. Если черезъ RHO (или черезъ $\text{R}(\text{HO})^n$) обозначимъ составъ спирта, т. е. гидрата углеводороднаго, а черезъ QHO обозначимъ кислоту, то сочетаніе кислоты со спиртомъ или сложный эфиръ данной кислоты будетъ представлять составъ RQO . Сложные эфиры представляютъ, значитъ, подобіе солей, если спирты уподобить основаніямъ. Ъдкій натръ дѣйствуетъ на сложные эфиры подобно тому, какъ онъ дѣйствуетъ на большинство солей, именно, выдѣляетъ спиртъ, образуя натровую соль той кислоты, которая была въ сложномъ эфирѣ. Реакція совершается такимъ образомъ:



Такое разложеніе называется *обмыливаніемъ*. Это названіе дается ему вслѣдствіе того, что съ весьма давнихъ поръ уже извѣстна подобная реакція для сложныхъ эфировъ, соответствующихъ глицерину $\text{C}^3\text{H}^7(\text{OH})^3$, находящихся (въ животныхъ и растеніяхъ) въ жирахъ и маслахъ. Ъдкій натръ, дѣйствуя на жиръ и масло, даетъ глицеринъ и натровыя соли тѣхъ кислотъ, которыя въ жирѣ находились въ сочетаніи съ глицериномъ, какъ показалъ Шеврель, въ началѣ XIX столѣтія. Натровыя соли жирныхъ кислотъ носятъ въ практикѣ названіе мыла. Значитъ, мыло готовится изъ жировъ съ ѣдкимъ натромъ, причѣмъ выдѣляется глицеринъ и образуется натровая соль или мыло. Такъ какъ въ жирахъ глицеринъ находится въ сочетаніи, обыкновенно, съ нѣсколькими кислотами, то и въ мылѣ находится натровыя соли нѣсколькихъ кислотъ. Наибольшую часть кислотъ, находящихся въ жирахъ и въ мылѣ, составляютъ твердыя: пальмитиновая $\text{C}^{16}\text{H}^{32}\text{O}^2$ и стеариновая $\text{C}^{18}\text{H}^{36}\text{O}^2$ кислоты и жидкая олеиновая $\text{C}^{18}\text{H}^{34}\text{O}^2$ кислота. Вода, дѣйствуя на мыло, отчасти его разлагаетъ (потому что кислоты мыла слабы), а освобождающаяся щелочь дѣйствуетъ при обычномъ примѣненіи мыла. Поэтому его можно замѣнять очень слабо щелочью. Крѣпкіе же растворы щелочи разъѣдаютъ кожу и ткани. Реакція щелочи съ кислотами, содержащимися въ мылѣ, обратима, и щелочь освобождается только отъ избытка воды, по смыслу ученія Бертолле.

[27] Кристаллизациею на холоду крѣпкихъ растворовъ NaHO можно отдѣлить отъ него подмѣси, напр., Na^2SO^4 . Сплавленный кристаллогидратъ $2\text{NaHO} \cdot \text{H}^2\text{O}$ даетъ растворъ уд. вѣса 1,405 (Hemmes). Кристаллы, растворяясь въ водѣ, даютъ охлажденіе, а NaHO — нагрѣваніе. Пиккерингъ получалъ, кромѣ того, гидраты съ 1, 2, 4, 5 и $7\text{H}^2\text{O}$.

[28] Обыкновенно въ твердомъ ѣдкомъ натрѣ есть избытокъ воды противу NaHO . Примѣняемый въ лабораторіяхъ ѣдкій натръ обыкновенно отлить въ формѣ плитокъ, которыя разбиваютъ на куски. Его должно хранить въ хорошо вакупоренныхъ сосудахъ, п. ч. притягиваетъ изъ воздуха воду и углекислоту.

[29] По измѣненію ѣдкаго натра на воздухѣ его легко отличить отъ ѣдкаго кали, вообще съ нимъ сходнаго. Обѣ щелочи на воздухѣ притягиваютъ H^2O и CO^2 , но ѣдкое кали тогда даетъ расплывающуюся массу поташа, а ѣдкій натръ даетъ сухой порошокъ вывѣтрившей соды.

[30] Такъ какъ частичный вѣсъ $\text{NaHO} = 40$, то объемъ частицы = $40/2,13 = 18,5$, то есть очень близокъ къ объему частицы воды H^2O . То же относится и вообще къ соединеніямъ натрія, напр., соли Na имѣютъ частичный объемъ, близкій къ об. кислоты.

[31] Частичное количество NaHO (40 гр.), растворяетъ въ большой массѣ (200 частицъ) воды, развивая по Бертелло, 9780, а по Томсену, 9940 ед. тепла. Растворы $\text{NaHO} + \text{H}^2\text{O}$, при смѣшеніи съ водою развиваютъ тепло, если H^2O менѣе 6, а при большемъ содержаніи — поглощаютъ тепло.

[32] Уд. вѣса растворовъ NaHO при 15°/4°

5	10	15	20	30	40%
1,057	1,113	1,169	1,224	1,331	1,436

1000 гр. 5% раствора занимаютъ объемъ 946 куб. с., то есть меньшій, чѣмъ вода, служащая для полученія раствора (ср. выш. 18).

[33 bis] и такой препаратъ нынѣ имѣется уже въ продажѣ.

Химическія **реакціи Ѣдкаго натра** служатъ типомъ для цѣлаго класса щелочей, т. е. растворимыхъ основныхъ гидратовъ МОН. Растворъ NaHO составляетъ весьма Ѣдкую жидкость, т. е. дѣйствующую разрушительнымъ образомъ на большинство веществъ, напр., на большинство органическихъ тканей: оттого Ѣдкій натръ, какъ и всѣ растворимыя щелочи, составляетъ ядовитое вещество (противоядіемъ которому могутъ служить кислоты, напр., соляная). Дѣйствіе Ѣдкаго натра на кости, жиръ, крахмалъ и тому подобныя растительныя и животныя вещества объясняется намъ дѣйствіе его на организмы. Такъ, кость, опущенная въ слабый растворъ Ѣдкаго натра, распадается въ порошокъ [34] и выдѣляетъ запахъ амміака, что зависитъ отъ того, что Ѣдкая щелочъ измѣняетъ клеевое, органическое (содержитъ С, N, H, O и S, сходно съ бѣлковыми) вещество костей, переводитъ его въ растворъ и отчасти совершенно разрушаетъ, отчего и выдѣляется амміакъ. Жиры, сало, масла обмыливаются растворомъ Ѣдкаго натра, то-есть даютъ съ нимъ растворимыя въ водѣ **мыла** или натровыя соли органическихъ кислотъ, содержащихся въ жирахъ [35]. Самыя же рѣзкія реакціи Ѣдкаго натра опредѣляются тѣмъ, что онъ **насыщаетъ** всякія **кислоты, образуя съ ними соли**, которыя всѣ почти растворимы въ водѣ, и въ этомъ отношеніи Ѣдкій натръ—основаніе столь же характерное, какъ азотная кислота между кислотами; натръ нельзя открыть посред-

[33 bis] Для приготовления берутъ серебряную чашку, охлаждаютъ ее снаружи водою и, вливъ немного воды, осторожно (понежю) прибавляютъ натрій, приводя чашку въ движеніе, чтобы натрій не останавливался около стѣнки (тогда можетъ быть взрывъ). Когда уже получимъ растворъ Ѣдкаго натра, реакція идетъ спокойно, особенно при охлажденіи снаружи. Еще лучше въ началѣ брать спиртъ, а потомъ понежю прибавлять попеременно воду и натрій.

[34] На этомъ основанъ способъ обработки костей Ильенкова и Энгельгардта; кости смѣшиваются съ золою, известью и водою, при чемъ, правда, образуется болѣе KNO_3 , чѣмъ NaHO , но дѣйствіе ихъ въ этомъ отношеніи почти одинаково.

[35] Какъ объяснено въ выноскѣ 33-ѣ.

ствомъ образованія осадковъ нерастворимыхъ солей, какъ это можно сдѣлать для другихъ металловъ, многія соли которыхъ мало растворимы. Сильныя щелочныя свойства Ѣдкаго натра опредѣляютъ его способность соединяться со всякими даже слабѣйшими кислотами, его свойство выдѣлять NH_3 изъ амміачныхъ солей, его способность производить осадокъ въ раств. солей, основаніе которыхъ въ водѣ нерастворимо и т. п. Если растворъ солей большинства металловъ смѣшать съ Ѣдкимъ натромъ, то образуется растворимая соль натрія и выдѣляется нерастворимый гидратъ металла, бывшаго въ соли, напр., азотномѣдная соль выдѣляетъ водную окись мѣди: $\text{Cu}(\text{NO}_3)^2 + 2\text{NaHO} = \text{Cu}(\text{HO})^2 + 2\text{NaNO}_3$. Даже многіе **основныя окислы, осаждающіеся** посредствомъ Ѣдкаго натра, **способны** съ нимъ самимъ **соединяться** и давать растворимыя соединенія, а потому Ѣдкій натръ въ соляхъ такихъ металловъ производитъ сперва осадокъ водной окиси, а потомъ, взятый въ избыткѣ, растворяетъ этотъ осадокъ. Такое явленіе происходитъ, наприм., при прибавленіи Ѣдкаго натра къ солямъ глинозема (т. е. окиси алюминія). Это показываетъ способность такой щелочи, какъ Ѣдкій натръ, соединяться не только съ кислотными, но и со слабыми основными окислами. Поэтому Ѣдкій натръ **дѣйствуетъ на большинство простыхъ тѣлъ, способныхъ образовывать кислоты или слабыя основанія**; такъ, напримѣръ, металлич. алюминій выдѣляетъ съ Ѣдкимъ натромъ водородъ, вслѣдствіе того, что черезъ подобное выдѣленіе образуется глиноземъ, соединяющійся съ Ѣдкимъ натромъ, т. е. въ этомъ случаѣ Ѣдкая щелочъ дѣйствуетъ на металлъ, какъ сѣрная кислота на Zn или Fe. Если Ѣдкій натръ дѣйствуетъ описаннымъ способомъ на металлоидъ, способный соединяться съ выдѣляющимся водородомъ (алюминій не даетъ съ водородомъ соединенія), то образуется такое водородное соединеніе. Такъ напр., дѣйствуетъ фосфоръ на Ѣдкій натръ, выдѣляя фосфористый водородъ. Если выдѣляющееся водородистое соединеніе способно соединяться со щелочью, то образуется, конечно, соль соответственной кислоты. Такъ,

напр., дѣйствуютъ хлоръ и сѣра на ѣдкій натръ. Хлоръ съ Н отъ ѣдкаго натра даетъ HCl, а послѣдній съ NaHO образуетъ поваренную соль, другой же атомъ частицы хлора Cl² становится на мѣсто водорода и образуетъ NaClO. Точно также изъ сѣры при дѣйствіи NaHO происходитъ сѣрнистый водородъ, дѣйствующій на ѣдкій натръ и образующій сѣрнистый натрій (сверхъ того образуется сѣрноватистонатровая соль, см. гл. 20). Отъ накаливанія въ присутствіи кислорода воздуха дѣйствіе ѣдкаго натра часто усиливается, такъ какъ чрезъ то увеличивается возможность образованія кислотныхъ окисловъ, соединяющихся со щелочью. Такъ многіе металлы и низшіе ихъ окислы въ присутствіи NaHO поглощаютъ кислородъ и даютъ кислоты. Даже двуокись марганца MnO² накаленная съ ѣдкимъ натромъ способна поглощать кислородъ воздуха, потому что образуетъ марганцовистонатровую соль Na²MnO⁴. Органическія кислоты, при накаливаніи съ ѣдкимъ натромъ, отдають ему элементы углекислоты, образуя соду и выдѣляя ту углеводородную группу, которая находится въ соединеніи съ углекислымъ газомъ въ органической кислотѣ.

Такимъ образомъ ѣдкій натръ, какъ и вообще растворимыя щелочи, принадлежитъ къ числу дѣятельнѣйшихъ, въ химическомъ отношеніи, веществъ. Немного веществъ ему способны сопротивляться. Даже каменистыя, кремнеземистыя вещества, какъ увидимъ далѣе, имъ измѣняются, даютъ при сплавленіи съ нимъ стекловатые сплавы или шлаки. Составляя типическій примѣръ основныхъ гидратовъ, ѣдкій натръ (равно какъ ѣдкіе аміакъ и кали) въ отличіе отъ многихъ другихъ основныхъ окисловъ, легко **дастъ кислыя соли** съ многими кислотами (напр., NaHSO⁴, NaHCO³) и вовсе не образуетъ основныхъ солей, тогда какъ менѣе энергическія основанія, напр. окиси мѣди и свинца, даютъ легко основныя соли, а трудно соли кислыя. Эту способность давать кислыя соли, особенно съ многоосновными кислотами—можно объяснить энергичностію основныхъ свойствъ ѣдкаго натра и малымъ развитіемъ этихъ свойствъ въ

основаніяхъ, легко образующихъ основныя соли. Энергическое основаніе способно удерживать значительное количество кислоты, что не по силамъ мало энергическому основанію. Притомъ, какъ доказано будетъ въ слѣдующихъ главахъ, натрій принадлежитъ къ числу одноатомныхъ металловъ, атомъ за атомъ замѣщающихъ водородъ; т. е. между металлами натрій, какъ хлоръ между металлоидами, можетъ служить представителемъ одноэквивалентныхъ или одноатомныхъ свойствъ, атомъ за атомъ замѣщающихъ водородъ. Большинство же другихъ металловъ, не способныхъ давать кислыя соли, суть элементы двуатомные, какъ кислородъ, откуда уже получается намекъ на то, что въ двуосновной кислотѣ, напр., угольной H²CO³ или сѣрной H²SO⁴, можно замѣстить пай за пай водородъ натріемъ и получить черезъ первое замѣщеніе кислоту, а черезъ второе замѣщеніе среднюю соль, напр., NaHSO⁴ и Na²SO⁴, тогда какъ такіе двуатомные металлы, какъ кальцій или барій, не даютъ кислыхъ солей, потому что сразу замѣщаютъ оба пая водорода однимъ своимъ атомомъ, образуя, напр., CaCO³, CaSO⁴ [35 bis].

[35 bis] Можно, судя по вышесказанному, ожидать, что двуатомные металлы будутъ легко образовывать кислыя соли съ кислотами, содержащими болѣе двухъ паявъ водорода, напримѣръ, съ трехъосновными, какъ фосфорная H³PO⁴, и дѣйствительно, подобныя соли существуютъ, но всѣ подобныя отношенія усложняются тѣмъ, что съ увеличеніемъ атомности и съ измѣненіемъ атомнаго вѣса очень часто ослабляется или измѣняется характеръ основаній, а болѣе слабыя основанія (напр., окись серебра), хотя и отвѣчающія одноатомнымъ металламъ, кислыхъ солей не образуютъ, слабѣйшія же основанія (напр., CuO, PbO) легко даютъ основныя соли и, несмотря на атомность, кислыхъ солей, сколько либо постоянныхъ, напр., водою не разлагаемыхъ, не образуютъ. Притомъ основныя и кислыя соли должно считать скорѣе соединеніями, подобными кристаллогидратамъ, потому что такія кислоты, какъ сѣрная, образуютъ съ натріемъ не только кислоту и среднюю соль, какъ можно было бы ждать, судя по одной атомности натрія, но сверхъ того—еще и соли, заключающія большее количество кислоты. Примѣръ подобныхъ соединеній мы выдѣли также въ полуторно-угленатровой соли. Соображая все это мы должны сказать, что способность давать болѣе или менѣе легко кислыя соли скорѣе можно со-

Итакъ мы видѣли превращеніе поваренной соли въ сѣрнонатровую, этой послѣдней—въ соду, а соды—въ ѣдкій натръ. Лавуазье еще считалъ ѣдкій натръ за тѣло простое, потому что не зналъ его разложенія съ образованіемъ металлическаго натрія, выдѣляющаго водородъ изъ воды, чтобы образовать опять ѣдкій натръ. Полученіе **металлическаго натрія** относится къ важнѣйшимъ открытіямъ въ химіи не потому одному, что чрезъ то расширилось и стало болѣе правильнымъ понятіе о простыхъ тѣлахъ, но потому особенно,

что въ натріѣ видны химическія свойства, лишь слабо выраженные въ другихъ общезвѣстныхъ металлахъ. Открытіе это сдѣлано было въ 1807 г. англійскимъ химикомъ **Гумфри Деви** съ помощью гальваническаго тока. Соединяя съ положительнымъ (отъ мѣди или угля) полюсомъ

кислукъ влажнаго (чтобы достигъ гальванопроводности) ѣдкаго натра и выдолбивъ въ немъ углубленіе, въ которое налита была ртуть, соединенная съ отрицательнымъ полюсомъ (катодомъ) сильнаго вольтова столба, Деви замѣтилъ, что въ ртути растворяется, при пропусканіи тока, особый металлъ, менѣе летучій, чѣмъ ртуть, и способный разлагать воду, вновь образуя ѣдкій натръ. Такимъ способомъ (анализомъ и синтезомъ) Деви доказалъ сложность щелочей. При разложеніи гальваниче-

гласить съ энергіею основанія, чѣмъ съ атомностію, а вѣрнѣе всего принять, что *способность основанія давать кислоты и основныя соли составляетъ его характеристику*, какъ способность давать соединенія съ водородомъ—составлять характерное свойство элементовъ

Основы химіи.

скимъ токомъ, на катодѣ ѣдкій натръ выдѣляетъ водородъ и натрій, а на анодѣ—кислородъ. Деви показалъ, что образующійся металлъ при краснокальиномъ жарѣ улетучивается, что и составляетъ важнѣйшее физическое свойство для извлеченія натрія, потому что всѣ дальнѣйшіе способы основаны именно на этой летучести натрія. Кромѣ того, Деви замѣтилъ легкую окисляемость натрія, способность его паровъ воспламеняться на воздухѣ, и это послѣднее обстоятельство служило долгое время важнымъ препятствіемъ для



Гумфри Деви (Humphry Davy) 1778—1829.

легкой добычи этого металла. Свойства натрія были потомъ изучены подробнѣе Гей-Люссакомъ и Тенаромъ, замѣтившими, что металлическое желѣзо способно при высокой температурѣ возстановлять натрій изъ ѣдкаго натра [36]. Бруннеръ открылъ въ послѣдствіи, что не только желѣзо, но и уголь можетъ производить то же самое возстановленіе, хотя водородъ не возстановляетъ натрія [37]. Но все же еще способы извлеченія натрія были весьма хлопотливы и потому натріѣ составлялъ большую рѣдкость. Главнымъ препятствіемъ при его полученіи служило то обстоятельство, что сгущеніе легко

[36] Девилль полагаетъ, что такое разложеніе ѣдкаго натра металлическимъ желѣзомъ зависитъ только отъ диссоціаціи щелочи при бѣлокальиномъ жарѣ на натрій, водородъ и кислородъ. Желѣзо имѣетъ здѣсь только то значеніе, что удерживаетъ образовавшійся кислородъ, а иначе разложенные элементы при охлажденіи вновь соединяются, какъ это извѣстно намъ для др. случаевъ диссоціаціи. Если предположить, что температура начала диссоціаціи окисловъ желѣза выше, чѣмъ окисла натрія, то разложеніе выясняется гипотезою Девилля. Доказываетъ Девилль свое

окисляющихся паровъ натрія старались производить безъ доступа воздуха въ сложныхъ приборахъ. Поэтому, когда Донни и Мареска устроили особый чугунный холодильникъ (изображенъ на рис.), изготовленіе натрія весьма



Холодильникъ Донни и Мареска, употребляющийся для сгущенія натрія и состоящій изъ двухъ чугунныхъ частей, скрѣпляющихся винтами (В на рис. стр. 387).
1/11.

значительно облегчилось. Затѣмъ добываніе металлическаго натрія еще упрощено Сентъ-Клеръ Девиллемъ, употребившимъ смѣсь изъ соды, ли-

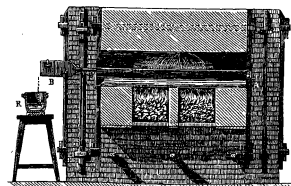
шенной воды, угля и известняка или мѣла. Этотъ послѣдній прибавляется только для того, чтобы сода, расплавившись, не отдѣлилась отъ прибавленнаго угля [38]. Мѣлъ при первоначальномъ накаливании слѣдующимъ опытомъ: желѣзная бутылка, наполненная желѣзными стружками, была накалена такъ, что верхняя часть ея была разогрѣта до яркаго бѣлаго каленія, нижняя же имѣла меньшую температуру, и въ верхнюю часть такой бутылки вводился жидкій натрй. Тогда разложение совершалось, т. е. получались пары натрія (опытъ этотъ сдѣланъ собственно относительно калия). Разбирая бутылку, оказалось, что въ верхней части желѣзо не окислялось, а окисленіе произошло только въ нижней части. Можно объяснить это тѣмъ, что въ верхней части произошло разложение щелочи на Na, H и O, а въ нижней, изъ этой смѣси, желѣзо поглотило кислородъ. Подвергнувъ всю бутылку той малой степени жара, какую имѣла нижняя ея часть, онъ не получилъ паровъ металла. Тогда, по смыслу гипотезы, температура была недостаточна для диссоціаціи NaHO.

[37] Мы выше упоминали (гл. 2, вын. 9), что Бекетовъ показалъ вытѣсненіе натрія водородомъ, но не изъ NaHO, а изъ Na²O, и то лишь на половину, съ образованіемъ NaHO.

[38] Съ конца 80-хъ годовъ въ Англіи добыча натрія поставлена на большую заводскую ногу (въ 60-хъ и 70-хъ годахъ она велась только на немногихъ заводахъ Франціи) и къ смѣси Девиля стали прибавлять еще желѣзо, которое съ углемъ даетъ углеродистое желѣзо; тогда разложение еще болѣе облегчалось. А именно Каснеръ накаливалъ смѣсь 44 ч. NaHO и 7 ч. углеродистаго желѣза въ большихъ желѣзныхъ ретортахъ до 1000° и получалъ около 6½ ч. металл. натрія, причемъ реакція идетъ легче, чѣмъ съ однимъ углемъ или желѣзомъ. Когда (съ 1891 года) начали готовить алюминій при дѣйствіи гальванич. тока (см. гл. 17), металл. натрій нашелъ себѣ новыя приложенія: для производства перекиси натрія (см. далѣе), для вытѣсненія желѣза изъ желтой соли (гл. 13, вын. 12) и для полученія чистаго NaHO и для мн. др.

ваній теряетъ угольную кислоту, оставляетъ неплывкую известь, которая пропитывается содой и образуетъ густую массу, въ которой уголь находится въ постоянномъ прикосновеніи съ содой. При накаливанія угля съ содой, развиваются, при бѣлокалильномъ жарѣ, окись углерода и пары металлическаго натрія, по уравненію: $Na^2CO^3 + 2C = Na^2 + 3CO$. На заводахъ дѣлаютъ изъ котельнаго желѣза металлическую трубку длиною до 1 метра и діаметромъ около дециметра. Эту трубку помѣщаютъ въ сильный самодувный горнъ, могущій давать высокую температуру, и наполняютъ смѣсью для приготвленія натрія. Одинъ конецъ трубки запирается чугуннымъ кружкомъ А съ глиняной замазкой, въ другой же вставляется чугунный кружокъ С съ отверстіемъ. При накаливаніи сперва выдѣляется влажность, заключающаяся во взятыхъ веществахъ, потомъ угольная кислота и продукты сухой перегонки взятаго угля, затѣмъ окись углерода и пары натрія. Появленіе послѣднихъ легко замѣтить, потому что, выходя изъ отверстія въ кружкѣ С, они воспламеняются сами собою на воздухѣ и горятъ весьма яркимъ желтымъ пламенемъ. Въ это время въ отверстіе С вставляютъ трубку холодильника, состоящаго изъ двухъ четырехугольныхъ чугунныхъ подносовъ, сложенныхъ между собою широкими краями и плотно скрѣпленныхъ посредствомъ винтовъ. Между двумя половинками (подносами) скрѣпленнаго холодильника остается пространство, въ которомъ и совершается охлажденіе паровъ натрія, потому что тонкія металлич. стѣнки холодильника охлаждаются воздухомъ, оставаясь однако на столько нагрѣтыми, что легкоплавкій натрій остается жидкимъ, не засоряетъ прибора и постоянно изъ него вытекаетъ. Пары натрія, сгустившіеся въ холодильникѣ, стекаютъ въ видѣ жидкаго металла въ подставленный сосудъ, въ который наливаются предварительно трудно летучіе углеводороды нефти (тяжелыя части керосина). Это послѣднее дѣлается ввиду того, что натрій въ столь горячемъ состояніи, въ какомъ онъ вытекаетъ изъ холодильника, хотя самъ не загорается,

но все-таки очень легко окисляется воздухомъ. Для получения болѣе чистаго натрія, нужно его перегнать еще разъ, для чего могутъ служить фарфоровыя реторты, а перегонку должно производить въ струѣ газа, на который натрій



Полученіе натрія на заводахъ по способу Девилля. АС жѣлѣзная трубка со смѣсью соды, угля и иѣла. И холодильникъ, К приемникъ съ нефтью. 1/25.

не дѣйствуетъ, напр., въ струѣ азота; углекислый газъ употреблять для этого нельзя, потому что натрій отчасти разлагаетъ углекислоту, отнимая отъ нея кислородъ [38 bis].

Чистый натрій представляетъ блестящій металлъ, бѣлый какъ серебро, при об. темп. мягкій какъ воскъ, дѣлающійся хрупкимъ на холоду, въ обыкновенномъ влажномъ воздухѣ весьма скоро тускнѣющій и покрывающійся слоемъ NaHO и Na^2CO^3 , образующихся на счетъ H^2O и CO^2 , находящихся въ воздухѣ. Въ совершенно сухомъ воздухѣ натрій сохраняетъ свой блескъ неопредѣленно долгое время. Его плотность при обыкновенной температурѣ равна 0,975, такъ что онъ легче воды; плавится онъ весьма легко при температурѣ 97° , и при яркочернокальильномъ жарѣ (742° Перманъ, 1889) перегоняется. Скоттъ (1887) опредѣлилъ плотность паровъ натрія и нашель ее близкою (если $\text{H}=1$) къ 12; это показываетъ, что частица натрія содержитъ одинъ атомъ (какъ ртуть и кадмій) Na [39]. Металлическій натрій

[38 bis] Полученіе металлич. Na электролизомъ, испытанное на разные манеры, оказалось, сколько мнѣ извѣстно, не столь выгоднымъ и удобнымъ для заводскихъ размѣровъ, какъ прямое восстановление соды смѣсью угля и желѣза. Въ продажу идетъ иногда натрій въ кускахъ покрытыхъ парафиномъ.

сплавляется съ большинствомъ металловъ, образуя тотъ типъ неопредѣленныхъ соед., который называется сплавами. Такъ, если бросить натрій (имѣющій чистую поверхность) на ртуть, особенно нагрѣтую, то происходитъ вспышка и столь значительное отдѣленіе тепла, что часть ртути превращается въ парь [39 bis]. Соединенія или растворы натрія въ ртути, или амальгамы (сортучки) натрія, даже при 2 ч. натрія на 100 частей ртути, представляютъ уже тѣла твердыя. Только самыя бѣдныя натріемъ амальгамы жидки. Такіе сплавы натрія сортутью [40] часто употребляются вмѣсто натрія при химическихъ изслѣдованіяхъ, потому что, соединившись съ ртутью, натрій труднѣе измѣняется на воздухѣ и представляетъ вещество болѣе тяжелое, чѣмъ вода, а между тѣмъ главныя свойства натрія сохраняются, напр. вода разлагается образуя NaHO . Изъ Na и Hg легко обра-

[39] Къ тому же выводу приводятъ опредѣленія пониженія темпер. застыванія олова отъ прибавки натрія (также Al и Zn), произведенныя (1889) Гейкоккомъ и Невиллемъ.

[39 bis] Вертело, растворяя амальгамы натрія въ водѣ и кислотахъ и вычитая теплоту реакціи натрія, нашель, что на каждый атомъ натрія при образованіи амальгамъ, содержащихъ ртуть болѣе, чѣмъ NaHg^5 выдѣляется тѣмъ болѣе тепла, чѣмъ болѣе входитъ натрія, а затѣмъ теплота образованія падаетъ. При образованіи NaHg^5 выдѣляется около 18500 калор. При образованіи же NaHg^3 около 14, NaHg около 10 тыс. калорій. Крафтъ призналъ составъ опредѣленной кристаллической амальгамы натрія за NaHg^5 , по Гримальди, должно думать, что онъ есть NaHg^5 . Получается подобная амальгама очень легко, если 3-хъ процентную облитъ растворомъ NaHO и оставить на нѣсколько дней, пока не получится кристаллическая масса, изъ которой ртуть можно удалить сильнымъ прожиманіемъ въ замшѣ.

[40] Сплавы столь сходны съ растворами, что къ нимъ можно относить то, что извѣстно для растворовъ и обратно. Но въ сплавахъ, какъ веществахъ, легко переходящихъ изъ жидкаго состоянія въ твердое, легче открыть образование опредѣленныхъ химическихъ соединеній. Для сплавовъ они доказываются не только при отдѣльномъ ихъ полученіи въ кристаллическомъ состояніи, но и при систематическомъ изслѣдованіи всякихъ (физич. и химич.) свойствъ сплавовъ, образующихся при всевозможныхъ измѣненіяхъ состава, напр., при изслѣдованіи темп. плавленія, отдѣляющагося тепла, измѣненія объема (уд. вѣса),

зуются сплавы, имѣющіе кристаллическое сложение и опредѣленный атомный состав. Между ними выдается сплавъ состава NaHg^2 , плавящійся при $+346^\circ$ (Н. С. Курнаковъ 1900), хотя содержитъ Na и Hg, плавящіеся гораздо ниже, при 97° и -39° ; состава Na^2Hg (или Na^5Hg^2), кристаллизующійся въ шестистороннихъ таблицахъ, плавящійся около 105° ; состава NaHg , плавящійся около 209° , и NaHg^5 , плавящійся около 149° , откуда видно, что всѣ эти сплавы трудно-плавче своихъ составныхъ началъ, что само по себѣ уже явно указываетъ на то, что здѣсь, какъ и при многихъ иныхъ сплавахъ металловъ,

электроабудительной способности и т. п. Такъ проф. Н. С. Курнаковъ вновь изслѣдовалъ (въ 1900 г.) сплавы Na съ Hg, Cd, Pb и Bi, наблюдалъ температуру ихъ плавленія и этимъ путемъ нашелъ тѣ опредѣленные соединения, которые указаны въ текстѣ. Вообще, сплавы натрія, по сравнительной энергіи этого металла и по особенностямъ его свойствъ, много изучали Balley (1892), Joannis (1892), Malu (1899) и др. и всѣ пришли къ признанію образованія тѣхъ или иныхъ опредѣленныхъ соединений, притомъ нерѣдко многихъ, и это повторяется при всякой почти царѣ взятыхъ металловъ. На мой личный взглядъ, общее явленіе это (образование между металлами опредѣленныхъ соединений) при сплавахъ — очень много говорить за то, что при смѣшеніи жидкостей (напр., спирта или серной кис. съ водою) и при раствореніи солей въ водѣ — должно ждаты также своихъ опредѣленныхъ соединений. Такъ какъ образованія опредѣл. при сплавахъ металловъ было давно известно, то изучая растворы, я, съ своей стороны (какъ и развито въ главѣ 1-й), старался и въ нихъ уловить слѣды образованія опредѣленныхъ соединений. Упомянувъ о сплавахъ и растворахъ въ разныхъ мѣстахъ предлагаемаго руководства, я старался лишь дать намеки на тотъ интересъ, который представляютъ эти роды соединений, но подробности этого сложнаго предмета должно искать уже въ специальныхъ сочиненіяхъ и въ руководствахъ по физической химіи, тѣмъ болѣе, что тамъ излагается въ подробности и то ученіе о фазахъ (см. вын. 4), подъ вліяніемъ котораго въ настоящее время чаще всего изучаютъ растворы и сплавы, такъ какъ я полагаю, что изученіе растворовъ и особенно сплавовъ, нынѣ находящееся еще въ періодѣ зачаточномъ (такъ какъ болѣе описываетъ наблюденія и даетъ картину отдѣльныхъ случаевъ, чѣмъ предугадываетъ и обобщаетъ), современнѣе многое выяснитъ въ отношеніи къ химическимъ силамъ и явленіямъ, и тогда его должно будетъ излагать въ начальномъ курсѣ химіи, теперь же намъ слѣдуетъ лишь ограничиться намеками на это еще мало разработанное поле химіи, обещающее обильную жатву.

происходятъ новыя химическія соединенія, тѣмъ болѣе, что малая прибавка Hg къ Na (прихвѣрно до образованія сплава съ 40% Hg) понижаетъ темп. плавленія натрія [40 bis], какъ прибавка соли къ водѣ понижаетъ ея температуру замерзанія.

Металлическій натрій способенъ растворяться — при низкихъ температурахъ, безъ выдѣленія водорода — въ сжиженномъ амміакѣ, образуя синій растворъ, остающійся при 0° мѣдно-красное соединеніе NH^3Na (т. е. какъ-бы замѣщенный аммоній), чѣмъ стали пользоваться при многихъ изслѣдованіяхъ и что изучено Вейлемъ, Жоанни и Муассаномъ (см. гл. 6, выноска 14).

Особая химическая энергія, свойственная натрію какъ элементу и какъ металлу, выражается не только въ его способности легко вытѣснить водородъ изъ воды и гидроксила, образуя энергическую щелочь, въ склонности, образуя тепло, соединяться съ многими другими металлами, но и во множествѣ другихъ реакцій, ведущихъ къ образованію своеобразныхъ и энергическихъ соединеній. Изъ нихъ обратимъ вниманіе на соединенія натрія съ водородомъ [41] и кислородомъ.

Тростъ и Готфейль въ 1874 г. замѣтили, что натрій, вовсе не реагирующій съ водородомъ при обык. темп., по-

[40 bis] Сплавъ 100 гр. Na съ 167 гр. Hg плавится ниже чѣмъ Na на $8,980$, съ 147 гр. Hg на $73,00$ (т. е. при $23,94$), т. е. на каждый граммъ Hg пониженія (депрессія) = $0,9497$.

[41] Калій даетъ съ водородомъ такое же соединеніе какъ натрій, но литій, повидимому, сколько извѣстно, не реагируетъ, зато съ азотомъ Na и K прямо не соединяются, а литій азотъ поглощаетъ. Азотисоводородной кислотѣ HN^3 отвѣчаетъ натровая соль NaN^3 , легко разлагаемая, амміаку же отвѣчаютъ два разнѣ упомянутыхъ примѣчательнѣйшихъ вещества: амидъ натрія NH^3Na (вын. 44 bis) и синяя жидкость, содержащая $\text{Na}(\text{NH}^3)^2$ (гл. 6, вын. 14), постоянная только при низкихъ темп. при избыткѣ NH^3 . Муассанъ (1897), пропуская чрезъ эту жидкость ацетиленъ, получилъ безвѣстную жидкость, содержащую ацетиленовое производное натрія C^2NaH (при чемъ происходитъ NH^3 и этиленъ (см. гл. 14, вын. 62), а оно при нагреваніи даетъ C^2H^2 и *улеродистый натрій* C^2Na^2 , соответствующій ацетилену. Соединенія Na съ H, C и N стали извѣстны лишь въ послѣдніе годы, благодаря трудамъ Муассана, и представляя рядъ своеобразныхъ примѣчательныхъ реакцій, вѣроятно въ будущемъ послужатъ средствомъ для многихъ синтезовъ.

глощаетъ водородъ (238 об. на 1 об. Na) при температурахъ 300° — 420° , объемъ металла увеличивается и при охлажденіи водородъ не выдѣляется, но при темп. выше 320° происходитъ диссоціація [42]. Очевидно, что изъ натрія при этомъ образуется **водородистый натрій** [43], но въ чистомъ видѣ это вещество получено только Муассанномъ въ 1902 г., когда онъ вложилъ металл. натрій въ желѣзную трубку, нагрѣтую снизу до 360° , а сверху имѣющую низшую температуру, и пропускалъ чрезъ нее сухой водородъ. При этомъ образовавшійся водородистый натрій NaH осаждается на верхнихъ частяхъ трубки въ видѣ безцвѣтнаго кристаллическаго возгона. Полученный этимъ путемъ NaH прямо окисляется на воздухѣ тотчасъ и сильно реагируетъ съ хлоромъ, кислородомъ (горитъ въ немъ) и мног. др. газами и жидкостями. Съ NH^3 (въ видѣ газа) образуетъ амидъ NH^2Na и водородъ H^2 . Съ углекислымъ газомъ, количественно точно, прямо даетъ муравьинонатровую соль: $\text{NaH} + \text{CO}^2 = \text{CHNaO}^2$. Съ хлористымъ метиломъ CH^3Cl образуетъ $\text{NaCl} + \text{CH}^4$, съ C^2H^6 даетъ C^2H^6 . Эти примѣчательныя свойства водородистаго натрія особенно выступаютъ, когда ихъ сравнить со свойствами другихъ водородистыхъ соединений, и неизлишне обратить вниманіе на то, что NaCl отвѣчаютъ HCl и NaH, соответствующіе частицѣ свободного водорода H^2 , какъ и слѣдуетъ по закону замѣщений, равно какъ и по тому, что H, Cl и Na одноатомны (одновалентны или одноэквивалентны).

[42] А именно, диссоціонная упругость водорода p въ милл. ртути:

$t = 330^{\circ}$	350°	400°	430°
для соед. Na $p = 28$	57	447	910
K	45	72	548 1100

[43] Тростъ и Готфейль приписали соединенію составъ Na^2H и полагали, что явленіе подобно образованію сплавовъ, т. е. что водородъ здѣсь уже содержится какъ металл, и сплавъ имѣетъ уд. вѣсъ 0,959 (откуда выходила плотность водорода 0,6, что уже мало вѣроятно). Муассанъ показалъ, что NaH не реагируетъ съ жидкимъ амміакомъ, а такъ какъ натрій въ немъ растворяется, то этимъ путемъ (обливая жидкимъ NH^3 на холоду) можно удалить натрій и уединить NaH изъ металла, поглотившаго водородъ и содержащаго растворъ NaH въ металл. натрій.

Важнѣйшее химическое свойство натрія составляетъ, конечно, его способность легко разлагать воду, **выдѣлять водородъ** изъ большинства водородистыхъ соединений, а особенно изъ всѣхъ кислотныхъ и гидратныхъ соединений, въ которыхъ должно признать гидроксилъ. Это зависитъ отъ способности соединяться съ элементами, соединяющимися съ водородомъ. Мы уже знаемъ, что натрій выдѣляетъ водородъ не только изъ воды, хлористаго водорода [44] и всѣхъ другихъ кислотъ, но также и изъ амміака [44 bis], образуя при этомъ

[44] Г. А. Шмидтъ замѣтилъ, что *совершенно* сухой HCl съ большимъ трудомъ разлагается натріемъ, хотя разложеніе идетъ легко съ калиемъ и во влажномъ HCl. Ванклингъ тоже замѣтилъ, что въ сухомъ хлорѣ натрій горитъ съ большимъ трудомъ.

[44 bis] Амидъ натрія NH^2Na (см. гл. 6, выш. 14) открытъ Гей-Люссакомъ и Тенаромъ, а подробнѣе изученъ W. Titherley (1894). Нагрѣвая натрій въ сухомъ амміакѣ, Гей-Люссакъ и Тенаръ получили оливковозеленую, легкоплавкую массу амида натрія NH^2Na , причемъ выдѣляется водородъ. Это вещество съ водою H^2O даетъ NaHO и NH^3 , съ окисью углерода CO образуетъ синеродистый натрій NaCN и воду H^2O , а съ сухимъ HCl даетъ NaCl и NH^3 , превращающійся въ нашатырь. При накалываніи NH^2Na разлагается только отчасти, выдѣляя свободный азотъ, главная же масса его даетъ амміакъ и азотистый натрій Na^3N , по уравненію: $3\text{NH}^2\text{Na} = 2\text{NH}^3 + \text{NNa}^3$. Этотъ послѣдній представляетъ почти черную порошкообразную массу, разлагающуюся водою на NH^3 и NaHO . По наблюденіямъ Титерлея для приготовления слѣдуетъ брать желѣзные или серебряные сосуды, п. ч. стекло и фарфоръ разъѣдаются при темп. 300° — 400° , при которой сухой амміакъ дѣйствуетъ на накаленный натрій, образуя амидъ и выдѣляя водородъ. Реакція идетъ медленно, но до конца, если есть избытокъ NH^3 . Чистый NH^2Na безцвѣтенъ (окрашивание происходитъ отъ разныхъ примѣсей), полупрозраченъ, со слѣдами кристаллизаціи. Яломъ раковистый, плавится при 145° . Судя по прибавкѣ вѣса натрія и по количеству выдѣляющагося водорода, составъ амида точно отвѣчаетъ формулѣ NH^2Na . Въ пустотѣ около 200° отчасти возгоняется и около 500° разлагается на $2\text{Na} + \text{N}^2 + 2\text{H}^2$. Калий и литій даютъ такіе же амиды, какъ натрій. Вода, спиртъ и кислоты съ NH^2Na даютъ NH^3 и NaHO , которые реагируютъ долѣ. Безводная CaO впитываетъ NH^2Na при накалываніи, не разлагая. При накалываніи съ SiO^2 выдѣляется NH^3 и образуется азотистый кремній. Еще яснѣе дѣйствуетъ борный ангидридъ, при накалываніи съ коимъ: $2\text{NH}^2\text{Na} + \text{B}^2\text{O}^3 = 2\text{BN} + 2\text{NaHO} + \text{H}^2\text{O}$. При слабомъ нагрѣваніи: $\text{NH}^2\text{Na} + \text{NOCl} = \text{NaCl} + \text{N}^2 + \text{H}^2\text{O}$ (NHN^2 и NNa^3 повидимому не образуются при

амидъ натрия NH^2Na , хотя не выделяетъ водорода изъ углеродистыхъ водородовъ [45]. Натрій горитъ и въ хлорѣ, и въ кислородѣ, отдавая много тепла. Съ этими свойствами натрия тѣсно связана его способность **отнимать кислородъ, хлоръ** и подобные имъ элементы отъ большинства ихъ соединений. Какъ натрій отнимаетъ кислородъ отъ окисловъ азота и угольной кислоты, также онъ разлагаетъ и большинство другихъ окисловъ при определенныхъ температурахъ. Существо дѣла здѣсь то же, какъ при разложеніи воды. Такъ, напр., при дѣйствіи на хлористый магній, натрій вытѣсняетъ магній. Стрѣ, фосфоръ, мышьякъ и цѣлый рядъ другихъ элементовъ также соединяются съ натріемъ [46].

Натрій съ кислородомъ образуетъ три степени соед.: **недоокись** Na^2O [46 bis], **окись** Na^2O и **перекись** NaO . Такое название онѣ должны получить потому, что Na^2O есть прочная основная окись, съ водою дающая щелочь, а Na^2O и

накаливаніи). Галоидныя органич. соед. реагируютъ при нагреваніи, но столь энергично, что реакція ведетъ часто къ разрушенію органическихъ группъ до угля.

[45] Такъ какъ натрій не выделяетъ водорода изъ углеродистыхъ водородовъ, то его можно сохранять въ жидкихъ углеродистыхъ водородахъ. Для этого обыкновенно берутъ нефть, состоящую изъ смѣси равныхъ жидкихъ углеродистыхъ водородовъ. Впрочемъ, въ нефти натрій обыкновенно покрывается коркою, состоящею изъ вещества, происходящаго отъ нѣкотораго дѣйствія натрия на подмѣси, заключающіяся въ нефти. Для того, чтобы натрій сохранялся въ нефти свой блескъ, прибавляютъ къ ней этиловый спиртъ, получающійся при перегонкѣ растороваго масла, нафталинъ и др. На хорошо сохраняется также въ смѣси чистаго бензина съ парафиномъ.

[46] Если натрій не вытѣсняетъ прямо водорода изъ углеродистыхъ водородовъ, то косвенно можно получить соединения, заключающія въ себѣ натрій и углеродистоводородныя группы. Нѣкоторыя изъ такихъ соединений, хотя не въ чистомъ видѣ, но получены. Такъ, напр., цинкъ-этилъ $\text{Zn}(\text{C}^2\text{H}^5)^2$ при дѣйствіи Na выделяетъ Zn и образуетъ натрій-этилъ $\text{C}^2\text{H}^5\text{Na}$; но такое разложеніе не идетъ до конца и образовавшееся соединеніе не отдѣляется перегонкою отъ оставшагося цинкъ-этала. Въ этомъ соединеніи проявляется съ ясностію энергія натрия, оттого оно реагируетъ съ веществами, заключающими галоиды, кислородъ и т. п., и прямо поглощаетъ угольный ангидридъ, образуя соль карбоксильной кислоты (пропионовою).

[46 bis] Самое существованіе недоокиси одна донныѣ соинительно (см. выноску 47).

NaO не образуютъ соответственныхъ соляныхъ гидратовъ и солей. Недоокись есть сѣрое воспламеняющееся вещество, разлагающее воду съ отдѣленіемъ водорода, образующееся при медленномъ окисленіи натрия на воздухѣ при обычн. темпер. Перекись натрия есть желтоватое вещество, плавящееся при яркочерномъ каленіи, происходящее при горѣнни натрия въ избыткѣ кислорода и выделяющее кислородъ при дѣйствіи теплой воды:

Недоокись: $\text{Na}^2\text{O} + 3\text{H}^2\text{O} = 4\text{NaHO} + \text{H}^2$ [47].

Окись: $\text{Na}^2\text{O} + \text{H}^2\text{O} = 2\text{NaHO}$ [48].

Перекись: $\text{Na}^2\text{O}^2 + \text{H}^2\text{O} = 2\text{NaHO} + \text{O}$

Изъ этихъ трехъ окисловъ при горѣнни или при окисленіи накаленного натрия на воздухѣ или въ кислородѣ происходитъ—только **перекись натрия** NaO (или Na^2O^2), образующую массу желтоватаго цвѣта. Если ее осторожно (не давая подниматься температурѣ) растворить въ водѣ при обычн. темп. и быстро охладить, то получаютъ кристалл. чешуйки состава, $\text{NaO}4\text{H}^2\text{O}$, которые какъ и сама перекись сохра-

[47] Соединеніе, соответствующее недоокиси Na^2Cl , повидимому, получается, когда черезъ сплавленную поваренную соль проводятъ гальваническій токъ: освобождающійся сперва натрій растворяется въ поваренной соли и не выделяется ни при охлажденіи, ни грутью, почему и предполагаютъ его въ видѣ Na^2Cl , тѣмъ болѣе, что полученная масса съ водою даетъ водородъ, ѣдкій натрй и поваренную соль: $\text{Na}^2\text{Cl} + \text{H}^2\text{O} = \text{H} + \text{NaHO} + \text{NaCl}$, то есть дѣйствуетъ, какъ недоокись натрия. Если дѣйствительно Na^2Cl существуетъ, какъ соль, то Na^2O , ей отвѣчающее основаніе, по примѣру другихъ основаній состава M^2O , должно быть названо **квадратною окисью**.

[48] По наблюденію, легко производимому, натрій, сплавленный въ воздухѣ, окисляется, но не горитъ, горѣнне начинается только при образованіи паровъ, то-есть при значительномъ накаливаніи. Хотя Деви и Карстенъ получали окись натрия Na^2O , нагревая металлъ съ ѣдк. щелоч. ($\text{NaHO} + \text{Na} = \text{Na}^2\text{O} + \text{H}^1$), но Н. Н. Бекетовъ показалъ, что этимъ путемъ нельзя получить чистой окиси. Онъ ее приготовляетъ, прямо сжигая металлъ въ сухомъ воздухѣ до перекиси и прокаливая потомъ съ металломъ, для разрушенія перекиси. Полученная окись Na^2O при накаливаніи въ атмосферѣ водорода давала смѣсь натрия съ ѣдкимъ натромъ: $\text{Na}^2\text{O} + \text{H} = \text{NaHO} + \text{Na}$ (см. гл. 2, вын. 9). Поэтому должно полагать, что реакція эта обратима. Окись натрия должна происходить при разложеніи Na^2CO^3 окисью желѣза (см. вын. 26) и при разложеніи NaNO^3 . По Карстену уд. вѣсъ ея 2,8, по Бекетову 2,3. Трудность полученія зависитъ отъ того,

няются безъ измѣненія въ запертомъ сосудѣ; но отъ воды и CO_2 воздуха NaO измѣняется, образуя NaHO и Na_2CO_3 . Перекись натрія, развивая съ кислотами перекись водорода, дѣйствуетъ окислительно подобно послѣдней, но при накаливаніи кислорода не теряетъ, хотя тогда легко отдаетъ его веществамъ, способнымъ окисляться [49].

Какъ Na_2O , такъ и NaO съ водою даютъ ждкій натръ, но только окись Na_2O при этомъ прямо превращается въ гидратъ, другіе окислы выдѣляютъ или H , или O . Такое различіе представляютъ они и относительно многихъ другихъ дѣтелей. Такъ, CO_2 прямо соединяется съ Na_2O , которая (при накаливаніи) горитъ въ углекисломъ газѣ, образуя соду, а перекись при этомъ выдѣляетъ кислородъ. При дѣйстви кислотъ, какъ натрій, такъ и всѣ его степени окисленія также даютъ лишь соли, отвѣчающія окиси натрія, т. е. формы или типа NaX . Такимъ образомъ окись натрія Na_2O есть **солеобразный окисель** этого металла, какъ для водорода вода. Хотя водороду отвѣчаетъ перекись H_2O_2 , а натрію Na_2O_2 , но солей, имъ соответственныхъ, нѣтъ, и если онѣ образуются, то, вѣроятно, будутъ столь же

мало прочны, какъ перекись водорода. Хотя углеродъ и даетъ окись углерода CO , но солеобразный его окисель также одинъ—углекислый газъ CO_2 . Азоту же и хлору отвѣчаютъ нѣсколько солеобразныхъ окисловъ и типовъ солей. Но изъ окисловъ азота— NO и NO_2 не суть солеобразные, какъ окислы N_2O_3 , N_2O_4 и N_2O_5 , и притомъ N_2O_4 также не даетъ своихъ особыхъ солей, а N_2O_5 отвѣчаетъ высшей формѣ солеобразныхъ соединений азота. Такія различія элементовъ, по способности давать одну или нѣсколько солеобразныхъ формъ, представляютъ одни изъ ихъ коренныхъ свойствъ, имѣющихъ значеніе не менѣе важное, чѣмъ основныя или кислотныя свойства происходящихъ окисловъ. Натрій, какъ типическій металлъ, кислотныхъ окисловъ не образуетъ, тогда какъ хлоръ, будучи типическимъ металлоидомъ, не даетъ съ кислородомъ основаній. Слѣдовательно, натрій, какъ элементъ, мы можемъ характеризовать такъ: Na даетъ одну очень прочно составленную солеобразную окись Na_2O , обладающую свойствами сильныхъ основаній, его соли суть NaX , слѣд., въ своихъ соединенияхъ это элементъ основной и однозквивалентный, какъ водородъ.

что при избыткѣ Na образуется недоокись, а при избыткѣ O перекись.

[49] Нынѣ готовится перекись натрія заводскимъ путемъ (дѣйствуя при 300° и 400° воздухомъ на Na) для примѣненія при бѣленіи (примечъ дѣйствуетъ образующаяся H_2O_2) шерсти, шелка и т. п. При производствѣ на заводахъ примѣняютъ сосуды изъ алюминія (Каснеръ) и стремятся не допускать воспламененія металла (окисленіе идетъ съ поверхности) и удерживать въ печахъ температуру не выше 450° (чтобы не портились сосуды изъ Al , на который не взятъ Na , ни производящая перекись не дѣйствуетъ), а для этого свѣжій воздухъ приводятъ въ прикосновеніе только съ тѣми сосудами, содержащими натрій, въ которыхъ окисленіе кончается, а свѣжій металлъ окисляютъ воздухомъ, въ которомъ осталось мало кислорода. Если NaNO_3 сплавить, то она съ металл. Na даетъ Na_2O_2 . Въ расплавленномъ состояніи она красножелт. цвѣта, охлажд. почти безцвѣтна. Она поглощаетъ при накаливаніи пары іода, выдѣляя кислородъ: $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{I}_2 = \text{Na}_2\text{OJ}_2 + \text{O}$. Соединеніе Na_2OJ_2 сходно съ соединеніемъ Ca_2OCl_2 , получающимся при окисленіи CaCl . Указанная реакція принадлежитъ къ немногимъ, гдѣ J прямо вытѣсняетъ O . Вещество Na_2OJ_2 растворяется въ водѣ и, будучи подкислено, даетъ свободный іодъ и соль Na . CO поглощается на-

каленною перекисью натрія, образуя $\text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Na}_2\text{O} + \text{CO}$, а углекислый газъ выдѣляетъ изъ нея кислородъ. Съ закисью азота она реагируетъ такъ: $\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{N}_2\text{O} = 2\text{NaNO}_2 + \text{N}_2$, съ окисью же азота прямо соединяется, образуя опять азотисто-натровую соль: $\text{NaO} + \text{NO} = \text{NaNO}_2$. Перекись натрія при дѣйстви воды даетъ перекись водорода, но она легко измѣняется, потому что въ присутствіи образующейся щелочи ($\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaHO} + \text{H}_2\text{O}_2$) разлагается на воду и кислородъ. Въ присутствіи же слабой сѣрной к. образуется $\text{H}_2\text{O}_2(\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2)$. Окислительныя свойства Na_2O_2 при накаливаніи видны, напр. изъ того, что нагрѣтая съ J она даетъ соль іодной кислот., съ PbO образуетъ Na_2PbO_3 , съ колчеданами сѣрнистыми соли и т. п. Когда перекись натрія приходитъ въ прикосновеніе съ водою—развивается много тепла, образующаяся H_2O_2 разлагается съ выдѣленіемъ кислорода, но обыкновенно взрыва не происходитъ. Но если въ смѣси съ Na_2O_2 были органическія вещества, напр., древесныя опилки, хлопокъ и т. п., то происходитъ сильный взрывъ, какъ отъ накаливанія или зажиганія, такъ и отъ дѣйствія воды. Перекись натрія можетъ служить отличнымъ окислительнымъ средствомъ для полученія высшихъ степеней окисленія Mn , Cr , W и т. п., а также для окисленія сѣрнистыхъ metalloвъ.

ТРИНАДЦАТАЯ ГЛАВА.

**Калий, рубидий, цезий и литий.
Спектральныя исследования.**

Подобно тому, какъ хлору, заключающемуся въ поваренной соли, соответствуетъ рядъ галоидовъ: фторъ, бромъ, йодъ, такъ точно и натрію поваренной соли соответствуетъ рядъ аналогическихъ элементовъ: литій $Li=7$, калий $K=39$, рубидій $Rb=85$ и цезій $Cs=133$. Эти элементы столь же сходны съ натріемъ $Na=23$, какъ $F=19$, $Br=80$ и $I=127$ съ хлоромъ $Cl=35,5$. Дѣйствительно, въ свободномъ состояніи эти элементы, подобно натрію, представляютъ металлы мягкіе, быстро окисляющіеся во влажномъ воздухѣ, разлагающіе воду при обыкновенной температурѣ, образующіе съ водою растворимые въ водѣ гидраты, представляющіе рѣзкія основныя свойства и составъ RNO такой же, какъ у натровой щелочи. Особенно въ соединенияхъ такихъ, какъ соли формы MX , сходство названныхъ металловъ проявляется иногда съ поразительною ясностію [1]. Соответственныя соли азотной, сѣрной, угольной и всѣхъ

почти другихъ кислотъ для этихъ металловъ имѣютъ много общихъ признаковъ. Металлы, столь сходные по реакціямъ съ натріемъ, носятъ названіе **щелочныхъ металловъ**.

Между металлами щелочей, послѣ натрія, наибольшее распространеніе въ природѣ имѣетъ **калій**. Онъ, какъ и натрій, не является ни въ свободномъ состояніи, ни въ видѣ окиси или щелочи, а въ видѣ солей, представляющихъ, относительно своего распространенія, много общаго съ солями натрія. Въ земной корѣ соединенія K и Na встрѣчаются въ состояніи каменистыхъ **кремнеземистыхъ соединенийъ**. Окись калия, какъ и окись натрія, съ кремнеземомъ SiO_2 образуетъ солеобразныя каменистыя вещества, подобныя стеклу. Если къ этимъ соединеніямъ присоединяются различныя другіе окислы, какъ напримѣръ, известъ CaO и глиноземъ Al_2O_3 , то образуется стекло или стеклообразная каменистая масса, отличающаяся большою прочностію и очень малою измѣняемостію отъ воды. Вотъ такія-то сложныя кремнеземистыя соединенія, заключающія кали (окись калия) K_2O или натръ (т. е. окись натрія) Na_2O , а иногда оба ихъ вмѣстѣ, кремнеземъ SiO_2 , известъ CaO , глиноземъ Al_2O_3 и другіе окислы, и составляютъ главную массу каменистыхъ горныхъ породъ, изъ которыхъ составлена главная масса доступной коры или оболочки земли. Изъ такихъ кристаллическихъ кремнеземистыхъ по-

[1] Исследования, сдѣланныя Туттономъ (1894) относительно сходства свойствъ кристаллическихъ формъ $K^+SO_4^-$, $Rb^+SO_4^-$ и $Cs^+SO_4^-$, могутъ служить образцомъ для сличенія аналогическихъ соединеній. Приведемъ изъ этихъ прекрасныхъ (донныя продолжаемыхъ) исследований нѣкоторыя данныя: уд. вѣсъ при $20^\circ/4^\circ$: $K^+SO_4^-$ 2,6633, соли Rb 3,6113, соли Cs 4,2434. Коэффициентъ куб. расширенія (отъ 20° до 60° средній) для соли K 0,0033, Rb 0,0052, Cs 0,0051. Линейное расширеніе (наибольшее для вертикальной оси) по кристаллическимъ осямъ у всѣхъ этихъ солей одинаково въ предѣлѣ точности опредѣленій. При замѣнѣ калия рубидіемъ разстояніе центровъ частицъ по направленію трехъ кристаллическихъ осей возрастаетъ одинаково и менѣе, чѣмъ при замѣнѣ рубидія цезіемъ. Показатель преломленія для всякихъ лучей и для всякихъ кристаллическихъ направленій для соли Rb болѣе, чѣмъ для соли K , и менѣе, чѣмъ для соли Cs . Длины ромбическихъ кристаллическихъ осей для $K^+SO_4^-$ относятся, какъ 0,5727 : 1 : 0,7418, для $Rb^+SO_4^-$ 0,5723 : 1 : 0,7485 и для $Cs^+SO_4^-$ 0,5712 : 1 : 0,7531. Развитие основнаго и брахи-диногома постепенно возрастаетъ при переходѣ отъ K къ Rb и Cs . Оптическія свойства также измѣняются

последовательно, какъ при обыкновенной, такъ и при повышенной температурѣ. Общее заключеніе Туттона сводится къ тому, что кристаллографическія свойства изоморфныхъ ромбическихъ $R^+SO_4^-$ составляютъ функцію атомнаго вѣса входящихъ въ нихъ металловъ (см. гл. 15). Накопленіе исследованийъ подобныхъ указанному должно ускорить возможность появленія истинной частичной механики физико-химическихъ явленій, должествующей между прочимъ показать и выразить измѣнчивыя свойства, какъ функцію атомныхъ вѣсовъ входящихъ элементовъ.

родъ составлены первозданныя каменистыя породы, такія какъ граниты, порфиры и т. п. Окислы, входящія въ такія породы, не образуютъ, какъ въ стеклѣ, однообразнаго аморфнаго сплава, а распределяются въ рядъ особыхъ, въ большинствѣ случаевъ кристаллическихъ, соединений, на которыя и могутъ быть раздѣлены первозданныя породы. Такъ, въ полевомащитѣ изъ гранитовъ (ортоклазъ) находится отъ 8 до 15 процентовъ кали, въ другомъ же его видоизмѣненіи (олигоклазъ), также изъ гранитовъ, содержится 1,2 много 6% кали, но за то 6—12% натра. Слюда гранитовъ также содержитъ 3—10% кали. Изъ каменистыхъ первозданныхъ породъ, дѣйствіемъ воздуха и воды, содержащей CO_2 , какъ упомянуто было ранѣе и какъ будетъ разъяснено въ гл. 17, образовались рыхлыя, рассыпчатыя и напластанныя породы, покрывающія морское дно и главную массу суши. Очевидно, что при химическомъ измѣненіи водою каменистыхъ породъ соединения кали должны были растворяться въ водѣ, какъ и соединения натрія (такъ какъ они въ водѣ растворимы), а потому соединения кали вмѣстѣ съ соединениями натрія должны скопляться въ морской водѣ. И дѣйствительно, въ морской водѣ находится постоянно, какъ мы уже упоминали (гл. 1 и 10), соединения калия. Это составляетъ одинъ изъ источниковъ для ихъ получения: при выпариваніи морской воды, остается маточный растворъ, содержащій въ себѣ хлористый калий и много хлористаго магнезія. При охлажденіи такого раствора выдѣляются кристаллы, содержащія въ себѣ хлористый магнезіи и хлористый калий. Въ Стассфуртѣ находится такая двойная соль, называемая **карналлитомъ** $\text{KMgCl}^2\cdot 6\text{H}^2\text{O}$. Карналлитъ [2] этой мѣстности служитъ

[2] Карналлитъ принадлежитъ къ числу двойныхъ солей, водою прямо разлагаемыхъ, и кристаллизуется изъ растворовъ только при избыткѣ MgCl^2 . Искусственно при простомъ смѣшеніи крипкихъ растворовъ KCl и MgCl^2 выдѣляются безцвѣтные кристаллы, уд. вѣса 1,60, а въ Стассфуртѣ обыкн. окрашены въ красноватый цвѣтъ отъ подмѣсы желѣзной слюды. Въ 100 ч. воды можетъ при обыкн. темп. растворяться 65 ч. карналлита—въ присутствіи избытка соли. На воздухѣ расплы-

нынѣ матеріаломъ для добыванія хлористаго калия и всѣхъ соединений этого элемента [3]. Кроме того, въ Стассфуртѣ находится иногда и самъ хлористый калий KCl , называемый **сильвиномъ** [3 bis]. Путемъ двойныхъ соляныхъ

вазета, оставляя KCl и образуя растворъ MgCl^2 . Къ началу XX ст. годовая добыча въ Стассфуртѣ и его окрестностяхъ достигала: для карналлита $\text{KMgCl}^2\cdot 6\text{H}^2\text{O}$ 1700 тыс. тоннъ; для шенита $\text{K}^2\text{Mg}(\text{SO}_4)^2\cdot 6\text{H}^2\text{O}$ 1200 т. т., для сильвина KCl 150 т. т., всего природ. солей калия около 3 милл. тоннъ (около 180 мил. пуд.) въ годъ. Главная масса солей калия идетъ на пользу земледѣлія — для удобренія особенно подъ свекловичу. Вантъ-Гоффъ изучилъ всѣ условія образованія изъ морской воды каждой изъ природныхъ стассфур. солей.

[3] Въ главѣ 1-ой описанъ способъ отдѣленія NaCl отъ KCl . При испареніи смѣси насыщенныхъ растворовъ выдѣляется NaCl , а при охлажденіи затѣмъ выдѣляется KCl , на основаніи разлчнаго измѣненія растворимости съ температурою. Наиболѣе достовѣрныя цифры растворимости хлористаго калия въ 100 ч. воды (для NaCl гл. 10, вын. 13):

10°	20°	40°	60°	100°
32	35	40	46	57.

При смѣшеніи съ растворами другихъ солей растворимость KCl , конечно, измѣняется, но измѣненія не велика.

[3 bis] Уд. вѣсъ хлористаго калия 1,99, то есть менше, чѣмъ NaCl , а потому всплываетъ въ жидкостяхъ, имѣющихъ уд. вѣсъ 2,05 (легко получить изъ смѣси галлоидныхъ произв. углеводородовъ), а NaCl — тонетъ. Всѣ соли натрія удѣльно тяжелѣе соотв. солей калия, тоже для растворовъ, при равномъ процентномъ содержаніи. Если уд. вѣсъ воды $4^\circ = 10000$, то при содержаніи p процентовъ KCl уд. вѣсъ при $15^\circ = 9992 + 63,29p + 0,226p^2$, а потому 10° , 1,0647; 20° , 1,1348.

Хлористый калий соединяется съ треххлористымъ іодомъ въ соединеніе, $\text{KCl} + \text{JCl}^3 = \text{KJCl}^4$, желтаго цвѣта, плавящееся, при накаливаніи выдѣляющее JCl^3 , съ водою дающее KJO^3 и HCl . Оно получается не только прямо, но и многими другими способами, напр., пропуская хлоръ въ растворъ KJ до тѣхъ поръ, пока KJ растворится и Cl поглощается: $\text{KJ} + 2\text{Cl}^2 = \text{KClJCl}^2$. Иодистый калий съ бертолетовою солью и крипкою HCl , такъ же какъ $\text{KClO}^3 + \text{J} + 6\text{HCl} = \text{KJCl}^3 + 3\text{Cl} + 3\text{H}^2\text{O}$, даютъ то же соединеніе. Это своего рода соль, соответствующая KJO^3 (неизвѣстна), въ которой кислородъ замѣненъ хлоромъ. Принимая атомность за исходный пунктъ сужденія о химическихъ соединеніяхъ и считая элементы обладающими постоянною атомностію (числомъ связей), т. е. считая K , Cl и J одноатомными элементами, нѣтъ возможности объяснить образованія такого соединенія, потому что одноатомные элементы между собою могутъ, по этому представленію, образовывать только парныя соединенія, напр., KCl , ClJ , KJ и т. п., а здѣсь они скопились въ KJCl^4 . Уельсъ, Уилеръ и Пенфильдъ (1892) и затѣмъ др. по-

разложеній хлористый калий переводятъ уже во всѣ другія соли калия [4], изъ которыхъ нѣкоторыя находятъ прямое практическое примѣненіе. Но болѣе всего соли калия имѣютъ значенія, какъ неизбѣжно необходимыя для питанія растений [5]. Въ

лучили большое число такого рода многогалогидныхъ солей. Всѣ онѣ могутъ быть раздѣлены на два большіе класса: трехгалогидныя и пятигалогидныя соединенія и получены не только для К, но и для Rb и Cs, а отчасти и для Na и Li. Общій способъ ихъ получения состоитъ въ томъ, что обычная галогидная соль металла растворяется въ водѣ и растворъ обрабатывается надлежащимъ количествомъ свободного галоида. Многогалогидное соединеніе выделяется послѣ выпариванія при болѣе или менѣе значительномъ охлажденіи раствора. Такимъ образомъ между трехгалогидными получены: KJ^3 , KBr^3J , KCl^3J , и соотв. соед. рубидій и цезія, напр.: CsJ^3 , $CsBr^3J$, $CsClBrJ$, $CsCl^3J$, $CsBr^3$, $CsClBr^2$, $CsCl^2Br$, вообще MX^3 , гдѣ X галогидъ. Цвѣтъ кристалловъ различенъ, смотря по галогиду: такъ CsJ^3 — чернаго, $CsBr^3$ — желтовато-краснаго, $CsBr^3J$ — краснобурнаго, $CsBr^2J$ — краснаго. $CsCl^2Br$ — желтаго цвѣта. Наибольшимъ постоянствомъ отличаются соли цезія, соли К наименѣе прочны. Пятигалогидныя соли получены въ меньшемъ количествѣ. Изъ солей, содержащихъ калий KCl^4J , рубидій $RbCl^4J$, цезій CsJ^5 , $CsBr^5$, $CsCl^4J$, и кромѣ нихъ для литія $LiCl^4J$ (съ $4H^2O$) и натрія $NaCl^4J$ (съ $2H^2O$); болѣе прочными являются соли, содержащія металлъ съ наивысшимъ атомнымъ вѣсомъ — цезій (см. вын. 63 въ гл. 11).

[4] Конечно, возможна и непосредственная добыча соединеній калия изъ первобытныхъ каменныхъ породъ, столь распространенныхъ, въ особенности въ нѣкоторыхъ мѣстахъ на земной поверхности. Въ химическомъ отношеніи задача такой добычи не представляетъ трудности. Такъ, напр., сплавляя порошокъ полевого шпата съ известью и плавиковымъ шпатомъ (способъ Варда), а потомъ извлекая щелочъ водою (при сплавленіи кремнеземъ даетъ нерастворимое известковое соединеніе), или обрабатывая полевоі шпаты плавиковою кислотою (причемъ фтористый кремній выделяется въ видѣ газа), можно перевести щелочъ полевого шпата въ водяной растворъ и такимъ образомъ отдѣлить отъ другихъ нерастворимыхъ окисловъ. Однако, по сихъ поръ нѣтъ ни выгоды, ни необходимости заниматься такою обработкою; карналитъ и поташъ даютъ обильные источники для полученія соединеній калия болѣе дешевымъ способомъ. Притомъ же, въ большинствѣ химическихъ реакцій соли калия нынѣ замѣнены солями натрія. Замѣна калиевыхъ соединеній натриевыми представляетъ не только ту выгоду, что соли натрія вообще дешевле солей калия, но еще и ту, что въ данную реакцію вступаетъ менѣе солей натрія, чѣмъ калия, потому что пая натрія (23) менѣе пая калия (39).

первобытныхъ горныхъ породахъ находится почти одинаковыя количества калия и натрія. Но въ морской водѣ соединенія послѣдняго металла преобладаютъ. Спрашивается, куда же дѣвались, при разрушеніи первобытныхъ породъ, соединенія калия, если въ морскую воду попало ихъ такое незначительное количество? Они остались при другихъ — твердыхъ — продуктахъ разрушенія первобытныхъ породъ. Когда разрушается гранитъ или ему подобныя породы, то, кромѣ растворимыхъ въ водѣ веществъ, преимущественно образуются (нерастворимые въ водѣ) известняки, песокъ и порошкообразная глина, заключающая воду, глиноземъ и кремнеземъ. Эта глина уносится водою и отлагается затѣмъ пластами. Она, а особенно ея смѣсь съ растительными остатками, удерживаетъ соединенія калия въ большемъ количествѣ, чѣмъ соединенія натрія. Это доказано положительнымъ образомъ и носитъ названіе **поглощительной способности почвъ**. Если чрезъ обыкновенную почву, служащую для развитія растений и заключающую глину и растительный перегной, процеживать слабый растворъ соединеній калия, то почва удерживаетъ довольно значительный процентъ соединеній калия. Если взять слабый растворъ соли калия, то при процеживаніи выделяется эквивалентное количество соли извести, которая обыкновенно находится также въ почвахъ. Такой процессъ процеживанія воды черезъ почву происходитъ въ природѣ, и вездѣ въ рыхлой землѣ удерживаются соединенія калия въ значительномъ количествѣ. Этимъ объясняется присутствіе малаго количества калиевыхъ солей въ водѣ рѣкъ, озеръ, ручьевъ и океановъ, гдѣ скопились натръ, известъ и магнезія. Удержанныя рыхлою массою земли, соединенія калия, посредствомъ корней въ видѣ водяного раствора, поступаютъ въ растенія. Растенія, какъ

[5] Прямой опытъ выращиванія растений на искусственныхъ почвахъ и въ растворахъ показываетъ, что, при прочихъ соответственныхъ условіяхъ (физическихъ, химическихъ и физиологическихъ), растенія могутъ вырастать и вполнѣ развиваться вовсе безъ присутствія солей натрія, но безъ солей калия развитіе невозможно.

известно каждому, при сжигании оставляют золу: в этой золе, кроме различных других веществ, всегда, без исключения, находятся соединения калия. Многие сухопутные растения содержат очень мало соединений натрия [6], тогда как калий и его соединения находятся во всех видах растительной золы. Из обыкновенных разводимых растений в особенности много соединений калия содержат травы, картофель, рьпа и греча. Зола растений, в особенности травянистых, а в практикѣ особенно зола гречишной соломы, подсолнечника и картофельной ботвы, служат для получения соединений калия. В самых растениях калий находится несомненно в состоянии сложных соединений и часто в виде солей органических кислот; в некоторых случаях даже извлекают из соков растений такие соли калия. Так напрямѣрь, шавель и кислица содержат в своем соке кислоту шевелевокальцевую соль C^2HKO^4 , всем известную под именем кисличной соли, употребляющейся для вывода черильных пятен. В виноградном соке содержится и из винограда вина отлагается так называемый винный камень, (очищенный называется кремортаромъ), который есть ничто иное, как кислая виннокальцевая соль $C^4H^2KO^6$ [7]. Когда сжигают расте-

ния, заключающія тѣ или другія соли, то углеродистыя вещества сгорают, и в золе, вслѣдствіе этого, получается калий в видѣ углекальцевой соли CK^2O^3 , называемой в практикѣ поташомъ. Поташъ, значить, содержится готовым в золе растений, а потому зола сухопутных растений служит источником для получения соединений калия (какъ сода из золы морских растений). Извлекается поташъ посредством выщелачиванія золы водой [8].

къ углеродистымъ соединениямъ минеральныя вещества понижаютъ температуру реакціи и вообще облегчаютъ химическія реакціи в растеніяхъ и тѣмъ содѣйствуютъ превращенію простѣйшихъ питательныхъ веществъ в сложныя составныя части растительнаго организма. Область химическихъ реакцій, производимыхъ в органическихъ веществахъ присутствіемъ малаго количества минеральной подмѣси, до сихъ поръ мало затронута, хотя есть уже нѣсколько отрывочныхъ фактовъ этого рода и хотя известно не мало такихъ же реакцій неорганическихъ соединений. Сущность дѣла можно выразить такъ: тѣла А и В не реагируютъ другъ на друга сами по себѣ, но прибавка малаго количества третьяго, осободѣтельнаго, тѣла С производитъ реакцію А на В, потому что А соединяется съ С, получается АС, а на это новое тѣло, имѣющее иной запасъ химической энергіи, В реагируетъ, образуя соединеніе АВ или его продукты и вновь освобождая С или удерживая его. Замѣтимъ здѣсь, что всѣ минеральныя вещества, необходимыя растеніямъ (исчисленные в началѣ выноски), суть высшія солеобразныя соединенія элементовъ, что они поступаютъ в растенія в видѣ солей, что низшія формы окисленія тѣхъ же элементовъ (напр., соли сѣрнистой и фосфористой кислотъ) вредны растеніямъ (ядовиты) и что крѣпкіе растворы воспринимаемыхъ растеніями солей (ихъ осмотическое давленіе велико) не только не поступаютъ в растенія, но ихъ прямо убиваютъ (отравляютъ). Изъ предшествующаго станетъ понятнымъ, что соли калия могутъ истощиться в почвахъ давней культуры, а потому могутъ быть случаи, когда прямое удобреніе солями калия можетъ быть выгодно. Но в навозѣ, вообще в изверженіяхъ животныхъ, в золѣ и вообще во всехъ почти отбросахъ, могущихъ служить для удобренія полей, найдено много солей калия, и потому природныя (стассфуртскія) соли, особенно K^2SO^4 , если оказываютъ довольно часто улучшеніе въ урожаяхъ, то по всей вѣроятности тѣмъ, что вліяютъ на свойства почвы. Поэтому нельзя совѣтовать влгать соли калия въ удобренія безъ особыхъ опытовъ, показывающихъ выгодность такого удобренія для даннаго рода полей и растеній.

[8] Животныя также содержатъ в себѣ соединенія калия, что и понятно, потому что они питаются растеніями. Такъ напр., молоко, в особенности женское, содержитъ довольно

[6] Если же в тѣлѣ травоядныхъ содержится много солей натрия, то онѣ очевидно происходятъ преимущественно отъ натровыхъ соединений воды, употребляемой для питья.

[7] Такъ какъ растенія всегда содержатъ зольныя (минеральныя) вещества и не могутъ развиваться в средѣ, не содержащей ихъ, и именно лишенной солей 4-хъ основныхъ окисловъ: K^2O , CaO , MgO и Fe^2O^3 и 4-хъ кислотныхъ: CO^2 , N^2O^3 , P^2O^5 и SO^3 , и такъ какъ зольныхъ веществъ всегда в растеніяхъ немного, то невольно спрашивается: какую роль играютъ онѣ в развитіи растеній? Одинъ только отвѣтъ на этотъ вопросъ возможенъ при современномъ запасѣ химическихъ данныхъ, хотя и онъ представляеть еще только гипотезу. Отвѣтъ этотъ особенно ясно выраженъ профессоромъ Петровскою земледѣльческой академіи, Г. Г. Густавсономъ. Исходя изъ того, что (гл. 11, выш. 55) малое количество алюминія дѣлаетъ возможною и легко идущею при обыкновенной температурѣ реакцію брома на углеводороды, легко дойти до заключенія весьма вѣроятнаго и согласнаго со многими данными относительно реакцій углеродистыхъ соединений, что прибавленные

Поташъ можно также получить изъ KCl тѣмъ же путемъ, какъ сода по-

значительное количество соединений калия. Однако же въ коровьемъ молокѣ мало солей калия. Въ животномъ тѣлѣ обыкновенно преобладаютъ соединения натрія. Выдѣленія животныхъ, особенно травоядныхъ, напротивъ того содержатъ часто много солей калия. Такъ, ихъ много въ овечьемъ потѣ, и при промывкѣ шерсти соли калия переходятъ въ воду.

Въ золѣ деревь, какъ отжившихъ уже частей растенія (гл. 8, вып. 1), находится мало поташа. Для добыванія поташа, который когда-то (до времени распространенія стассфуртскаго KCl) добывался въ изобиліи на востокѣ Россіи, берутъ золу травъ и травянистыхъ частей картофеля, гречихи и т. п. Золу обрабатываютъ водою (выщелачиваютъ), растворъ испаряютъ и остатокъ прокалываютъ, для того, чтобы разрушить органическое вещество, находящееся въ экстрактѣ. Остатокъ, такимъ образомъ полученный, составляетъ сырой поташъ. Для очищенія поташа прибѣгаютъ ко вторичному растворенію въ небольшомъ количествѣ воды. Полученный растворъ снова испаряютъ и остатокъ прокалываютъ, и такой поташъ носятъ названіе литрованнаго. Черезъ подобную обработку не можетъ быть получена химически-чистая углекалиевая соль. Чтобы получить химически-чистую углекалиевую соль, берутъ обыкновенно какую-либо другую соль калия и послѣднюю очищаютъ кристаллизацией. Поташъ трудно, или вовсе даже не кристаллизуется, а потому этимъ способомъ очистить его не можетъ, тогда какъ виннокалиевая соль, или кислая углекалиевая соль, также сѣрнокалиевая соль, азотнокалиевая соль и др., хорошо кристаллизуются и посредствомъ кристаллизаціи могутъ быть очищены. Чаще всего берутъ кислую виннокалиевую соль; тѣмъ болѣе, что ее получаютъ въ большихъ количествахъ (при выстаиваніи винограднаго вина) для медицинскаго употребленія, гдѣ она извѣстна подъ именемъ кремортарара. При прокалываніи безъ доступа воздуха онъ оставляетъ смѣсь угля и поташа. Уголь получается притомъ въ мелкомъ раздробленіи (такая смѣсь называется чернымъ плавленемъ, употребляемымъ иногда для возстановленія металловъ изъ ихъ окисловъ при прокалываніи). Чтобы сжечь уголь, къ кремортарару прибавляютъ нѣкоторое количество селитры. Для болѣе полного очищенія, полученную углекалиевую соль превращаютъ въ кислую соль, пропуская въ крѣпкій растворъ полученнаго поташа струю углекислаго газа. Тогда образуется KHC_2O_4 , которая менѣе растворима, чѣмъ K_2CO_3 (какъ и для натрія), а потому кристаллы кислой соли прямо выдѣляются при охлажденіи. При прокалываніи они выдѣляютъ заключающуюся въ нихъ воду и угольную кислоту и оставляютъ чистый поташъ. Физическія свойства углекалиевой соли довольно ясно отличаютъ ее отъ угленатровой соли; она получается изъ растворовъ въ видѣ порошкообразной бѣлой массы, щелочнаго вкуса и реакціи, обыкновенно имѣющей только слѣды кристалли-

зуется изъ $NaCl$. Изъ KCl , а особенно изъ K_2CO_3 уже легко получить прямымъ дѣйствіемъ кислотъ всякія соли калия, напр., сѣрнокалиевую соль [9], бромистый и іодистый калий [10],

заци и притягивающей весьма сильно влагу воздуха. Кристаллы не содержатъ воды, но привлекаютъ ее изъ воздуха, *растворяясь* въ насыщенный растворъ. При красно-калийномъ жарѣ поташъ плавится (1045°), а при жарѣ еще вышемъ превращается даже въ паръ, что наблюдаютъ и на стеклянныхъ заводахъ, гдѣ употребляютъ поташъ. Растворимость его весьма значительна. При обыкновенной температурѣ вода растворяетъ равное количество поташа. Изъ такого насыщеннаго раствора при сильномъ охлажденіи осаждаются кристаллы, содержащіе два пая кристаллизационной воды (при $+10^\circ$ Морель получилъ $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$ въ хорошо образ. кристалл.). Реакціи сходны съ реакціями соды. Въ то время, когда искусственная сода была мало распространена, употребленіе поташа было весьма значительно, и мыльнѣ для домашняго обихода очень часто соду замѣняютъ *целокомъ*, т. е. водянымъ растворомъ, получающимся изъ золы и дѣйствующемъ, какъ и сода.

Смѣсь K_2CO_3 съ Na_2CO_3 плавится гораздо легче, чѣмъ отдѣльныя соли, а смѣсь растворовъ даетъ хорошо кристаллизующіяся соли, напр. (соль Маргерита) $K_2CO_3 \cdot 6H_2O \cdot 2Na_2CO_3 \cdot 6H_2O$. Кристаллизація совершается и при другихъ кратныхъ отношеніяхъ K къ Na (здѣсь 1:2, извѣстны 1:1 и 1:3) и всегда съ 6 паями воды. Это очевидно соединеніе *по сходству*, какъ при сплавахъ, растворахъ и т. п.

[9] **Сѣрнокалиевая соль** K_2SO_4 , кристаллизующаяся изъ растворовъ въ безводномъ состояніи, чѣмъ отличается отъ соответственной соли натрія, подобно тому, какъ поташъ отличается отъ соды. Вообще должно замѣтить, что большинство солей натрія легче соединяются съ кристаллизационною водою, чѣмъ соли калия. Растворимость ея не представляетъ той особенности, какую имѣетъ сѣрнонатровая соль, потому что K_2SO_4 не соединяется съ кристаллизационною водою: 100 частей воды при обыкновенной температурѣ растворяютъ около 10 частей соли, при 0° — 8,3 ч. соли а при 100° — около 26 частей. Въ химической практикѣ употребляютъ чаще **кислую сѣрнокалиевую соль** $KHSO_4$, получающаяся легко при нагреваніи кристалловъ средней соли съ сѣрною кислотой. При накалываніи такой смѣси выдѣляются сперва пары сѣрной кислоты, и когда это отдѣленіе прекратится, то въ остаткѣ получается кислая соль. При болѣе сильномъ накалываніи, именно выше 600° , кислая соль выдѣляетъ содержащуюся въ ней кислоту, оставляя среднюю соль. Легкая разлагаемость и определенность состава кислой соли дѣлаютъ ее весьма полезною для нѣкоторыхъ химическихъ превращеній, совершающихся посредствомъ сѣрной кислоты при возвышенной температурѣ, потому что можно взять, въ видѣ этой соли, определенное количество сѣрной кислоты и дѣйствовать на данное ве-

при помощи же извести изъ поташа или дѣйствіемъ тока изъ раствора КСІ (на 1 килогр. КНО расходуется около 2 киловаттъ—часовъ) легко получается **ѣдкое кали** КНО, во множествѣ отно-

шество при высокой температурѣ. При этомъ кислая соль дѣйствуетъ такъ же, какъ сѣрная кислота. Кислую сѣрнокалиевую соль употребляютъ, напримѣръ, для переведенія въ состояніе солей нѣкоторыхъ окисловъ, требующихъ для этого возвышенной температуры, напр., окисловъ желѣза, алюминія, хрома.

[10] **Бромистый и иодистый калий** употребляютъ, какъ и соотвѣтственные соединенія натрія, въ медицинѣ и фотографіи. Иодистый калий можетъ быть полученъ при смѣшеніи растворовъ иодистаго водорода и ѣдкаго калия до насыщенія, но въ практикѣ стараются получить прямо въ жидкости НІ въ присутствіи КНО или K^2CO^3 . Такъ, въ растворъ чистаго поташа бросаютъ іодъ и пропускаютъ сѣристый водородъ, который J превращаетъ въ НІ. Или изъ Р, J и H^2O готовятъ растворъ, содержащій НІ и фосфорную кислоту, къ раствору прибавляютъ извести, получается CaJ^2 въ растворѣ, а фосфорнонатростко-вая соль—въ осадкѣ. Растворъ CaJ^2 съ K^2CO^3 даетъ нерастворимую $CaCO^3$ и растворъ 2КJ. Если въ слабо нагрѣтый растворъ ѣдкаго кали (не содержащаго поташа, то-есть свѣже-приготовленнаго) прибавлять іода до тѣхъ поръ, пока растворъ не станетъ окрашеннымъ отъ присутствія избытка іода, то получается смѣсь иодистаго калия съ иодиокалиевую солью. Выпаривая полученный растворъ и прокаливая остатокъ, разрушаютъ послѣднюю соль и превращаютъ ее въ иодистый калий. Изъ растворовъ, по испаренію, получаютъ кубическіе (какъ NaCl) кристаллы безводной соли, растворимой въ водѣ и спиртѣ, способной плавиться и представляющей обыкновенно щелочную реакцію, зависящую отъ того, что часть соли разлагается при прокаливаніи, образуя окисъ калия. Чтобы получить изъ такой щелочной соли среднюю соль, нужно прибавлять иодистаго водорода до тѣхъ поръ, пока не получится средняя реакція. При прокаливаніи смѣси KJO^3 съ КJ полезна прибавлять мелкаго угля, потому что онъ способствуетъ болѣе легкому выдѣленію кислорода изъ KJO^3 . Получаютъ КJ также, смѣшивая растворъ FeJ^2 (лучше если въ растворѣ будетъ избытокъ іода) и K^2CO^3 , при чемъ осажается $FeCO^3$ (при избыткѣ J осадокъ зернистый, содержитъ соединеніе закиси желѣза съ окисью), а 2КJ остается въ растворѣ. FeJ^2 получаютъ прямымъ дѣйствіемъ іода на желѣзо въ водѣ. Растворяясь въ водѣ, КJ значительно (на 24°) понижаетъ температуру. 100 ч. соли растворяются при $12,5^\circ$ въ 73,5 ч. воды, при 18° въ 70 частяхъ, а насыщенный киплящій при 120° растворъ, содержитъ 100 КJ на 45 ч. воды. Растворы КJ растворяютъ значительное количество іода, такъ что при крѣпкихъ растворахъ КJ растворяется столько же и болѣе іода, сколько находится его въ КJ (см. вын. 3 bis и гл. 11, вын. 63).

шеній сходное съ ѣдкимъ натромъ [11]. Поэтому, для дополненія знакомства со щелочными металлами, опишемъ лишь двѣ соли калия, находящія примѣненіе въ практикѣ и аналоги которыхъ не были описаны въ предшествующей главѣ: синеродистый калий и азотно-калиевую соль.

Синеродистый или цианистый калий KCN, представляя въ химическомъ и физическомъ [11 bis] отношеніи нѣкоторое сходство съ галоидными солями калия, происходитъ не только по уравненію $KNO + HCN = H^2O + KCN$, но также каждый разъ, когда азотистоуглеродистое вещество, напримѣръ, прокаленный остатокъ животныхъ частей, накаливается въ присутствіи металлическаго калия или соединенія калия, даже—при прокаливаніи смѣси поташа и угля въ струѣ азота. Для полученія синеродистаго калия употребляютъ ту желтую соль, о которой говорено въ 9-й главѣ, а заводскій способъ полученія которой будетъ описанъ въ главѣ 22. Если желтую соль измельчить и высушить такъ, чтобы она потеряла свою кристаллизационную воду, то она при краснокалильномъ жарѣ плавится и разлагается на углеродистое желѣзо и азотъ, оставляя синеродистый калий: $FeK^4C^6N^6 = 4KCN + FeC^2 + N^2$. Разложеніе конечно, когда взятая проба представляетъ не желтую, а бѣлую массу синеродистаго калия. Углеродистое желѣзо, получающееся при этомъ, скопляется на днѣ сосуда подъ сплавленнымъ KCN. Если полученную такимъ образомъ массу обработать водою, то KCN отчасти разлагается отъ воды; но если обрабатывать спиртомъ, то спиртъ раство-

[11] ѣдкое кали получается также при накаливаніи NKO съ порошкомъ мѣди (вын. 13), или смѣшивая растворы K^2SO^4 (или даже квасцы $KAlSO^4$) и BaH^2O^2 . Для очищенія иногда растворяютъ въ спиртѣ (подмѣси, напр., K^2SO^4 , K^2CO^3 не растворяются) и удаляютъ спиртъ испареніемъ. ѣдкое кали имѣетъ уд. вѣсъ 2,04, а растворы его (см. гл. 12, вын. 18) при $15^\circ s = 9992 + 90,4p + 0,28p^2$. Крѣпкіе растворы при охлажденіи выдѣляютъ кристаллогидратъ KNO^2H^2O , который растворяется въ водѣ, производя (какъ $2NaOH^2H^2O$) охлажденіе, тогда какъ КНО растворяясь даетъ большое количество тепла.

[11 bis] Такъ напр. KCN кристаллизуется кубами, какъ КСІ.

ряетъ синеродистый калій и при охлажденіи выдѣляетъ его въ кристаллическомъ состояніи [12]. Накаливая желтую соль съ калиемъ, можно прямо и нацѣло выдѣлать желѣзо и получить синерод. калій: $K^4Fe(CN)^6 + 2K = 6KCN + Fe$. Растворъ KCN реагируетъ сильно щелочнымъ образомъ, имѣетъ горькоминдальный запахъ, свойственный синильной кислотѣ, и дѣйствуетъ, какъ чрезвычайно сильный ядъ. Будучи весьма постояннымъ въ сплавленномъ состояніи, синеродистый калій легко измѣняется въ водномъ растворѣ. Синильная кислота столь мало энергична, что вода отчасти даетъ KNO съ KCN и растворъ даже на холоду легко бурѣетъ и разлагается, а при нагреваніи выдѣляетъ амміакъ и образуетъ муравьинокалиевую соль, что весьма понятно изъ того предствленія о синеродистыхъ соедине-

[12] При прокалываніи желтой соли весь тотъ синеродъ, который былъ въ соединеніи съ желѣзомъ, разрушается на азотъ, который въ газообразномъ видѣ выдѣляется, и на углеродъ, соединяющійся съ желѣзомъ. Для того, чтобы избѣжать этого, прибавляютъ поташа при плавленіи желтой соли. Обыкновенно берутъ смѣсь 8 частей безводной желтой соли и 3 части чистаго поташа. Тогда происходитъ двойное разложене, вслѣдствіе котораго образуются углекислѣзистая соль и синеродистый калій. Но и этимъ способомъ не получается чистаго синеродистаго калія потому, что часть его окисляется и образуетъ KCNO. Примѣшивая къ смѣси 8 частей безводной желтой соли и 3-хъ частей поташа одну часть угольнаго порошка, получаютъ массу, въ которой уже не образуется синеродистокалиевой соли, но тогда нельзя получить безцвѣтной соли простымъ сплавленіемъ, хотя посредствомъ извлеченія спиртомъ этого легко достигнуть. Синеродистый калій можно готовить также при помощи роданистаго калія KCNS, получая послѣдній изъ роданистаго аммонія NH^4CNS , а его при дѣйствіи аммака на сернистый углеродъ (см. Органическ. Химію). Нынѣ вырабатываютъ смѣсь синеродистыхъ калія и натрія преимущественно для извлеченія золота (см. гл. 24) и для гальванопластическаго золоченія. KCN съ NaCN получаютъ накаливаніемъ измельченной и высушенной желтой соли съ металлическимъ натріемъ: $K^4Fe(CN)^6 + 2Na = 4KCN + 2NaCN + Fe$. Этотъ способъ (Ресслеръ и Гасслахеръ 1892) даетъ противу вышеописанныхъ двойную выгоду: 1) весь синеродъ здѣсь получается въ осад. и не распадается съ образованіемъ N^2 и C^2 и не происходитъ синеродистокислыхъ солей, какъ при накаливаніи съ поташомъ. Чистую соль получаютъ чрезъ пропусканіе паровъ CNH въ спиртовой растворъ KNO.

ніяхъ, которое было развито въ гл. 9-й: $KCN + 2H^2O = HKCO^2 + NH^3$. Такъ какъ CO^2 дѣйствуетъ на KCN, выдѣляя синильную кислоту, а отъ дѣйствія воздуха образуется синеродистокалиевая соль, также непостоянная, то большое непостоянство растворовъ KCN очень понятно. Заклучая въ себѣ углеродъ и калій, синеродистый калій представляетъ вещество, дѣйствующее весьма сильно возстановительнымъ образомъ, особенно при сплавленіи, оттого употребляется, какъ сильно-возстановляющее вещество, при накаливаніи [13]. Способность синеродистаго калія давать двойныя соли съ другими синеродистыми металлами чрезвычайно яственно проявляется въ томъ, что многіе металлы растворяются въ растворѣ синеродистаго калія, съ поглощеніемъ кислорода или съ выдѣленіемъ водорода. Такъ, напримѣръ, желѣзо, мѣдь, цинкъ выдѣляютъ водородъ (?). Напр.: $4KCN + 2H^2O + Zn = K^2ZnC^4N^4 + 2KHO + H^2$. Золото же и серебро растворяются въ синеродистомъ каліѣ въ присутствіи воздуха, поглощая кислородъ (Ельснеръ, Маклоренъ, 1893), напр., $2Au + 4KCN + O + H^2O = 2AuKC^2N^2 + 2KHO$, чѣмъ и пользуются для извлеченія золота (гл. 24) [13 bis]. Только платина, ртуть, олово не растворяются въ растворѣ синеродистаго калія, даже и при доступѣ воздуха. Соль Na дѣйствуетъ сходственно.

Азотнокалиевая соль или обыкновенная селитра KNO^3 употребляется пре-

[13] Практика употребляетъ значительное количество синеродистаго калія, въ особенности для приготовленія металлическихъ растворовъ, примѣняемыхъ при гальваническомъ золоченіи и серебрѣніи. Приготавливаютъ растворъ, содержащій двойное синеродистое соединеніе золота или серебра и калія. Растворъ получается щелочный (гальваническое осажденіе металловъ происходитъ обыкновенно равномѣрнѣе и чище въ щелочныхъ растворахъ), довольно постоянный, что зависитъ отъ того, что синеродистый калій въ видѣ различныхъ двойныхъ солей, т. е. соединенный съ другими синеродистыми металлами, уже представляетъ гораздо больше постоянства, чѣмъ въ отдѣльности.

[13 bis] Приготовъ растворъ KCN берется слабый, не крѣдче 1% KCN, и Маклоренъ объяснилъ причину того тѣмъ, что тогда растворяется болѣе воздуха (чѣмъ при крѣпкихъ растворахъ), кислородъ котораго необходимъ для реакціи (см. гл. 24, вын. 30).

имушественно, какъ составная часть обыкновеннаго (чернаго или дымнаго) пороха, въ которомъ она не можетъ быть замѣнена натровою солью, потому что послѣдняя гигроскопична и отъ нея порошокъ сырѣетъ. Поэтому для пороха требуется весьма чистая KNO_3 , такъ какъ даже незначительная подмѣсь натровыхъ, магнизальныхъ и известковыхъ солей, а также и хлористыхъ металловъ, дѣлаетъ уже селитру и порошокъ способными притягивать влагу. Селитру легко получить въ чистомъ видѣ, вслѣдствіе ея большой склонности къ кристаллизаціи, что и облегчаетъ отдѣленіе ея отъ другихъ солей. Значительное различіе въ растворимости селитры при разныхъ температурахъ облегчаетъ эту кристаллизацію. Растворъ селитры, насыщенный при температурѣ кипѣнія (116°), содержитъ на 100 ч. воды 335 ч. селитры, тогда какъ при обыкновенной температурѣ, напримѣръ, при 20° , въ растворѣ можетъ удерживаться только 32 ч. соли. Поэтому, при полученіи и очищеніи селитры, растворъ ея, насыщенный при температурѣ кипѣнія, охлаждаютъ и получаютъ селитру почти всю въ видѣ кристалловъ. Если охлажденіе происходитъ спокойно и медленно въ большихъ массахъ, получаются большіе кристаллы, если же быстро охлаждать насыщенный горячій растворъ селитры, т. е. воспрепятствовать образованію крупныхъ кристалловъ (въ ихъ третиinahъ остается часть маточнаго раствора, т. е. подмѣсей), то получаютъ мелкіе кристаллы селитры, называемые селитряною мукою, что и производятъ обыкновенно при очищеніи (литрованіи) селитры.

KNO_3 рѣдко находится въ природѣ и лишь малыми количествами, въ смѣси съ другими солями азотной кислоты, въ особенности же съ селитрами натрия, магнія и кальція. Такая смѣсь солей азотной кислоты образуется во всѣхъ тѣхъ мѣстахъ, гдѣ, какъ въ почвѣ, азотистые органическіе остатки разлагаются въ присутствіи щелочей или щелочныхъ основаній при большомъ доступѣ воздуха. Такое образованіе солей азотной кислоты требуетъ не только доступа воздуха, но и влажности, и совершается только въ теп-

лую погоду [14]. Въ теплыхъ странахъ, а въ теплое время года и въ умѣренныхъ, плодородная почва, заключая всѣ условія образованія, содержитъ довольно значительное количество селитры. Въ этомъ отношеніи особенно известна Индія, долго доставлявшая и доставляющая нынѣ еще значительные запасы селитры, извлекаемой тамъ изъ почвы. Почва, пропитанная селитрой, послѣ дождей, смѣняемыхъ жаркимъ временемъ, покрывается иногда налетомъ кристалловъ селитры, образующихся черезъ испареніе воды, первоначально растворившей селитру. Такую почву собираютъ, подвергаютъ методическому выщелачиванію и перерабатываютъ на селитру. Въ умѣренныхъ странахъ селитру получаютъ еще изъ мусора строеній, долго существовавшихъ, въ особенности изъ тѣхъ частей известковаго мусора, которые прикасаются къ почвѣ. Здѣсь находятся условія, благоприятныя для образованія селитры, потому что известь, служащая цементомъ въ каменныхъ зданіяхъ, содержитъ основанія, необходимыя для образованія селитры, а навозъ, моча и прочіе остатки животныхъ даютъ источникъ азота. При методическомъ выщелачиваніи такого мусора получается такой же растворъ азотныхъ солей, какъ изъ плодородной почвы. Подобный же растворъ получается и при выщелачиваніи такъ называемыхъ селитрянницъ или селитряныхъ компостовъ. Они состоятъ изъ навоза, переложенаго хворостомъ и посыпаемаго золою или другими щелочными и известковыми остатками. Такія селитрянницы заводятъ тамъ, гдѣ навозъ не идетъ для удобренія почвы, напр., еще и понынѣ въ юго-восточныхъ частяхъ нашихъ черноземныхъ губерній. Въ селитрянницахъ совер-

[14] Кромѣ того Шлезингъ и Мюльцъ, пользуясь методами Пастера, показали, что образованіе селитры при разложеніи азотистыхъ веществъ совершается лишь при содѣйствіи особыхъ микроскопическихъ организмовъ (ферментовъ), безъ содѣйствія которыхъ совокупность всѣхъ соответственныхъ условий (щелочей, влаги, тепла въ 37° , воздуха и азотистыхъ веществъ) еще не даетъ селитры. Прибавка разводокъ такихъ организмовъ содѣйствуетъ быстрому ходу образованія селитры. Зародыши находятся въ воздухѣ.

шается тотъ же самый процессъ окисленія азотистыхъ веществъ при доступѣ воздуха и влажности въ теплое время и въ присутствіи щелочей, какой происходитъ и въ плодородной почвѣ, и въ стѣнахъ зданій. Изъ указанныхъ источниковъ получается растворъ, содержащій въ себѣ различныя соли азотной кислоты, смѣшанныя съ органическими веществами, растворимыми въ водѣ. Простейшая обработка такого нечистаго раствора селитры состоитъ въ прибавленіи къ нему раствора поташа или просто золы, содержащей этотъ поташъ. Поташъ вступаетъ въ двойное разложеніе съ солями извести и магнезіи, образуя нерастворимыя углекислыя соли этихъ оснований и оставляя въ растворѣ селитру. Такъ, напр., $K^2CO_3 + Ca(NO_3)^2 = 2KNO_3 + CaCO_3$. Углеизвестковая и углемagneзіальная соли нерастворимы, а потому въ растворѣ остаются только соли натрія и калия вмѣстѣ съ органическими веществами. Эти послѣднія отчасти выдѣляются при нагреваніи въ нерастворимомъ видѣ, а при слабомъ прокалываніи селитры и вовсе разрушаются. Повторенной кристаллизаціей легко очистить полученную такимъ образомъ селитру. Большинство селитры, употребляющей для приготовленія обыкн. пороха, нынѣ добывается изъ азотнатровой или **члїйской селитры**, встрѣчающей, какъ было описано, въ природѣ. Превращеніе этой послѣдней соли въ обыкновенную селитру производится также помощью двойного разложенія. Берутъ или поташъ (и тогда получается при смѣшеніи нагрѣтыхъ крѣпкихъ растворовъ прямо въ осадкѣ сода) или, чаще всего въ послѣднее время, хлористый калий. Смѣсь крѣпкихъ растворовъ хлористаго калия и азотнатровой соли при испареніи выдѣляетъ $NaCl$ (потому что одинаково растворима, какъ въ горячей, такъ и въ холодной водѣ), во время же охлажденія насыщеннаго раствора выдѣляется много KNO_3 . Окончательно селитра очищается новой кристаллизаціей и литрованіемъ, для чего получаютъ селитрянную муку и ее промываютъ растворомъ селитры, неспособнымъ уже растворять селитру, а растворяющимъ подмѣся.

Селитра представляетъ безцвѣтную соль, имѣющую особый прохладительный вкусъ. Она легко кристаллизуется длинными, по бокамъ бороздчатыми, ромбическими, шестигранными призмами, оканчивающимися такими же пирамидами. Ея кристаллы (уд. вѣсъ 1,93) не содержатъ воды. При слабомъ накалываніи (339°) селитра плавится въ совершенно безцвѣтную жидкость [14 bis]. При обыкновенной температурѣ въ твердомъ видѣ KNO_3 мало дѣятельна и неизмѣнна, но **при возвышенной температурѣ** она дѣйствуетъ, какъ весьма сильное **окисляющее средство**, потому что можетъ отдать смѣшаннымъ съ нею веществамъ значительное количество кислорода [15].

[14 bis] Предъ плавленіемъ кристаллы KNO_3 мѣняютъ свою форму, и именно тогда селитра является въ такой же формѣ, въ какой и натровая селитра, то-есть въ формѣ ромбовъ, такъ что изъ нагрѣтыхъ растворовъ, и вообще при повышеніи температуры, селитра принимаетъ другую кристаллическую форму, чѣмъ при кристаллизаціи, происходящей при обыкновенной или низкой температурѣ. Расплавленная селитра застываетъ въ лучистую кристаллическую массу; но она не представляетъ этого строенія, если къ ней будутъ подмѣшаны хлористые металлы, такъ что этимъ способомъ можно пользоваться для опредѣленія степени чистоты селитры.

Карнелли и Томсонъ (1888) опредѣлили температуру плавленія смѣсей KNO_3 и $NaNO_3$. Первая соль плавится 339° , вторая 316° , и если p выражаетъ % содержанія KNO_3 , то полученный результатъ:

$p = 10$	20	30	40	50	60	70	80	90
298°	283°	268°	242°	231°	231°	242°	284°	306°

подтверждаетъ наблюденіе Шафгоча (1857), что при смѣшеніи частичныхъ количествъ ($p = 54,3$), то-есть при образованіи сплава KNO_3NaNO_3 , достигается самая низшая температура плавленія (около 231°). Нѣчто подобное этому тѣ же наблюдатели нашли и для растворимости смѣсей, при 20° въ 100 частяхъ воды, причемъ чрезъ p означался вѣсъ KNO_3 , смѣшанный со 100 — p частями по вѣсу $NaNO_3$, взятыхъ для растворенія, а чрезъ c количество смѣшанныхъ солей, растворившихся въ 100 ч. воды, причемъ, для $NaNO_3$ растворимость = 87, для $KNO_3 = 34$ ч.:

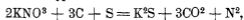
$p = 10$	20	30	40	50	60	70	80	90
$\frac{c}{p} = 110$	136	136	138	106	81	73	54	41

Почувительно, что наибольшая растворимость не отвѣчаетъ наимизшей температурѣ плавленія, что зависитъ, конечно, отъ того, что при раствореніи участвуетъ третье тѣло — вода (см. выш. 8).

[15] Сплавленная селитра при дальнѣйшемъ повышеніи температуры выдѣляетъ кислородъ,

Брошенная на раскаленный уголь, селитра производит быстрое его горѣніе, а механическая смѣсь ея съ измельченными углемъ загорается отъ прикосновенія съ накаленнымъ тѣломъ и продолжаетъ сама собою горѣть. При этомъ выдѣляется азотъ, а кислородъ селитры идетъ на окисленіе угля, вслѣдствіе чего и получаются углекислая соль и углекислый газъ (или окись углерода): $4\text{KNO}_3 + 5\text{C} = 2\text{K}_2\text{CO}_3 + 3\text{CO}_2 + 2\text{N}_2$. Явленіе зависитъ отъ того, что при этомъ отдѣляется много тепла и разъ начавшееся горѣніе можетъ само собою продолжаться, не требуя накаливанія. Подобное же горѣніе происходитъ и при нагреваніи селитры съ сѣрою и различными друг. горючими тѣлами. Напримѣръ: $2\text{KNO}_3 + 2\text{S} = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{N}_2 + \text{SO}_2$. Въ особенности замѣчательно окисленіе такихъ металловъ, которые способны давать съ избыткомъ кислорода кислотные окислы, остающіеся при этомъ въ соединеніи съ окисью калия въ видѣ калиевыхъ солей. Таковы, напримѣръ, марганецъ, сурьма, мышьякъ, желѣзо, хромъ и др. Эти элементы, какъ С и S, вытѣсняють свободный азотъ. Низшія степени окисленія этихъ металловъ, сплавленные съ селитрой, переходятъ въ самыя высшія степени окисленія. Понятно, послѣ этого, что въ химической практикѣ и техникѣ селитра употребляется во многихъ случаяхъ, какъ окислительное средство, дѣйствующее при высокой температурѣ. На этомъ же основано примѣненіе ея для обыкновеннаго пороха, который есть механическая смѣсь мелко измельченныхъ: сѣры, селитры и угля. Относительное содержаніе этихъ веществъ мѣняется, смотря по назначенію пороха и по свойству угля, употребленнаго для состава (уголь берется рыхлый, не совершенно прокаленный и потому содержащій водородъ и кислородъ). При горѣніи образуются газы, а именно — преимущественно азотъ, углекислый газъ и окись углерода, которые и про-

изводятъ значительное давленіе, если свободный выходъ образующихся газовъ чѣмъ-либо прегражденъ. Основной процессъ горѣнія пороха выражается уравненіемъ:



и изъ этого выраженія опредѣляется, что порохъ содержитъ на 202 части селитры (74,8%) 36 частей угля (13,3%) и 32 части (11,9%) сѣры, что и близко къ дѣйствительному составу [16].

[16] Въ Китаѣ, гдѣ фабрикація пороха давно известна, употребляли 75,7 селитры, 14,4 угля и 9,9 сѣры. Нашъ обыкновенный охотничій порохъ содержитъ 80 частей селитры, 12 угля и 8 сѣры, а пушечный 75 селитры, 15 угля и 10 сѣры. Загорается порохъ при нагреваніи около 300°, отъ удара и искры. Сплошная или однородная порошкообразная масса пороха горитъ медленно и имѣетъ малое динамическое дѣйствіе, потому что горѣніе происходитъ послѣдовательно отъ слоя къ слою. Для успѣшнаго дѣйствія, порохъ долженъ обладать известною быстротою горѣнія, чтобы во время движенія снаряда въ дулѣ орудія давленіе сперва возрастало, чего и достигаютъ, придавая пороху форму зеренъ и даже большихъ 6-ти гранныхъ призмъ съ отверстіями (призматическій порохъ). Продукты горѣнія пороха двоякаго рода: 1) газы, производящіе давленіе и составляющіе причину динамическаго дѣйствія пороха, и 2) твердый остатокъ, обыкновенно черного цвѣта, вслѣдствіе содержанія несгорѣвшихъ частицъ угля. Въ остаткѣ содержится обыкновенно, кромѣ угля и сѣрнистаго калия K_2S , еще и цѣлый рядъ другихъ солей, напр., K_2CO_3 , K_2SO_4 . Это показываетъ уже, что горѣніе пороха не столь просто, какъ того требуетъ вышеприведенная формула. Оттого-то и въ составъ порохова остатка болѣе теоретическаго. По формулѣ, 270 частей пороха даютъ 110 частей остатка, то-есть 100 частей пороха 37,4 част. остатка, K_2S ; дѣйствительный же въ составъ порохова остатка измѣняется отъ 40% до 70% (обыкновенно 52%). Такая разность зависитъ отъ того, сколько кислорода (отъ селитры) остается въ остаткѣ. А при разности остатка, очевидно, и составъ газовъ, развиваемыхъ порохоми, будетъ не одинаковъ, а потому и весь процессъ горѣнія пороха будетъ въ разныхъ случаяхъ неодинаковъ. Различія въ составѣ газовъ и остатка зависятъ, какъ показали изслѣдованія Гей-Люссака, Шинкова и Бунзена, Нобля и Эбеля (Abel), Федорова, Дебуса и др., отъ состава пороха и условий горѣнія. Когда порохъ вспыхиваетъ въ открытомъ пространствѣ, образующіеся газообразныя продукты не остаются въ прикосновеніи съ пороховыми остатками, и тогда значительная часть угля, входящаго въ составъ пороха, не сгораетъ, потому что уголь загорается на счетъ кислорода селитры послѣ сѣры. Въ этомъ крайнемъ случаѣ начало горѣнія пороха можетъ быть выражено уравненіемъ: $2\text{KNO}_3 +$

а потомъ и азотъ. Сперва образуется азоти-стокалиевая соль KNO_2 , а потомъ и окись калия. Подмѣсь въ некоторыхъ металловъ, напримѣръ, мелко раздробленной мѣди, благоприятствуетъ послѣднему разложенію. Кислородъ переходитъ тогда, конечно, къ металламъ.

Металлическій калий полученъ былъ, какъ натрій,—сперва дѣйствіемъ гальваническаго тока, потомъ восстановленіемъ посредствомъ металлическаго желѣза и, наконецъ, дѣйствіемъ угля и углерод. желѣза при высокой температурѣ на угольную соль или на ѣдкое кали (также Fe на K²S). Въ приготовленіи съ помощію угля **металлическаго калия**, однако же, существуетъ та особенность, что онъ *легко* соединяется съ СО, образуя взрывчатую и воспламенимую массу [17]. Калий болѣе летучъ, чѣмъ натрій, и при обыкновенной температурѣ мягче натрія, представляетъ болѣе бѣлый цвѣтъ въ свѣжѣмъ разрѣзѣ, чѣмъ натрій, но такъ же, какъ послѣдній, и еще легче его, окисляется во влажномъ воздухѣ. При низкихъ температурахъ онъ хрупокъ, а при 25° совершенно мягокъ; около 60° онъ плавится. При слабомъ красно-калинномъ жарѣ 667° (Перкинъ) перегоняется безъ измѣненія, образуя зеленые пары, плотность которыхъ [18], по опредѣленію А. Скотта (1887), равна

+ 3С + S = 2С + K²SO⁴ + СО² + N². При холстой стрѣльбѣ въ остаткѣ чаще смѣсь С. K²SO⁴, K²CO³ и K²S²O⁸. Если горѣние пороха будетъ съѣдено, а именно, если оно будетъ совершаться въ закрытомъ пространствѣ, напр., въ орудіи, при стрѣльбѣ снарядами, тогда уменьшается сперва количество сѣрнокислородной соли, а потомъ и количество сѣрноватистой соли, а количество СО² въ пороховыхъ газахъ и количество сѣрнистаго калия въ остаткѣ тогда будетъ возрастать. Количество угля, вступающаго въ дѣйствіе, будетъ тогда увеличиваться, а слѣдовательно въ остаткѣ будетъ количество угля уменьшаться. Въ такихъ условіяхъ уменьшается вѣсъ порохового остатка, напр., потому, что 4K²CO³ + 4S = K²SO⁴ + 3K²S + 4CO². Въ газахъ пороха нашли кромѣ того СО, въ остаткѣ K²S. Количество K²S возрастаетъ по мѣрѣ полноты горѣнія и развивается въ остаткѣ на счетъ уничтоженія сѣрноватистой калиевой соли. Въ послѣднее время знанія дѣйствія пороха и другихъ взрывчатыхъ веществъ много развились и разрослись въ обширную область артиллерійской специальности, которая, руководясь открытіями химіи, выработала „бездымный порошокъ“, сгорающій безъ остатка, а потому не дающій „пороховога дыма“ (препятствующаго быстротѣ стрѣльбы и прицѣльности), развивающій большую массу газовъ и дающій потому, при надлежащей послѣдовательности горѣнія, возможность сообщать снарядамъ болѣшій, чѣмъ прежде, начальныя скорости, а слѣдовательно и большую дальность, силу и мѣткость стрѣльбы (гл. 6, вын. 37).

[17] О получающемся при этомъ веществѣ упомянуто въ гл. 9, вын. 31.

19 (если плотн. водорода = 1). Это показываетъ, что въ частицѣ калия (какъ и натрія, ртути, цинка) содержится одинъ атомъ. Это свойственно и многимъ другимъ металламъ, судя по депрессіи [19]. При 15° калий имѣетъ уд. вѣсъ 0,87, слѣд., менѣе, чѣмъ Na, какъ и во всѣхъ соединеніяхъ [20]. Калий энергично разлагаетъ воду, отдѣляя на свой атомный вѣсъ 45 тыс. ед. тепла. Отдѣляющееся тепло достаточно для того, чтобы водородъ воспламенился; пламя окрашивается въ фиолетовый цвѣтъ отъ присутствія частицъ калия [21].

[18] А. Scott (1887) въ платиновомъ сосудѣ, нагреваемомъ въ горнѣ и наполненномъ предварительно азотомъ, опредѣлялъ плотности паровъ многихъ соед. щелочныхъ элементовъ, и нашель (считая плотность водорода = 1) слѣдующее:

Na	12,75 (11,5)	KJ	92	(84)
K	19 (19,5)	RbCl	70	(60)
CsCl	89,5 (84,2)	CsJ	133	(130)
FeCl ³	68	AgCl	80	(71,7)

Въ скобкахъ даны плотности, отвѣчающія написаннымъ формуламъ, по закону Авогадро-Жерара. Для FeCl³ такое число не поставлено, потому что при температурѣ опредѣленій часть FeCl³, конечно, разложилась, образуя FeCl². Если бы разложеніе не было, то формулѣ FeCl³ отвѣчала бы плотность 81, если же разложеніе было 2FeCl³ = 2FeCl² + Cl², то плотность должна была бы быть 54. По отношенію къ AgCl должно думать, что платина разлагала эту соль. Большинство чиселъ Скотта столь хорошо согласуются съ формулами, что лучшаго согласія ожидать въ подобныхъ опредѣленіяхъ невозможно. Для KJ В. Мейеръ даетъ (1887) плотность 93.

[19] У металлоидовъ частица сложнѣе, напр., Н², О², О³, Cl² и т. д. Но у мышьяка, вѣшній видъ котораго напоминаетъ металлы, химическія же свойства котораго подходятъ къ металлоидамъ, частица сложна, содержитъ As⁴.

[20] Такъ какъ атомный вѣсъ К болѣе, чѣмъ Na, то объемъ частицы или частное изъ частичнаго вѣса на уд. вѣсъ оказывается у соединеній К болѣе, чѣмъ у соед. Na, потому что числитель и знаменатель дробь увеличиваютъ. Приводимъ для сравненія объемы соотвѣтственныхъ соединеній (см. гл. 15, вын. 24): Na 24; NaHO 18; NaCl 28; NaNO³ 37; Na²SO⁴ 54. К 45; KHO 27; KCl 39; KNO³ 48; K²SO⁴ 66.

[21] При опытѣ разложенія воды калиемъ должно быть еще болѣе осторожнымъ, чѣмъ съ натріемъ (гл. 2, вын. 8). Замѣтимъ, что калий при накаливаніи разлагаетъ СО² и СО, выдѣляя уголь и отнимая кислородъ, а уголь отнимаетъ кислородъ отъ калия, какъ видно изъ полученія калия при накаливаніи поташа съ углемъ, слѣдов., реакція: K²O + С = K² + СО относится къ числу обратимыхъ, и отношеніе здѣсь таково же, какъ между Н и Zn.

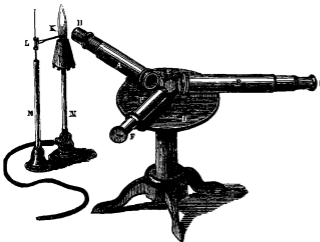
Что касается до отношения калия къ водороду и кислороду, то и оно очень сходно съ отношеніемъ натрія. Дѣйствительно, съ водородомъ (между 200° и 411°) происходитъ водородистый калий KH , съ кислородомъ недокисъ K^4O , окисъ K^2O и перекисъ, только въ составъ послѣдней входитъ болѣе кислорода, чѣмъ въ перекисъ натрія, а именно, перекисъ калия содержитъ KO^2 , но вѣроятно, что при горѣніи калия происходитъ тоже и перекисъ состава KO . Съ ртутью металлическій калий соединяется подобно натрію [22]. Словомъ, отношеніе между натріемъ и калиемъ столь-же близко, какъ между хлоромъ и бромомъ, или, еще лучше, какъ между фторомъ и хлоромъ, такъ какъ атомный вѣсъ $\text{Na}=23$ на столько-же больше $\text{F}=19$, на сколько $\text{K}=39$ болѣе $\text{Cl}=35,5$.

Сходство это такъ велико, что только въ видѣ нѣкоторыхъ солей легко различить соединенія металловъ калия и натрія. Такъ кислая виннокалиевая соль $\text{C}^4\text{H}^6\text{KO}^6$ (кремортартаръ) отличается малою растворимостью въ водѣ, а особенно въ спиртѣ и въ растворѣ винной кислоты, тогда какъ соответственная соль натрія легко растворяется. Поэтому, если прибавить къ раствору большинства солей калия раствора винной кислоты въ значительномъ из-

быткѣ, то образуется осадокъ мало растворимой кислой соли, что не происходитъ съ солями натрія. Еще очевидно различіе, замѣчаемое въ растворимости двойныхъ хлоро-платиновыхъ соединеній калия и натрія. Хлористые металлы KCl и NaCl даютъ съ хлористой платиной PtCl_4 двойные соли K^2PtCl_6 и Na^2PtCl_6 , растворимость которыхъ въ водѣ весьма неодинакова. Въ особенности же растворимость этихъ солей различна въ смѣси спирта съ эфиромъ. Натровая соль легко растворима, а поташная соль почти вовсе нерастворима или очень мало, а потому реакціею съ хлористой платиною чаще всего пользуются для отдѣленія калия отъ натрія, что подробнѣе разбирается въ аналитической химіи. Только въ немногихъ еще другихъ соляхъ можно отдѣлить и ясно отличить калий и натрій: такъ велико между ними сходство. Однако есть легкая возможность отличить Na отъ K и даже открыть подмѣси этихъ металловъ другъ къ другу, если воспользоваться для этого способностью ихъ окрашивать пламя въ разные цвѣта. Присутствіе соли натрія въ пламени узнается яркимъ желтымъ окрашиваніемъ; чистая соль калия окрашиваетъ безцвѣтное пламя въ фіолетовый цвѣтъ. Однако, въ присутствіи соли натрія, блѣдно-фіолетовое окрашиваніе солей калия совершенно не замѣтно и, повидимому, невозможно въ этомъ случаѣ открыть калий при натріи. Но, разлагая посредствомъ призмы свѣтъ, получающійся отъ пламени, окрашеннаго этими металлами или ихъ смѣсью, можно сразу различить каждый изъ нихъ, потому что желтый цвѣтъ отъ соли натрія зависитъ отъ группы свѣтовыхъ лучей, имѣющихъ опредѣленный показатель преломленія, а именно—такихъ, которые соответствуютъ желтымъ частямъ солнечнаго спектра, имѣющимъ показатель преломленія фраунгоферовой линіи (правильнѣе — группы линій) D , тогда какъ соли калия даютъ свѣтъ, въ которомъ такихъ лучей вовсе не находится, а находятся лучи красного и фіолетоваго цвѣтовъ. Поэтому, если въ пламени будутъ находиться соли калия, то получатся при разложеніи свѣта (отъ безцвѣтнаго пламени, окра-

[22] Калий даетъ во всѣхъ пропорціяхъ сплавы съ натріемъ. Сплавы, содержащіе на пай Na отъ 1-го до 3-хъ паявъ K , при обыскн. темпер. представляютъ жидкости, подобныя ртути. Опредѣляя количество тепла, развивающагося при разложеніи воды подобными сплавами, Жоанни (Joannis) нашель для Na^2K ; NaK ; NaK^2 и NaK^3 выдѣленіе 44,5; 44,1; 43,8 и 44,4 тыс. ед. тепла (для Na 42,6; для K 45,4). Образование сплава NaK^2 поэтому сопровождается выдѣленіемъ тепла, а сплавы другіе могутъ быть разсматриваемы, какъ растворы K и Na въ этомъ жидкомъ сплавѣ. Жидкій сплавъ NaK^2 начали примѣнять для наполненія термометровъ, назначенныхъ для темп. выше 360° , когда ртуть кипитъ. Курнаковъ и Пушинъ (1901), изслѣдуя вновь темп. плавленія сплавовъ $\text{Na} + \text{K}$, пришли къ тому заключенію, что образуется лишь одно опредѣленное Na^2K^2 или Na^2K , плавящееся при $6^{\circ},88$, а около отношенія NaK^2 температура плавленія достигаетъ минимума $= -12^{\circ},5$ и эту точку должно разсматривать, какъ эвтектическую или криогидратную (гл. 1, вын. 58), гдѣ послѣдователи ученія о фазахъ не признають образованія опред. отношеній, что составляетъ еще спорный вопросъ

шеннаго солью) посредствомъ призмы красная и фіолетовая полосы свѣта, находящіяся въ весьма значительномъ между собою удаленіи, тогда какъ въ присутствіи соли натрія появляется желтая черта. Если оба металла одновременно будутъ находиться въ пламени и издавать свѣтъ, то появятся одновременно спектральныя линіи, соотвѣтственныя какъ калію, такъ и натрію. Для удобства подобнаго рода испытаній устраиваютъ спектральныя



Спектральный приборъ, служащій для изслѣдованія окрашеннаго пламени. Призма E и весь столбик D покрываются непрозрачнымъ колпачкомъ. Черезъ G смотрятъ въ приборъ на спектръ, полученный отъ пламени, окрашеннаго веществомъ, выведеннымъ на проволоку KL. Пераль шкалою F зажигается свѣтъ, чтобы изображеніе дѣленій было видимо, чрезъ отраженіе, въ G, рядомъ со спектромъ. 1/2.

приборы [23], состоящіе изъ преломляющей призмы E и изъ трехъ трубокъ,

[23] Для точныхъ измѣрительныхъ и сравнительныхъ изслѣдованій употребляются болѣе сложные приборы, дающіе большее свѣторазсѣяніе и снабженные для того нѣсколькими призмами, напр., въ спектроскопѣ Броннга свѣтъ проходитъ сперва чрезъ 6 призмъ, потомъ, претерпѣвъ полное внутреннее отраженіе, проходитъ внизъ чрезъ нижнюю часть тѣхъ же 6 призмъ и затѣмъ попадаетъ въ окулярную трубу. При такомъ сильномъ свѣторазсѣяніи относительное положеніе спектральныхъ линій можетъ быть опредѣлено съ увѣренностію. Для абсолютнаго и точнаго опредѣленія длинъ волнъ особенно важны спектральные приборы съ дифракціонными рѣшетками. Устройство спектральныхъ снарядовъ, назначенныхъ для особыхъ цѣлей (напр., для изслѣдованія свѣта звѣздъ, для опредѣленія спектровъ поглощенія въ микроскопическихъ препаратахъ и т. д.), бываетъ весьма разнообразно. Подробности, сюда относящіяся, должно искать въ сочиненіяхъ по физикѣ и въ специальныхъ сочиненіяхъ по спектральному анализу.

направленныхъ на плоскости преломляющаго угла призмы. Одна изъ трубокъ A имѣетъ на концѣ H вертикальную щель, пропускающую изслѣдуемый свѣтъ, проходящій потомъ въ трубку (коллиматоръ), дающую лучамъ свѣта параллельное направленіе. Лучи свѣта, прошедшіе черезъ щель и сдѣлавшіеся параллельными, преломляются и рассѣиваются въ призмѣ E, а полученный спектръ разсматривается въ отверстіе G другой зрительной трубки B прибора.

Третья трубка C содержитъ въ себѣ прозрачную горизонтальную линейку (на концѣ F), дѣленную на части, равно другъ отъ друга отстоящія. Отъ особаго источника свѣта (напримѣръ, отъ газовой горѣлки или свѣчи, не изображенной на рисункѣ), поставленнаго передъ этою трубкою, пропускается свѣтъ черезъ шкалу, и изображеніе послѣдней отражается на той плоскости призмы, передъ которой поставлена зрительная труба B, и отражается именно такъ, чтобы изображеніе линейки съ дѣленіями было видимо въ эту зрительную трубку одновременно со спектромъ, получающимся отъ лучей, прошедшихъ черезъ щель трубы A. Такимъ образомъ будутъ видимы одновременно изображеніе шкалы и тотъ спектръ, который даетъ испытуемый источникъ свѣта. Если въ щель трубы A направить солнечный свѣтъ, то, смотря въ отверстіе G, наблюдатель увидитъ солнечный спектръ и въ немъ (при узкой щели и правильной установкѣ прибора) темныя фраунгоферовы линіи [24]. Приборы

[24] Установка всѣхъ частей прибора для возможности яснаго видѣнія и точнаго наблюденія должна, очевидно, предшествовать всякаго рода спектральнымъ опредѣленіямъ. Подробности пракческаго пользованія спектральными приборами должно искать опять въ специальныхъ сочиненіяхъ. Въ нашемъ изложеніи предполагается уже нѣкоторое знакомство читателя съ физическими данными, относящимися до преломленія свѣта, рассѣянія его, дифракціи свѣта и его теоріи, позволяющей опредѣлять длины у свѣтовыхъ волнъ въ абсолютныхъ мѣрахъ на основаніи на-

малыхъ размѣровъ обыкновенно такъ установлены, что направо (смотря въ G) видна фіолетовая, а налѣво красная часть спектра, и фраунгоферова линия D (находящаяся въ ярко-желтой части спектра) приходится на 50-е дѣленіе шкалы [25]. Если черезъ приборъ пропустить свѣтъ отъ накаленного твердаго тѣла, напр., друмондовъ свѣтъ, то будутъ видны всѣ цвѣта солнечнаго спектра, но не будетъ видимо черныхъ фраунгоферовыхъ линий солнечнаго спектра. Для испытанія того, что дастъ въ этомъ приборѣ пламя, окрашенное разными солями, предъ H становится газовая горѣлка (или блѣдно-го пламя водороднаго газа, выходящаго изъ платиноваго наконечника) N, дающая столь блѣдное пламя, что спектра отъ него не видно. Если въ пламя газовой горѣлки N ввести какое нибудь соединеніе натрія (для чего на поддержку M и L укрѣпляется платиновая проволока KL, на концѣ которой сплавлена NaCl), то пламя окрашивается въ желтый цвѣтъ и, при разсматриваніи въ спектральный снарядъ, наблюдатель увидитъ яркую желтую черту, совпадающую съ 50-мъ дѣленіемъ шкалы, видимой вмѣстѣ со спектромъ въ зрительную трубку. Ни желтыхъ лучей другихъ показателей преломленія, ни лучей всѣхъ другихъ цвѣтовъ не будетъ видимо, а потому спектръ, соответствующій натровымъ соединеніямъ, состоитъ изъ желтыхъ лучей того же показателя преломленія, какой принадлежитъ фраунгоферовой (черной) линіи D солнечнаго спектра. Если, вмѣсто соли натрія, ввести въ пламя соль калия, то будутъ преобла-

блуденія съ дифракціонными рѣшетками, расстояние дѣлений которыхъ легко можетъ быть измѣрено въ доляхъ миллиметра, чрезъ что и получается возможность знать длины волнъ определенныхъ лучей свѣта.

[25] Чтобы дать понятіе объ обыкновенныхъ размѣрахъ шкалы, замѣтимъ, что видимый солнечный спектръ вмѣщается отъ 0 дѣленія шкалы (гдѣ красная часть) до 170 (гдѣ конецъ видимой фіолетовой части спектра) дѣлений и что фраунгоферова линія A (крайняя большая въ красномъ свѣтѣ) соответствуетъ 17-му дѣленію шкалы, фраунгоферова линія F (въ началѣ синяго цвѣта, близъ зеленого) приходится при 90-мъ дѣленіи и линія G, еще ясно видимая въ началѣ фіолетовой части спектра, соответствуетъ 127-му дѣленію шкалы.

дать двѣ черты, болѣе слабыя, чѣмъ яркая черта натрія, именно — одна красная, близкая къ фраунгоф. линіи A, и другая фіолетовая. Сверхъ того, въ среднихъ частяхъ шкалы будетъ виденъ слабый, почти непрерывный спектръ. Если теперь внести въ пламя смѣсь солей натрія и калия, то одновременно будутъ свѣтиться три черты, а именно: красная и слабая фіолетовая линіи K и желтая линія Na. Такимъ образомъ, вышеописаннымъ приборомъ можно съ точностію опредѣлить соотношеніе между спектрами металловъ и извѣстными частями солнечнаго спектра. Части послѣдняго опредѣляются темными линіями (т. е. отсутствіемъ свѣта определенного показателя преломленія), называемыми фраунгоферовыми линіями солнечнаго спектра. При тщательныхъ наблюденіяхъ этого соответствія (Фраунгоферомъ, Брюстеромъ, Фуко, Огнстромъ, Бунзенемъ, Кирхгофомъ, Корню, Локьеромъ, Ливингомъ, Гартлеомъ, Гюгенсомъ, Дьюаромъ и др.), оказалось точное **соответствіе спектровъ нѣкоторыхъ металловъ съ нѣкоторыми фраунгоферовыми** чертами. Такъ, свѣтлая желтая черта натрія какъ разъ соответствуетъ рѣзкой темной фраунгоферовой чертѣ D солнечнаго спектра. Такое же соотношеніе подтверждается и для многихъ другихъ металловъ. Это соотношеніе не есть приближенное или случайное. Дѣйствительно, если употребить спектральный снарядъ съ большимъ числомъ преломляющихъ призмъ и значительнымъ увеличеніемъ, то свѣтлая линія D натроваго пламени оказывается состоящею изъ системы извѣстныхъ образомъ тѣсно составленныхъ болѣе тонкихъ и широкихъ (рѣзкихъ, ясныхъ) свѣтлыхъ линій [26], и точно такой же порядокъ черныхъ линій получается при разсмотрѣніи въ тотъ же снарядъ солнечнаго спектра, такъ что каждой свѣтлой линіи натрія совершенно точно соответствуетъ

[26] А именно, двѣ наиболѣе рѣзкія линіи D или натрія имѣютъ длины 0,0005890 и 0,0005896 миллим., сверхъ того видны болѣе и болѣе слабыя линіи, длины волнъ которыхъ въ миллионныхъ доляхъ миллиметра суть: 588,7 и 588,1; 616,0 и 615,4; 515,5 и 515,2; 498,3 и 498,2 и т. д., Liveing-Dewar.

темная черта въ солнечномъ спектрѣ [26 bis]. Такое совпаденіе свѣтлыхъ линий, образуемыхъ натріемъ, съ темными линиями солнечнаго спектра не можетъ быть случайно. Это заключеніе подтверждается еще и тѣмъ, что свѣтлыя линіи другихъ металловъ совпадаютъ съ темными линиями солнечнаго спектра. Такъ, напримѣръ, рядъ искръ, являющихся между желѣзными электродами румкорфовой спирали, даетъ болѣе 450 видимыхъ линій, характеризующихъ этотъ металлъ. Всѣ 450 свѣтлыхъ линій или весь спектръ, соответствующій желѣзу, повторяются, какъ показалъ Кирхгофъ, въ солнечномъ спектрѣ въ видѣ темныхъ фраунгоферовыхъ линій, находящихся точь-въ-точь въ тѣхъ мѣстахъ, на которыхъ находятся свѣтлыя линіи въ спектрѣ желѣза, точно такъ, какъ линіи натрія соответствуютъ чертѣ D въ солнечномъ спектрѣ. Многіе наблюдатели изслѣдовали такимъ образомъ едино-

временно солнечный спектръ и спектръ различныхъ металловъ и нашли въ первомъ линіи, соответствующія не только натрію и желѣзу, но и многимъ другимъ металламъ. Спектръ такихъ элементарныхъ тѣлъ, какъ водородъ [27], кислородъ, азотъ и другіе

[26 bis] Въ тѣхъ простыхъ спектральныхъ снарядахъ, которые обыкновенно употребляются при химическихъ изслѣдованіяхъ, вмѣсто системы свѣтлыхъ линій натрія видима одна желтая черта, не распадаящаяся на болѣе тонкія линіи, вслѣдствіе малаго свѣторазсѣянія призмъ такихъ снарядовъ и значительнаго отверстія шели объективной трубки.

[27] Точнѣйшія наблюденія (измѣренія), сдѣланныя въ этомъ отношеніи, произведены при помощи дифракціонныхъ пластинкокъ, потому что положеніе темныхъ и свѣтлыхъ линій при этомъ не зависитъ отъ показателя преломляющаго матеріала призмъ. Лучшій, то есть болѣе общій и точный способъ для выраже-

газы, можетъ быть наблюдаемъ въ такъ называемыхъ гейслеровыхъ трубкахъ, т. е. въ стеклянныхъ трубкахъ, наполненныхъ разряженными газами, черезъ которые производится разрядъ румкорфовой спирали. Такъ, водороду соответствуетъ спектръ, содержащій и ярко-красную линію, отвѣчающую фраунгоферовой чертѣ C (бѣлыя волны 656,3), свѣтлую сине-зеленую линію F (486,1), и двѣ блѣдныя фіолетовыя и длинныя волны G 410,1 и 434,0 тысячныхъ микроны. Изъ всѣхъ лучей самый яркій—красный, оттого общій видъ свѣ-

тящаго (при разрядѣ электричества въ гейслеровой трубкѣ) водорода — красноватый.

Соотношеніе фраунгоферовыхъ линій со спектрами металловъ зависитъ отъ явленій, какъ называемаго, **обращеннаго спектра**. Явленіе это состоитъ въ томъ, что вмѣсто свѣтлаго спектра, соответствующаго металлу можно получить, при извѣстныхъ обстоятельствахъ,

такой же темный спектръ въ видѣ фраунгоферовыхъ линій, какъ будетъ

результатовъ подобныхъ опредѣленій, состоитъ въ указаніи длины волны, соответствующей лучамъ опредѣленнаго показателя преломленія. (Иногда даютъ вмѣсто того частное изъ 1, дѣленной на квадратъ длины волны). Эту длину волнъ мы станемъ выражать въ миллионныхъ доляхъ миллиметра (десятиллионныя доли часто сомнительны, впадаютъ въ предѣлъ ошибки). Для ориентированія въ этомъ отношеніи приводимъ длины волнъ, соответствующія главнымъ фраунгоферовымъ линіямъ и свѣтамъ спектра:

Фраунг. линія	A	B	C	D	E
Длина волнъ	760,8	687,0	656,3	589,6—589,0	527,0
Цвѣтъ	красный			оранжевый	желтый
Фраунг. линія	F		G	H	
Длина волнъ	518,4—516,8		486,1	430,8	396,9
Цвѣтъ	зеленый		голубой	фіолетов.	

Можно принимать, что *красный* цвѣтъ отвѣчаетъ линіямъ, имѣющимъ длину волнъ отъ



Кирхгофъ. G. Kirchhoff (1824—1887).

тотчасъ объяснено. Чтобы ясно понять явление обращеннаго спектра, должно знать, что при прохожденіи свѣта черезъ нѣкоторые прозрачныя

780 (при большей длинѣ волнъ линія едва видима, суть ультракрасныя) до 650, *оранжевый* отъ 650 до 590, *желтый* отъ 590 до 520, *зеленый* отъ 520 до 490, *синій* отъ 490 до 420 и *фіолетовый* отъ 420 до 380 миллионныхъ долей миллиметра. За 380 линія едва видима и относится къ ультрафіолетовымъ. Линія С и F принадлежитъ водороду, D—натрію, E, G и H желѣзу и кальцію, A и B—кислороду.

Въ слѣдующей таблицѣ составлены *длины волнъ* (конечно, далеко не всѣхъ и лишь наиболѣе длинныя и ясныя, о чемъ сказано далѣе) свѣтовыхъ спектровъ для нѣкоторыхъ простыхъ тѣлъ, получаемые или въ пламени горѣлки, или въ гейслеровскихъ трубкахъ, или при электр. разрядѣ. Въ этой таблицѣ, жарнымъ шрифтомъ означены столь яркія и легко находимыя линіи спектровъ, что ими можно пользоваться, какъ при опредѣленіи соответствія между дѣленіями шкалы и длинами волнъ, такъ и при опредѣленіи подмѣси даннаго элемента къ другому. Ни ультракрасныя (длина волны болѣе 790), ни ультрафіолетовыя (длина волны менѣе 320, они видны при фотографированіи) спектральныя линіи, уже исследованныя для многихъ спектровъ простыхъ тѣлъ, не приведены въ нашемъ сопоставленіи, потому что прямо глазомъ не наблюдаются въ спектроскопѣ. Числа даютъ длины волнъ въ миллионныхъ доляхъ миллиметра. Чертой—соединены такія линіи, между которыми ясновидно нѣсколько другихъ, если свѣторазсѣяніе спектральнаго прибора допускаетъ отличать сосѣднія линіи. *Длина линій* не всегда совпадаетъ съ ихъ яркостью. Длина эта, по Локьеру, опредѣляется, помѣщая угольные электроды (между которыми происходитъ накаливаніе паровъ металла) не вдоль щели (какъ помѣщаютъ обыкновенно, чтобы имѣть больше свѣта), а поперекъ ея. Тогда нѣкоторыя линіи оказываются длинными, другія короткими. Обыкновенно (Локьеръ, Дьюаръ, Корню), длиннѣйшія линіи суть тѣ, съ которыми легче всего удается достигъ *обращенія* (см. далѣе) спектра. Слѣдовательно, эти линіи суть наиболѣе характерныя. Самыя длинныя и яркія линіи однѣ и даны въ нашей таблицѣ, которая составлена на основаніи совокупности свѣдѣній, имѣющихся для *стѣнныхъ* спектровъ *накаленныхъ и разряженныхъ паровъ простыхъ тѣлъ*. Такъ какъ при большихъ переѣмахъ въ темпер. и плотности пара спектры измѣняются (слабыя линіи становятся яркими, а яркія иногда исчезаютъ), что особенно видно изъ данныхъ Циамичана надъ галоидами. то, пока не расширятся методы наблюденій и теорія предмета, не слѣдуетъ придавать особаго теоретическаго значенія длинамъ волнъ, показывающимъ наибольшую яркость, имѣющую лишь значеніе въ практическомъ отношеніи для обычныхъ способовъ спектральныхъ наблюденій. Вообще спектры металловъ — проще спектровъ галоидовъ и эти послѣдніе измѣнчивы, а при по-

вещества, задерживаются этими послѣдними лучи извѣстныхъ показателей преломленія. Окрашенные растворы могутъ служить тому доказательствомъ. Свѣтъ, прошедшій черезъ желтый раствор урановыхъ солей, не содержитъ фіолетовыхъ лучей, а прошедшій черезъ красный растворъ марганцовистака-

вышенномъ давленіи всякія спектральныя линіи болѣе широки.

По опредѣленіямъ Carrel (1870) при исследованіи свѣта искры, образуемой индукціонною катушкою можно при помощи спектра открывать миллионныя доли миллиграмма: Na, Ba, Ca, Cr, Li, Sr, Ti, а для Rb, Cs, Hg, Zn, Jn и др. открывающа спектры лишь тысячныя и десятитысячныя доли миллиграмма; для калия же видны лишь сотыя доли миллиграмма.

Крас- ный.	Оранже- вый.	Желтый.	Зеле- ный.	Голубой.	Фіоле- товый.
		790—520	520—320		
H ² :	656,3	486,1; 434,0; 410,1.			
O ² :	617,1; 520,6	452—428.			
N ² :	594,3; 568—566	500,6—498,9; 478,0.			
F ² :	692; 686; 678; 640; 623.				
Cl ² :	546—539	521,7; 510—508; 491—479.			
Br ² :	635,3; 550,9—549,1; 532,7	516,6 481—479; 470—462.			
J ² :	621; 595,3; 579—571; 562—540	516,3; 468—463 *).			
Li:	670,8; 610,8	497,2; 460,2.			
Na:	616,0; 589,6; 589,0.				
K:	769,9—766,6; 583,2—580,2; 578,3	404,7; 404,4; 344,7.			
Rb:	795,0; 781,1; 629,9; 572,4; 421,6; 420,1.				
Cs:	821,3; 601,0	459,3; 455,5; 388,8—387,6.			
Cu:	578; 521,8	470,4—458,7; 406—402; 327—325.			
Ag:	546,5; 520,9	421,2; 338,3; 328,0.			
Be:		313,0.			
Mg:	518,4; 517,3; 457,1; 383,2; 383,0; 285,2.				
Ca:	646,2; 643,9; 616,2; 612,2; 585,8; 559,4—527,0	445—442; 430,2—422; 396,9.			
Sr:	641; 550,4—548,1; 525,7—515	487,2—481,2; 460,7; 421,5; 407,7.			
Ba:	649,7; 614,1; 585,4; 553,6	493,4; 455,4; 399,3; 350,1.			
Zn:	636,3; 610,3	480,1—468,0; 334,5.			
Cd:	643,9; 637,9; 533,8	508,8; 480,0; 467,8; 361,0; 346,6.			
Hg:	615,3; 579,0; 576,9; 546,1	435,8—465,0			
Al:	572,3; 569,6	466,3; 396,2; 394,4.			
Ga:		417,1; 403,1.			
Jn:		451,1; 410,2; 325,6; 303,9; 271,0.			
Tl:	535,0	377,5; 351,9; 276,7.			
Si:	634,1; 598,1	390,6.			
Ge:	602,1; 589,3	521—513; 429—422.			
Sn:	645,3; 579,9—556,3	317—301.			
Pb:	665,7; 560,8; 537,3	405,7; 368,4; 364,0.			
Fe:	659—654; 640; 561—540; 537,1	519—514; 489—474; 441—423.			
Co:		486,8—478,0; 357,5—347,4.			
Ni:	589,3	487,3—485,5; 359,7—338,1.			
Cr:	520,9—520,5	428,9—425,4.			

* Нѣсколько данныхъ для спектровъ гелія, аргона и др. дано въ гл. 5-й, при описаніи этихъ газовъ.

левой соли не содержитъ многихъ лучей въ желтой, зеленой и синей частяхъ спектра. Растворы солей мѣди удерживаютъ почти всѣ красные лучи. Иногда и безцвѣтные растворы поглощаютъ лучи нѣкоторыхъ опредѣленныхъ показателей преломленія и даютъ свой спектръ поглощенія. Такъ, растворъ солей дидима поглощаетъ лучи, соответствующіе опредѣленнымъ показателямъ преломленія, и потому получается впечатлѣніе [28] черныхъ линий, какъ изображено на прилагаемомъ рисункѣ. Многие пары (J^2) и газы (NO^2)

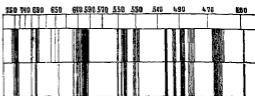


Спектръ поглощенія двуокиси азота (1) и паровъ іода (2).

даютъ подобные спектры. Свѣтъ, прошедшій черезъ большой слой водяного пара, кислорода или азота, также даетъ свой спектръ поглощенія. Потому-то

[28] Способъ наблюденія спектровъ поглощенія состоитъ въ томъ, что берется источникъ непрерывнаго (т. е. не дающаго ни темныхъ линий, ни особо яркихъ свѣтлыхъ полосъ въ спектрѣ) бѣлаго свѣта, напр., свѣтъ свѣчи, лампы или другихъ источниковъ. Спектроскопъ (т. е. трубка со щелью) направляется на этотъ свѣтъ, и тогда видны всѣ цвѣта спектра въ окуляръ прибора. Тогда между источникомъ свѣта (или гдѣ либо внутри самого прибора, на пути прохожденія лучей) и приборомъ ставится поглощающая прозрачная среда, напр., растворъ или трубка съ газомъ. При этомъ или весь спектръ равномерно ослабляется, или на свѣтломъ полѣ сплошного спектра въ опредѣленныхъ его мѣстахъ являюся полосы поглощенія, которыя имѣютъ различную ширину и положеніе, рѣзкость очертанія и напряженность поглощенія, смотря по свойствамъ поглощающей среды. Подобно свѣтящимъ спектрамъ накаленныхъ газовъ и паровъ, спектры поглощенія множества веществъ уже изучены и нѣкоторые съ большою отчетливостію, напр., спектръ бурыхъ паровъ двуокиси азота (Гассельбергомъ въ Пулковѣ), спектръ длиннаго столба сжатаго кислорода (изученъ Н. Г. Егоровымъ и др.), спектры красящихъ веществъ, особенно (Едеръ и др.) применяемыхъ въ ортохроматической фотографіи, или спектры крови, хлорофилла (зеленаго начала листьевъ) и т. п. веществъ, тѣмъ болѣе, что при помощи спектровъ этихъ веществъ можно также открывать ихъ присутствіе въ малыхъ количествахъ (даже

въ солнечномъ свѣтѣ, особенно вечеромъ и утромъ, когда лучи солнца



Спектръ поглощенія (по Леконъ де Боабрану) солей натрия въ слабомъ и иррикомъ растворѣ.

проходить въ атмосферѣ (содержащей названные вещества) болѣе длинный путь, чѣмъ въ полдень, замѣчаются особая (земная) темная линия, открытая Брюкстеромъ. Очевидно, что фраунгоферовы линии можно приписать поглощенію нѣкоторыхъ лучей свѣта на пути его отъ свѣтящейся массы солнца до земли. Замѣчательные успѣхи всѣхъ спектральныхъ изслѣдованій ведутъ свое начало отъ изслѣдованій Кирхгофа (1859) надъ отношеніемъ между спектрами поглощенія и спектрами свѣтящихся, накаленныхъ газовъ. Уже давно замѣчено было (Фраунгоферъ, Фуко, Онгстремъ), что свѣтовой спектръ натриваго пламени даетъ совершенно тѣ же свѣтлыя линии, какія въ солнечномъ спектрѣ названы линіею *D* и выражены черными чертами, очевидно принадлежащими спектру поглощенія. Когда Кирхгофъ заставилъ ослабленный свѣтъ солнца падать въ щель спектроскопа, а передъ нею поставилъ натривое пламя, оказалось полное совмѣщеніе, свѣтлыя черты нартія прикрыли вполнѣ черную линію *D* солнечнаго спектра. Когда затѣмъ сплошной спектръ друмондова свѣта оказался

въ микроскопическихъ, при помощи особыхъ приспособленій или микроскопахъ) и изучать претерпѣваемое ими измѣненіе. Спектры поглощенія, при обыкновенной температурѣ получаемые и свойственные веществамъ во всѣхъ физическихъ состояніяхъ, представляютъ обширнѣйшее, но еще мало обработанное поле какъ для теоріи всей спектроскопіи, такъ и для сужденія о строеніи веществъ. Изученіе красящихъ веществъ уже показало, что въ нѣкоторыхъ случаяхъ опредѣленное измѣненіе состава и строенія влечетъ за собою не только опредѣленное измѣненіе цвѣтовъ, но и перемѣщеніе спектровъ поглощенія на опредѣленные длины волнъ.

съ черною линією D, если передъ щелью прибора было натровое пламя, то есть, когда искусственно была сдѣлана фраунгоферова линія солнечнаго спектра, тогда было уже несомнѣнно, что въ солнечномъ спектрѣ она видна потому, что гдѣ-то свѣтъ проходитъ чрезъ накаленные пары натрія, и явилось новое понятіе объ **обращенномъ спектрѣ** [29], то есть объ отношеніи между свѣтовыми волнами, испускаемыми и поглощаемыми веществомъ въ данныхъ условіяхъ температуры, что и выражается закономъ Кирхгофа, найденнымъ при подробномъ анализѣ отношеній между свѣтовыми волнами, поглощаемыми и испускаемыми веществомъ. Этотъ законъ теории свѣта можно формулировать въ элементарномъ видѣ слѣдующимъ образомъ: при данной температурѣ отношеніе между напряженностію испускаемаго свѣта—опредѣленной длины волны—и поглотительною способностію по отношенію къ тому же (той же длины волны) свѣту—есть величина постоянная [30].

[29] Для показанія обратимости спектра придумано множество способовъ, изъ которыхъ упомянемъ о двухъ, наиболѣе легко воспроизводимыхъ. Способъ, данный Бунзеномъ: въ приборѣ для добыванія водорода кладутъ NaCl (брызги соли уносятся водородомъ и окрашиваютъ пламя въ натровый желтый цвѣтъ) и водородъ зажигаютъ въ двухъ горѣлкахъ—въ одной большой съ широкимъ пламенемъ, дающей много желтаго свѣта натрія, а въ другой съ малымъ тонкимъ отверстіемъ, пламя котораго блѣдно; оно будетъ рисоваться чернымъ пятномъ на яркомъ большомъ пламени. Способъ А. И. Садовскаго: отъ спектроскопа, направленного на свѣтъ лампы (спектру сплошной), отвинчиваютъ переднюю трубку А (см. стр. 404) и между нею и призмой ставятъ пламя спиртовой лампы, окрашенное чрезъ подмѣсъ малаго количества NaCl; глядя въ окулярную трубу (В), тогда прямо видна черная черта, натрію отвѣчающая. Этотъ послѣдній видъ опыта удается всегда, если только есть надлежащее соотвѣтствіе между силою свѣта обѣихъ лампъ.

[30] Поглотительною способностію называется отношеніе между напряженіемъ свѣта (данной длины волны) падающаго и удерживаемаго веществомъ. Прямые опыты Бунзена и Роско показали, что это отношеніе есть величина постоянная для каждого тѣла. Назовемъ это отношеніе чрезъ А для даннаго тѣла при данной температурѣ, напр., для пламени, окрашеннаго натріемъ. Напряженность же свѣта, той же длины волны, испускаемаго при той же температурѣ тѣмъ же тѣломъ, назовемъ чрезъ Е. Законъ Кирхгофа, разъясне-

Какъ черная матовая поверхность испускаетъ значительное количество тепловыхъ лучей и поглощаетъ ихъ также въ значительномъ количествѣ, а блестящая металлическая поверхность и поглощаетъ мало, и испускаетъ мало, такъ пламя, окрашенное натріемъ, испускаетъ значительное количество желтыхъ лучей опредѣленнаго показателя преломленія и обладаетъ способностію удерживать значительное число лучей этого же показателя преломленія. Вообще, среда, развивающая опредѣленные лучи, ихъ же и задерживаетъ.

Итакъ, свѣтлые спектральные лучи, характеризующіе данный металлъ, могутъ быть поглощены (т. е. превращены въ темныя черты) при прохожденіи чрезъ пространство, содержащее данный металлъ, свѣта, дающаго непрерывный спектръ. Подобное явленіе, воспроизводимое искусственно, надо признать совершающимся и съ солнечнымъ свѣтомъ, если въ немъ замѣчаются темныя черты, характеризующія извѣстны металлы, то есть фраунгоферовы линіи составляютъ спектръ поглощенія или завясыть отъ обращеннаго спектра, причемъ предполагается, что солнце само по себѣ даетъ непрерывный спектръ безъ фраунгоферовыхъ линій, какъ всѣ извѣстные источники искусственнаго свѣта [31]. Должно себѣ представить, что солнце отъ высокой температуры, которая ему свойственна, испускаетъ яркій свѣтъ, дающій непрерывный спектръ, и что

ніе котораго и развитіе должно искать въ руководствахъ къ физикѣ, гласитъ, что дробь A/E есть величина постоянная, независящая отъ природы тѣла (но А зависитъ отъ нея), и опредѣляется только температурою и длиною волны.

[31] Накаленные металлы начинаютъ издывать свѣтъ (видимый лишь въ темнотѣ) около (смотря по металлу) 420°. При дальнѣйшемъ накалываніи твердыхъ тѣлъ, они свѣтятъ сперва краснымъ, потомъ желтымъ и наконецъ бѣлымъ свѣтомъ. Сжатые или тяжелые газы (см. гл. 3, вын. 44) при сильномъ накалываніи также свѣтятъ бѣлымъ свѣтомъ. Накаленные жидкости (напр., сплавленная сталь или платина)—тоже даютъ свѣтъ сложный—бѣлый. Оно и понятно: въ плотной массѣ вещества столкновеній частицъ и атомовъ такъ много, что не можетъ явиться волнъ лишь немногихъ опредѣленныхъ длинъ, какъ это можетъ быть въ разрѣженныхъ газахъ или парахъ.

этотъ свѣтъ, достигая нашего глаза, проходить черезъ пространство, наполненное парами различныхъ металловъ или ихъ соединеній. Такъ какъ въ атмосферѣ земной [32] нѣтъ или весьма мало металлическихъ паровъ, а въ небесномъ пространствѣ нельзя ихъ предполагать [32 bis], то единственнымъ мѣстомъ, въ которомъ можно допустить существованіе такихъ паровъ, должно считать **атмосферу**, окружающую самое **солнце**. Такъ какъ причину яркаго солнечнаго свѣта должно искать въ очень высокой его температурѣ, то существованіе около солнца атмосферы, содержащей металлическіе пары, весьма понятно, потому что при высокой его температурѣ такіе металлы, какъ натрій и даже желѣзо (при сравнительно маломъ давленіи, существующемъ на поверхности солнца)—выдѣляются изъ соединеній и превращаются въ паръ, т. е. солнце должно представить окруженнымъ атмосферой накаливаемыхъ паровъ и газообразныхъ [33]

[32] Брюкстеръ, какъ упомянуто выше, первый отличилъ атмосферныя, земныя фраунгоферовы линіи отъ солнечныхъ. Жансесенъ показалъ, что въ спектрѣ атмосферы содержится линія, зависящая отъ поглощенія, производимаго парами воды. Егоровъ, Ольшешскій, Жансесенъ и Ливеннгъ съ Дьюаромъ рядомъ опытовъ показали, что кислородъ воздуха также опредѣляетъ нѣкоторыя линіи солнечнаго спектра, особенно линію А. Ливеннгъ и Дьюаръ, взявъ кислородъ, сжатый до 85 атм., при длинѣ слоя въ 165 сантимет., опредѣлили спектръ поглощенія этого газа и наши въ немъ кромѣ фраунгоферовыхъ линій А и В слѣдующія главнѣйшія группы: 630 — 622, 581 — 568, 535, 480 — 475. Для сжиженного кислорода найдены тѣ же линіи. Но въ Гейслеровой трубкѣ кислородъ не даетъ этихъ линій и полосъ, п. ч. температура и плотность — иныя.

[32 bis] Если бы поглощающее средою была матерія всего небеснаго пространства, то спектры звѣздъ были бы одинаковыми со спектрами солнца, а Гюггенсъ, Локьеръ и др. показали, что только для немногихъ звѣздъ это сходство существуетъ; большинство же даетъ спектры иного характера, чѣмъ солнце, съ темными и свѣтлыми линіями и полосами — въ разныхъ классахъ звѣздъ различныхъ, что разбирается въ той части астрономіи, которая называется астрофизикою.

[33] Изверженія, въ нѣк. отношеніи подобныя нашимъ вулканическимъ изверженіямъ, но несравненно болѣе ихъ обширныя и происходящія въ плотной парообразной массѣ солнечнаго ядра, составляютъ обыкновенныя явленія на солнцѣ. Они наблюдаются въ видѣ протуберанцій, видимыхъ при полныхъ сол-

тѣль и между ними тѣхъ простыхъ тѣль, обращенные спектры которыхъ совпадаютъ съ фраунгоферовыми линіями, а именно: натрія, желѣза, водорода, литія, кальція, магнія и т. п. Такимъ образомъ, въ свѣтовыхъ изслѣдованіяхъ найдены способъ опредѣлить составъ недоступныхъ намъ небесныхъ свѣтилъ, и въ этомъ отношеніи, послѣ Кирхгофа, сдѣлано уже многое, и по спектру многихъ небесныхъ свѣтилъ въ нихъ открыты совершающіяся измѣненія [34] и многія изъ простыхъ тѣль, извѣстныхъ намъ

нечныхъ затмѣнιάхъ, въ видѣ парообразныхъ массъ съ краевъ солнца и свѣтящихся слабымъ свѣтомъ. Эти протуберанціи солнца наблюдаютъ нынѣ съ помощью спектральныхъ приборовъ во всякое время (способъ этотъ данъ Локьеромъ и Жансесеномъ), п. ч. онѣ содержатъ свѣтящія (дающіе яркія черты) пары водорода и другихъ простыхъ тѣль.

[34] Великій интересъ и обширность астрофизическихъ опредѣленій, касающихся солнца, кометъ, звѣздъ, туманностей и т. п., дѣлаетъ эту новую область естествознанія весьма важною и заставляетъ отослать читающихъ къ специальнымъ сочиненіямъ, касающимся сего предмета. Наиболѣе важнымъ астрофизическимъ даннымъ, со времени Целнера, стало нынѣ *смѣщеніе* спектральныхъ линій. Какъ музыкальный тонъ измѣняетъ свою высоту при сближеніи или удаленіи звучащаго предмета и слушающаго уха, такъ, если свѣтящійся (или поглощающій) паръ и земля, съ которой мы на него смотримъ, облекаются или удаляются, измѣняется высота свѣтового тона или длина свѣтовой волны, что и выражается видимымъ перемѣщеніемъ спектральныхъ линій. Солнечныя изверженія даютъ даже доминанты спектральными линіи, именно, потому, что быстро движущіяся извергаемыя массы паровъ и газовъ или направляются въ сторону глаза, или обратно падаютъ на солнце. Такъ какъ земля съ солнечною системою движется среди звѣздъ, то по смѣщенію спектральныхъ линій ихъ свѣта можно опредѣлить направление и скорость движенія солнца въ пространствѣ. Измѣненія, совершающіяся на солнцѣ, въ его массѣ, которую должно признать парообразною, и въ его атмосферѣ — нынѣ изучаютъ путемъ спектральныхъ изслѣдованій. Для такихъ цѣлей, изслѣдованія эти производятся на многихъ специальныхъ астрофизическихъ обсерваторіяхъ, нынѣ существующихъ. Замѣтимъ, что если наблюдатель или свѣтящій предметъ движется съ скоростью $\pm v$, то лучъ, коего длина волны λ , представляется имѣющимъ длину волны $\lambda \frac{n \pm v}{n}$, гдѣ n есть скорость свѣта. Такъ Толонъ, Гюггенсъ и др. доказали, что звѣзда Альдебаранъ приближается къ солнечной системѣ со скоростью 30 килом. въ сек., а Арктурусъ удаляется со скоростью 45 кил.

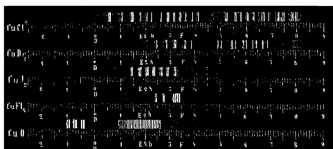
съ достовѣрностію на землѣ [35]. Изъ этого должно заключить, что во всей вселенной простыя тѣла тѣ же, какъ и на землѣ, и что при такой степени жара, какая свойственна солнцу, еще не измѣнились тѣ простыя тѣла, какія мы признаемъ элементами химіи. Высокая же температура составляетъ одно изъ тѣхъ условій, при которомъ легче всего распадаются сложныя тѣла, а потому, если бы натрій или подобные ему элементы были тѣлами сложными, то въ жару солнца они, по всей вѣроятности, разложились бы на составныя части, и это отразилось бы на спектрахъ, имъ отвѣчающихъ. Объ разложеніи, производимомъ высокими температурами, можно судить уже потому, что видимые въ обыкновенныхъ опытахъ спектры часто принадлежатъ металламъ, а не взятымъ ихъ соединеніямъ, что зависитъ отъ разложенія этихъ соединеній въ жару пламени. Если въ пламя газовой горѣлки ввести поваренную соль, то часть ея разлагается, образуя, по всей вѣроятности, сперва съ водою HCl и NaHO , а этотъ послѣдній съ углеродистыми веществами пламени даетъ, отчасти, металлическій натрій, пары котораго, накаливаясь, испускаютъ свѣтъ опредѣленнаго показателя преломленія. Это заключеніе вытекаетъ изъ слѣдующихъ опытовъ. Вводя въ пламя, свѣтящееся отъ натрія, хлористоводородный газъ, замѣчаютъ исчезаніе натроваго спектра,

[35] На солнцѣ и звѣздахъ необходимо по спектр. изслѣд. признать существованіе массы извѣстныхъ химіи элементовъ. Гюггенсъ, Секки, Локьеръ и др. доставили для этого много матеріаловъ. Сводъ свѣдѣній объ этомъ предметѣ далъ проф. I. А. Клейберомъ въ Журн. Русск. Физико-Химическаго Общества за 1885 годъ (XVII — 146). Спектроскопическій былъ признанъ особый элементъ гелий, характеризующійся длиною (длина волны которой 587,5, около D), очень ярко видимою въ выступахъ (протуберанціяхъ) и пятнахъ солнца и затѣмъ этотъ элементъ найденъ на землѣ (гл. 9). Нельзя однако не замѣтить, что въ заключеніяхъ — по спектрамъ — элементовъ, которымъ они отвѣчаютъ, должно быть осторожнымъ, потому что съ переменною температуръ, давленій и соединеній — спектры измѣняются по яркости и положенію видимыхъ линій. Такъ, напримѣръ, въ самомъ концѣ спектра кальція Локьеръ могъ видѣть при сравнительно низкихъ температур. только линію 423, при повышеніи темпер. являются 397 и 393, а при еще большемъ повышеніи линія 423 совершенно уже невидима.

оттого, что при избыткѣ HCl не можетъ оставаться въ пламени металлическаго натрія. То же происходитъ отъ прибавленія нашатыря, дающаго въ жару хлористый водородъ. Если въ фарфоровую трубку положить NaCl (также NaHO , Na^2CO^3), закрыть ее съ обоихъ концовъ стеклами и столь сильно накалить, чтобы соль испарилась, то не замѣчается спектра натрія; но если замѣнить поваренную соль натріемъ, то получаются и свѣтящіяся, и поглощенный спектры, смотря по тому, будемъ ли разсматривать свѣтъ, выделяемый накаленными парами, или только проходящій черезъ трубку. Такимъ образомъ, не NaCl или другое соединеніе натрія даетъ вышеуказанный спектръ натровыхъ солей, а онъ свойственъ металлу натрію. То же относится и до другихъ сходныхъ съ нимъ элементовъ. Хлористыя и др. галоидныя соединенія барія, кальція, мѣди и др. даютъ самостоятельные спектры, отличающіеся отъ спектра металловъ. Если ввести въ пламя хлористый барій, то получается смѣшанный спектръ, принадлежащій и металлическому барію, и хлористому барію. Если же въ пламя ввести, кромѣ BaCl^2 , еще HCl или NH^4Cl , то спектръ металла исчезаетъ и остается спектръ хлористаго соединенія, который ясно отличается отъ спектра BaF^2 , BaBr^2 и BaJ^2 . Въ спектрахъ двухъ разныхъ соединеній одного и того же элемента, полученныхъ вышеуказаннымъ путемъ, а также въ спектрѣ металла замѣчается нѣкоторое общее сходство и нѣкоторыя общія линіи, но и свои особенности. Легко наблюдаются самостоятельные спектры многихъ соединеній мѣди (рис.). Итакъ, нѣкоторыя сложныя тѣла, существующія въ парахъ и свѣтящіяся при высокой температурѣ, даютъ самостоятельные спектры. Въ большинствѣ случаевъ спектры сложныхъ тѣлъ представляютъ нерѣзкія свѣтлыя линіи и цѣлыя свѣтлыя полосы, тогда какъ металлическія простыя тѣла обыкновенно даютъ немногія рѣзкія спектральныя линіи [36]. Нѣтъ никакого

[36] Спектральная наблюденія усложняются еще тѣмъ, что одно и то же вещество при разныхъ температурахъ даетъ различные спектры, какъ это особенно ясно для газовъ, спек-

повода думать, что спектръ сложнаго тѣла равенъ суммѣ спектровъ его элементовъ, то-есть надо полагать, что **каждому сложному тѣлу, не разложившемуся въ жару, свойственъ свой спектръ.**



Свѣтлицы спектры соединеній жѣлѣза.

Лучшимъ подтвержденіемъ этому служатъ спектры поглощенія, которые

тры которыхъ наблюдаютъ при электрическомъ разрядѣ въ трубкахъ. Плюккеръ, Вюльнеръ, Шустеръ и др. показали, что при разныхъ температурахъ и давленіяхъ спектръ іода, сѣры, азота, кислорода и др. совершенно отличается отъ спектра тѣхъ же элементовъ при высокихъ температурахъ и давленіяхъ. Это можетъ зависѣть или отъ того, что съ переменою температуры элементы мѣняютъ свое частичное устройство, въ родѣ того, какъ озонъ превращается въ кислородъ (можно представить, напр., что изъ N^2 получаются частицы, содержащія лишь одинъ атомъ азота), или отъ того, что при низкихъ температурахъ нѣкоторые лучи имѣютъ большую относительную напряженность, чѣмъ тѣ, которые проявляются при иныхъ давленіяхъ и высшихъ температурахъ. Представляя себѣ, что газовыя частицы находятся въ постоянномъ движеніи, быстрота котораго зависитъ отъ температуры, должно допустить, что онѣ часто ударяются другъ о друга, отскакиваютъ, и черезъ то сообщаютъ другъ другу и предполагаемому эфиру особыя движенія, выражающіяся въ свѣтовыхъ явленіяхъ. Повышеніе температуры газа и уплотненіе его должны вліять на столкновеніе частицъ и на происходящія оттого свѣтотыя колебанія, и это можетъ составить причину различія спектровъ въ указанныхъ обстоятельствахъ. Прямые наблюденія показали, что въ газахъ, уплотненныхъ сдавленіемъ, гдѣ столкновенія частицъ должны быть часты и разнообразны, замѣчается, при пропусканіи электрической искры, спектръ болѣе сложный, чѣмъ въ разреженныхъ газахъ, и даже появляется непрерывный спектръ. Чтобы показать намѣчатость спектра, смотря по обстоятельствамъ, среди которыхъ онъ происходитъ, достаточно сказать, что K^2SO_4 , сплавленная на платиновой проволоцѣ, при прохожденіи искръ даетъ рѣзкую систему линий 583—578, при прохожденіи же искръ черезъ растворъ эта система линий слаба, а когда Роско и Шустеръ

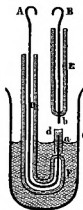
въ сущности суть только обращенные спектры, наблюдаемые при низкихъ температурахъ. Если всякія соли Na, Li, K даютъ одинъ и тотъ же спектръ, то это должно приписать содержанію въ пламени свободныхъ металловъ, происходящихъ отъ разложенія солей. Поэтому спектральныя явленія опредѣляются цѣлыми частицами, а не содержащимися въ нихъ атомами, т. е. частицы металла натрія, а не его атомы производятъ тотъ родъ колебаній, который выражается въ спектрѣ солей натрія. Гдѣ нѣтъ свободныхъ частицъ металла натрія — нѣтъ и его спектра, хотя бы были его атомы [36 bis].

опредѣлили спектръ поглощенія паровъ металлическаго калия (они зеленого цвѣта), то замѣтили въ красной, оранжевой и желтой частяхъ много линий такого же напряженія, какъ и упомянутая система.

Чтобы наблюдать спектръ раствора, удобнѣе всего пользоваться приспособленіемъ Леккока де Боабодрана, въ схематическомъ видѣ изображенномъ на прилагаемомъ рисункѣ.

Въ узкій цилиндръ С погружается (на пробкѣ) загнутая капиллярная трубка DF, внутри которой вянана платиновая проволока Аа (диаметромъ отъ 0,3 до 0,5 мм.). На выдающийся ея нижній конецъ *a* надѣвается тонкая капиллярная трубочка *d*, превышающая длину проволоки на 1—2 миллиметра. Когда въ цилиндръ налитъ растворъ, онъ въ трубочкѣ *d* поднимается надъ проволокой. Поверхъ конца трубочки *d* укрѣпляется (пробкою или въ штативѣ) другая, прямая капиллярная трубка Е съ платиновой проволокою Вб, диаметромъ около 1 миллиметра (тонкая скоро нагревается).

Если теперь проволоку А соединить съ положительнымъ, а В съ отрицательнымъ концами румкорфовой спирали (поступая обратно, получаютъ спектръ воздуха), является между *a* и *b* рядъ искръ, быстро слѣдующихъ другъ за другомъ; свѣтъ отъ нихъ можно разсматривать, помѣстивъ трубку предѣльно спектроскопа. Удаляя проволоки другъ отъ друга, переменяя направленіе тока, частоту прерывовъ спирали, крѣпость раствора и т. п. обстоятельства, легко наблюдать и тѣ явленія, какія могутъ быть въ спектрѣ.



Способъ наблюденія спектра растворяемыхъ веществъ.

Спектральные исследования внесли въ науку не только представление о составѣ удаленныхъ отъ насъ небесныхъ тѣлъ (солнца, звѣздъ, туманностей, кометъ и т. п.), но еще дали новую **методу** для изученія тѣлъ земной поверхности. Посредствомъ такого рода исследованийъ Бунзенъ открылъ два новыхъ простыхъ тѣла, изъ группы щелочныхъ металловъ, и тѣмъ же способомъ впоследствии открыли талій, индій и галлій. Спектроскопомъ пользуются также при изученіи рѣдкихъ металловъ (часто дающихъ, въ растворахъ, ясные спектры поглощенія), красящихъ и вообще многихъ органическихъ веществъ, и пр. [37]. Что ка-

[36 bis] Обсужденіе спектральныхъ явленій въ отношеніи къ соответствію ихъ съ составомъ усложняется двумя главными обстоятельствами. Во-первыхъ высокой температурой (въ пламени-ли или въ электр. дугѣ), при которой мы не всегда можемъ быть увѣрены въ тѣхъ измѣненіяхъ, которыя происходятъ въ распредѣленіи атомовъ. Во-вторыхъ, опытъ ясно показываетъ, что спектры газовъ и паровъ иногда сильно измѣняются (нѣк. линии исчезаютъ, другія появляются, а яркость или сила, рѣзкость и ширина отдѣльныхъ линий терпятъ сильныя измѣненія), смотря по температурѣ, относительной (парціальной) упругости или плотности, действию магнитнаго поля и т. п. (напр. въ гейслеровой трубкѣ съ азотомъ, кислородомъ и др. на анодѣ и катодѣ спектры наблюдаются различныя). Однако, во всякомъ случаѣ, спектры дѣлаютъ видимыми многое не только на отдѣльныхъ громадныхъ міражахъ, такихъ какъ звѣзды, но въ безгранично мелкихъ міражахъ, такихъ какъ частицы, и разработка этой области обѣщаетъ многое выяснитъ въ области атомовъ и частицъ.

[37] Важное значеніе спектроскопа для цѣлей химическихъ исследованийъ было указано еще въ 1836 году Гладстономъ, но лишь послѣ открытій Кирхгофа и Бунзена спектроскопъ сдѣлалъ инструментомъ химическихъ лабораторій. Можно надѣяться, что съ теченіемъ времени спектроскопическія исследования уяснятъ нѣкоторыя стороны теоретическихъ (философскихъ) требованій химіи, но до сихъ поръ все, что сдѣлано въ этомъ отношеніи, можно считать лишь попытками, еще не давшими вполне твердыхъ выводовъ. Такъ, многие исследователи, сличая длины волнъ всякихъ свѣтовыхъ колебаній, возбуждаемыхъ даннымъ простымъ тѣломъ, стремятся найти законность (обертоны) ихъ взаимнаго отношенія, другіе (особенно Hartley и Slanician), сличая спектры сходственныхъ элементовъ (напр.: Si^2 , V^{2+} , J^2), успѣли подмѣтить въ нихъ опредѣленные черты сходства (гомологію), третьи (Гринвальдъ) ищутъ отношенія между спектрами сложныхъ тѣлъ и состав-

яется до металловъ аналогическихъ натрію, то все они даютъ соли столь летучія и спектры столь характерныя, что малѣйшія количества этихъ металловъ [38] открываются путемъ спект-

ныхъ началъ и т. п.; но при многочисленности спектральныхъ линий, свойственныхъ многимъ простымъ тѣламъ, и (особенно въ ультракрасныхъ и ультрафиолетовыхъ концахъ спектровъ) при неуверенности въ существованіи линий, невидимыхъ по слабости ихъ свѣта, а также по сравнительной новизнѣ всѣхъ спектральныхъ исследованийъ—предметъ этотъ нельзя считать законченнымъ. Тѣмъ не менѣе въ нѣкот. случаяхъ очевидно законная правильность соотношенія между длинами волнъ всѣхъ спектральныхъ линий, образуемыхъ извѣстнымъ элементомъ. Такъ, напр., для спектра водорода длины волнъ = $364,542 \frac{m^2}{m^2 - 4}$, если m измѣняется, какъ рядъ цѣлыхъ чиселъ отъ 3 до 15 (Бальмеръ, Гагенбахъ и др.), напр. при $m = 3$, получается длина волны одной изъ наиболее яркихъ красныхъ линий спектра водорода (656,2), при $m = 7$ одна изъ видимыхъ фиолетовыхъ линий (396,8), при m болѣе 9—ультрафиолетовыя линии спектра водорода. Для элементовъ столь сходственныхъ, какъ K, Rb, Cs или Ca, Sr и Ba, замѣчается явный параллелизмъ спектровъ (Л. де Воабодранъ, Rydler, Hartley, Kayser und Runge и др.), въ томъ, что съ увеличеніемъ атомнаго вѣса соответственныхъ линий или ихъ группы (дублеты, триплеты и т. д.) перемещаются въ опредѣленную сторону. Съ особою ясностію это выставилъ Н. Ramage (въ Кембриджѣ, 1902), принявшій во вниманіе не только относительную яркость линий, но и способность ихъ давать явленіе Земана (расщепленіе линий въ магнитномъ полѣ). Такъ, напримѣръ, въ голубомъ краѣ спектра у K, Rb, Cs замѣчаются яркія сходственные двойныя линии съ длиною волнъ:

K	Rb	Cs
404,7 и 404,4	421,6 и 420,2	459,3 и 455,5

Въ пламени гремучаго газа у Ca, Sr, Ba особенно выступаютъ по одной рѣзкой (яркой) линіи, а именно: для Ca линія 422,7, для Sr 460,8 и для Ba 553,6. Тамъ и тутъ съ повышеніемъ вѣса атома измѣненіе идетъ въ сторону краснаго конца спектра. Во всѣхъ подобныхъ сопоставленіяхъ виденъ зачатокъ пониманія связи между атомными вѣсами, химическими аналогіями и положеніемъ спектральныхъ линій простыхъ тѣлъ, но, по моему мнѣнію, еще не видно тѣхъ точныхъ законностей, которыя управляютъ зависимостію указанныхъ предметовъ, а видно лишь отраженіе періодическаго закона (гл. 15).

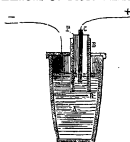
[38] Чтобы показать степень чувствительности спектральныхъ реакцій, достаточно привести слѣдующее наблюденіе д-ра Wence Jones. Если подъ кожу морской свинки впрыснуть растворъ (3 грама) соли литія, то чрезъ 4 минуты можно уже открыть литій какъ въ желчи, такъ и въ жидкостяхъ глаза, а чрезъ 10 минутъ во всѣхъ частяхъ тѣла животнаго.

ральныхъ изслѣдованій съ большою легкостью. Такъ, напримѣръ, *литію* отвѣчаетъ очень *яркое красное* окрашиваніе пламени и очень яркая красная спектральная линия (длина волны 670,8 м и л. мм.), рядомъ съ яркою оранжевою (610,4), позволяющія узнавать присутствие соединеній этого металла въ смѣси съ соединеніями другихъ щелочныхъ металловъ.

Литій Li, подобно калию и натрію, довольно распространенъ въ кремнеземистыхъ породахъ, но находится лишь въ маломъ количествѣ и составляетъ какъ бы примѣсъ къ значительной массѣ солей Na и K. Только немногіе дов. рѣдкіе минералы заключаютъ его въ числѣ нѣсколькихъ процентовъ [39], напр. въ сподуменѣ

[39] Въ сподуменѣ находится до 6% Li²O, въ петалитѣ и *липодолитѣ* или литиновой слюдѣ около 3% Li²O. Эта слюда встрѣчается въ нѣкоторыхъ гранитахъ въ довольно значительномъ количествѣ и потому чаще всего употребляется для полученія литиновыхъ препаратовъ. Переработка липодолита производится технически, потому что нѣкоторые соли литія употребляются въ медицинѣ, а именно—при леченіи каменной болѣзни мочевого пузыря, для растворенія мочевыхъ камней и т. п. Липодолитъ, не измѣняющійся кислотами въ естественномъ состояніи, приобретаетъ свойство послѣ сплавленія разлагаться отъ дѣйствія крѣпкой соляной кислоты. Послѣ нѣсколькихъ часовъ такого дѣйствія кремнеземъ получается въ нерастворенномъ видѣ, а металлическія окиси переходятъ въ растворъ въ видѣ хлористыхъ металловъ. Растворъ смѣшиваютъ съ азотной кислотой (чтобы перевести закисъ желѣза въ окисъ) и прибавляютъ соды до тѣхъ поръ, пока кислая жидкость не сдѣлается щелочью, причемъ образуется осадокъ окисъ желѣза, глинозема, магнезіи и другихъ въ водѣ нерастворимыхъ окисей и угле-солей. Въ растворѣ остаются хлористые щелочные металлы KCl, NaCl, LiCl, не дающіе осадка съ содой въ разбавленномъ растворѣ. Его выпариваютъ, а потомъ прибавляютъ къ нему крѣпкого раствора соды. Сода осаждаетъ углетитовую соль, потому что послѣдняя хотя и растворима въ водѣ, но гораздо менѣе, чѣмъ Na²CO³, а потому изъ крѣпкихъ растворовъ выдѣляется въ осадокъ въ видѣ Li²CO³. *Увелититовая соль* весьма мало растворима въ водѣ, и этимъ литій составляетъ переходъ отъ металловъ-щелочей къ магнію, Са и т. п., для которыхъ углекислыя соли мало растворимы. Окисъ литія Li²O можетъ быть получена при накалываніи Li²CO³ съ углемъ. Растворяясь, Li²O (на частицу) даетъ 26 тыс. ед. тепла, а соединеніе Li² съ O развиваетъ 140 тыс. калор., то есть болѣе, чѣмъ Na²O (100 тыс. калорій), K²O (97 тыс. калорій), какъ показать Векетовъ (1887).

и въ литиновой слюдѣ. Хотя соединенія литія во многихъ отношеніяхъ близки къ соотвѣственнымъ соединеніямъ натрія и калия, но *увелититовая соль* мало растворима въ холодной водѣ, чѣмъ и пользуются для отдѣленія Li отъ K и Na. Соль эту Li²CO³ легко перевести въ другія соединенія литія. Такъ, напр., водная окись литія LiHO получается, какъ ѣдкій натръ, дѣйствіемъ извести на углекислую соль, растворима въ водѣ, кристаллизуется (изъ раствора въ спиртѣ) въ видѣ LiHOH²O. Металлическій *литій* полу-



Полученіе литія дѣйствіемъ тока на сплавленный LiCl.
Vs.

чѣнъ дѣйствіемъ гальваническаго тока на сплавленный хлористый литій. Для этого чугунный тигель съ плотной крышкой наполняютъ хлористымъ литіемъ, накалываютъ до сплавленія этого послѣдняго, и тогда въ расплавленную массу пропускаютъ гальваническій токъ отъ значительнаго числа элементовъ. Для анода (гдѣ хлоръ) употребляютъ плотный уголь С (окруженный фарфоровою трубкою Р, вставленною въ желѣзную ВВ), а для катода — желѣзную проволоку, на которой осаждается расплавленный литій. Когда на концѣ проволоки соберется довольно значительное количество металла, проволоку вынимаютъ, металлъ собираютъ съ нея, и опытъ продолжаютъ вести точно такъ же далѣе [39 bis]. Литій есть самый легкій металлъ; онъ имѣетъ удѣльный вѣсъ 0,59, вслѣдствіе чего плаваетъ даже на нефти; плавится около 185°, но не улетучивается при

LiCl, LiBr и LiI легко растворимы и образуютъ кристаллогидраты съ H²O, 2H²O и 3H²O и напминаютъ свойствами болѣе Са, чѣмъ Na. LiF мало растворимъ (въ 800 част.) въ водѣ (еще менѣе въ раств. NH⁴F). Фосфорно-литіева соль Li³PO⁴ тоже мала растворима, чѣмъ можно пользоваться для отдѣленія отъ Na и K.

[39 bis] Гюнцъ (1893) при получ. Li описаннымъ способомъ рекомендуетъ прибавлять KCl къ LiCl, дѣйствовать токомъ въ 10 амперъ и 20 вольтъ и нагревать не выше 450°, чтобы избѣжать образ. Li²Cl.

красно-калийномъ жарѣ. Цвѣтомъ онъ напоминаетъ натрій и, подобно ему, имѣетъ желтый оттѣнокъ. При 200° онъ загорается въ воздухѣ и горитъ весьма яркимъ пламенемъ, при чемъ образуетъ окисъ литія. Литій легко и жадно соединяется при накаливаніи также съ азотомъ, образуя азотистый литій Li^3N (Уваръ, 1892 Гюяцъ), который съ водою даетъ амміакъ, также и съ водородомъ, образуя водородистый литій LiH ($NLi^3 + 3H^2 = NH^3 + 3LiH$), который съ азотомъ опять даетъ NLi^3 и NH^3 . Разлагая воду, литій не воспламеняетъ водорода. Характеристическимъ признакомъ литіевыхъ соединений служитъ **красное окрашивание**, которое они сообщаютъ блѣдному пламени [40].

Пользуясь спектроскопическими приемами, Бунзенъ въ 1860 году старался опредѣлять, не находятся ли въ разныхъ природныхъ продуктахъ, вмѣстѣ съ литіемъ, калиемъ и натріемъ, и другіе, еще неизвѣстные металлы, и вскорѣ нашелъ два новыхъ щелочныхъ металла, обладающихъ самостоятельными спектрами. Они получили свое названіе по цвѣту своихъ спектральныхъ линий и потому окрашиванію, которое сообщаютъ пламени. Одинъ, дающій красную и фіолетовыя черты,

[40] При испытаніи содержанія литія въ его соединеніяхъ лучше обрабатывать испытуемый матеріалъ кислотою (при каменистыхъ кремнеземистыхъ соединеніяхъ должно брать плавиковую кислоту), а остатокъ обработать сѣрной кислотой, испарить, высушить и извлекать спиртомъ, растворяющимъ нѣкоторое количество сѣрно-литіевой соли. Въ такомъ спиртовомъ растворѣ, закипая его, легко открывать литій посредствомъ окрашиванія пламени, изслѣдуя его свѣтъ, въ случаѣ сомнѣнія, посредствомъ спектральнаго прибора. Литій былъ открытъ первоначально въ 1817 г. въ петалитѣ Арфетсономъ.

названъ **рубидіемъ**, отъ *rubidus*—темно-красный, а другой названъ **цезіемъ** отъ того, что онъ окрашиваетъ блѣдное пламя въ небесно-голубой цвѣтъ, что зависитъ отъ содержанія ярко-голубыхъ лучей, проявляющихся съ спектрѣ цезія двумя голубыми линиями (459 и 455). Оба металла находятся, какъ спутники Na, K, Li, но въ маломъ количествѣ, однако рубидій встрѣчается въ большей пропорціи, чѣмъ цезій. Количество окиси цезія и рубидія въ липидолитѣ обыкновенно не превышаетъ 1/2%. Въ золѣ многихъ растеній нашли также

рубидій, а въ стасфуртскомъ карналитѣ (именно въ маточныхъ разолахъ отъ его переработки на KCl) нашли источникъ для полученія рубидія (0,025%) и отчасти цезія. Въ большинствѣ минеральныхъ водъ также оказалось содержаніе, но весьма малыхъ количествъ, рубидія. Въ немногихъ случаяхъ цезій не сопровождается рубидіемъ: такъ въ одномъ гранитѣ съ острова Эльбы открыто присутствіе цезія, но не нашли рубидія. Въ этомъ гранитѣ встрѣчается очень рѣдкій ми-

нераль, называемый *поллуксомъ*, содержащій до 34% окиси цезія. Руководясь спектроскопомъ и тѣмъ, что двойныя соли хлористой платины и $RbCl$ или $CsCl$ еще менѣе растворимы въ водѣ, чѣмъ соотвѣт. соль калия K^2PtCl^6 [41],

[41] Соли большей части металловъ, по приравленію углекислой соли, осаждаются въ видѣ углекислыхъ солей. Таковы, напр., соли кальція, желѣза и др. Щелочи, углекислыя соли которыхъ растворимы, при этомъ не осаждаются. Испаряя полученный растворъ и накаливая остатокъ (для удаленія солей аммонія), получимъ соли щелочныхъ металловъ. Ихъ раздѣляютъ, прибавляя соляной кислоты, растворомъ хлористой платины. Хлористые литій и натрій съ хлористой платиной даютъ двойныя



Р. Бунзенъ (R. Bunsen). 1811—1896.

Бунзенъ отдѣлилъ оба металла другъ отъ друга и отъ солей калія и показалъ ихъ большое между собою сходство. Получены и легко загорающіеся и перегоняющіеся свободные металлы [42]; удѣлъ рубидія 1,52, онъ плавится при 39°, цезій при 27°, его уд. вѣсъ 2,366, какъ показалъ Н. Н. Бекетовъ (1894), получившій цезій чрезъ накаливаніе $CsAlO^2$ съ Mg [42 bis] (по Eckardt уд. вѣсъ $Cs=1,88$).

Соли, легко растворимыя въ водѣ, тогда какъ хлористые калій, рубидій и цезій образуютъ съ $PtCl^4$ двойныя соли, трудно растворимыя въ водѣ, а именно сто частей воды при 0° растворяютъ 0,74 части двойной соли хлористой платины и хлористаго калія, соли рубидія только 0,134 частей, а для цезія—0,024; при 100° соль калія K^2PtCl^6 растворяется въ количествѣ 5,13 частей, соль рубидія 0,634 и соль цезія въ количествѣ 0,177 частей. Изъ этого ясно, какъ можно получить соли рубидія и цезія въ отдѣльности. Отдѣленіе цезія отъ рубидія по этому способу весьма долго. Легче его произвести на основаніи различной растворимости въ спиртѣ углекислыхъ солей цезія и рубидія; Cs^2CO^3 растворима въ спиртѣ; а соответственная соль рубидія въ немъ почти нерастворима, какъ и соль калія. Setterberg производилъ отдѣленіе въ видѣ квасцовъ, но лучший способъ, указанный Scharples, основывается на томъ, что изъ смѣси, содержащей KCl , $NaCl$, $CsCl$ и $RbCl$, въ присутствіи HCl , четыреххлористое олово осаждаетъ двойную соль Cs , очень мало растворимую въ водѣ. Соли Rb и Cs очень сходны съ солями калія.

[42] Бунзенъ получилъ рубидій, перегоняя смѣсь виннокислой соли съ сажею, а Бекетовъ (1888), накаливая водную окись съ алюминіемъ: $2RbOH + Al = RbAlO^2 + H^2 + Rb$. При дѣйствіи на воду 85 гр. рубидія развивается 94 тыс. ед. тепла. Цезій получаетъ Setterberg'омъ (1882) при электролизѣ сплава синеродистаго цезія и барія. Винклеръ (1889) показалъ, что металлическій магній восстанавливаетъ гидраты и углекислыя соли до металла Rb и Cs , какъ и др. щелочные металлы.

[42 bis] Бекетовъ (1888) показалъ, что металлическій алюминій восстанавливаетъ при накаливаніи гидраты щелочныхъ металловъ, образуя алюминаты (гл. 17) $RAlO^2$, напр. $2KHO + Al = KAlO^2 + K + H^2$. При этомъ, очевидно, получается только половина щелочнаго металла въ свободномъ состояніи. Съ другой стороны К. Винклеръ (1888) показалъ, что порошокъ магнія также способенъ восстанавливать щелочные металлы изъ ихъ гидратовъ и углекислыхъ солей. Принимая во вниманіе это послѣднее, Н. Н. Бекетовъ и Щербачевъ (1894) приготовили цезій изъ его алюмината $CsAlO^2$ накаливаніемъ съ порошкомъ магнія, причѣмъ: $2CsAlO^2 + Mg = MgOAl^2O^3 + 2Cs$. Добавимъ здѣсь, что Н. Н. Бекетовъ (1887), приготовивъ окись калія K^2O накаливаніемъ перекиси въ парахъ калія, показалъ, что она, растворяясь въ избыткѣ воды, от-

Судя по свойствамъ свободныхъ металловъ и соответственныхъ, даже весьма сложныхъ, ихъ соединений, Li , Na , K , Rb и Cs представляютъ несомнѣнное химическое сходство; одно то, что металлы легко разлагаютъ воду, а ихъ водныя окиси RHO и углекислыя соли R^2CO^3 растворимы въ водѣ, тогда какъ водныя окиси и угольныя соли вѣсѣхъ почти другихъ металловъ нерастворимы въ водѣ, убѣждаетъ въ томъ, что названные металлы образуютъ естественную группу **щелочныхъ металловъ**. Галоиды и щелочные металлы составляють самые крайніе по характеру элементы. Многие изъ прочихъ элементовъ суть металлы, приближающіеся къ щелочнымъ металламъ, какъ по способности давать основанія и соли, такъ и по отсутствію кислотныхъ соединений, но они не столь энергичны, какъ щелочные металлы, т. е. образуютъ основанія менѣе энергическія, чѣмъ щелочные металлы. Таковы, напр.,

дѣляетъ (на указанный формулою вѣсъ) 67400 калорий, а такъ какъ $2KHO$, растворяясь въ водѣ, выдѣляютъ 24920 кал., то $K^2O + H^2O$ даетъ 42480 кал., откуда (зная, что $K^2O + H^2O$ въ избыткѣ воды развивается 164500 кал.) находится, что $K^2O + O$ развивается 97100 кал. Эта величина немного менѣе той (100260 кал.), какая отвѣчаетъ натрію, энергичность же дѣйствія калія на воду объясняется тѣмъ, что K^2O отдѣляется при соединеніи съ водою болѣе тепла, чѣмъ Na^2O (см. гл. 2, вын. 9). Соответственно тому, что водородъ вытѣсняется половиною Na изъ Na^2O , образуя $NaHO$, такъ точно по опыту и термодимическимъ соображеніямъ Н. Н. Бекетовъ наблюдаетъ, что и K^2O съ водородомъ выдѣляетъ половиною калія, образуя KHO и развивая 7190 калорий. Окись литія Li^2O , легко приготовляемая накаливаніемъ Li^2CO^3 съ углемъ (причемъ образуется $Li^2O + 2CO$), въ избыткѣ воды даетъ 26000 кал., реакція $Li^2O + O$ даетъ 140000 кал., реакція же $Li^2O + H^2O$ даетъ только 13000 кал. и окись литія съ водородомъ не выдѣляетъ металла (онъ не получается и съ углемъ). Слѣд. въ рядѣ Li , Na , K образованіе R^2O даетъ болѣе тепла съ K (наименіе) съ K ; реакція же образованія $LiCl$ развивается болѣе тепла съ K (105 тыс. кал.) и менѣе всего съ Li (93½ т. к.). Рубидій, образуя Rb^2O , даетъ 94 тыс. кал. (Бекетовъ). Цезій дѣйствующа на избытокѣ воды, развивается 51½ тыс. кал., а реакція $Cs^2O + O$ развивается около 100 тыс. кал., т. е. болѣе, чѣмъ K и Rb , и почти столько же, какъ Na . Окись цезія реагируетъ съ водородомъ (по уравненію $Cs^2O + H^2 = CsHO + Cs$) наиболѣе легко изъ вѣсѣхъ окисей щелочныхъ металловъ (Бекетовъ, (1893). Вообще же Rb и Cs считаются металлами еще болѣе энергическими, чѣмъ Na и даже K .

обычные металлы: серебро, желѣзо, мѣдь и др. Другіе элементы приближаются по характеру своихъ соединеній къ галоидамъ и, подобно имъ, соединяются съ водородомъ, но въ такихъ соединеніяхъ нѣтъ энергическаго свойства галоидныхъ кислотъ; въ отдѣльномъ видѣ они обыкновенно соединяются съ металлами, но образуютъ съ ними уже не столь солеобразныя соединенія, какъ галоиды,—словомъ, въ нихъ галоидныя свойства выражены менѣе рѣзко, чѣмъ въ галоидахъ. Къ этимъ относятся, напр., сѣра, фосфоръ, мышьякъ. Наиболѣе рѣзкое различіе свойствъ галоидовъ и щелочныхъ металловъ выражается въ томъ, что первые даютъ кислоты и не образуютъ оснований, другіе, наоборотъ, даютъ только основанія. Первые суть настоящіе **кислотные элементы**, вторые рѣзкіе **основные или металлическіе элементы**. Первые считаются тѣми химиками, которые въ томъ или иномъ видѣ слѣдуютъ за электрохимическимъ ученіемъ, типическими электроотрицательными элементами, вторые — образцомъ электроположительныхъ. Соединяясь другъ съ другомъ, галоиды образуютъ въ химическомъ отношеніи непрочныя соединенія, а щелочные металлы—сплавы, въ которыхъ характеръ металловъ не измѣнился, подобно тому, какъ въ соединеніи JCl не скрылся характеръ галоидовъ; слѣдовательно, тѣ и другіе, соединяясь съ себѣ-подобными, образуютъ мало характерныя соединенія, обладающія свойствами составныхъ частей, въ нихъ входящихъ. Соединяясь же со щелочными металлами, галоиды образуютъ прочныя во всѣхъ отношеніяхъ тѣла, въ которыхъ первоначальныя свойства галоидовъ и щелочныхъ металловъ совершенно исчезаютъ. Образование такихъ соединеній сопровождается большимъ выдѣленіемъ тепла и глубокимъ измѣненіемъ въ физическомъ и въ химическомъ отношеніяхъ. Сплавъ калия съ натріемъ, хотя и жидокъ при обыкновенной температурѣ, но вполне металлическій, какъ обѣ составныя части. Соединеніе натрія съ хлоромъ не имѣетъ ни вида, ни свойствъ взятыхъ тѣлъ: NaCl плавится при высшей температурѣ,

чѣмъ Na и Cl, труднѣе летучъ, чѣмъ Na и Cl и т. п.

При всемъ этомъ глубокомъ качественномъ различіи есть, однако, важное количественное **сходство между галоидами и щелочными металлами**. Это сходство ясно выражается въ томъ, что оба эти разряда элементовъ относятся къ числу одноэквивалентныхъ по водороду или одноатомныхъ. Этимъ выражается, что оба названныя разряда элементовъ легко замѣщаютъ водородъ атомъ за атомъ. На мѣсто водорода можетъ становиться хлоръ при металепсии, а щелочные металлы становятся на мѣсто водорода въ водѣ и кислотахъ. Какъ въ углеродистомъ водородѣ послѣдовательно можно замѣстять каждый пай водорода хлоромъ, такъ въ кислотахъ, заключающихъ нѣсколько паевъ водорода, можно послѣдовательно пай за паемъ замѣстять водородъ щелочнымъ металломъ, — значить, атомъ названныхъ элементовъ сходенъ съ атомомъ водорода, который и принимается во всѣхъ отношеніяхъ за единицу для сравненія всѣхъ другихъ элементовъ. Въ амміакѣ и въ водѣ Cl и Na способны производить прямое замѣщеніе. По закону замѣщеній, образование NaCl уже показываетъ эквивалентность атомовъ галоидовъ и щелочныхъ металловъ. Съ такими элементами, какъ кислородъ, соединяются и галоиды, и водородъ, и щелочные металлы, и легко видѣть, что въ такихъ соединеніяхъ одинъ атомъ кислорода способенъ удерживать два атома галоидовъ, водорода и щелочныхъ металловъ: KNO , K^2O , HClO , Cl^2O . Не надо, однако, забывать, что галоиды съ кислородомъ даютъ, кромѣ тѣла типа R^2O , еще и высшія кислотныя или солеобразныя степени окисленія, какихъ щелочные металлы и водородъ давать не способны. Мы увидимъ вскорѣ (гл. 15), что и эти отношенія подчиняются особому закону, показывающему постепенность перехода свойствъ элементовъ отъ щелочныхъ металловъ къ галоидамъ.

Атомные вѣса щелочныхъ металловъ: литія—7, натрія—23, калия—39, рубидія—85 и цезія—133—показываютъ, что здѣсь, какъ и въ ряду галоидовъ, можно расположить элементы по величинѣ атомнаго вѣса, чтобы судить объ

относительныхъ свойствахъ сходственныхъ соединенийъ тѣль этой группы. Такъ, напр., двойныя хлороплатиновые соли литія и натрія растворимы въ водѣ; для калия, рубидія и цезія мало растворимы, и чѣмъ выше пай металла, тѣмъ менѣе растворима соль. Въ другихъ случаяхъ замѣчается обратное: чѣмъ выше пай, тѣмъ легче раство-

рима соответственная соль. Даже въ самыхъ металлахъ ясно проявляется послѣдовательность въ измѣненіи свойствъ, сообразно съ измѣненіемъ атомныхъ вѣсовъ: такъ, литій трудно перегоняется, а натрій уже получается при посредствѣ перегонки; калий легче перегоняется, чѣмъ натрій, а рубидій и цезій еще болѣе летучи.

ЧЕТЫРНАДЦАТАЯ ГЛАВА.

Эквивалентность и теплоемкость металловъ. Магній, кальцій, стронцій, барій и бериллій.

Исслѣдуя составъ соответственныхъ соединенийъ, легко установить эквивалентный вѣсъ металловъ въ отношеніи къ водороду, то-есть количество, замѣщающее одну вѣсовую часть водорода. Если металлъ разлагаетъ кислоты съ выдѣленіемъ водорода, то прямо, взявъ опредѣленный вѣсъ металла и измѣряя объемъ водорода, развиваемаго металломъ при дѣйствіи на избытокъ кислоты, можно узнать эквивалентный вѣсъ металла, потому что по объему водорода легко расчесть его вѣсъ [1]. Того же можно достигнуть, опредѣляя составъ среднихъ солей металла, напримѣръ, зная вѣсъ, соединяющійся съ 35,5 ч. хлора или съ 80 ч. брома [2]. Разлагая гальваническимъ токомъ одновременно (т. е. помѣщая въ одну цѣпь) кислоту и сплавленную соль данного металла и опредѣляя отношеніе количества выдѣленнаго водорода и металла, также

можно узнать эквивалентъ металла, потому что, по закону Фарадѣя, электролиты (проводники 2-го рода) всегда разлагаются въ эквивалентныхъ количествахъ [2 bis]. Даже при простомъ

[2 bis] Количество электричества въ амперъ-секунду или одинъ кулонъ (понятіе о современной номенклатурѣ, относящейся къ электрическимъ единицамъ, должно искать въ сочиненіяхъ по физикѣ и электротехникѣ) выдѣляетъ 0,00001038 гр. водорода, 0,001118 гр. серебра, 0,0003280 гр. мѣди изъ солей окиси, а изъ солей закиси 0,0006560 гр. и т. д. На 1 амперъ—часъ выдѣляется граммовъ: H 0,03739, Ag 4,0260, Cl 1,323, Mg 0,454, Al 0,337 и т. д. Величины эти относятся, какъ эквиваленты, т. е. количества, замѣняющія 1 вѣсовую часть водорода. Тѣсная связь, все болѣе и болѣе выясняющаяся, между электролитическими и чисто химическими отношеніями веществъ (особенно въ растворахъ) и примѣненіе электролиза для полученія множества веществъ даже въ заводской практикѣ, равно какъ пользование электричествомъ для полученія высокихъ температуръ и т. п. заставляютъ меня сожалѣть, что по плану и размѣрамъ этого сочиненія, равно какъ вслѣдствіе невозможности кратко и объективно изложить надлежащую совокупность свѣдѣній объ электричествѣ, я не могу вдаваться въ область указаннаго предмета, изученіе котораго считаю долгомъ рекомендовать вѣснмъ тѣмъ, кто желаетъ принять участіе въ дальнѣйшемъ развитіи нашей науки.

Только объ одной сторонѣ предмета, относящейся до прямого соответствія между термохимическими данными и электровозбудительною силою, считаю полезнымъ упомянуть здѣсь, такъ какъ въ ней видно оправданіе того общаго понятія, высказаннаго Фарадеемъ, что гальваническій токъ есть видъ перенесенія химическаго движенія или воздѣйствія по проводникамъ.

[1] Этимъ путемъ въ подходящихъ случаяхъ (принимая всѣ надобныя предосторожности) можно съ точностію установить вѣсъ эквивалента. Такъ, Рейнольдсъ и Рамзай (1887) опредѣлили этимъ путемъ (изъ 29 опытовъ) эквивалентъ цинка 32,7, а различными другими способами (различные испытатели) нашли отъ 32,55 до 32,95. Взявъ одинаковыя навѣски различныхъ металловъ и собирая выдѣляемый ими водородъ (отъ дѣйствія на кислоты или щелочи), можно демонстрировать различіе вѣса ихъ эквивалентовъ.

[2] О наиболее точныхъ опредѣленіяхъ этого рода, произведенныхъ Стасомъ, будетъ сказано въ главѣ 24.

опредѣленіи отношенія между вѣсомъ металла и его окиси, дающей соли, можно опредѣлить эквивалентъ металла, такъ какъ по этому вѣсу найдется вѣсъ металла, соединяющійся съ 8-ю вѣсовыми частями кислорода, а этотъ вѣсъ будетъ вѣсомъ эквивалента, потому что 8 ч. кислорода соединяются съ 1 вѣсовою частию водорода. Одинъ приемъ провѣрится другими, и все дѣло точнаго установленія эквивалентовъ сводится на отысканіе приемовъ для наиболѣе точнаго отдѣленія, уединенія и взвѣшиванія испытуемыхъ веществъ, что относится уже къ аналитической химіи.

Для одноэквивалентныхъ или одноатомныхъ металловъ, подобныхъ щелочнымъ, вѣсъ эквивалента равенъ вѣсу атома. Для двухъэквивалентныхъ онъ равенъ вѣсу двухъ эквивалентовъ, для n -атомныхъ металловъ онъ равенъ вѣсу n эквивалентовъ. Такъ, алюминій $Al=27$ трехъ-эквивалентенъ, то-есть его эквивалентъ $=9$, магній $Mg=24$ двухъэквивалентенъ и его эквивалентъ $=12$. Поэтому, если, для H , Na или вообще для одноатомнаго металла M имѣются соединенія M^2O , MNO , MCl , MNO^3 , M^2SO^4 и т. п., вообще MX , то для двухъэквивалентныхъ металловъ, какъ магній или кальцій, соответственныя соединенія будутъ MgO , $Mg(HO)^2$, $MgCl^2$, $Mg(NO^3)^2$, $MgSO^4$ и т. п., вообще же MgX^2 . Чѣмъ же должно руководствоваться, причисляя одни металлы къ числу одноэквива-

лентныхъ, а другіе къ числу 2, 3, 4... и—эквивалентныхъ? Что заставляетъ дѣлать такое различіе? Отчего вѣсмы металламъ не придать одинаковой эквивалентности, напримѣръ, отчего не счесть магній одноэквивалентнымъ? Если сдѣлать это, принявъ $Mg=12$ (а не 24, какъ нынѣ признается), достигается не только простота выраженія состава всѣхъ соединеній магнія, но и получается та выгода, что составъ ихъ будетъ такой же, какъ соответственныхъ соединеній натрія или калия. Такъ и выражали эти составы прежде; отчего же нынѣ это измѣнено?

Обстоятельный отвѣтъ на эти вопросы стать возможнымъ только послѣ утвержденія понятія о частицахъ и о вѣсахъ атомовъ, какъ наименьшихъ количествахъ элементовъ, входящихъ въ частицы ихъ соединеній, словомъ, со времени утвержденія закона Авогадро-Жерара (гл. 7). Если взять такое, съ виду металлическое, простое тѣло, какъ мышьякъ, то для него имѣется много летучихъ соединеній; для нихъ плотность паровъ и частичнаго вѣса можно было установить, слѣдовательно можно было найти несомнѣнный атомный вѣсъ—совершенно какъ для O , N , Cl , C и т. п. Оказывается, что $As=75$ и его соединенія относятся, какъ соединенія азота, къ формамъ AsX^3 и AsX^5 , напр., AsH^3 , $AsCl^3$, $AsCl^5$, As^2O^5 и т. д. Очевидно, что здѣсь мы имѣемъ дѣло съ элементомъ двойкой эквивалентности и притомъ вовсе не одно, а 3 или 5-ти-эквивалентнымъ. Этого примѣра уже достаточно для того, чтобы признать существованіе многоэквивалентныхъ атомовъ между металлами.

Между двухъэквивалентными металлами также много аналогическихъ, какъ увидимъ, описывая ихъ, и также имѣются металлы, дающіе летучія соединенія. Таковы, напр., цинкъ. Онъ самъ превращается въ паръ и даетъ нѣсколько летучихъ соединеній, напр., ZnC^4H^{10} (цинкъ-этиль, кипитъ при 118° , плотность пара 61,3), и въ частицахъ всѣхъ этихъ соединеній никогда не находится менѣе 65 ч. цинка, а они эквивалентны H^2 , потому что 65 ч. цинка вытѣсняють 2 вѣс. ч. водорода, такъ что цинкъ составляетъ такой же

По опытамъ Фавра, Томсена, Гарни, Бертелло, Чельцова и др. надъ количествомъ тепла, развивающагося въ замкнутой цѣпи, должно заключать, что электровозбуд. сила E , равная по численной величинѣ работѣ, производимой при прохожденіи 1 кулона, пропорциональна колич. всего тепла Q , производ. реакціею, служащей источникомъ тока. Если E выражена въ вольтахъ и Q въ тысячахъ ед. тепла, отнесеннаго къ эквивалентнымъ вѣсамъ, то $E = 0,0432Q$. Напр., въ элементахъ Даниэля $E = 1,09$ какъ по опыту, такъ и по расчету, п. ч. въ нихъ должно признать разложеніе CuO на $Cu + O$, вмѣстѣ съ образованіемъ $Zn + O$ и $ZnO + SO^4Aq$, а этимъ реакціямъ отвѣчаетъ $Q = 25,06$ тыс. ед. тепла. Точно также и въ другихъ первичныхъ (напр., Бузена, Поггендорфа и др.) и вторичныхъ (напр., дѣствующихъ по реакціи $Pb + H^2SO^4 + PbO^2$, какъ показала Чельцовъ) элементахъ $E = 0,0432Q$.

прямѣръ двуэквивалентныхъ металловъ, какъ кислородъ есть представитель двуатомныхъ элементовъ или какъ мышьякъ—трехъ и пятиэквивалентныхъ. А съ цинкомъ, какъ увидимъ далѣе, очень сходенъ во множествѣ отношеній магній, что и заставляетъ считать магній также металломъ двуэквивалентнымъ.

Такимъ образомъ для опредѣленія частичныхъ атомныхъ вѣсовъ многихъ металловъ особую важность имѣетъ получение летучихъ металлоорганическихъ соединеній, подобныхъ цинкъ-метилу, цинкъ-этилу, меркуръ-этилу $Hg(C^2H^5)^2$ и т. п., опредѣленіе плотностей ихъ паровъ и реакцій, опредѣляющихъ частичные ихъ вѣса. Эта часть химіи связывающая минеральныя вещества съ органическими, своимъ развитіемъ много обязана настойчивымъ трудамъ въ срединѣ XIX в. проф. Эдуарда Франкланда,

недавно скончавшагося, но память о которомъ никогда не умретъ въ нашей наукѣ, потому что онъ своими изслѣдованіями уяснилъ множество труднѣйшихъ вопросовъ химіи, какъ теоретической, такъ и прикладной.

Особо важное значеніе для отличія одно-и двуэквивалентныхъ металловъ имѣютъ также такіе металлы, какъ ртуть и мѣдь, которые способны давать не одно, а два основанія. Такъ, мѣдь даетъ закись Cu^2O и окись CuO , то-есть соединенія CuX , отвѣчающія закиси, сходны (въ количественномъ

отношеніи, по составу) съ NaX или AgX , а соединенія окиси CuX^2 съ MgX^2 , ZnX^2 и вообще съ двуэквивалентными металлами. Въ подобныхъ примѣрахъ ясно, что должно отличать понятіе о вѣсѣ атома отъ понятія объ эквивалентахъ.

Такимъ образомъ при посредствѣ немногихъ, летучихъ металлческихъ соединеній и съ помощью отысканія сходства (о чемъ въ гл. 15-й) можно уже

установить атомность многихъ металловъ, т. е. число эквивалентовъ, входящихъ въ атомъ. Для той же цѣли [3] однако болѣе всего служило въ исторіи химіи **правило теплоемкостей, данное Дюлонгомъ и Пти**, особенно послѣ развитія, приданнаго этому правилу изслѣдованіями Ренью и послѣ того какъ итальянскій профессоръ Каниццаро, около 1860, показалъ согласіе выводовъ

изъ этого правила со слѣдствіями, вытекающими изъ закона Авогадро-Жерара..

[3] Главные приемы, которыми до сихъ поръ устанавливалась атомность элементовъ или число эквивалентовъ, образующихъ атомъ, суть: 1) Законъ Авогадро-Жерара. Пусть этотъ болѣе общій и несомнѣнный, приложенъ уже къ массѣ элементовъ. 2) Составъ различныхъ степеней окисленія и ихъ изоморфизмъ или вообще сходство. Напр., $Fe = 56$, т. е. закись изоморфна съ MgO и т. п., а окись содержитъ въ $1\frac{1}{2}$ раза болѣе кислорода, чѣмъ закись. Этимъ путемъ Верцелиусъ, Мариньякъ и др. пользовались для установленія состава соединеній многихъ элементовъ. 3) Теплоемкость по закону Дюлонга и Пти. Этимъ путемъ Ренью,



3). Франкландъ (Sir E. Frankland, 1825—1900).

Дюлонгъ и Пти, опредѣливъ теплоемкость многихъ твердыхъ простыхъ тѣлъ, замѣтили, что чѣмъ болѣе увеличиваются атомные вѣса простыхъ тѣлъ, тѣмъ ихъ теплоемкость болѣе уменьшается до того, что *произведеніе теплоемкости Q на вѣсъ атома (A) есть величина почти постоянная*. Это значитъ, что для приведенія въ извѣстное теплотное состояніе различныхъ простыхъ тѣлъ, нужно употребить одинаковую работу, если будутъ взяты атомныя количества простыхъ тѣлъ, то-есть количества тепла, расходуемая для нагрѣванія одинаковыхъ вѣсовыхъ количествъ простыхъ тѣлъ, далеко неодинаковы, а находятся между собою въ обратномъ отношеніи атомныхъ вѣсовъ. Для теплотныхъ измѣненій — атомъ есть единица, а вѣсъ атомы, не смотря на различіе вѣса и природы — одинаковы. Вотъ простѣйшее выраженіе того, что нашли Дюлонгъ и Пти. Теплоемкость измѣряетъ то количество тепла, которое потребно для нагрѣванія *одной вѣсовой* единицы тѣла на одинъ градусъ. Если величину теплоемкости простыхъ тѣлъ помножить на

а особенно Канциаро воспользовались для отличенія одноатомныхъ металловъ отъ двуатомныхъ. 4) Периодическій законъ (см. гл. 15) послужилъ для установленія атомныхъ вѣсовъ перія, урана, итрія и т. п. Проверка одного пути другими составляетъ обычный приемъ. вполнѣ необходимый, п. ч. явленія диссоціаціи, полимеризаціи и т. п. могутъ усложнять отдѣльныя опредѣленія — по каждому способу.

Считаю полезнымъ упомянуть о томъ, что множество другихъ путей, особенно со стороны физическихъ свойствъ, ясно опредѣляемыхъ въ зависимости отъ величины атома (или эквивалента) или частицы, могутъ вести къ той же цѣли. Укажу для примѣра, что удѣлъ растворовъ хлористыхъ металловъ можетъ служить для этого. Такъ, если Ве смѣсть трехъ-эквивалентнымъ, то есть его хлористому соединенію приписать составъ BeCl^3 (или ему полимерный), то удѣльный вѣсъ растворовъ хлористаго бериллія не будетъ входить въ рядъ другихъ хлористыхъ металловъ. Приписывая же ему атомный вѣсъ $\text{Be} = 7$ или считая Ве двуатомнымъ и придавая хлористому соединенію составъ BeCl_2 , достигаемъ общности, указанной въ гл. 7, вын. 28. Такъ, В. Я. Бурдаковъ въ моей лабораторіи опредѣлить, что уд. вѣсъ $15^\circ/4$ раствора $\text{BeCl}_2 + 200\text{H}^2\text{O} = 1,0138$, т. е. болѣе, чѣмъ соответственнаго раствора $\text{KCl} + 200\text{H}^2\text{O} (= 1,0121)$ и менѣе, чѣмъ раствора $\text{MgCl}_2 + 200\text{H}^2\text{O} (= 1,0203)$, какъ и слѣдуетъ по величинѣ частичнаго вѣса $\text{BeCl}_2 = 80$, тогда какъ $\text{KCl} = 74,5$ и $\text{MgCl}_2 = 95$.

атомный вѣсъ, то получится **атомная теплоемкость**, т. е. количество тепла, потребное для нагрѣванія на одинъ градусъ атомнаго вѣса простого тѣла. Вотъ такія то произведенія для большинства простыхъ тѣлъ оказываются близкими, если не совершенно тождественными. Тождества нельзя ожидать, потому что теплоемкость одного и того же тѣла мѣняется съ температурой, съ его превращеніями изъ одного состоянія въ другое, часто даже съ простымъ механическимъ измѣненіемъ плотности (напр., кованиемъ), не говоря уже объ изомерныхъ измѣненіяхъ и т. п. Приведемъ нѣсколько чиселъ [4], доказывающихъ справедливость

[4] Приведенныя числа теплоемкостей относятся къ различнымъ предѣламъ температуръ, но въ большинствѣ случаевъ отъ 0° до 100° , только для брома взято число (для твердаго состоянія) при темп. ниже -7° , по опредѣл. Ренью. Измѣненіе же теплоемкости съ *переменною* температурой представляетъ очень сложное явленіе, въ разсмотрѣніе котораго считаю неумѣстнымъ вдаваться. Лишь для примѣра приведу нѣкоторые числа. Быстромъ для теплоемкости желѣза нашель: $0^\circ = 0,1116$; $100^\circ = 0,1114$; $200^\circ = 0,1188$; $300^\circ = 0,1267$; $1400^\circ = 0,4031$. Между послѣдними предѣлами температуръ (около 600°) съ желѣзомъ совершается измѣненіе (самонагрѣваніе, рекалесценція), какъ увидимъ въ гл. 22. Для кварца

SiO_2 Плоншонъ даетъ $Q = 0,1737 + 394t^{10} - 27t^{10}$ до 400° ; для металл. алюминія (Рихардсъ, 1892) при 0° 0,322, при 20° 0,224, при 100° 0,232, слѣд. обыкновенно теплоемкость мало мѣняется съ температурою. Тѣмъ примѣчательнѣе наблюденія Г. Вебера надъ сильнымъ измѣненіемъ теплоемкости угля, алмаза и бора:

	0°	100°	200°	600°	900°
Др. уголь	0,15	0,23	0,29	0,44	0,46
Алмазъ	0,10	0,19	0,22	0,44	0,45
Боръ	0,22	0,29	0,35	—	—

Наблюденія эти (ихъ проверили Дьюаръ, Ле-Шателье (гл. 8, вын. 13), Муассанъ и Гюгъ; послѣдніе для В считаютъ при 400° $\Delta Q = 6$) особенно важны для убѣжденія въ общности правила Дюлонга и Пти, потому что названныя простые тѣла составляли отступленія отъ общаго закона, когда брали среднюю теплоемкость для температуръ отъ 0° до 100° . Такъ, напр., для алмаза произведеніе атомн. вѣса на теплоемк. ΔQ при $0^\circ = 1,2$, для бора 3,3. Если же взять тѣ теплоемкости, къ которымъ очевидно стремленіе при повышеніи темпер., то получается произведеніе, близкое къ 6-ти, какъ для другихъ простыхъ тѣлъ. Такъ, для алмаза и угля очевидно, что теплоемкость стремится къ 0,47; умножая ее на 12, получаемъ произведеніе 5,6, такое же, какъ для

заклученій, сдѣланныхъ Дюлонгомъ и Пти въ отношеніи къ твердымъ простымъ тѣламъ:

	Li	Na	Mg	P
A=	7	23	24	31
Q=	0,9408	0,2934	0,245	0,202
AQ=	6,59	6,75	5,88	6,26
	Fe	Cu	Zn	Br
A=	56	63	65	80
Q=	0,112	0,093	0,093	0,0843
AQ=	6,27	5,86	6,04	6,74
	Pd	Ag	Sn	J
A=	106	108	118	127
Q=	0,0592	0,056	0,055	0,0541
AQ=	6,28	6,05	6,49	6,87
	Pt	Au	Hg	Pb
A=	196	198	200	206
Q=	0,0325	0,0324	0,0333	0,0315
AQ=	6,37	6,41	6,66	6,49

Изъ этого видно, что произведеніе теплоемкости твердыхъ простыхъ тѣлъ на атомный вѣсъ элемента есть величина почти постоянная, близкая къ 6. Поэтому рождается возможность по теплоемкости металловъ судить объ

Mg и Al. Считаю полезнымъ обратить при этомъ вниманіе на то, что для твердыхъ простыхъ тѣлъ съ малымъ атомнымъ вѣсомъ атомная теплоемкость явно измѣняется, если взять среднія числа для температуръ 0°—100°:

	Li = 7	Be = 9	B = 11	C = 12
Q =	0,94	0,42	0,30	0,20
AQ =	6,6	3,8	3,3	2,4

Поэтому уже ясно, что теплоемкость берилія, опредѣленная при низкой темпер., не можетъ служить для установленія его атомности. Съ другой стороны, малая атомность угля, графита, алмаза, бора и др., быть можетъ, зависитъ отъ сложности частицъ этихъ простыхъ тѣлъ. Необходимость признать большую сложность частицъ угля была выслана въ главѣ 8-й. Для сѣры частицы по меньшей мѣрѣ содержатъ S⁸ и ея атомная теплоемкость = 32,0,163 = 5,22, то-есть замѣтно меньше обычной. Если же въ частицѣ угля скопилось много атомовъ углерода, то этимъ до нѣкоторой степени объясняется его сравнительно малая атомная теплоемкость. По отношенію къ теплоемкости сложныхъ тѣлъ здѣсь уместно упомянуть о томъ выводѣ Коппа, что частичную теплоемкость (т. е. произведеніе MQ) можно рассматривать, какъ сумму атомныхъ теплоемкостей составныхъ началъ, но такъ какъ это правило не имѣетъ общности и пригодно только для приближеннаго сужденія о теплоемкостяхъ тѣлъ, для которыхъ не сдѣлано прямыхъ опредѣленій, то я не считаю надобнымъ вдаваться въ подробности выводовъ, помѣщенныхъ въ Lieb'ig's Ann. Supplementband 1864 г., гдѣ находится и масса опредѣленій, сдѣланныхъ Коппомъ.

атомности элементовъ. Такъ, напримѣръ, теплоемкости литія, натрія и калия удостовѣряютъ въ томъ, что ихъ атомные вѣса дѣйствительно таковы, какими мы ихъ приняли, потому что, помножая найденныя по опыту теплоемкости на соответственные атомные вѣса, получаемъ Li 6,59, Na 6,75 и K 6,47. Изъ щелочно-земельныхъ металловъ опредѣлена теплоемкость: магнія = 0,245 (Реньо, Коппъ), кальція = 0,170 (Бунзенъ) и барія = 0,05 (Менделѣевъ). Если соединеніямъ магнія придать такой же составъ, какъ и соответственнымъ соединеніямъ калия, то эквивалентъ магнія будетъ равенъ 12. Помножая такой атомный вѣсъ на теплоемкость магнія, получимъ число 2,94, которое въ два раза меньше того числа, какое получается для другихъ твердыхъ простыхъ тѣлъ, а потому атомный вѣсъ магнія надобно принять равнымъ не 12, а 24. Тогда атомная теплоемкость магнія = 24 · 0,245 = 5,9, для кальція, придавъ его соединеніямъ составъ CaX², напр., CaCl², CaSO⁴, CaO (Ca = 40), получимъ атомную теплоемкость = 40 · 0,17 = 6,8, для барія она равна = 137 · 0,05 = 6,8, т. е. ихъ должно считать двуатомными, или атомъ ихъ замѣняетъ H², Na² или K². Это выводъ можно подтвердить посредствомъ аналогій, какъ увидимъ далѣе. Приложение теплоемкостей къ установкѣ величины атомнаго вѣса тѣхъ металловъ, которыхъ вѣсъ атома нельзя опредѣлить по закону Авогадро-Жерара, было сдѣлано около 1860 года итальянскимъ профессоромъ Каниццаро.

Совершенно такіе же выводы относительно двуатомности магнія и его аналоговъ получаются при сравненіи теплоемкости ихъ соединеній, въ особенности галоидныхъ, какъ наиболѣе простыхъ, съ теплоемкостію соответственныхъ щелочныхъ соединеній. Такъ, напр., теплоемкость MgCl² и CaCl² равна 0,194 и 0,164, NaCl и KCl равна 0,214 и 0,172, а потому ихъ частичныя теплоемкости (или произведенія QM, гдѣ M есть вѣсъ частицы) 18,4 и 18,2, 12,5 и 12,8; а потому атомная теплоемкость (или частное QM на число атомовъ) у всѣхъ близка къ 6-ти, какъ для простыхъ тѣлъ. Если же взяли бы, вмѣсто вѣса атомовъ

($Mg=24$ и $Ca=40$) ихъ эквиваленты 12 и 20, то получили бы для хлористаго магнія и кальція атомныя теплоемкости около 4,6, тогда какъ для KCl и $NaCl$ онѣ около 6,3 [5]. Однако должно замѣтить, что такъ какъ теплоемкость или количество тепла, потребное для нагреванія единицы вѣса на одинъ градусъ [6], есть величина слож-

[5] Должно замѣтить, что для кислородныхъ (также водородныхъ и углеродныхъ) соединений частное MQ/m , гдѣ m есть число атомовъ въ частицѣ, всегда получается меньше 6-ти для твердыхъ тѣлъ, напр., для $MgO=5,0$, $CuO=5,1$, $MnO^2=4,6$, для льда ($Q=0,504$) 3,0, $SiO^2=3,5$ и т. д. Нельзя сказать, зависить-ли это отъ меньшей теплоемкости атомовъ кислорода въ его твердыхъ соединенияхъ (Коппъ, вын. 4), или отъ какихъ другихъ причинъ, но, принимая во вниманіе это уменьшеніе, зависящее отъ содержанія кислорода, все же въ теплоемкости окисловъ, до нѣкоторой степени, можно видѣть отраженіе атомности элементовъ. Такъ, напр., для глинозема $Al^2O^3(Q=0,217)$, $MQ=22,3$, а потому частное $MQ/m=4,5$, близко къ тому, которое даетъ MgO , но если бы мы придали глинозему составъ магнезій, то-есть сочли-бы алюминій двуатомнымъ, то получили-бы число 3,7 гораздо меньшее. Вообще же для соединений одинаковаго атомнаго состава и сходственныхъ химическихъ свойствъ частичныя теплоемкости MQ близки, какъ давно замѣчено многими исследователями. Напр., ZnS 11,7 и HgS 11,8; $MgSO^4$ 27,0 и $ZnSO^4$ 28,0 и т. п.

[6] Если W есть количество тепла, содержащееся въ массѣ m вещества при температурѣ t , а dW —расходуемое для нагреванія отъ t до $t+dt$, то теплоемкость $Q=dW/(m \cdot dt)$. Теплоемкость измѣняется не только съ перемѣною состава и сложности частицъ вещества, но также съ перемѣною температуры, давления и физическаго состоянія вещества. Даже для газовъ и паровъ замѣчается малая перемѣна Q съ t . Постоянство теплоемкости совершенныхъ газовъ составляетъ одно изъ исходныхъ положеній теоріи тепла и укрѣпляетъ сужденія о температурахъ при помощи газовыхъ термометровъ, содержащихъ водородъ, азотъ или воздухъ, но такъ какъ и здѣсь есть малыя различія, то условились считать водородный термометръ нормальнымъ, когда упругость газа при $0^\circ=1000$ миллим. ртутн при 0° . Ле-Шателье (1887) принимаетъ, на основаніи существующихъ опредѣленій, что частичная теплоемкость, то-есть произведеніе MQ , всѣхъ газовъ измѣняется пропорціонально температурѣ и притомъ стремится сдѣлаться одинаковымъ ($=6,8$) при температурѣ абсолютнаго нуля, то-есть при -273° , а потому $MQ=6,8 + \alpha(273 + t)$, гдѣ величина α есть постоянное, возрастающее со сложностію газовой частицы, а Q есть теплоемкость газа при постоянномъ давленіи. Для постоянныхъ газовъ α почти $=0$ и $MQ=6,8$, то-есть атомная теплоемк. (если въ частицѣ 2 атома) $=3,4$, какъ оно и есть (см. гл. 9, вын. 17 bis). Что касается до

ная, содержащая не только приращеніе энергіи вещества съ перемѣною его температуры, но также внѣшнюю работу расширенія [7] и внутреннюю ра-

жидкостей (равно какъ и до паровъ, ими образуемыхъ), то для всѣхъ ихъ теплоемкость возрастаетъ съ возрастаніемъ температуры. Такъ, напр., для бензола $0,38 + 0,0014 t$. Р. Шиффъ (1887) показалъ, что измѣненіе теплоемкости многихъ органическихъ жидкостей пропорціонально измѣненію температуры (какъ для газовъ, по Ле-Шателье), и привелъ въ зависимость эти измѣненія съ составомъ и температурою абсолютнаго кипѣнія. Весьма вѣроятно, что теорія жидкостей воспользуется этими простыми отношеніями, напоминающими простоту измѣненія удѣльнаго вѣса (гл. 2, вын. 34), сдѣленія и др. свойствъ жидкостей съ температурою. Всѣ они выражаются линейною функціею температуры: $a + bt$, съ такою же степенью приближенія, какъ свойство газовъ уравненіемъ $pv = RT$.

Что касается до отношенія теплоемкости жидкостей (твердыхъ тѣлъ) и ихъ паровъ, то всегда теплоемкость пара (также и твердаго тѣла) меньше, чѣмъ жидкости. Напр.: для бензола паръ 0,22, жидк. 0,38, хлороформъ паръ 0,13, жидк. 0,23, вода паръ 0,475, жидк. 1,0. Но вся сложность отношеній, существующихъ въ теплоемкости, видна изъ того, что теплоемкость льда много менѣе, чѣмъ жидкой воды $=0,502$. Для брома теплоемкость паровъ $=0,055$ (при 150°), жидкости $=0,107$ (при 30°) и твердаго брома 0,084 (при -15°), по Ренью. Одну изъ задачъ времени составляетъ усненіе тѣхъ сложныхъ отношеній, которыя существуютъ между составомъ и такими свойствами, какъ теплоемкость, скрытое тепло, расширеніе отъ тепла, сжимаемость, внутреннее треніе, сдѣленіе и т. п. свойства. Связать ихъ можетъ только полная теорія жидкостей, которой появленіе нынѣ должно ждать сравнительно въ скорое время, тѣмъ болѣе, что многія стороны нынѣ уже отчасти выяснены.

[7] Количество тепла Q , потребное для нагреванія одной вѣсовой части тѣла на одинъ градусъ, можно выразить суммою: $Q = K + B + D$, гдѣ K означаетъ тепло, расходуемое дѣйствительно для нагреванія, или то, что называютъ абсолютною теплоемкостію, B есть количество тепла, расходуемое на внутреннюю работу, совершающуюся при измѣненіи температуры, и D — количество тепла, расходуемое для внѣшней работы. Для газовъ послѣдняя величина легко можетъ быть опредѣлена, зная коэффициенты ихъ расширенія, который приблизительно $=0,00368$. Прилагая къ этому случаю тѣ же разсужденія, какія приведены въ гл. 1-й, конецъ вын. 11, найдемъ, что одинъ куб. метръ газа, нагрѣтый на 1° , произведетъ внѣшнюю работу 10333, 0,00368 или 38,02 килограммометровъ, на что потратится 38,02/425 или 0,0897 единицъ тепла. Таковъ расходъ тепла для внѣшней работы, производимой однимъ куб. метромъ газа, теплоемкость же относится къ вѣсовымъ единицамъ; а потому, чтобы узнать D , необходимо привести найденную величину къ единицѣ

боту, совершающуюся в частицах и влекущую их к распаденію по мѣрѣ

вѣса. Одинъ куб. метръ водорода вѣситъ, при 0° и 760 мм. давленія, 0,0899 кило; газъ, вѣсъ частицы котораго = M , обладаетъ плотностью $M/2$, слѣд., кубич. его метръ вѣситъ (0° и 760 мм.) 0,0448М кило, а потому одинъ килограммъ газа занимаетъ объемъ $1/0,0448М$ кубич. метровъ, а слѣдовательно, при нагреваніи одного кило даннаго газа на 1° , внѣшняя работа $D = 0,0899/0,0448М$ или D (почти точно) $= 2/M$. Принявъ величину внутренней работы B для газовъ ничтожною, если взаты постоянные газы, а потому полагая $B = 0$, получимъ теплоемкость газовъ при постоянномъ давленіи $Q = K + 2/M$, гдѣ K есть теплоемкость при постоянномъ объемѣ или истинная теплоемкость, а M вѣсъ частицы. Отсюда $K = Q - 2/M$. Величину теплоемкости Q даютъ прямые опыты. По опытамъ Реньо, для кислорода она = 0,2175, для водорода 3,405, для азота 0,2438; для этихъ газовъ частичные вѣса 32,2 и 28, а потому для кислорода $K = 0,2175 - 0,0625 = 0,1550$, для водорода $K = 3,4050 - 1,0000 = 2,4050$, для азота $K = 0,2438 - 0,0714 = 0,1724$. Эти истинныя теплоемкости простыхъ тѣлъ находятся въ обратномъ отношеніи къ атомнымъ ихъ вѣсамъ, то-есть ихъ произведеніе на вѣсъ атома есть величина постоянная. Дѣйствительно для кислорода это произведеніе = 0,155, $16 = 2,48$, для водорода 2,40, для азота $0,1724 \cdot 14 = 2,414$; а потому, означивъ чрезъ A вѣсъ атома, имѣемъ выраженіе $K \cdot A =$ постоянная величинѣ, которую можно считать за 2,45, что и составляетъ истинное выраженіе закона Дюлонга и Пти для газовъ, потому что K есть истинная теплоемкость, а A —вѣсъ атома. Должно, впрочемъ, замѣтить, что и произведеніе наблюдаемой теплоемкости Q на A есть также величина постоянная (для кислорода = 3,48, для водорода 3,40), что зависитъ отъ того, что внѣшняя работа D также обратно пропорциональна величинѣ атомнаго вѣса.

Для газовъ отличаютъ теплоемкость при постоянномъ давленіи Q' (эту величину мы выше обозначали чрезъ Q) и при постоянномъ объемѣ Q . Очевидно, что отношеніе **обихъ теплоемкостей** Q' , судя по вышеизложенному, равно отношенію Q къ K или = отношенію $2,45n + 2$ къ $2,45n$. При $n = 1$, это отношеніе $k = 1,8$ при $n = 2$, $k = 1,4$, при $n = 3$, $k = 1,3$, при весьма большомъ числѣ n атомовъ въ частицѣ $k = 1$. То-есть, отношеніе обихъ теплоемк. уменьшается отъ 1,8 до 1,0 по мѣрѣ увеличенія числа атомовъ n , содержащихся въ частицѣ. Это слѣдствіе оправдывается въ вѣстной мѣрѣ прямыми наблюденіями. Для такихъ газовъ, какъ H^2 , O^2 , N^2 , CO , воздухъ и др., для которыхъ $n = 2$, величина k определяется иными способами, излагаемыми въ физикѣ (напр., по измѣненію температуры при перемѣнѣ давленія, по скорости звука и т. п.) и оказывается, дѣйствительно, близка къ 1,4, а для такихъ газовъ, какъ CO^2 , NO^2 и др., она близка къ 1,3. Кундъ и Варбургъ (1875) опредѣляли при помощи приближеннаго способа, упомянутого въ 26 вын., гл. 7, k для

повышенія температуры [8], то въ величинѣ теплоемкости нельзя ждать большой простоты отношенія къ составу, какую видимъ, напр., въ плотности газообразныхъ тѣлъ. Поэтому хотя теплоемкость даетъ одно изъ важныхъ средствъ для сужденія объ атомности элементовъ, но главную опору для увѣреннаго сужденія объ атомности даетъ лишь законъ Авогадро-Жерара, т. е. теплоемкость должна служить лишь пособіемъ для устано-

рутныхъ паровъ, для которыхъ $n = 1$, и нашли $k = 1,67$, т. е. величину большую, чѣмъ для воздуха, какъ и должно ждать по вышеизложенному. Можно допустить, что истинная теплоемкость атомовъ въ газахъ = 2,45 только при томъ условіи, что они удалены отъ жидкаго состоянія и не претерпѣваютъ при нагреваніи химическаго измѣненія, то-есть когда въ нихъ не производится внутренней работы ($B = 0$). Поэтому объ этой работѣ можно до нѣкоторой степени судить по наблюдаемой теплоемкости. Такъ какъ, напр., для хлора ($Q = 0,12$ Реньо, $k = 1,33$ по опытамъ Штреккера и Мартина, а потому $K = 0,09$, $MK = 6,4$) атомная теплоемкость (3,2) гораздо болѣе, чѣмъ для другихъ газовъ, содержащихъ 2 атома въ частицѣ, то надо думать, что при его нагреваніи совершается большая внутренняя работа.

[8] Для примѣра достаточно указать на теплоемкость азотнаго ангидрида NO^4 , который при нагреваніи постепенно переходитъ въ NO^2 , то-есть здѣсь происходитъ химическая работа разложенія, которая расходуетъ тепло. Вообще говоря, теплоемкость есть сложная величина, въ которой ясно, что термическія данныя (напр., теплота реактивности) одни, сами по себѣ, не могутъ дать понятія ни о химическихъ, ни о физическихъ измѣненіяхъ самихъ по себѣ, а всегда зависятъ отъ совокупности тѣхъ и другихъ. Если тѣло нагревается отъ t_0 до t , то оно не можетъ не претерпѣвать химическаго измѣненія (т. е. состоянія атомовъ въ частицахъ такъ или иначе болѣе или менѣе при этомъ мѣняется), если при нагреваніи до t наступаетъ диссоціація. Граммъ водорода (теплоемкость = 3,4 при постоянномъ давленіи), охлажденный до температуры абсолютнаго нуля, выдѣлитъ всего около 1 тыс. ед. тепла, 8 гр. кислорода около половины этого, соединяясь же между собою, они выдѣляютъ при образованіи 9 гр. воды слишкомъ въ 30 разъ болѣе тепла. Слѣдовательно запасъ химической энергіи (т. е. движенія атомовъ, напр., вихревого или какого-либо другаго вида) гораздо болѣе физическаго запаса въ видѣ теплоты, а измѣненіе, съ этимъ запасомъ совершающееся, и составляетъ причину химическихъ превращеній. Здѣсь, очевидно, мы встрѣчаемся съ тѣми гранями современныхъ свѣдѣній, за которыми дисциплина науки нынѣ не позволяетъ переступать. Необходимо много новыхъ научныхъ завоеваній, чтобы это стало возможнымъ.

вѣнія отношенія между атомнымъ вѣсомъ и эквивалентомъ и, гдѣ возможно, прежде всего слѣдуетъ руководиться опредѣленіями плотностей пара.

Между двуатомными металлами первое мѣсто по распространенію въ природѣ занимаютъ магній и кальцій, подобно тому, какъ между одноатомными натрій и калий. То соотношеніе въ величинѣ атомнаго вѣса, какое существуетъ между этими четырьмя металлами, подтверждаетъ вышесказанное сравненіе. Дѣйствительно, пай магнія равенъ 24, кальція 40, тогда какъ пай натрія и калия суть 23 и 39, т. е. послѣдніе на одну единицу менѣе первыхъ [9]. Всѣ они относятся къ числу **легкихъ металловъ**, такъ какъ пред-

ставляютъ незначительный удѣльный вѣсъ, и этимъ отличаются отъ обыкновенныхъ, въ общегитіи извѣстныхъ, тяжелыхъ или рудныхъ металловъ (напр.: Fe, Cu, Ag, Pb), отличающихся гораздо большимъ удѣльнымъ вѣсомъ. Несомнѣнно, что незначительный удѣльный вѣсъ имѣетъ значеніе не только простаго признака, но и такого свойства, которое опредѣляетъ основныя качества этихъ металловъ. Дѣйствительно, всѣ легкіе металлы обладаютъ рядомъ сходственныхъ признаковъ, приближающихъ ихъ къ металламъ щелочей; такъ, и магній, и кальцій разлагаютъ воду подобно щелочнымъ металламъ (безъ подмѣси кислотъ), хотя не столь уже легко, какъ щелочные металлы. Процессъ разложенія въ существѣ одинъ и тотъ же, напр.: $\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CaH}_2\text{O}_2 + \text{H}_2$, т. е. выдѣляется водородъ и образуется водная окись металла. Эти водныя окиси суть основанія, насыщающія всѣ почти кислоты. Гидраты RH_2O_2 кальція и магнія, однако, уже не столь энергичны во всѣхъ отношеніяхъ, какъ гидраты настоящихъ щелочныхъ металловъ; такъ, при накаливаніи они выдѣляютъ воду; уже не столь легко растворяются въ ней; съ кислотами они выдѣляютъ менѣе тепла, образуя разныя соли, менѣе прочныя и легче разлагаемыя накаливаніемъ, чѣмъ соответственныя соли Na или K. Такъ, CaCO_3 и MgCO_3 легко теряютъ угольную кислоту при прокалываніи; азотнокислыя соли также легко разлагаются накаливаніемъ, оставляя CaO, MgO. Хлористый магній и кальцій при нагреваніи съ водою выдѣляютъ HCl, образуя водную окись, а при накаливаніи — безводную окись. Во всемъ этомъ сказывается уже ослабленіе щелочныхъ свойствъ.

Металлы Mg и Ca получили названіе **щелочно-земельныхъ** по той причинѣ, что они, подобно щелочамъ, образуютъ энергическія основанія; *земельными* же они названы потому, что въ природѣ они встрѣчаются въ состояніи соединений, образующихъ нерастворимую

на ничто неизвѣстное изъ опыта — не даютъ особыхъ указаній. Тѣмъ не менѣе свое значеніе и они — въ дѣлѣ изученія элементовъ — имѣть могутъ, ибо наука складается частями, понемногу (гл. 15. вын. 12 his).

[9] Какъ будто бы $\text{NaH} = \text{Mg}$ и $\text{KH} = \text{Ca}$, что согласно и съ ихъ атомностью.

Подобно этому отношенію (какъ Mg къ Na, или Ca къ K) существуетъ между многими элементами, близкими по вѣсу атомовъ, что замѣчено мною давно (въ 1869 г. при 1-мъ изданіи „Основъ Химіи“), и вѣроятно, имѣетъ нѣкоторую, нынѣ еще не ясную, связь съ общимъ взаимнымъ отношеніемъ элементовъ и періодической законности, развиваемую въ слѣд. главѣ. Въ 1896 г. проф. Р. Лоренцъ остановилъ съ своей стороны вниманіе на такихъ элементахъ — двойникахъ (Zwillings-elemente) и между ними выставилъ на видъ, кромѣ Na и Mg, K и Ca:

[B=11	Al=27	P=31	V=51	Mn=55	Ni=59
[C=12	Si=28	S=32	Cr=52	Fe=56	Co=59
{Se=79	Pd=106,5	Sn=119	Te}	127	
{Br=80	Ag=108	Sb=120	J}		
{Ta=183	Pb=207				
{W=184	Bi=208				

Затѣмъ Лоренцъ замѣтилъ, что между соседними соответственными двойниками разность или =4 (около) или $\frac{1}{2}$ (около), напр. Na—B = 20; Al—Na = 4; P—Al = 4; V—P = 20 и т. д. Притомъ разность атомности у двойниковъ равна 1 (мала, какъ слѣдуетъ по періодическому закону, гл. 15), напр. у K и Ca, B и C, Se и Br, Pb и Ba. Однако самъ Лоренцъ видитъ, что предшествующія правильности не подходятъ къ многимъ элементамъ, напр. H, Be, N, Zn, Ba, Au и др., а потому общины не имѣютъ. Обратимъ при этомъ вниманіе на то, что изъ двойниковъ легчайшій имѣетъ то нечетную атомность (напр. B, Na, Al), то четную (напр. Se, Pd, Sn).

По моему мнѣнію, указанныя выше соотношенія между величиною атомныхъ вѣсовъ элементовъ, ихъ сходствомъ и ихъ атомности, впадая въ тѣ отношенія, которыя составляютъ сущность періодической системы элементовъ (гл. 15), должны выясниться лишь вѣстѣ съ этою системою, имѣющей то особое преимущество, что она даетъ возможность многое ненаблюдаемое предвидѣть, тогда какъ выше изложенныя правильности до сихъ поръ

массу земли, и сами въ видѣ окисей RO имѣютъ землистый видъ. Для этихъ металловъ извѣстно много солей, въ водѣ нерастворимыхъ, тогда какъ со-ответственные соли щелочныхъ металловъ обыкновенно растворимы въ водѣ: такъ, соли угольной, фосфорной, борной и др. кислотъ для Mg и Ca въ водѣ почти нерастворимы. Это даетъ возможность отдѣлять щелочно-земельные металлы отъ щелочныхъ. Для этого къ раствору смѣси солей обѣихъ группъ металловъ должно прибавить раствора углеамміачной соли: чрезъ двойное разложение образуются и перейдутъ въ осадокъ нерастворимыя углекислыя соли щелочно-земельныхъ металловъ, а металлы щелочей останутся въ растворѣ: $RX^2 + Na^2CO^3 = RCO^3 + 2NaX$.

Замѣтимъ здѣсь, что окислы щелочно-земельныхъ металловъ часто носятъ особыя названія: MgO называютъ магнезію или горькоземомъ, CaO известью.

Въ первичныхъ породахъ известь и магнезія соединены съ кремнеземомъ, иногда въ измѣнчивыхъ количествахъ, такъ что въ большинствѣ случаевъ преобладаетъ известь, иногда—магнезія, причемъ оба окисла, какъ сходные другъ съ другомъ, замѣняютъ другъ друга въ эквивалентныхъ количествахъ. Различные виды *амфиболовъ*, *роговокъ обманокъ* или амфиболовъ и сходныхъ съ ними минераловъ, входящихъ почти во всѣ каменныя горныя породы, содержатъ въ себѣ такія соединенія извести и магнезіи съ кремнеземъ. Большинство первичныхъ горныхъ породъ содержать, кромѣ того, глиноземъ, кали и натръ. Измѣняясь подъ вліяніемъ воды и воздуха, содержащихъ CO^2 , породы эти отдають водѣ известь и магнезію, а потому онѣ заключаются во всякой водѣ, особенно въ морской. **Углекислыя соли** $CaCO^3$ и $MgCO^3$, встрѣчающіяся въ природѣ очень часто, **растворяются въ избыткѣ воды, насыщенной углекислотою** [10], а потому въ природѣ много водъ, содержащихъ эти соли и спо-

собныхъ ихъ выдѣлять при испареніи. 1 килогр. воды, насыщенной (подъ обык. дав.) CO^2 , растворяетъ, однако, не болѣе 3 гр. $CaCO^3$. Такія воды, по-немногу испаряя углекислоту, выдѣляютъ нерастворимый осадокъ $CaCO^3$. Можно съ увѣренностью утверждать, что образованіе столь распространенныхъ въ природѣ пластовъ углекислыхъ солей кальція и магія было именно таково, потому что такіе слои, дѣйствительно, имѣютъ строеніе напластанное, т. е. такое, какое должны представлять осадки на днѣ моря, постепенно накопляющіеся. При томъ среди этихъ пластовъ часто находятся остатки морскихъ животныхъ и растеній, раковинъ и т. п., и весьма вѣроятно, что присутствіе организмовъ морской воды играло первую роль въ осажденіи углекислыхъ солей изъ морской воды, п. ч. растенія берутъ CO^2 , а многіе организмы поглощаютъ $CaCO^3$ и умирая даютъ осадки известняковъ, напр., мѣль, состоящій почти сплошь изъ мелкихъ остатковъ известковыхъ панцирей микроскопическихъ животныхъ. Такія осадочныя углеизвестковые и углемагнезіальныя породы составляютъ важнѣйшее мѣстонахожденіе описываемыхъ нами металловъ. Въ нихъ обыкновенно преобладаетъ известь, потому что и въ горныхъ породахъ, и въ текучей водѣ ея болѣе, чѣмъ MgO , и въ такомъ случаѣ такія напластанныя породы носятъ названіе **известняковъ**. Обыкновенная плита, употребляющаяся для тротуаровъ, лѣстницъ и т. п., и мѣль могутъ служить образцомъ этого рода образованій. Такіе известняки, въ которыхъ значительная часть извести замѣнена магнезіей, носятъ названіе **доломитовъ**. Доломиты отличаются твердостью и тѣмъ, между прочимъ, что не такъ легко, какъ известняки, съ кислотами выдѣляютъ до конца CO^2 . Доломиты [11] иногда содержатъ равное число ча-

[11] Образованіе доломитовъ можетъ быть объяснено, если только мы представимъ себѣ, что растворъ магнезіальной соли дѣйствуетъ на углеизвестковую соль. Чрезъ двойное разложение можетъ произойти углемагнезіальная соль, и должно (гл. 12) представить, что такой процессъ можетъ остановиться на некоторомъ предѣлѣ, при которомъ получится смѣсь углеизвестковой и углемагнезіальной

[10] Na^2CO^3 и др. углещелочныя соли съ угольною кислотою даютъ кислыя соли, менѣе растворимыя, чѣмъ средняя; здѣсь наоборотъ: при избыткѣ CO^2 образуется соль, болѣе растворимая, чѣмъ средняя, но эта кислая соль еще болѣе непостоянна, чѣмъ $NaHCO^3$.

стиць углеизвестковой и углемгнезіальной солей; онѣ являются иногда и въ кристаллическомъ видѣ, что очень понятно, потому что и самая углеизвестковая соль въ такомъ видѣ также чрезвычайно обыкновенна въ природѣ и тогда известна подъ названіемъ **известковаго шпата**, а природная кристаллическая углемгнезіальная соль называется **магнезитомъ**. Образование кристаллическихъ видоизмѣненій нерастворимыхъ углекислыхъ солей понятно при возможности медленнаго осажденія изъ растворовъ, содержащихъ угольную кислоту. Изъ морской воды (гл. 10), кромѣ того, получается сѣрно-известковая и сѣрно-магнезіальная соли, а потому онѣ встрѣчаются какъ въ пластахъ, такъ и въ источникахъ. Должно замѣтить, что магнезія удерживается въ морской водѣ значительное количество потому именно, что сѣрномагнезіальная соль и хлористый магній значительно растворимы въ водѣ; извести же въ морской водѣ мало, потому что сѣрноизвестковая соль въ водѣ мало растворима, а потому должно ожидать и дѣйствительно находятся въ природѣ большія массы сѣрноизвестковой соли, или **гипса** $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Гипсъ иногда, какъ, напримѣръ, у насъ на Волгѣ, въ Донецкомъ и Остзейскомъ краѣ, образуетъ цѣлые громадные пласты, тянущіеся на многіе десятки километровъ. Въ гораздо меньшемъ количествѣ (часто въ количествѣ долей процента, рѣже въ большемъ) известъ и магнезія входятъ въ составъ всякой плодородной почвы; но безъ содержанія этихъ основаній почва не можетъ производить растений. Въ особенности важно содержаніе въ почвѣ извести; при ея недостаткѣ — увеличеніе ея производить обыкновенно увеличеніе урожая, хотя сами по себѣ чисто известковыя почвы бесплодны. Оттого-то удобряютъ

солей. Гайдингеръ нагревалъ при 200° въ запаянной трубкѣ смѣсь углеизвестковой соли CaCO_3 съ растворомъ паянаго количества сѣрномагнезіальной соли MgSO_4 , и тогда, дѣйствительно, часть магнезіи перешла въ состояніе углемгнезіальной соли MgCO_3 , а часть извести перешла въ гипсъ CaSO_4 . Любавинъ (1892) показалъ, что MgCO_3 растворяется въ солевой водѣ болѣе, чѣмъ CaCO_3 , что имѣетъ свое значеніе для пониманія состава морской воды.

почву какъ самую известью [12], такъ и мергелемъ, т. е. глиною, смѣшанною съ нѣкоторымъ количествомъ углеизвестковой соли, а такіе пласты распространены почти всюду. Изъ почвы известъ и магнезія (въ меньшемъ количествѣ) поступаютъ въ растенія, гдѣ находятся въ состояніи солей. Нѣкоторыя изъ этихъ солей выдѣляются внутри растеній въ кристаллическомъ видѣ, напр., щавелево-известковая соль. Известъ растеній служитъ источникомъ для образованія различныхъ известковыхъ отложеній, столь обыкновенныхъ въ животныхъ всѣхъ классовъ. Кости высшихъ животныхъ, раковины слизняковъ, оболочки морскихъ ежей и т. п. содержатъ въ себѣ известковыя соли, а именно, раковины — преимущественно углеизвестковую, а кости — преимущественно фосфорно-известковую соли. Нѣкоторые известняки почти цѣликомъ составлены изъ такихъ отложеній. Напр., Одесса расположена на подобномъ известнякѣ, состоящемъ изъ раковинъ. Такимъ образомъ магній и кальцій находятся всюду въ природѣ, но кальцій преобладаетъ.

Такъ какъ известъ и магнезія образуютъ основанія, во многихъ отношеніяхъ сходныя, то долгое время ихъ не различали между собою, хотя изъ Италіи давно получали магнезію, какъ лекарство, но только въ XVIII столѣтіи Блеккъ, Бергманъ и другіе отличили магнезію отъ извести.

Металлическій магній (тоже и Ca) не получается при прокалываніи окиси магнія или углемгнезіальной соли съ углемъ, какъ получаютъ щелочные металлы [13], но магній выдѣляется

[12] Несомнѣнное дѣйствіе ѣдкой извести на увеличеніе урожая почвы, если не всякой, то по крайней мѣрѣ обычной, долго бывшей подъ хлѣбами, основывается не столько на потребности растеній въ самой извести, сколько на тѣхъ химическихъ и физическихъ измѣненіяхъ, которыя известъ производитъ въ почвѣ, особенно какъ сильное основаніе, содѣйствующее измѣненію минеральныхъ и органическихъ началъ почвы.

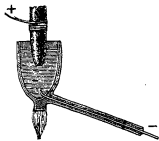
[13] Натрій и калий только при бѣлокалительномъ жарѣ и очень слабо разлагаютъ MgO , вѣроятно, по двумъ причинамъ. Во-первыхъ, потому, что $\text{Mg} + \text{O}$ отдѣляетъ болѣе тепла (около 140 тыс. калор.), чѣмъ $\text{K}^+ + \text{O}$ или $\text{Na}^+ + \text{O}$ (около 100 т. кал.), а во-вторыхъ, потому, что магнезія не плавна въ жару печей и не можетъ дѣйствовать на уголь, калий

при дѣйствіи гальв. тока на сплавленный хлористый магній (лучше съ подмѣсю KCl); Деви и Бюсси получили металлическій магній, дѣйствуя парами калия на хлористый магній. По Девиллю магній стали готовить въ довольно значительныхъ количествахъ такимъ же способомъ, замѣняя калий натріемъ. Въ закрытомъ тиглѣ сплавляютъ безводный хлористый магній съ прибавкою поваренной соли и фтористаго кальция. Эти послѣдніе служатъ только для облегченія образованія сплавленной массы до и послѣ реакціи, что необходимо для устранения вліянія доступа воздуха. Въ расплавленную сильно накаленную массу бросаютъ на каждыя пять частей хлористаго магнія одну часть измельченнаго натрія и, послѣ перемѣшиванія, реакція происходитъ очень скоро, — магній выдѣляется: $MgCl^2 + Na^2 = Mg + 2NaCl$. Въ большомъ видѣ получаемый при этомъ порошкообразный металлическіе магній подвергаютъ затѣмъ перегонкѣ при бѣлокалильномъ жарѣ. Эта перегонка необходима для магнія, полученнаго указаннымъ способомъ, потому что получаемый металлъ не однороденъ [14],

или натрій, то-есть не приходитъ въ то подвижное состояніе, которое необходимо для реагирования. Одной первой причины недостаточности для пониманія отсутствія реагирования между углемъ и магнезіемъ, п. ч. желѣзо и уголь, соединяясь съ кислородомъ, развиваютъ менѣе тепла, чѣмъ Na или K, а все же ихъ выдѣляютъ. Что касается до хлористаго магнія, то онъ разлагаетъ Na и K не только потому, что соединеніе ихъ съ хлоромъ развиваетъ болѣе тепла, чѣмъ соединеніе ихъ съ магниемъ ($Mg + Cl^2$ даетъ 150, а $Na^2 + Cl^2$ около 195 тыс. кал.), но и потому, что при накаливаніи происходитъ сплавленіе какъ $MgCl^2$, такъ и двойной соли. Вѣроятно было однако ожидать обратной реакціи, и Вилклеръ (1890) показалъ, что Mg восстанавливаетъ окислы щелочныхъ металловъ (гл. 13, вын. 42).

[14] Обыкновенно въ продажномъ магніи содержится отчасти азотистый магній (Девилль и Каронъ) Mg^2N^2 , то-есть продуктъ замѣщенія амміака, образовавшійся (что легко демонстрировать на опытѣ) прямо при накаливаніи магнія въ азотѣ. Онъ представляетъ желтозеленый порошокъ, съ водою, какъ Na^2N и т. п. (см. конецъ главы), дающій NH^3 и MgO , съ CO^2 при накаливаніи синеродъ. Пашковецкій (1893) показалъ, что Mg^2N^2 очень легко и чисто происходитъ при накаливаніи Mg въ струѣ NH^3 . Болѣе чистый магній получается при дѣйствіи гальваническаго тока на $MgCl^2$.

горитъ неравномѣрно, а его приготовляютъ чаще всего для освѣщенія. Въ настоящее время магній добывается заводскимъ образомъ дѣйствіемъ тока на обезвоженный и сплавленный карналлитъ, т. е. двойную соль $MgCl^2$ и KCl, такъ какъ токомъ сперва разлагается $MgCl^2$, и магній на катодѣ (стѣнкахъ желѣзнаго тигля, гдѣ плавится карналлитъ) отлагается и сплавляется. Въ лабораторіи это разложеніе ведутъ часто въ глиняныхъ курительныхъ трубкахъ, какъ показано на рисункѣ. Магній представляетъ



Лабораторное получение Mg дѣйствіемъ тока на сплавленный карналлитъ.

металлъ уд. вѣса 1,75, бѣлый, какъ сербро, уже немягкій, какъ металлы щелочные, напротивъ того—твердый, какъ и большинство обыкновенныхъ металловъ. Это понятно изъ того, что онъ плавится уже довольно высоко, выше 500° , кипитъ около 1000° . Онъ ковокъ и тягучъ, какъ и обыкновенные металлы, такъ что изъ него легко готовить проволоки и ленты; въ этомъ послѣднемъ видѣ онъ находитъ чаще всего примѣненіе въ практикѣ для освѣщенія. Въ отличіе отъ щелочныхъ металловъ, магній, при обыкновенной температурѣ, не разлагаетъ влагу воздуха, такъ что почти не измѣняется на воздухѣ, онъ даже не измѣняется отъ воды, при обыкновенной температурѣ, такъ что можетъ быть промытъ (отдѣленъ отъ NaCl); только при температурѣ кипѣнія воды [15] магній разлагаетъ воду, выдѣляя водородъ. Это понятно отчасти изъ того, что, разлагая воду, магній образуетъ нерастворимый въ водѣ гидратъ MgH^2O^2 , покрывающій металлъ и препятствующій дальнѣйшему дѣйствію воды. Изъ кислотъ магній легко вытѣсняетъ водородъ, образуя магнезійныя соли. Зажжен-

[15] Перепись водорода (Вельдинъ) растворяетъ магній. Реакція, сколько мнѣ извѣстно, не изучена и вѣроятно образуется соединеніе перекиси Mg съ H^2O^2 .

ный, онъ **горитъ** не только въ кислородѣ, но и въ воздухѣ, даже въ CO_2 , образуя бѣлый порошокъ окиси магнія или магнезій, причемъ **отдѣляетъ** бѣлый, чрезвычайно **яркій свѣтъ**. Сила этого свѣта зависитъ, конечно, отъ того, что Mg (24 вѣс. части), сгорая, развиваетъ около 140 тыс. ед. тепла, и результатъ горѣнія магнія составляетъ магнезій MgO , не плавящаяся въ жару, и потому пары горящаго магнія будутъ заключать въ себѣ накаленный порошокъ нелетучей и неплавкой магнезій, а слѣдовательно, будутъ представлять условія для развитія яркаго свѣта. Свѣтъ, издаваемый горящимъ магниемъ, заключаетъ много лучей, дѣйствующихъ химически и находящихся въ фиолетовой (и ультрафиолетовой) части спектра. Оттого горящій магній можетъ быть употребляемъ при сниманіи фотографическихъ изображеній, даже моментальныхъ [16].

Вслѣдствіе большого сродства къ кислороду, магній **возстановляетъ** многіе металлы (Zn, Fe, Bi, Sb, Cd, Sn, Pb, Cu, Ag и др.) изъ раствора ихъ солей при обыкновенной температурѣ [17], а при накаливаніи порошокъ магнія отнимаетъ кислородъ отъ NaHO , KHO , SiO_2 , Al_2O_3 , B_2O_3 и др., такъ что этимъ путемъ, прямо нагревая въ тугоплавкомъ пробирномъ цилиндрѣ смѣсь порошка кремнезема и магнія, можно получать кремній и многія иныя простыя тѣла [18]. Сродство магнія къ галоидамъ слабѣе, чѣмъ къ кисло-

[16] Для сожиганія употребляютъ особенный механизмъ, въ родѣ часового, въ которомъ вращается цилиндръ, обмотанный лентой или проволокой магнія. При этомъ вращеніи проволока магнія равномерно подвергается разматыванію и горѣнію, и такимъ образомъ горѣніе можетъ продолжаться нѣкоторое время равномерно. Того же достигаютъ въ особенныхъ лампахъ, заставляя на пламя падать изъ воронкообразнаго резервуара смѣсь песку съ измельченнымъ магниемъ. Для снятія фотографій удобнѣе всего вдуть порошокъ магнія въ блѣдное (спиртовое или газовое) пламя, а для моментальныхъ снимковъ (В. Д. Менделѣевъ, 1889) зажигать искрой отъ румкорфоровой спирали патроны изъ смѣси порошка магнія и бертолетовой соли.

[17] По наблюдениямъ Мааск, Comaille, Böttger и др. Возстановленія при накаливаніи, приведенныя далѣе, указаны Gleater, Phipson, Parkinon и Gallemanp.

[18] Такое дѣйствіе металлическаго магнія зависитъ, какъ отъ его летучести, такъ и отъ

роду [19], какъ видно уже изъ того, что растворъ іода слабо реагируетъ съ магниемъ, однако въ парахъ іода, брома и хлора магній горитъ. Характеръ магнія опредѣляется также тѣмъ, что всѣ его соли способны, особенно съ водою, при сравнительно невысокой степени жара, разлагаться, выдѣляя элементы кислоты и оставляя нелетучую и неизмѣняющуюся въ жару окись магнія. Разумѣется, это относится до тѣхъ кислотъ, которыя сами способны въ жару улетучиваться. Даже сѣрно-магнезійная соль, при дѣйствіи того жара, въ которомъ плавится желѣзо, вполне разлагается, оставляя окись магнія. Такое разложеніе для магнезійныхъ солей идетъ гораздо легче, чѣмъ для известковыхъ. Напр., MgCO_3 разлагается до конца при 170° , оставляя MgO . Та же магнезій или окись магнія встрѣчается, какъ въ водномъ, такъ и въ безводномъ состояніи, въ природѣ (безводная магнезій въ видѣ минерала *периклаза* MgO , а водная называется *бруцитомъ* MgH_2O_2). Магнезій составляетъ извѣстное медицинское средство (жженая магнезій, *magnesia usta seu calcinata*). Это бѣлый, весьма мелкій и очень объемистый порошокъ, удѣльнаго вѣса 3,4; она не плавится при жарѣ печей, а лишь уплотняется или спекается въ пламени гремучаго газа. Съ водою безводная окись магнія, при долгомъ прикосновеніи, соединяется, хотя очень медленно, образуя гидратъ $\text{Mg}(\text{HO})_2$; который при прокаливаніи чрезвычайно легко, раньше краснокалильнаго жара, выдѣляетъ воду и, обратно, даетъ безводную магнезій. Такой гидратъ получается прямо въ видѣ студенистаго, аморфнаго вещества, при смѣшеніи растворимой щелочи съ растворомъ какой-либо соли магнія: $\text{MgCl}_2 + 2\text{KHO} = \text{Mg}(\text{HO})_2 + 2\text{KCl}$. Такое разложеніе происходитъ до конца, почти весь магній переходитъ въ оса-

того, что магній, соединяясь съ даннымъ количествомъ кислорода, выдѣляетъ болѣе тепла, чѣмъ Al, Si, K и др. простыя тѣла.

[19] Деви, накаливая MgO въ хлорѣ, замѣтилъ полное замѣщеніе, потому что получилъ объемъ кислорода въ два раза меньшій объема хлора; вѣроятно, однако, что, вслѣдствіе образованія хлорокиси (гл. 11, выш. 30), разложеніе не идетъ до конца и ограничивается обратною реакцію.

докъ, а это ясно показываетъ почти полную нерастворимость магнѣзіи въ водѣ. Вода растворяетъ развѣ самое незначительное количество водной магнѣзіи, а именно, одна ея часть растворяется въ 55000 частяхъ воды, но все таки растворъ реагируетъ щелочнымъ образомъ и даетъ, напримѣръ, съ фосфорной солью осадокъ фосфорномагнезіальной соли, еще менѣе растворимой. Магнѣзія не только растворяется въ кислотахъ, образуя соли, но и вытѣсняетъ нѣкоторыя другія основанія, напримѣръ, амміакъ изъ амміачныхъ солей при кипяченіи, а водная окись притягиваетъ также угольную кислоту изъ воздуха. Всѣ соли магнѣзіи безцвѣтны, какъ и соли Ca, K, Na, если онѣ образованы безцвѣтною кислотой. Растворимыя изъ нихъ имѣютъ горькій вкусъ, отчего магнѣзія и получила названіе *горькозема* (Bittererde). По сравненіи со щелочами, магнѣзія есть основаніе слабое, такъ какъ образуетъ мало прочныя соли, легко даетъ основныя соли, трудно образуетъ кислыя соли и способна давать двойныя соли съ солями щелочей, что свойственно именно слабымъ основаніямъ, какъ увидимъ при знакомствѣ съ разными металлами.

Способность магнѣзіальныхъ солей давать двойныя и основныя соли выступаетъ чрезвычайно часто въ реакціяхъ. Особенно примѣчательна способность солей магнѣзіи образовать **двойныя соли съ солями аммоніа**. Если смѣшать насыщенные растворы $MgSO^4$ и $(NH^4)^2SO^4$, то прямо осаждается кристаллическая двойная соль $Mg(NH^4)^2(SO^4)^2 \cdot 6H^2O$ [20]. Крѣпкій растворъ обыкновенной углеамміачной соли растворяетъ MgO и $MgCO^3$ и осаждаетъ кристаллы двойной соли $Mg(NH^4)^2(CO^3)^2 \cdot 4H^2O$, изъ которыхъ вода извлекаетъ углеамміачную соль. При избыткѣ амміачной соли двойная соль переходитъ въ растворъ [21], а потому если въ растворѣ имѣется соль магнѣзіи и избытокъ амміачной соли,

напр., нашатыря, то Na^2CO^3 не осаждаетъ уже углемагнезіальной соли. Смѣсь растворовъ $MgCl^2$ и NH^4Cl при испареніи и охлажденіи даетъ двойную соль $Mg(NH^4)Cl^2 \cdot 6H^2O$ [22]. Подобно амміачнымъ солямъ и соли калия также способны соединяться съ солями магнѣзіи [23]. Такова, напримѣръ, та двойная соль $MgKCl^2 \cdot 6H^2O$, называемая **карналлитомъ**, которая находится въ Стасфуртскихъ соляныхъ копяхъ [24] и образуется при охлажденіи насыщеннаго раствора KCl съ избыткомъ $MgCl^2$. Насыщенный растворъ $MgSO^4$ растворяетъ K^2SO^4 , а насыщенный растворъ этой послѣдней растворяетъ твердую $MgSO^4$. Изъ такихъ растворовъ кристаллизуется двойная соль $K^2Mg(SO^4)^2 \cdot 6H^2O$, совершенно сходственная съ такою же, вышеупомянутою амміачною солью [25], встрѣчающейся въ Стас-

[22] Если прибавить къ раствору $MgCl^2$ излишекъ ѣдкаго амміака, то въ осадкѣ выделяется только половина магнѣзіи $2MgCl^2 + 2NH^4OH = Mg(OH)^2 + MgNH^4Cl^2 + NH^4Cl$. Растворъ NH^4Cl съ MgO выделяетъ амміакъ и образуетъ растворъ той же соли: $MgO + 3NH^4Cl = MgNH^4Cl^2 + H^2O + 2NH^3$. Изъ амміачномагнезіальныхъ двойныхъ солей фосфорная соль $MgNH^4PO^4 \cdot 6H^2O$ почти не растворима въ водѣ (въ литрѣ растворяется 0,07 гр.) и даже въ присутствіи амміака. Въ видѣ этой соли осаждаютъ очень часто магнѣзію изъ растворовъ, въ которыхъ она удержана амміачными солями. А такъ какъ известъ не удерживается въ растворѣ отъ присутствія амміачныхъ солей, а осаждается тогда содою и т. п., то весьма легко *раздѣлять* на основаніи этихъ свойствъ CaO отъ MgO .

[23] Чтобы видѣть природу и причину образования двойныхъ солей, достаточно взглянуть на нихъ съ той стороны (хотя она не обнимаетъ всей сущности дѣла), что одинъ изъ металловъ такихъ солей (напр. K) легко даетъ кислыя соли, другой (напр. здѣсь Mg) основныя, въ первомъ преобладаютъ свойства рѣзкихъ основныхъ элементовъ, во второмъ они ослаблены, и образуемыя имъ соли носятъ на себѣ характеръ кислотъ, напр., соли алюминія или магнѣзіи во многихъ случаяхъ дѣйствуютъ какъ кислоты. При взаимномъ соединеніи оба эти свойства соединяющихся солей какъ бы находятъ удовлетвореніе.

[24] О карналлитѣ упомянуто въ главѣ 10 (вын. 4) и въ гл. 13-й. Тамъ же находится много *камнѣца* $KMgCl(SO^4) \cdot 3H^2O$ (уд. вѣсъ 2,13, на 100 ч. воды раств. при 18° 79,6 ч.). Въ этой двойной соли 2 металла и 2 галонда. Вейтъ (1889) получилъ и бромистое соединеніе, соответствующее карналлиту.

[25] Составныя части нѣкоторыхъ изъ двойныхъ солей диффундируютъ съ неодинаковою скоростію и такъ, что въ диффундировавшемъ

[20] Даже растворъ NH^4Cl даетъ съ $MgSO^4$ эту соль. Ея уд. вѣсъ 1,72; 100 ч. воды растворяютъ при 0° 9,0, при 20° 17,9 ч. безводной соли; около 130° терется вся вода.

[21] Это примѣръ равновѣсія и вліянія массы: двойная соль водою разлагается, но если взять растворъ той части, которая образуется при разложеніи, то вода все растворяетъ.

сфуртѣ (минер. шенить). Ближайшіе аналоги магнезіи способны давать точно

такія же по кристаллической формѣ (одноклинобѣрной системы) и по со-

растворѣ получается иное отношеніе составляющих солей, чѣмъ во взатомъ въ видѣ двойной соли, что показываетъ повидимому разложеніе такихъ солей водою. Двойныя соли, подобныя карналлиту, $MgK^{2}(SO_4)^2 \cdot 6H_2O$ и квасцамъ, всѣ относятся сюда, по Рюдорфу (1888). Но такія соли, какъ рвотный камень, двойныя шавелевыя соли и двойныя синеродистыя, диффундируя, не раздѣляются, что, по всей вѣроятности, зависитъ какъ отъ относительной скорости диффузіи составляющихъ солей, такъ и отъ мѣры сродства, дѣйствующаго между солями. Тѣ сложныя равновѣсія, которыя существуютъ между водою, отдѣльными солями MX и NY и двойною солью MNXY, уже отчасти изслѣдованы при томъ случаѣ, когда система гетерогенна (то есть: когда что либо выдѣляется въ твердомъ видѣ изъ жидкаго раствора), но случаи равновѣсія въ гомогенной жидкой средѣ (въ растворѣ) менѣе ясны, потому что касаются теоріи самыхъ растворовъ, которую нынѣ еще нельзя считать законченною (глава 1, выноски 19 и др.). Что же касается до гетерогеннаго разложенія двойныхъ солей, то давно извѣстно, что такія соли, какъ карналлитъ и $K^2Mg(SO_4)^2$, отдають водѣ, если ея взято количество, недостаточное для растворенія, болѣе растворимую соль, т. е. двойную соль вода разлагаетъ. Для полного насыщенія 100 ч. воды послѣдней двойной соли (безводной) идетъ при 0° 14,1, при 20° 25 ч., при 60° 50,2 ч., тогда какъ 100 ч. воды растворяютъ $MgSO_4$ при 0° 27 ч., при 20° 36 ч., при 60° 55 ч., если взята безводная соль (вын. 27). Изъ всѣхъ равновѣсій, относящихся до возможныхъ двойныхъ солей, болѣе всѣхъ изучена до сихъ поръ система, содержащая воду, Na^2SO_4 , $MgSO_4$ и двойную ихъ соль $Na^2Mg(SO_4)^2$, которая кристаллизуется съ 4 или съ 6H₂O. Первый кристаллогидратъ $MgNa^2(SO_4)^2 \cdot 4H_2O$ находится въ Стаффуртѣ и осѣдаетъ изъ многихъ астраханскихъ соленыхъ озеръ, а потому носитъ названіе астраханита. Уд. вѣсъ одноклиномерныхъ призмъ этого кристаллогидрата 2,22. Если эту соль въ видѣ мелкаго порошка смѣшать съ должнымъ (по уравненію) количествомъ воды, то смѣсь, какъ алебастръ, застываетъ въ однородную массу, если темпер. будетъ ниже 22° (van Hoff und van Deventer 1886, Bakhuis Rozeboom 1887), если же выше этой *переходной температуры* (point de transition), то вода и двойная соль не реагируютъ: $MgNa^2(SO_4)^2 \cdot 4H_2O + 13H_2O = Na^2SO_4 \cdot 10H_2O + MgSO_4 \cdot 7H_2O$, т. е. не застываютъ или не даютъ смѣси глауберовой и горькой солей. Если смѣсь (въ пайномъ количествѣ) растворовъ этихъ солей испарять и для избѣжанія пересыщеннаго раствора прибавлять къ сгущенному раствору кристаллы какъ астраханита, такъ и двухъ отдѣльныхъ солей, могущихъ изъ него происходить, то при температурахъ выше 22° происходитъ исключительно одинъ астраханитъ (это и есть его способъ полученія), а при температурахъ низшихъ отдѣльныя соли Mg и Na². Если въ твердомъ видѣ смѣшать пайное количество глаубе-

ровой и горькой соли, то при температурахъ ниже 22° измѣненія нѣтъ, а при высшихъ происходитъ астраханитъ и вода. Объемъ, отбѣчающей граммовъ вѣсу $Na^2SO_4 \cdot 10H_2O = 322/1,46 = 220,5$ к. с., $MgSO_4 \cdot 7H_2O = 246/1,68 = 146,4$, слѣдовательно, ихъ смѣсь въ пайномъ количествѣ займетъ объемъ 366,9 куб. сант. Объемъ астраханита = $334/2,22 = 150,5$, а объемъ $13H_2O = 234$, слѣдовательно, сумма = 380,5 куб. сант., а потому въ соответственномъ приборѣ (родъ термометра съ масломъ и порошокъ смѣси горькой и глауберовой солей) легко слѣдить за образованіемъ астраханита и видѣть по измѣненію объема, что ранѣе 22° оно не совершается, а при высшихъ температурахъ идетъ тѣмъ скорѣе, чѣмъ выше температура. При переходной температурѣ растворимость астраханита и смѣси составляющихъ солей одна и та же, при высшей же температурѣ растворъ, насыщенный для смѣси отдѣльныхъ солей, будетъ пересыщеннымъ для астраханита, а при низшихъ температурахъ растворъ астраханита будетъ пересыщенъ для составляющихъ солей, какъ это съ особою подробностію разобрали Karsten, Deacon и др. Розебуумъ показалъ, что есть два предѣльныхъ состава растворовъ, могущихъ существовать при двойной соли; они получаются при раствореніи смѣси двойной соли и каждой ея составной части. Ванъ Гюфъ показали, кромѣ того, что стремленіе къ образованію двойныхъ солей оказываетъ ясное вліяніе на ходъ двойныхъ разложеній, потому что смѣсь $2MgSO_4 \cdot 7H_2O + 2NaCl$ при температурахъ выше 31° переходитъ въ $MgNa^2(SO_4)^2 \cdot 4H_2O + MgCl^2 \cdot 6H_2O + 4H_2O$, а ниже 31° этого двойного разложенія нѣтъ, а оно идетъ въ обратную сторону, что можно показать вышеуказан. способами. (Ванъ деръ Гейде получилъ кали-астраханитъ $K^2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$ изъ растворовъ составныхъ солей при 100°).

Изъ этихъ примѣровъ надъ двойными солями ясно видна столь же тѣсная зависимость между температурою и образованіемъ веществъ, какъ между температурою и перемѣною состоянія. Это тѣ же понятія Девиля о диссоціаціи, но уже расширенныя въ сторону перехода твердаго состоянія въ жидкое и обратно. Съ другой стороны здѣсь видно, сколькую существенную роль въ образованіи соединеній играетъ вода, а какъ средство съ кристаллизационною водою по своему существу сходно со средствомъ солей между собою, а слѣдовательно, и со средствомъ кислотъ къ основаніямъ, потому что образованіе двойныхъ солей ничѣмъ существеннымъ (кромѣ мѣры сродства, т. е. количественной стороны) не отличается отъ образованія самихъ солей. Когда $NaHO$ съ HNO^3 даетъ $NaNO^3$ и воду, явленіе по существу то же, что при образованіи изъ $Na^2SO_4 \cdot 10H_2O$ съ $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ астраханита. Въ обоихъ случаяхъ вода выдѣляется и объемы измѣняются. Этими замѣчаніями, относящимися преимущественно къ астраханиту, я хотѣлъ дать одинъ изъ примѣровъ того рода химич. изслѣдованій, кот. въ настоящее время чаще всего разбирается при помощи т. наз. правила фазъ, най-

ставу двойные соли, которые (см. гл. 15-ю) также, как эта соль, способны легко (до 140°) терять всю свою кристаллизационную воду и отбывают сфернокислымъ солямъ, типомъ которыхъ служатъ **сѣрномагнезіальная соль** $[26]$ $MgSO^4$. Она является въ Стасфуртѣ въ видѣ *кизерита* $MgSO^4 \cdot H^2O$, а изъ растворовъ выделяется обыкновенно въ видѣ семиводной соли $MgSO^4 \cdot 7H^2O$, изъ пересыщенныхъ же въ видѣ шестиводной $MgSO^4 \cdot 6H^2O$, при охлажденіи ниже 0° кристаллиз. 12-ти водная соль, а раств., представляющей составъ, близкій къ $M:SO^4:24H^2O$, застываетъ вполнѣ при -5° [27]. Такимъ образомъ между водою и

большее достоинство кот. состоитъ въ томъ, что оно даетъ возможность съ графическою ясностію выразить сложныя отношенія, здѣсь встречающіяся. Въ нѣсколькихъ друг. случаяхъ указы подобныя же примѣры, а для $FeCl^3$ (гл. 22) данъ и примѣръ графическаго изображенія явленія подобнаго рода. Подробности должно искать уже въ физической или теоретической химіи.

[26] Эта соль, а особенно ея кристаллогидратъ съ $7H^2O$, известна въ обихѣ и подъ названіемъ горькой (Bittersalz), эссенской или англійской. Съ давнихъ поръ употребляется, какъ слабительное. Легко получается изъ магнезій и сѣрной кислоты, выделяется при испареніи морской воды и воды многихъ соленыхъ источниковъ. Когда для добыванія CO^2 употребляютъ магнезій $MgCO^3$ и сѣрную кислоту, въ растворѣ остается $MgSO^4$. Если долонить, то-есть смѣсь $MgCO^3$ съ $CaCO^3$, облить раствор. HCl , пока останется меньше половины соли, то растворяется преимущественно $CaCO^3$, а остается $MgCO^3$, котор. при дѣйствіи сѣрной кислоты даетъ растворъ $MgSO^4$.

[27] Безводная соль $MgSO^4$ (уд. вѣсъ 2,61), оставаясь во влажномъ воздухѣ, притягиваетъ $7H^2O$, накаленная въ парахъ воды или HCl , даетъ H^2SO^4 , съ углемъ при накалываніи $2MgSO^4 + C = 2SO^2 + CO^2 + 2MgO$. Одноводная соль (кизеритъ) $MgSO^4 \cdot H^2O$ (удѣльн. вѣсъ 2,56) только съ трудомъ растворяется въ водѣ, остается при нагреваніи другихъ кристаллогидратовъ до 135° . Шестиводная соль диморфна. Если приготовить растворъ, насыщенный при кипѣніи, и охладить безъ доступа кристаллодо 7-ми водной соли, то кристаллизуетъ $MgSO^4 \cdot 6H^2O$ въ видѣ столь же непрочныхъ, какъ $Na^2SO^4 \cdot 7H^2O$ *одноклиномерныхъ* призмъ (Loewel, Marignac), а если прибавить призматическіе кристаллы квадратной системы мѣдионикелевой соли состава $MSO^4 \cdot 6H^2O$, то на нихъ осаждаются кристаллы $MgSO^4 \cdot 6H^2O$ также въ видѣ призмъ *квадратной* системы (Lescoq de Boisbandran). Обыкновенный кристаллогидратъ $MgSO^4 \cdot 7H^2O$ горькой соли *ромбической* системы получается при кристаллизаціи ниже 30° . Удѣльный вѣсъ 1.69. Въ пустотѣ или при 100° терять $5H^2O$, при 132° $6H^2O$,

$MgSO^4$ можетъ существовать нѣсколько определенныхъ болѣе или менѣе устойчивыхъ равновѣсій, и двойную соль $MgSO^4 \cdot K^2SO^4 \cdot 6H^2O$ можно разсматривать, какъ одну изъ такихъ равновѣсныхъ системъ, тѣмъ болѣе, что въ ней $6H^2O$, тогда какъ $MgSO^4$ способна соединяться въ прочнѣйшую систему съ $7H^2O$, и на двойную соль можно смотрѣть, какъ на этотъ кристаллогидратъ съ замѣною частицы H^2O частицею K^2SO^4 [28].

при 210° всѣ $7H^2O$ (Гремъ). Если въ насыщенный растворъ положить кристаллы желѣзнаго или кобальтова купороса, то нарастаютъ *гексагональные* кристаллы 7-ми водной соли (Lescoq de Boisbandran), представляющіе непрочное равновѣсіе и быстро мутящіяся, вѣроятно отъ превращенія въ болѣе прочную обычную форму. Фришче, охлаждая насыщенные-растворы ниже 0° , получить смѣсь кристалловъ льда и 12-ти водной соли, легко распадошійся при температурахъ выше 0° Гутри показалъ, что слабыя растворы $MgSO^4$ выделяютъ при охлажденіи ледъ, пока содержаніе не достигаетъ состава $MgSO^4 \cdot 24H^2O$, который вполнѣ замерзаетъ при $-5^{\circ},3$ въ криогидратъ. Температура образования льда, по де Сорретъ и по Rüdorff, понижается на $0^{\circ},073$ для каждой вѣсовой части 7-ми водной соли на 100 воды. Это число даетъ (гл. 1, вын. 49) для 7-ми водной соли $i = 1$, какъ и для безводной. въ чемъ виденъ ясный примѣръ невозможности судить по темпер. образования льда о томъ состояніи соединенія, въ которомъ находится растворенное вещество.

Растворимость различныхъ кристаллогидратовъ сѣрномагнезіальной соли, по Loewel, также измѣняется, какъ и для Na^2SO^4 или Na^2CO^3 (гл. 12, вын. 7 и 18). На 100 ч. при 0° растворяется въ присутствіи 6-ти водной соли 40,75 $MgSO^4$, гексагональной 7-ми водной 34,67 $MgSO^4$, а при обыкновенныхъ кристаллахъ 7-ми водной только 26 ч. $MgSO^4$, то-есть для обычныхъ 7-ми водной соли растворы, дающіе остальные кристаллогидраты, будутъ пересыщенными. Все это показываетъ, сколь много разнообразныхъ видовъ болѣе или менѣе прочныхъ равновѣсій можетъ существовать между водою и раствореннымъ въ ней веществомъ, что и развито въ 1-й главѣ. Тщательно очищенная $MgSO^4$ въ водномъ растворѣ, по показанію Щербакова, на лакмусъ даетъ щелочную, а на фенолфталеинъ кислую реакцію. Удѣльные вѣса растворовъ нѣкоторыхъ солей магнія и кальція, приведенные при $15^{\circ}/4^{\circ}$, если вода $4^{\circ} = 10000$, суть:

$$\begin{aligned} MgSO^4 : s &= 9992 + 99,89p + 0,533p^2 \\ MgCl^2 : s &= \quad \quad + 81,31p + 0,372p^2 \\ CaCl^2 : s &= 9992 + 80,24p + 0,476p^2 \end{aligned}$$

[28] Гремъ даже отличалъ послѣдній пай кристаллизационной воды семиводной соли, какъ такой, который замѣняютъ другими солями, выставляя на видъ, что двойныя соли, подобныя $MgK^2(SO^4)_2 \cdot 6H^2O$, теряютъ всю воду до 135° , когда $MgSO^4 \cdot 7H^2O$ теряетъ только $6H^2O$.

Весьма примѣчательную особенность магнезій, какъ и другихъ слабыхъ оснований, особенно отвѣчающихъ многоэквивалентнымъ металламъ, составляетъ **способность давать основныя соли**. Столь сильныя, и притомъ отвѣчающія одноэквивалентнымъ металламъ, основанія, какъ кали и натръ, не образуютъ основныхъ солей, скорѣе уже даютъ кислыя соли, а магній легко и часто образуетъ именно основныя соли, особенно же съ кислотами слабыми, хотя есть окислы, напр., CuO и PbO , которые еще чаще даютъ основныя соли. Если смѣшать на холоду растворъ MgSO_4 съ растворомъ соды, то образуется студенистый осадокъ основной соли $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{MgCO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, но не вся магнезія при этомъ осаждается—часть ея остается въ видѣ кислой и двойной соли въ растворѣ. Если къ кипящему раствору MgSO_4 прибавить соды, то образуется осадокъ еще болѣе основной соли: $4\text{MgSO}_4 + 4\text{Na}_2\text{CO}_3 + 4\text{H}_2\text{O} = 4\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CO}_2 + \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Эта соль составляетъ лекарственное средство, **бѣлую магнезію** (*magnesia alba*), обыкновенно имѣющую видъ легкихъ, пористыхъ кусковъ. При нѣсколько измѣненныхъ температурѣ и условіяхъ разложенія, получаютъ другія основныя соли. Но тогда не получается **средняя соль** MgCO_3 , которая встрѣчается подъ именемъ магнезита въ природѣ и представляетъ ромбоэдры, имѣющіе удѣльный вѣсъ 3,056. Образование различныхъ основныхъ солей, въ сущности, показываетъ способность воды разлагать образующую среднюю соль. Есть, однако, возможность получить такую среднюю соль, какъ въ безводномъ, такъ и въ водномъ состояніи; для этого можетъ служить растворъ углемagneзіальной соли въ водѣ, содержащей угольную кислоту. Причина понятна — CO_2 есть одинъ изъ продуктовъ распадена MgCO_3 въ присутствіи воды. Если такой растворъ предоставить самопроизвольному испаренію, то онъ выдѣлитъ среднюю соль, содержащую воду, а при испареніи нагрѣтаго раствора въ струѣ угольной кислоты образуется безводная соль, даже кристаллическая и неизмѣняющаяся на воздухѣ, какъ природная [29]. Разлагающее дѣйствіе

воды на соли магнезія, прямо зависящее отъ слабыхъ основныхъ свойствъ магнезіи [30], яснѣе всего видно въ **хлористомъ магніи** MgCl_2 . Соль эта остается въ послѣднихъ маточныхъ разсолахъ при испареніи морской воды, а потому можно сказать [31], что и содержится въ ней. При охлажденіи достаточно сгущенныхъ растворовъ выдѣляется кристаллогидратъ $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [32], но если нагрѣвать далѣе (выше 106°) для удаленія воды, то вмѣстѣ съ нею начинается удаляться и HCl , такъ что

[29] Кристаллическая форма такимъ образомъ полученной безводной соли неодинакова съ кристаллической формой природной соли. Первая представляетъ ромбоэдры, сходныя съ тѣми, въ какихъ является углекислотная соль въ видѣ известкового шпата, а вторая представляетъ форму ромбическихъ призмъ, въ какихъ является иногда и въ природѣ та же известковая соль подъ названіемъ арагонита, какъ объ этомъ будетъ далѣе упомянуто.

[30] Сѣрниомагнезіальная соль вступаетъ въ нѣкоторыя реакціи, свойственныя самой сѣрной кислотѣ. Такъ, напримѣръ, при нагрѣваніи до краснокалиднаго жара хорошо составленной смѣси эквивалентныхъ количествъ водной сѣрниомагнезіальной соли и хлористаго натрія замѣчаютъ отдѣленіе хлористаго водорода, совершенно такъ, какъ при дѣйствіи сѣрной кислоты на поваренную соль: $\text{MgSO}_4 + 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MgO} + 2\text{HCl}$. Подобнымъ же образомъ сѣрниомагнезіальная соль дѣйствуетъ на азотнокислыя соли, выдѣляя азотную кислоту. Смѣсь ея съ поваренною солью и перекисью марганца даетъ хлоръ. Въ гальваническихъ батареяхъ, напримѣръ, въ известной батарее Мейдингера, вмѣсто сѣрной кислоты примѣняютъ горькую соль. Въ вышеупомянутыхъ реакціяхъ виденъ явственный примѣръ того, сколь сходны реакціи кислотъ и солей, особенно образуемыхъ столь слабыми основаниями, какъ MgO .

[31] Такъ какъ въ морской водѣ много солей MCl и MgX_2 , то, по ученію Бертолле, есть и MgCl_2 .

[32] Какъ въ соляхъ натрія кристаллогидраты часто содержатъ $10\text{H}_2\text{O}$, такъ въ соляхъ магнезія многіе $6\text{H}_2\text{O}$. Однако MgCl_2 соединяется съ H_2O и въ другихъ пропорціяхъ въ опредѣленные кристаллогидраты — смотря по температурѣ. Предметъ этотъ подробно изученъ Ванъ-Гоффомъ и Мейергоферомъ (1898), показавшимъ образование до 0° кристаллогидратовъ съ 8 (при -17°) и $12\text{H}_2\text{O}$ (при -32°), а выше 0° съ 6 (до $116^\circ,7$) 4 и $2\text{H}_2\text{O}$ (выше 181°). Этотъ послѣдній кристаллогидратъ $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ былъ полученъ Диттомъ, пропускавшимъ HCl въ насыщенный растворъ MgCl_2 и по испареніи остатка въ струѣ HCl —при 140° . Растворимость нашли слѣдующую: на 100 гр. воды при 0° 52,2 гр. MgCl_2 , при 25° 57,9 гр. и 80° 65,8 гр. MgCl_2 .

подъ конецъ остается магнезія съ небольшимъ количествомъ $MgCl^2$ [33]. Изъ сказаннаго понятно, что простымъ испареніемъ нельзя получить безводнаго хлористаго магнезія. Но если къ раствору хлористаго магнезія прибавить нашатыря или хлористаго натрія, то выдѣленія хлористаго водорода не происходитъ даже при полномъ высушиваніи, масса тогда остается вполне растворимою въ водѣ. Это зависитъ, конечно, отъ того средства, которое связываетъ хлористый магнезія съ прибавленными хлористыми металлами. Это даетъ возможность получить изъ водянаго раствора безводный хлористый магнезія. Дѣйствительно, смѣсь съ нашатыремъ (въ избыткѣ) можетъ быть высушена (въ остаткѣ будетъ безводная двойная соль $MgCl^2 \cdot 2NH_4Cl$), а потомъ прокалена (460°), причемъ нашатырь превращается въ пары, а остается сплавленная масса безводнаго хлористаго магнезія, весьма значительно нагревающаяся отъ прибавленія воды, что показываетъ большое средство этой соли съ водою [34]. Безводный хлористый магнезія получается не только вышеописаннымъ способомъ, но образуется также прямымъ соединеніемъ хлора съ магнезіемъ и дѣйствіемъ хлора на окись магнезія, причемъ выдѣляется кислородъ, что еще легче происходитъ при **накалываніи магнезія съ углемъ въ струѣ хлора**, причемъ уголь, конечно, служитъ для отнятія кислорода. Этотъ

[33] Проще всего это разложеніе опредѣляется, какъ результатъ двухъ обратныхъ реакцій: $MgCl^2 + H_2O = MgO + 2HCl$ и $MgO + 2HCl = MgCl^2 + H_2O$ или же какъ распределеніе между O и Cl^2 съ одной стороны и H^2 и Mg съ другой. Тогда становится яснымъ, по ученію Бертолле, что масса HCl превратитъ MgO въ $MgCl^2$, а масса воды превратитъ $MgCl^2$ въ MgO . Смѣшавъ прокаленную магнезію съ растворомъ $MgCl^2$, уд. вѣсъ около 1,2, получаютъ затвердѣвающую массу основной соли, водою при обычн. темп. почти не разлагаемую (см. гл. 16, выш. 4). Подобный приемъ (какъ цементъ) употребляютъ для скрѣпленія древесныхъ опилокъ, превращая ихъ въ кислотный, призматическій для половыхъ плитокъ и т. п.

Замѣтимъ, что $MgBr^2$ кристаллизуется не только съ $6H_2O$ (темп. плавл. 152°), но и съ $10H_2O$ (темп. плавленія $+12^\circ$, образуется при -18° , Панфиловъ, 1894).

[34] По Томсену, соединеніе $MgCl^2$ съ $6H_2O$ развѣиваетъ 33 тыс. калорий, а раствореніе въ избыткѣ воды 36 т. ед. тепла.

послѣдній способъ также примѣнимъ къ полученію и многихъ другихъ хлористыхъ металловъ, образующихся иногда еще труднѣе, чѣмъ $MgCl^2$. Безводный хлористый магнезія представляетъ безцвѣтную прозрачную массу, состоящую изъ гибкихъ, прозрачныхъ кристаллическихъ пластинокъ, обладающихъ перламутровымъ блескомъ. При слабомъ краснокальномъ жарѣ (708°) эта соль плавится въ безцвѣтную жидкость. Въ сухомъ состояніи соль эта постоянна, но при дѣйствіи влажности, даже при обыкновенной температурѣ, отчасти разлагается, образуя хлористоводородный газъ. Накаленная въ присутствіи кислорода (воздуха) она даетъ хлоръ и основную соль, которая образуется еще легче при нагреваніи въ парахъ воды, когда происходитъ HCl , по равенству: $2MgCl^2 + H_2O = MgOMgCl^2 + 2HCl$ [34 bis].

Кальцій или металлъ извести и его соединенія представляютъ во многихъ отношеніяхъ большое сходство съ соединеніями магнезія, но также и не мало ясныхъ отличительныхъ свойствъ [35]. Вообще Ca относится къ Mg , какъ калий къ натрію. Металлическій кальцій полученъ Деви, подобно калию, въ ртутномъ растворѣ, при дѣйствіи гальваническаго тока, но ни уголь, ни желѣзо не разлагаютъ окиси кальція, даже натрій трудно разлагаетъ $CaCl^2$ [36], но гальваническій токъ легко

[34 bis] Поэтому $MgCl^2$ можетъ служить для полученія хлора и хлористаго водорода (гл. 10 и 11). Вообще, хлористый магнезія, въ изобиліи получаемый изъ морской воды и стасфуртскаго карналлита, можетъ имѣть громадную практическія приложенія, ибо представляетъ своего рода кислоту.

[35] Для отдѣленія извести отъ магнезія не только можетъ служить способъ, указанный выше (выш. 22), но и многие другіе. Изъ нихъ достойно упоминанія отношеніе обоихъ оснований къ раствору сахара: водная *известь* изобильно *растворяется въ водномъ растворе сахара* (образуя особые соединенія), а магнезія не растворяется. Прокаливая доломитъ, погасивъ водою полученную смѣсь окисловъ и обливъ 10% растворомъ сахара, можно извлечь всю известь. Изъ этого раствора CO^2 осаждаетъ $CaCO^3$. Прибавка сахара (патоки) къ извести, употребляемой для построекъ, сильно увеличиваетъ связывающую способность цементовъ, какъ я самъ испытывалъ. На востокѣ (въ Индіи, Японіи), какъ я слышалъ, давно практикуется подобная прибавка.

[36] Впрочемъ, сплавляя $CaCl^2$ съ Zn и Na ,

разлагает сплавленный CaCl_2 , и металлический натрий при накаливании довольно легко разлагает иодистый кальций. Какъ для водорода, калия и магния, такъ и для кальция, связь іода слабае, чѣмъ хлора (и кислорода), а потому не мудрено, что іодистый кальцій подвергается тому разложению, въ какое хлористый кальцій и его окись вступаютъ съ трудомъ [37]. **Металлическій кальцій** имѣетъ желтый цвѣтъ и обладаетъ значительнымъ блескомъ, который сохраняетъ въ сухомъ воздухѣ. Уд. вѣсъ его = 1,58. Кальцій отличается значительною тягучестью; онъ плавится при краснокальиномъ жарѣ и тогда на воздухѣ воспламеняется, отдѣляя весьма яркій свѣтъ, что зависитъ оттого, что при этомъ образуется порошкообразная, неплавящаяся въ жару окись кальция. Судя по тому, что при горѣнии кальция получается весьма большое пламя, должно думать, что онъ летучъ. Кальцій туго, но разлагаетъ воду при обыкновенной температурѣ и во влажномъ воздухѣ окисляется, но не столь быстро, какъ натрій. Старая, кальцій даетъ свою окись или известь CaO , вещество вѣкъ извѣстное, о которомъ намъ уже приходилось многократно упоминать. Эта окись не встрѣчается въ природѣ въ свободномъ состояніи, п. ч. составляетъ энергическое основаніе, находящее всюду кислотныя вещества, съ которыми даетъ соли. Обыкновенно она соединена съ кремнеземомъ или находится въ видѣ угольной или сѣрно-

кислой солей. Угольныя и азотныя соли извести при накаливании разлагаются, образуя известь. Изъ угольной соли, встрѣчающейся столь часто въ природѣ, обыкновенно и получаютъ окись кальция, какъ для обширнаго употребленія въ практикѣ, такъ и болѣе чистую для химическаго примѣненія. При накаливании углеизвестковая соль диссоціируетъ: $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$. Практически разложение производятъ при ярко-красномъ каленіи и притомъ въ присутствіи водяныхъ паровъ или струи посторонняго газа, обжигая известнякъ въ кучахъ или кострахъ, или накаливая въ особыхъ печахъ [38]. Окись кальция, т. е. негашеная известь, представляетъ вещество (уд. вѣса 3,15), не измѣняющееся въ жару

[38] Устраняютъ шахтенныя печи, дѣйствующія или періодически, или непрерывно. Цилиндрическую печь перваго рода наполняютъ попеременно слоями топлива и известняка, зажигаютъ топливо — и жаръ, развивающійся при его горѣнии, служитъ для разложения известняка. Когда разложение совершилось, печи даютъ нѣсколько остыть, выгребаютъ полученную известь и потомъ снова повторяютъ тотъ же процессъ. Въ непрерывныхъ печахъ, устроенныхъ въ родѣ той, которая изображена на прилаг. рис. (стр. 436), въ печи находится только одинъ известнякъ, а для горѣнія топлива устраняются боковыя печи, пламя которыхъ проникаетъ чрезъ известнякъ и служитъ для его обжиганія. Такія печи могутъ дѣйствовать непрерывно, потому что сверху можно прибавлять неразоженный известнякъ, а снизу выгребать обожженную известь. Для приготовления извести годятся не всякіе известняки, потому что многіе содержатъ подмѣсы, въ особенности подмѣсы глины, доломита и песку. Такіе известняки при обжиганіи или полусплавляются, или даютъ нечистую известь, называемую *тошью*, въ отличіе отъ той чистой извести, которая получается изъ довольно чистыхъ известняковъ и называется *жирною*. Эта послѣдняя характеризуется тѣмъ, что отъ воды легко распадается въ совершенно мелкій порошокъ и пригодна для большинства употребленій, для которыхъ иногда тошя известь не годится. Впрочемъ, нѣкоторые виды тошей извести (какъ увидимъ въ гл. 18, вын. 26) находятъ приложение для приготовления гидравлической извести, застывающей въ водѣ въ твердую каменистую массу.

Каронъ получилъ сплавъ Zn съ Ca (происходитъ распредѣленіе). Изъ этого сплава при бѣлокальиномъ жарѣ Zn испаряется, оставляя кальцій (вын. 50).

[37] Іодистый кальцій можетъ быть приготовленъ, насыщая известь іодистоводородною кислотою; онъ составляетъ соль, значительно растворимую въ водѣ (при 20° для раствора одной части соли требуется 0,49 частей воды, а при 43° — 0,35 частей воды), расплывающаяся на воздухѣ и сходную во многихъ отношеніяхъ съ хлористымъ кальциемъ. Если безводный и чистый кальцій сплавлять въ желѣзномъ тиглѣ, плотно закрытомъ крышкою, съ эквивалентнымъ количествомъ натрія, то образуются іодистый натрій и металлическій кальцій (Liés-Bodart). При избыткѣ натрія онъ даетъ сплавъ съ Ca и выдѣляется изъ него спиртмъ. Въ жару электр. печи CaO съ углемъ даетъ Ca, но онъ тотчасъ образуетъ карбидъ CaC_2 .

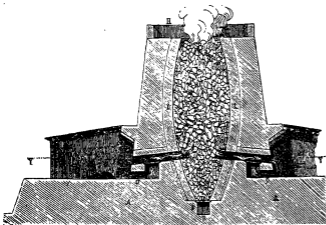
Если желаютъ получить совершенно чистую известь, то, конечно, должно взять матеріалы по возможности чистые. Въ лабораторіи для этой цѣли употребляютъ мраморъ и раковины, какъ довольно чистые виды углеизвестковой соли. Ихъ сперва прокалываютъ въ горнѣ, а потомъ кладутъ въ тигель, обливаютъ небольшимъ количествомъ воды и затѣмъ вновь

печи [39], а потому может служить огнепостояннымъ матеріаломъ и употреблена Девиллемъ для печи, въ которой плавятъ платину, перегоняютъ серебро и т. п. дѣйствіемъ жара, развиваемаго горѣніемъ гремучаго газа, но въ жару электрической печи известъ плавится въ подвижную жидкость (около 3.000°) и даже улетучивается (Муассанъ), и въ этомъ положеніи магнезія — еще болѣе извести сопротив-

ляясь прокаливаетъ, чрезъ что получается болѣе чистая известъ. Для болѣе скорого полученія чистой извести берутъ азотноизвестковую соль $\text{CaN}^{\circ}\text{O}^{\circ}$, которая легко получается чрезъ раствореніе известняка въ азотной кислотѣ. Полученный растворъ кипятятъ съ небольшимъ количествомъ извести, для того,

вляется жару. Съ водою известъ даетъ гидратъ. Водная же известъ или гидратъ окиси кальція $\text{CaH}^{\circ}\text{O}^{\circ}$ (уд. вѣсъ 2,07) есть самое обыкновенное щелочное вещество, употребляющееся въ практикѣ, преимущественно для цементовъ или для скрѣпленія песка, камней и кирпичей, причемъ связь достигается преимущественно чрезъ поглощеніе CO° [40]. Ёдкая известъ, какъ и другія щелочи, дѣйствуетъ на многія животныя и растительныя вещества и, на основаніи этого, находить не мало практическихъ примѣненій, напр., для обмыливанія жировъ,

[40] Наибольшее количество извести идетъ для связи камней между собою въ видѣ известки или цемента, или, такъ называемаго, раствора. Для этого употребляется известъ, смѣшанная съ водою и пескомъ. Если бы между двумя кирпичами помѣщалось только известковое тѣсто, то кирпичи не связались бы плотно между собою, потому что послѣ испаренія воды известъ заняла бы менше мѣста, чѣмъ прежде, и вслѣдствіе этого въ ея массѣ образовались бы трещины и порошочки, такъ что она вовсе не произвела бы того полного склеиванія камней, каково стараются достигнуть. Кусочки камней, то-есть песокъ, перемѣшанные съ известью, препятствуютъ такому процессу растрескиванія, потому что известъ связываетъ отдѣльныя песчинки, съ нею смѣшанные, другъ съ другомъ и образуетъ одну связаную массу, вслѣдствіе высыханія или удаленія воды. Процессъ затвердѣванія извести, взятой въ видѣ раствора, состоитъ первоначально въ прямомъ испареніи воды и кристаллизаціи гидрата, такъ что известъ связываетъ камни и песчинки, съ нею смѣшанные, какъ клей—два куска дерева. Но такое первое скрѣпленіе камней известью слабо, какъ показываетъ опытъ, если не будетъ дальнѣйшихъ измѣненій извести, ведущихъ къ образованію углекислой, кремнекислой и т. п. солей извести, отличающихся большимъ сцѣпленіемъ. Съ теченіемъ времени цементъ подвергается отчасти дѣйствію углекислоты воздуха, отчего образуется углеизвестковая соль, но при этомъ не болѣе половины извести переходитъ въ CaCO° . Сверхъ того, известъ дѣйствуетъ и на кремнеземъ связываемыхъ кирпичей, и вотъ эти-то новыя, отчасти мелкокристаллическія образованія, происходящія одновременно съ цементъ, дѣлаютъ его мало по малу все болѣе и болѣе крупнымъ. Оттого связъ известью кирпичей крѣпнѣетъ съ теченіемъ времени. По этой причинѣ (а не по той, какъ думаютъ иногда, что въ старину умѣли строить крѣпче, чѣмъ нынѣ), аданія, стоящія



Непрерывно дѣйствующая печь для выжиганія извести. Въ ядреобразной печи помѣщается известнякъ, подбавляемый сверху и накаливаемый четырьмя боковыми топками. D колонны, BF арстранство, чрезъ которое выгребаются известъ. К обмѣненіе для истопниковъ. M отверстие печей для топки. QR зольникъ, поддувало. 4/200.

чтобы осадить постороннія окиси, въ водѣ нерастворимыя. При этомъ осаждаются, напр., окислы желѣза, алюминія и др. Соль потомъ кристаллизуютъ, и прокаливаетъ: $\text{CaN}^{\circ}\text{O}^{\circ} = \text{CaO} + 2\text{NO}^{\circ} + \text{O}$.

При разложеніи углеизвестки, соли, известъ сохраняетъ видъ тѣхъ кусковъ, какіе подвергнуты накаливанію, потому что связь частей не нарушается, и это составляетъ признакъ негашеной извести (кипѣлки или комовой), т. е. свѣжепрокаленной, неизмѣнившейся еще на воздухѣ. Она притягиваетъ влагу изъ воздуха и тогда разсыпается въ порошокъ, оставаясь же долго на воздухѣ, кромѣ того, она притягиваетъ еще углекисл., увеличивается въ объемѣ, но не переходитъ вполнѣ въ углеизвестковую соль, а образуетъ соединеніе этой послѣдней съ ёдкою известью.

[39] Известъ при накаливаніи до бѣлокалительнаго жара въ паряхъ калия даетъ кальцій, а въ паряхъ хлора выделяетъ хлоридъ. Стрѣ, фосфоръ и т. п. при накаливаніи поглощаются известью.

а въ сельскомъ хозяйствѣ для ускоренія разложенія органическихъ веществъ въ такъ называемыхъ компостахъ, или собраніи остатковъ растительныхъ и животныхъ веществъ, назначенныхъ для удобренія земли. Гидратъ извести теряетъ воду легко при слабомъ накаливаніи (530°), но при 100° потери воды не происходитъ. При смѣшеніи съ водою известь образуетъ гѣстообразную массу, известную подъ названіемъ **известки**, а въ разбавленномъ видѣ — **известковаго молока**, потому что, при взбалтываніи съ водою, долго виситъ въ ней и придаетъ ей видъ молочной жидкости. Но известь, сверхъ того, и прямо растворима въ водѣ, хотя незначительно, однако все же въ такомъ количествѣ, что **известковая вода** осаждается CO_2 и оказываетъ совершенно явственные щелочныя свойства. Одна часть извести требуетъ для растворенія при обыкновенной температурѣ около 800 ч. воды. При 100° для растворенія CaO требуется уже около 1500 ч. воды, а потому при кипяченіи известковая вода мутится. Если известковую воду испарять въ безвоздушномъ пространствѣ, то гидратъ извести выдѣляется въ видѣ шестигранныхъ кристалловъ [41], а если смѣшать растворъ известковой воды съ перекисью водорода, то выдѣляются мелкіе кристаллы **перекиси кальция** $\text{CaO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Это послѣднее соединеніе очень непрочное и, подобно перекиси барія, разлагается въ жару. Известь, какъ сильное основаніе, соединяется со всѣми кислотами, но въ этомъ отношеніи представляетъ переходъ отъ настоящихъ щелочей къ магнезій. Многія соли извести (соли угольной, фосфорной, борной, шавелевой кислотъ) нерастворимы въ водѣ; при томъ и сѣрноизвестковая соль мало растворима въ водѣ. Какъ основаніе болѣе энергичное, чѣмъ магнезій, известь даетъ соли CaX^2 , отличающіяся постоянствомъ сравнительно съ MgX^2 ,

нѣсколько столѣтій, представляютъ очень сильно окръпшую известь. О гидравлическихъ цементахъ сказано будетъ въ гл. 18, вып. 25.

[41] Проф. Глинка измѣрилъ прозрачные, блестящіе кристаллы гидрата извести, образующіяся въ обыкновенныхъ гидравлическихъ (портландскихъ) цементныхъ смѣшеніяхъ.

основныя же и двойныя соли известь образуетъ уже не столь легко, какъ магнезій.

Безводная известь не поглощаетъ сухого углекислаго газа при обыкновенной температурѣ, какъ зналъ еще Шеле. Професс. Шуляченко показалъ, что поглощеніе нѣтъ даже при 360° . Оно происходитъ только при краснокалильномъ жарѣ [42], но и тогда поглощеніе ведетъ къ образованію лишь смѣси CaO съ CaCO_3 (Розе). Если же известь погасить или взять ея растворъ, то поглощеніе CO_2 совершается быстро и до конца. Явленія эти связаны съ **диссоціаціею углекислотной соли**, изученной Дебре (Debray, 1867), подъ вліяніемъ понятій о диссоціаціи, введенныхъ въ науку Генрихомъ Сентъ-Клеръ-Девиллемъ; послѣ Дебра эту диссоцію изучалъ Ле Шателье. Какъ для нелетучихъ тѣлъ нѣтъ упругости пара, такъ для CaCO_3 нѣтъ, при обыкновенной температурѣ, никакой диссоціонной упругости CO_2 . Какъ всякому летучему веществу отвѣчаетъ при каждой температурѣ своя наибольшая возможная упругость паровъ, такъ и CaCO_3 отвѣчаетъ **диссоціонная упругость**, а именно, при темпер. въ 400° — 700° упругость выдѣляющагося газа растетъ отъ 0 до 100 мм. ртутнаго столба; при температурахъ въ 800° — 900° она еще увеличивается, а (по Дебра) она не доходитъ до атмосферной (760 мм.) даже при температурѣ кипѣнія цинка (около 930°). Если упру-

[42] Нагрѣваніе приводитъ вещество въ то состояніе внутренняго движенія, которое необходимо для реагированія. При нагрѣваніи, должно думать, не только движеніе или запасъ энергіи цѣлыхъ частицъ возрастаетъ, но и самое движеніе атомовъ въ частицахъ претерпѣваетъ измѣненіе. Подобный же родъ измѣненія совершается при раствореніи или соединеніи вообще, судя по тому, что растворенное или соединенное вещество, напр., известь съ водою реагируетъ на углекислоту такъ, какъ при нагрѣваніи. Для пониманія химическихъ явленій весьма полезно ясно видѣть этотъ параллелизмъ. Съ этой точки зрѣнія станетъ понятнымъ наблюденіе Розе надъ образованіемъ (при медленной диффузіи растворовъ CaCl^2 въ Na^2CO_3) арагонита изъ слабыхъ и известковаго шпата изъ крѣпкихъ растворовъ. Такъ какъ изъ нагрѣтыхъ растворовъ всегда образуется одинъ арагонитъ, то разбавленіе раствора дѣйствуетъ, какъ нагрѣваніе.

гость будет больше — испарения не будет, равно как и разложения. Дебрэ бралъ кристаллы известкового шпата и не замѣтилъ ни малѣйшаго въ нихъ измѣненія при температурѣ кипѣнія цинка (930°), въ атмосферѣ углекислага газа, взятаго при атмосферномъ давленія (760 мм.), а между тѣмъ при гораздо низшей температурѣ CaCO_3 можетъ быть разложена до конца, если упругость CO_2 будетъ мѣнѣе диссоціонной, чего можно достичь, или прямо выкачивая газъ насосомъ, или пропуская другой газъ, то есть уменьшая парціальное давленіе CO_2 [43], подобно тому, какъ высушивать предметы возможно при обыкновенной температурѣ, удаляя пары воды, или унося ихъ струею другого газа. Такимъ образомъ при нѣкоторой температурѣ, высшей, чѣмъ та, при которой начинается диссоціация, можно изъ $\text{CaO} + \text{CO}_2$ получить CaCO_3 и, обратно, при ней же разложить CaCO_3 на $\text{CaO} + \text{CO}_2$ [44]. При обыкновенной температурѣ реакція первого рода не идетъ, потому что и вторая не совершается, а потому всѣ главнѣйшія явленія въ отношеніи извести къ углекислотѣ выясняются, исходя изъ одного общаго начала [45].

[43] Опытъ показалъ, что, смачивая недожженную известь водою и вновь ее обжигая, уже легко удалить изъ нея послѣдніе слѣды углекислоты, и что усиливая тягу воздуха или пропуская паръ (даже взявъ сырое топливо), можно ускорить разложение CaCO_3 . Этими способами уменьшается парціальное давленіе CO_2 .

[44] До Девиля дѣло разложенія, подобнаго разбираемому, понималось такъ, что при нѣкоторой температурѣ оно начинается и что оно ускоряется съ повышеніемъ температуры, но не считалось возможнымъ при той же температурѣ производить соединеніе, при которой идетъ и разложение. Послѣдователи Девиля (Дебрэ, Тростъ, Лемуганъ, Готфейль, Ле-Шателье и др.) доставили много данныхъ и между прочимъ показали точное подобіе между явленіями испаренія и диссоціаціи, тѣмъ, что количество тепла, поглощаемое при разложеніи диссоціирующаго тѣла, вычисляется по закону измѣненія диссоціоннаго давленія, точно также, какъ вычисляется, на основаніи второго закона механической теоріи тепла, скрытое тепло испаренія воды, зная измѣненіе упругости при перебѣнѣ температуры, т. е. для диссоціаціи, какъ для испаренія, приложимы одні и тѣ же понятія механической теоріи тепла. Подробности, сюда относящіяся, должно искать уже въ специальныхъ сочиненіяхъ по физической химіи.

Угленизвестковая соль CaCO_3 иногда встрѣчается въ природѣ въ кристаллическомъ видѣ и въ этомъ отношеніи представляетъ примѣръ явленія, называемаго **диморфизмомъ**, т. е. она является въ двухъ кристаллическихъ формахъ. Когда она представляетъ комбинаціи формъ ромбоэдрической системы (является шестигранными призмами, ромбоэдрами и т. п.), то носитъ названіе **известковаго шпата**. Известковый шпатъ имѣетъ удѣльный вѣсъ 2,7 и характеризуется притомъ яснымъ листопрхожденіемъ или спайностію по плоскостямъ основнаго ромбоэдра, имѣющаго уголъ, равный 105°. Совершенно прозрачный *исландскій шпатъ* представляетъ ясный примѣръ двойнаго лучепреломленія (отчего очень часто употребляется для физическихъ приборовъ). Въ другой формѣ CaCO_3 является въ ромбической системѣ и тогда носитъ названіе **арагонита**, удѣльный вѣсъ котораго 3,0. Если искусственно получать, медленно кристаллизуя, угленизвестковую соль при обыкновенной температурѣ, то она является

[45] Понимъ остается неразрѣшеннымъ вопросъ объ образованіи основнои угленизвестковой соли при возвышенной температурѣ. Присутствіе воды усложняетъ всѣ отношенія CaO къ CO_2 , потому что существованіе притяженія между CaCO_3 и водою видно изъ способности давать кристаллогидратъ $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Пелузы), кристаллизующійся ромбическими призмами, имѣющими уд. вѣсъ около 1,77 и теряющими воду при 20°. Кристаллы эти получаютъ, когда растворъ извести въ сахарной водѣ остается долго на воздухѣ и медленно притягиваетъ изъ него CO_2 , также при насыщеніи такого раствора CO_2 при темпер. около 3°. Съ другой стороны, въ водномъ растворѣ, вѣроятно, образуется кислая соль $\text{CaH}(\text{CO}_3)$, не только судя потому, что вода, содержащая CO_2 , растворяетъ CaCO_3 , но особенно, судя по изслѣдованіямъ Шлезинга (1872), который показалъ, напр., что при 16° литръ воды въ атмосферѣ CO_2 (давленіе 0,984 атм.) растворяетъ 1,086 гр. CaCO_3 и сверхъ того 1,778 гр. CO_2 , что отвѣчаетъ образованію CaCO_3 и растворенію CO_2 въ остальной водѣ. Каро показалъ, что литръ воды можетъ растворять до 3 гр. CaCO_3 , если давленіе CO_2 увеличивается до 4 и болѣе атмосферъ. На воздухѣ или въ струѣ другого газа CO_2 выдѣляется и CaCO_3 осаждается, что и происходитъ во многихъ водахъ источниковъ. Такъ образуются туфы, известковые сталактиты и т. п. образованія изъ водъ, содержащихъ въ растворѣ CaCO_3 и CO_2 . Растворимости самой CaCO_3 не превышаетъ при обыкн. темпер. 13 миллгр. на литръ воды.

въ ромбоэдрической формѣ, но при нагреваніи въ формѣ арагонита. Можно изъ этого полагать, что известковый шпатъ представляетъ форму, соответствующую нижней температурѣ, арагонитъ — высшей температурѣ кристаллизаціи [46].

Сѣрнокислотная соль въ соединеніи съ двумя паями соды $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ наи-

[46] Диморфныя тѣла потому отличаются отъ настоящихъ изомеровъ и полимеровъ, что въ нихъ не замѣчаютъ разности химическихъ реакцій, опредѣляемыхъ разностию расположенія (движенія) атомовъ въ частицахъ, а потому диморфизмъ чаще всего приписывается разности въ распределеніи одинаковыхъ частицъ, слагающихся въ кристаллы. Хотя такая гипотеза вполнѣ возможна, по духу атомистическаго и молекулярнаго ученія, но такъ какъ при иномъ расположеніи частицъ нельзя представить полнаго сохраненія распределенія въ нихъ атомовъ, а при всякомъ испытаніи химическихъ реакцій должно происходить нѣкоторое движеніе въ атомахъ, то, по моему мнѣнію, нѣтъ твердаго основанія отдѣлять диморфизмъ отъ общаго понятія изомеріи, подъ которое съ блестящимъ успѣхомъ подведены въ послѣднее время случаи право- и лѣво-вращающихся (плоскость поляризаціи) органическихъ соединеній.

Когда CaCO_3 выдѣляется изъ растворовъ, то въ первый моментъ она имѣетъ студенистый видъ, что заставляетъ думать, что соль эта является въ коллоидальномъ состояніи. Только съ теченіемъ времени она кристаллизуется. Повидимому (Тамманъ) всегда твердые тѣла въ моментъ перваго своего появленія являются коллоидами, но затѣмъ болѣе или менѣе легко пріобрѣтаютъ кристалличность. Коллоидальное состояніе CaCO_3 особенно видно изъ наблюденій проф. Фаминцына, который показалъ, что при выдѣленіи углекислотной соли изъ растворовъ она получается, при нѣкоторыхъ условіяхъ, въ формѣ зеренъ, имѣющихъ особое наслонное строеніе, свойственное крахмалу, что имѣетъ не только самостоятельный интересъ, но и представляетъ примѣръ полученія минеральнаго вещества въ такой точно формѣ, въ какой до сихъ поръ извѣстны были только органическія вещества, вырабатываемыя въ растеніяхъ. Это показываетъ, что формы (клетки, сосуды, зерна) растительныхъ и животныхъ веществъ, въ какихъ онѣ находятся въ организмахъ, не представляютъ въ себѣ чего-нибудь свойственнаго однимъ организмамъ, а суть результаты только тѣхъ особенныхъ условій, въ которыхъ образуются эти вещества. Траубе, а затѣмъ Монье съ Фогтомъ (1882) получили, при подобномъ же медленномъ образованіи осадковъ (реагируя кремне- и угле-натровою солью на сѣрнокислотную соли разныхъ металловъ) подъ микроскопомъ образованія, во всѣхъ отношеніяхъ сходственныхъ по виду съ растительными клетками.

болѣе распространена въ природѣ и тогда носить названіе гипса. При слабомъ прокалываніи [47], полтора и два пая воды теряются и получается безводный или обожженный гипсъ, навываемый также алебастромъ и употребляющійся для лѣпныхъ работъ въ большихъ количествахъ. Это основывается на томъ, что обожженный, измельченный и просѣянный гипсъ, смѣшанный съ водою [48], образуетъ жидкое тѣсто, легко принимающее всѣ формы. Спустя немного времени это тѣсто, слабо разогрѣваясь, затвердѣваетъ отъ того, что CaSO_4 вновь соединяется съ водою. Когда изъ алебастра и воды сдѣлаютъ тѣсто, то имѣютъ механическую смѣсь, а когда масса застываетъ, тогда происходитъ химическое соединеніе CaSO_4 съ $2\text{H}_2\text{O}$. На это соединеніе можно смотрѣть, какъ на $\text{S}(\text{OH})_6$, съ замѣною двухъ водородовъ однимъ Са. Природный гипсъ является иногда въ совершенно безвѣднѣныхъ, или съ окрашенными жилками, мраморообразныхъ массахъ, иногда же въ совершенно прозрачныхъ кристаллахъ, уд. вѣса 2,33. Изъ полупрозрачнаго гипса, называемаго

[47] По Ле-Шателье (1888), при 125° , а по Вант-Гоффу при 107° терется $1\frac{1}{2}$ H_2O , то-есть образуется $\text{H}_2\text{O}_2\text{CaSO}_4$, а при 170° выдѣляется уже вся вода. По Schenstone and Cundall (1888), потеря воды гипсомъ уже начинается въ сухомъ воздухѣ при 70° . При нагреваніи гипса съ водою въ замкнутыхъ сосудахъ при 150° происходитъ полуводное соед. $\text{H}_2\text{O}_2\text{CaCO}_3$ (Hoppe-Seiler). Очевидно, что около 107° лежитъ переходная точка между 2-хъ водной и полу-водной солями, т. е. при этой температурѣ могутъ одновременно существовать: растворъ CaSO_4 въ водѣ (и ея паръ), $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, при высокихъ будетъ только послѣдняя соль, а при низкихъ — гипсъ 2-хъ водный. Это одинъ изъ примѣровъ ученія о фазахъ (см. гл. 24, вын. 9 bis и др.).

[48] Для штукатурныхъ работъ обыкновенно прибавляютъ еще извести и песку, п. ч. тогда масса тверже и не такъ скоро затвердѣваетъ. Для отдѣлки подъ мраморъ прибавляютъ алебастръ, клей и высохшую массу полируютъ. Для ибелей практика не годится гипсъ пережженный, не имѣющій, какъ природный ангидридъ, способности присоединять къ себѣ воду. Очевидно, что сложеніе частицъ въ кристаллизованную массу, или вообще въ уплотненную, оказываетъ вліяніе на химическое реагированіе, какъ это видно особенно ясно надъ металлами въ различной ихъ формѣ (порошка, кристалловъ, прокованныхъ массъ и т. п.).

селенитомъ, приготавливаютъ разныя мелкія изваянія, какъ изъ мрамора. Въ природѣ, кромѣ того, находится безводная сѣрноизвестковая соль CaSO_4 , называемая **ангидритомъ**, встрѣчающаяся иногда рядомъ съ гипсомъ (уд. вѣсъ 2,97). Она уже неспособна прямо соединяться съ водою и этимъ отличается отъ безводной соли, получающейся чрезъ слабое прокаливаніе гипса. Если гипсъ очень сильно прокалить, то онъ уплотняется и также теряетъ способность затвердѣвать съ водою [48 bis]. Для растворенія CaSO_4 при 0° требуется 525 ч. воды на 1 ч. соли, при 38° —466 ч., при 100° —571 ч. воды. Наибольшая растворимость около 36° , сходно съ растворимостью Na_2SO_4 [49].

[48 bis] По Mac Coleb, гипсъ, обезвоженный при 200° , имѣетъ уд. вѣсъ 2,577, а накаленный до сплавленія 2,654. Потылицинъ (1894) принимаетъ также два указанных видоизмѣненія безводнаго прокаленного гипса, въ которыхъ сверхъ того содержится всегда полуводный гидратъ (вып. 47), и ихъ отношеніемъ къ водѣ объясняетъ явленія, замѣчаемыя при затвердѣніи смѣси жженнаго гипса съ водою.

[49] По G. Hallett and L. Allen (1902) въ 100 куб. сант. насыщ. раствора содержится CaSO_4 : при $0^\circ = 0,176$ гр., $10^\circ = 0,193$, $25^\circ = 0,208$, $30^\circ = 0,209$, $36^\circ = 0,2096$, $40^\circ = 0,2097$, $45^\circ = 0,208$, $100^\circ = 0,162$ гр., т. е. около 40° есть максимумъ раствора гипса. Гипсъ, особенно обезвоженный при 120° , легко даетъ пересыщенные растворы относительно $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, доходящіе до содержанія 1 ч. CaSO_4 на 110 ч. воды, какъ показалъ Мариньякъ. Разбавленная кипящая соляная кислота растворяетъ гипсъ, образуя CaCl_2 . Отношеніе гипса къ углекислымъ щелочамъ указано въ гл. 10-й. Спиртъ осаждастъ изъ водныхъ растворовъ гипсъ, п. ч. въ спиртѣ вообще сѣрнокислыя соли мало растворимы. Гипсъ, какъ всѣ сѣрнокислыя соли, накаленный съ углемъ, отдаетъ ему весь кислородъ, образуя сѣрнистый металлъ, здѣсь CaS .

Сѣрноизвестковая соль, какъ MgSO_4 , способна давать двойныя соли, но съ трудомъ, — и химически менѣе прочныя. Какъ всегда, онѣ содержатъ меньше кристаллизационной воды, чѣмъ составляющія соли. Розе, Струве и др. получили $\text{CaK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, напр., смѣсь гипса съ пайнымъ количествомъ K_2SO_4 и съ водою застываетъ въ однородную массу. Фрише получалъ соответственную натровую соль въ водномъ (съ $2\text{H}_2\text{O}$) и въ безводномъ состояніи, нагревая смѣсь гипса съ насыщеннымъ растворомъ Na_2SO_4 . Безводная соль $\text{CaNa}_2(\text{SO}_4)_2$ находится въ природѣ, называется **лауберитомъ**; Фрише получилъ также и **тейксонитъ** $\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, обливая свѣжеосажденную CaCO_3 насыщеннымъ раствор. Na_2CO_3 . Для кальція извѣстны также, хотя немногія, основныя соли. Вееренъ (1892) получалъ

Такъ какъ известъ есть основаніе болѣе энергическое, чѣмъ магnezія, то **хлористый кальцій** CaCl_2 труднѣе разлагается водою, и растворы его при испареніи выдѣляютъ лишь небольшое количество HCl , при испареніи же въ струѣ HCl легко даютъ безводную соль, плавящуюся при 719° . Изъ водныхъ растворовъ обыкновенно выдѣляется кристаллогидратъ $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, плавящійся при 30° , а безводная соль съ водою отдѣляетъ много тепла [50].

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, оставляя до застыванія порошокъ ѣдкой извести въ насыщенномъ растворѣ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Соль эта водою разлагается.

[50] Хлористый кальцій имѣетъ уд. вѣсъ 2,20, а сплавленный 2,12, кристаллы $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1,69. Если объемъ кристалловъ при $0^\circ = 1$, то при 29° 1,020, а сплавленной массы при той же температурѣ 1,118 (Копль); (уд. вѣсъ раств. см. вып. 27). Растворъ, содержащій 50% CaCl_2 , кипитъ 130° , 70% 158° ; CaCl_2 растворяется въ спиртѣ, поглощаетъ NH_3 .

Граммовочастичный вѣсъ CaCl_2 , растворяясь въ (избыткѣ) водѣ, развиваеъ 18723 калор., а растворясь въ спиртѣ, 17555 ед. тепла, по Ликкерингу.

Бакуисъ Розебувъ подробно изслѣдовалъ (1889) кристаллогидраты CaCl_2 и нашель, что $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ плавится $30^\circ, 2$, образуется при темп. низшихъ изъ растворовъ, содержащихъ на 100 ч. воды не болѣе 103 ч. CaCl_2 . Если же содержаще соли (всегда на 100 ч. воды) доходить въ растворѣ до 120 ч., то происходить пластинки $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, которыя выше $38^\circ, 4$ переходятъ въ кристаллогидратъ $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а при температурахъ ниже 18° видоизмѣненіе β переходитъ въ болѣе прочное $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, чему помогаетъ механическое треніе. Слѣд., какъ и при MgSO_4 (вып. 27), одинъ и тотъ же кристаллогидратъ является въ двухъ формахъ: одной β , легко происходящей, но не сохраняющейся, непрочной, и въ другой α прочной. Растворимость, или колич. CaCl_2 на 100 ч. воды, для указанныхъ гидратовъ, есть слѣдующая:

	0°	20°	30°	40°	60°
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	60	75	100	—	—
$\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \alpha$	—	90	101	117	—
$\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \beta$	—	104	114	—	—
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	—	—	—	128	137

Точки пересѣченія кривыхъ растворимости лежатъ около 30° для первыхъ двухъ солей и около 45° для соли $4\text{H}_2\text{O} \alpha$ и $2\text{H}_2\text{O}$. Кристаллы $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ могутъ быть, однако, получены (Даттъ) при обычныхъ температур. изъ растворовъ, содержащихъ HCl . Упругость паровъ этого кристаллогидрата достигаетъ атмосферной при 165° , а потому въ атмосферѣ водяного пара кристаллы можно сушить и получать безъ маточнаго раствора, упругость паровъ котораго болѣе. Около 175° кристал-

Какъ для калия $K=39$ (и натрия $Na=23$) известны ближайшіе аналоги $Rb=85$ и $Cs=133$, а сверхъ того $Li=7$, точно такъ для кальція $Ca=40$ (и магнія $Mg=24$) известенъ, кромѣ ближайшихъ аналоговъ: стронцій $Sr=87$ и барія $Ba=137$, еще и болѣе легкій по атомному вѣсу бериллій $Be=9$. Какъ рубидій и цезій рѣже калия въ природѣ, такъ и стронцій и барій рѣже кальція (такъ Bg и J рѣже Cl). Представляя много сходственныхъ отношеній съ кальціемъ, барій, стронцій и бериллій могутъ быть характеризованы при самомъ краткомъ ознакомленіи съ ихъ главнѣйшими соединениями, что и указываетъ на важныя выгоды распределенія элементовъ по естественнымъ ихъ группамъ, къ разсмотрѣнію которыхъ мы обратимся въ слѣдующей главѣ.

Изъ баритовыхъ соединений въ природѣ чаще всего встрѣчается **сѣрнобаритовая соль** $BaSO_4$, образующая безводные кристаллы ромбической системы, одинаковые по кристаллической формѣ

логидратъ этотъ распадается, образуя $CaCl^2 \cdot nH^2O$ и растворъ, что достигается легко въ запаянномъ сосудѣ, когда давление болѣе атмосфернаго. При температурахъ выше 260° и этотъ кристаллогидратъ разрушается, образуя безвод. $CaCl^2$. Выпуская непрочное равновѣсіе $CaCl^2 \cdot nH^2O$, приводимъ, по опредѣленіямъ Розебума, температуры t , при которыхъ совершаются переходы одного гидрата въ другой и могутъ вмѣстѣ (въ прочномъ равновѣсіи) существовать растворъ $CaCl^2 + nH^2O$, два твердыхъ вещества A и B и паръ воды, упругость котораго дана подъ знакомъ p въ миллиметрахъ:

t	n	A	B	p
-55°		ледь	$CaCl^2 \cdot 6H^2O$	0
$+29^\circ,8$	6,1	$CaCl^2 \cdot 6H^2O$	$CaCl^2 \cdot 4H^2O$	6,8
$45^\circ,8$	4,7	$CaCl^2 \cdot 4H^2O$	$CaCl^2 \cdot 2H^2O$	11,8
$175^\circ,5$	2,1	$CaCl^2 \cdot 2H^2O$	$CaCl^2 \cdot H^2O$	842
260°	1,8	$CaCl^2 \cdot H^2O$	$CaCl^2$ нѣск. атм.	

Растворы $CaCl^2$ могутъ служить удобнымъ приборомъ для изученія пересыщеннаго состоянія, которое легко наступаетъ здѣсь именно потому, что образуются различныя гидраты. Такъ, при 25° растворы, содержаще болѣе 83 ч. $CaCl^2$ на 100 ч. воды, будутъ пересыщенными для $CaCl^2 \cdot 6H^2O$.

Hammerl показалъ, что при охлажденіи растворовъ $CaCl^2$ выделяется ледъ, если въ растворѣ будетъ менѣе 43 част. $CaCl^2$ на 100 воды, и если болѣе, то кристаллогидратъ $CaCl^2 \cdot 6H^2O$, а растворъ указаннаго состава ($CaCl^2 \cdot 14H^2O$ требуетъ 44,0 ч. $CaCl^2$ на 100 воды) застываетъ, какъ криогидратъ, около -55° .

съ ангидритомъ и представляющие обыкновенно прозрачныя и полупрозрачныя массы пластинчатыхъ кристалловъ, имѣющихъ значительный удѣльный вѣсъ, а именно 4,45, отчего эта соль и носитъ названіе **тяжелаго шпата** или **барита**. Съ нимъ сходенъ *целестинъ* $SrSO_4$, который встрѣчается, однако, рѣже тяжелаго шпата, составляющаго нерѣдко отбросъ при работкѣ многихъ металлическихъ рудъ изъ горныхъ породъ. Этотъ минераль служитъ для полученія всѣхъ другихъ баритовыхъ соединений, потому что углебаритовая соль ($BaCO_3$ составляетъ минераль *витеритъ*, $SrCO_3$ *стронцианитъ*, оба рѣдки, послѣдній на Этнѣ), легче перерабатываемая въ другія соединения (т. к. на нее кислоты дѣйствуютъ, прямо, выдѣляя CO_2), представляетъ, сравнительно, рѣдкій минераль. Переработка сѣрнобаритовой соли затрудняется тѣмъ, что она нерастворима ни въ водѣ, ни въ кислотахъ и производится посредствомъ восстановленія [51]. Подобно сѣрнатровой и сѣрноизвестковой солямъ, тяжелый шпатъ, при накачиваніи съ углемъ, отдаетъ ему кислородъ и образуетъ сѣрнистый барій BaS . Для этого тѣсную смѣсь порошка тяжелаго шпата, угля и смолы подвергаютъ дѣйствію сильнаго жара, при которомъ $BaSO_4 + 4C = BaS + 4CO$. Остатокъ отъ прокачиванія обрабатываютъ водою, въ которой сѣрнистый барій растворяется [52]. При кипяченіи съ

[51] Дѣйствіе $BaSO_4$ на соду и поташъ указано въ гл. 10. на стр. 324.

[52] Сѣрнистый барій, однако, водою разлагается: $BaS + 2H^2O = H^2S + Ba(OH)^2$ (реакція обратима), но оба вещества растворимы въ водѣ и отдѣленіе затрудняется тѣмъ, что BaS , поглощая кислородъ, даетъ нерастворимую $BaSO_4$. Сѣродородъ удаляютъ изъ раствора иногда при помощи кипяченія съ окислами мѣди или цинка. Если къ раствору BaS прибавить сахара, то при нагреваніи осаждается сахаратъ барія, разлагаемый углекислотою, такъ что образуется $BaCO_3$. Эквивалентная смѣсь Na^2SO_4 съ $BaSO_4$ или $SrSO_4$, накаленная съ углемъ, даетъ смѣсь Na^2S съ BaS или SrS , и если такую смѣсь растворить въ водѣ и растворъ испарять, то по охлажденіи BaH^2O^2 или SrH^2O^2 кристаллизуются, а въ растворѣ получается $2NaHS$. Въ практикѣ готовятъ гидраты BaH^2O^2 и SrH^2O^2 для примѣненія во многихъ реакціяхъ, напр., вѣднй стронціанъ приготавливаютъ на сахарныхъ заводахъ для извлеченія сахара изъ патоки.

Буссенго, прокаливая $BaSO_4$ въ хлористо-

соляной кислотою получается въ растворѣ $BaCl^2$, а сѣра выдѣляется въ видѣ газообразнаго сѣрнистаго водорода: $BaS + 2HCl = BaCl^2 + H^2S$. Такимъ образомъ, сѣрнобаритовая соль превращается въ хлористый барій [53],

водородомъ газѣ, получилъ полное разложение съ образованіемъ $BaCl^2$. Слѣдуетъ также обратить вниманіе на то, что Грувентъ, накаливая смѣсь угля и $SrSO^4$ съ $MgSO^4$ и K^2SO^4 , показалъ легкую разлагаемость, зависящую отъ образованія двойныхъ солей $SrSK^2S$, легко растворяющихся въ водѣ и дающихъ съ CO^2 осадокъ $SrCO^3$. Въ подобныхъ примѣрахъ видно, что та сила, которая связываетъ двойныя соли, можетъ играть роль въ направленія реакцій, и множество двойныхъ кремнеземистыхъ солей земной коры показываетъ, что природа пользуется этими силами въ своихъ химическихъ операціяхъ. Достояно вниманія, что Бухнеръ (1893), смѣшившая 40% растворъ уксуснобаритовой соли съ 60% растворомъ сѣрноглиноземной соли, получилъ густую вязкую массу, которая только послѣ разбавленія водою даетъ осадокъ $BaSO^4$.

[53] Сѣрнобаритовую соль переводятъ въ $BaCl^2$ иногда такъ: измельченную сѣрнобаритовую соль прокалываютъ съ каменнымъ углемъ и хлористымъ марганцемъ, составляющимъ остатокъ отъ добыванія хлора. Масса становится полужидкою и, когда она выдѣляетъ окись углерода, прокалваніе прекращаютъ. При этомъ сперва углеродъ отнимаетъ кислородъ отъ сѣрнобаритовой соли и даетъ BaS , который вступаетъ въ двойное разложение съ хлористымъ марганцемъ $MnCl^2$, образуя сѣрнистый марганецъ MnS , въ водѣ нерастворимый, и растворимый хлористый барій $BaCl^2$. Растворъ этого послѣдняго весьма легко получается чистымъ, потому что многія постороннія подмѣсы, напр., желѣзо, остаются вмѣстѣ съ марганцемъ въ нерастворимой части. Растворъ хлористаго барія чаще всего употребляется для полученія сѣрнобаритовой соли, осаждающейся посредствомъ сѣрной кислоты, причемъ вновь образуется порошкообразная **сѣрнобаритовая соль**, характеризующаяся тѣмъ, что она не изменяется большинствомъ химическихъ дѣятелей, нерастворима въ водѣ и не растворяется въ кислотахъ. Вслѣдствіе этого искусственная сѣрнобаритовая соль составляетъ прочную бѣлую краску, употребляемую вмѣсто свинцовыхъ бѣлкъ (и въ подмѣсы къ нимъ). Такія бѣлкія получили названіе постоянныхъ (blanc fixe, Permanentweiss).

Для растворенія одной части хлористаго кальція при 20° требуется 1,33 частей воды, для растворенія хлористаго стронція требуется 1,88 частей воды при той же температурѣ, а для растворенія хлористаго барія— 2,88 частей воды. Въ такомъ же отношеніи изменяется и растворимость бромистыхъ и іодистыхъ металловъ. Хлористый барій и стронцій изъ растворовъ кристаллизуются весьма легко въ соединеніи съ водою, а

а онъ, двойнымъ разложеніемъ съ крепкимъ растворомъ азотной кислоты или селитры, даетъ менѣе растворимую азотнобаритовую соль [54] $Ba(NO^3)^2$, а съ содою осадокъ $BaCO^3$. Обѣ эти соли могутъ дать окись барія BaO и **ѣдкій баритъ** $Ba(OH)^2$, отличающийся отъ известа большею растворимостію въ водѣ [55] и легкою способностію образовать изъ растворовъ кристаллогидратъ $BaH^2O^2 \cdot 8H^2O$. По своей растворимости ѣдкій баритъ служитъ въ технической и химической практикѣ чрезвычайно часто, какъ щелочь, представляющая то весьма важное преимущество, что можетъ быть всегда удаленъ вполне изъ полученнаго раствора посредствомъ прибавленія сѣрной кислоты, которая вполне выдѣляетъ баритъ въ видѣ чрезвычайно мало ра-

именно образуютъ: $BaCl^2 \cdot 2H^2O$ и $SrCl^2 \cdot 6H^2O$. Последняя (выдѣляется до 40°) подобна по составу солямъ Са и Mg, и Етаръ (1892) при 90°—130° получилъ изъ растворовъ $SrCl^2 \cdot 2H^2O$. Замѣтимъ также, что известны кристаллогидраты $BaBr^2 \cdot 2H^2O$ и $BaJ^2 \cdot 7H^2O$ (см. вын. 50).

[54] Азотнокислая соли $Sr(NO^3)^2$ (на холоду даютъ изъ растворовъ кристаллогидратъ, содержащій $4H^2O$) и $Ba(NO^3)^2$ столь мало растворимы въ водѣ, что изъ смѣси крепкихъ растворовъ $BaCl^2$ или $SrCl^2$ съ $NaNO^3$ выдѣляются въ довольно значительномъ количествѣ. Получаются изъ углекислыхъ солей и изъ окисловъ, при дѣйствіи азотной кислоты. Въ 100 частяхъ воды при 15° растворяется 6,5 частей азотностронціановой соли и 8,2 частей азотнобаритовой соли, тогда какъ азотноизвестковая соли при этой температурѣ растворяется болѣе 300 частей. Азотностронціановая соль сообщаетъ горящимъ тѣламъ ярко-красное окрашеніе и потому употребляется часто для бенгальскихъ огней, фейерверковъ и сигнальных огней, для чего еще лучше могутъ служить соли-литія. Азотноизвестковая соль весьма гигроскопична, азотнобаритовая же соль не обладаетъ этою способностію и представляетъ въ этомъ отношеніи сходство съ азотнокальціевою солью, отчего и употребляется, вмѣстѣ послѣдней, для составленія пороха, который носитъ названіе саксифрагина (азотнобаритовой соли 76 частей, селитры 2 и угля 22 ч.).

[55] Диссоціація кристаллогидрата ѣдкаго барита указана въ гл. 1, вын. 65. Въ 100 ч. воды растворяется:

	0°	20°	40°	60°	80°
BaO	1,5	3,5	7,4	18,8	90,8
SrO	0,3	0,7	1,4	3	9

Пересыщенные растворы образуются легко. Безводная окись BaO плавится въ пламени греначаго газа. При накалываніи пары калия отнимаютъ кислородъ, хлоръ выдѣляетъ кислородъ.

створимой сѣрнобаритовой соли $BaSO_4$. Его можно удалить также, пока онъ находится въ щелочномъ состояннн (напр., избытокъ барита, когда онъ взятъ для насыщениа кислотъ), посредствомъ углекислаго газа, также вполне осаждающаго окись барія въ видѣ мало растворимой, безцвѣтной и порошкообразной углбаритовой соли. Обѣ эти реакціи придаютъ ѣдкому бариту такіа свойства, что онъ сдѣлался бы чрезвычайно распространеннымъ въ практикѣ, если бы соединенія его были столь распространены въ природѣ, какъ соединенія натрія или кальція, и если бы при этомъ растворимыя его соединенія не были ядовиты. Азотнобаритовая соль при накаливаннн прямо разлагается, оставляя **окись барія** BaO , а углбаритовая, особенно осажденная изъ раствора, въ смѣси съ углемъ или при накаливаннн съ водянымъ паромъ. При дѣйствнн воды окись барія гасится съ отдѣленіемъ большого количества тепла, происходящій гидратъ прочно удерживаетъ воду, но все же при сильномъ накаливаннн ее выдѣляетъ [55 bis]. Съ кислородомъ безводная окись барія, какъ было уже говорено въ 3 и 4 гл., даетъ **перекись** BaO^2 [56]; ни CaO , ни SrO не даютъ такой перекиси столь прямо и легко, хотя образуютъ при дѣйствнн перекиси водорода.

Окись барія разлагается при накаливаннн въ парахъ калия, а расплав-

[55 bis] Брюгельманъ (1890), прокаливая $BaHPO_4$ въ графитномъ или глиняномъ тиглѣ, получилъ BaO въ иглахъ уд. вѣса 5,32, а при накаливаннн въ платиновомъ тиглѣ—въ формахъ кубической системы, уд. вѣса 5,74. Въ послѣдней формѣ происходитъ и SrO изъ азотнокислой соли. Удѣльные вѣса при различныхъ исходныхъ веществахъ:

Изъ	RN^2O^6	MgO	CaO	SrO
—	RCO^2	3,38	3,25	4,75
—	RH^2O^2	3,48	3,26	4,45
—		3,41	3,25	4,57

[56] Способность окиси барія поглощать при накаливаннн кислородъ и давать перекись BaO^2 (см. гл. 3, вын. 7) весьма характерна для этой окиси. Она принадлежитъ только безводной окиси. Водная окись не поглощаетъ кислорода. Перекись барія не растворяется въ водѣ, но способна съ нею давать гидратъ и соединяется также съ перекисью водорода, образуя весьма непрочное и, со временемъ, выдѣляющее кислородъ соединеніе (получено проф. Шене), имѣющее составъ BaH^2O^4 (гл. 4, вын. 21).

ленный хлористый барій разлагается дѣйствіемъ тока, образуя металлическій **барій**, какъ показаль еще Деви, а Круксъ (Crookes, 1862), нагревая амальгаму натрія съ насыщеннымъ растворомъ $BaCl^2$, получилъ амальгаму барія, изъ которой легко отогнать ртуть [56 bis]. То же относится до стронціа. Оба металла растворяются въ ртути и мало летучи. Они оба тяжелѣе воды, Ba имѣеть уд. вѣсъ 3,6, Sr —2,5. Оба они разлагаютъ воду при обыкновенной температурѣ, подобно щелочнымъ металламъ.

Барій и стронцій, какъ солеобразные элементы, характеризуются сильными основными свойствами, тѣмъ, что съ трудомъ даютъ кислыа соли и почти не образуютъ основныхъ солей. При сличеннн ихъ между собою и съ Ca очевидно, что щелочныа свойства въ этой группѣ (какъ въ рядѣ K, Rb, Cs) возрастаютъ вмѣстѣ съ атомнымъ вѣсомъ, и во множествѣ соответственныхъ соединеннн эта послѣдовательность ясно выступаетъ. Такъ, напр., растворимость гидратовъ RH^2O^2 и уд. вѣсъ [57] возрастаютъ при переходѣ отъ Ca къ Sr и Ba , а растворимость сѣрнокислыхъ солей уменьшается [58], а потому для магнія и бериллія, какъ для металловъ еще болѣе легкихъ по величинѣ атомнаго вѣса, должно ждать болѣе растворимыхъ сѣрнокислыхъ солей, что и видимъ въ дѣйствительности.

Какъ въ разрядѣ щелочныхъ метал-

[56 bis] Гюнцъ, получивъ амальгаму съ 3% барія дѣйствіемъ тока на крѣпкой растворѣ $BaCl^2$ (катодомъ служить ртуть), нагреваль ее при помощи тока и при 1000° вся ртуть испарилась. Цвѣтъ чистаго барія напоминаетъ серебро. Ba, Sr и Ca прямо способны поглощать азотъ, образуя N^2R^3 (Макензи, Муассанъ).

[57] Даже въ растворахъ проявляется постепенность въ увеличеннн уд. вѣса не только для эквивалентныхъ растворовъ (напр. $RCl^2 + 200H^2O$), но даже при одинаковомъ процентномъ составѣ, какъ видно по параболамъ, дающимъ уд. вѣсъ (вода 4°=1000) при 15° (для $BeCl^2$ по опредѣленнямъ Бурдакова):

$BeCl^2$: S =	9992	+ 67,21p	+ 0,111p ²
$CaCl^2$: S =	8024	+ 80,24p	+ 0,476p ²
$SrCl^2$: S =	8557	+ 85,57p	+ 0,733p ²
$BaCl^2$: S =	8656	+ 86,56p	+ 0,813p ²

[58] Одна часть $CaSO_4$ для раствореннн при обычн. темпер. требуетъ около 500 ч. воды, $SrSO_4$ около 7000 ч., $BaSO_4$ около 400000 ч., а $BeSO_4$ легко растворяется въ водѣ.

ловъ мы видѣли близкіе между собою по свойствамъ металлы: калий, рубидій и цезій, и, кромѣ нихъ, два металла съ меньшимъ паемъ, а именно: натрій и легчайшій изъ всѣхъ литій, представляющие уже нѣкоторыя особыя характерныя свойства, такъ точно въ рядѣ щелочно-земельныхъ металловъ, кромѣ кальція, стронція и барія мы находимъ магній и еще бериллій или глицій. Относительно величины атомнаго вѣса онъ стоитъ въ такомъ же положеніи въ ряду описываемыхъ металловъ, въ какомъ стоитъ литій въ рядѣ щелочныхъ металловъ, потому что пай бериллія равенъ $Ve=Gl=9$. Пай этотъ болѣе пая литія (7), какъ пай магнія (24) болѣе пая натрія (23), кальція (40) болѣе, чѣмъ калия (39), и т. д. [59]. Получилъ бериллій свое названіе потому, что находится въ минералѣ бериллѣ. Металлъ называютъ также глиціемъ (отъ греческаго слова сладкій), потому что соли его имѣютъ

[59] Бериллій мы относимъ къ разряду двуатомныхъ щелочно-земельныхъ металловъ, то-есть придаемъ его окиси формулу BeO , а не считаемъ трехатомнымъ ($Ve=13,5$, гл. 7 вын. 21), какъ предложено и защищалось многими. Вѣрный атомный составъ окиси бериллія придать раньше всѣхъ русской изслѣдователь соединеній этого металла, Аудевъ (1819), который сліялъ соединенія глиція съ соединеніями магнія и устранилъ господствовавшее мнѣніе о сходствѣ состава окиси глиція съ окисью алюминія, доказавши для этого, что стронгноглициновая соль представляетъ болѣе сходства съ стронномагнезіальною солью, чѣмъ съ стронгноглизоземлюю солью. Особенно важно было то обстоятельство, что аналоги глинозема даютъ квасцы, а окись бериллія, хотя и есть слабое основаніе, легко, какъ магнезія, дающее основныя и двойныя соли, однако, настоящихъ квасцовъ не образуетъ. Установленіе періодической системы элементовъ (1869), разматриваемой въ слѣдующей главѣ, тотчасъ показало, что взглядъ Аудева отвѣчаетъ дѣйствительности, то-есть что бериллій двуатоменъ, а потому заставило отвергнуть трехатомность бериллія. Это научное разнорѣчіе вызвало въ 70-хъ и началѣ 80-хъ годовъ обширный рядъ изслѣдованій, касавшихся описываемого элемента, и окончилось послѣ того, какъ проф. Браунеръ показалъ, что главныя химическія и физическія свойства бериллія и его соединеній составляютъ періодическую функцію атомнаго вѣса $Ve = 9,1$, а не $Ve = 13,6$ и особенно послѣ того какъ—вслѣдъ за этимъ—Нильсонъ и Петерсонъ,—одни изъ главныхъ защитниковъ трехатомности бериллія, опредѣливъ плотность пара $BeCl^2(=40$, гл. 7 вын. 21), доставили опытное доказательство въ пользу двуатом-

сладковатый вкусъ. Онъ находится въ бериллѣ, аквамаринѣ, изумрудѣ и др. минералахъ, окрашенныхъ чаще всего въ зеленый цвѣтъ, прозрачныхъ, иногда являющихся въ значительныхъ массахъ, но вообще, сравнительно, рѣдкихъ, и въ состояніи прозрачныхъ кристалловъ образующихъ драгоценныя камни. Составъ берилла, изумруда и смарагда есть слѣдующій: $Al^2O^3BeO6SiO^2$. Изъ берилловъ извѣстны преимущественно наши сибирскіе и бразильскіе. Удѣльный вѣсъ берилла около 2,7. Окись глиція по слабости своихъ основныхъ свойствъ представляетъ сходство съ окисью алюминія въ такой же мѣрѣ, въ какой окись литія сходна съ окисью магнія [60] По большой рѣдкости въ

ности бериллія, и громко высказавъ это, показали, что въ наукѣ истина, даже при разнорѣчіяхъ, одинаково дорога всѣмъ, хотя бы сперва и отрицалась тѣмъ, кто ее утвердилъ (см. также вын. 3).

[60] Окись глиція, подобно окиси алюминія, осаждается изъ раствора своихъ солей щелочами въ видѣ студенистаго осадка водной окиси, BeH^2O^2 , растворимой въ избыткѣ ѣдкаго кали и натра, какъ глиноземъ. Эта реакція можетъ служить и для отличія, и для отдѣленія BeO отъ глинозема, п. ч. разбавленный водою щелочной растворъ при кипяченіи выдѣляетъ водную окись бериллія, а не выдѣляетъ глинозема. Растворимость окиси бериллія въ щелочахъ явно указываетъ уже на слабость ея основныхъ свойства и какъ будто выдѣляетъ эту окись изъ ряда щелочныхъ земель. Но, сопоставляя по уменьшающемуся атомному вѣсу окислы вышеописанныхъ щелочноземельныхъ металловъ, мы имѣемъ рядъ:



въ которомъ послѣдовательно и явно уменьшаются основныя свойства и уменьшается растворимость окиси, до того, что, еслибы мы не знали вовсе окиси бериллія, должно было бы ждать на ея мѣсто окиси нерастворимой въ водѣ и именно со слабѣйшими основными свойствами. Если спиртовой растворъ ѣдкаго кали насытитъ гидратомъ BeO , то подъ колоколомъ вод. насоса при испареніи образуются шелковистыя кристаллы BeK^2O^2 .

Другимъ характернымъ признакомъ солей BeO служитъ то, что онѣ даютъ съ ѣдкимъ амміакомъ студенистый осадокъ, растворимый въ избыткѣ углекислоти, подобно осадку магнезіи, чѣмъ окись глиція и отличается отъ окиси алюминія. Окись бериллія легко образуетъ угольную соль, нерастворимую въ водѣ и сходную во многихъ отношеніяхъ съ углекислотною солью. Стронноберилловая соль отличается значительною растворимостью, а именно: при обыкновенной температурѣ она растворяется въ равномъ вѣсѣ воды; изъ растворовъ хорошо кристал-

природѣ, по отсутствію особо выдающихся индивидуальных свойствъ, по возможности до нѣкоторой степени ихъ предвидѣть на основаніи періодической системы элементовъ, излагаемой въ слѣдующей главѣ, и по краткости этого сочиненія, мы не станемъ особо останавливаться надъ соединеніями бериллія, замѣтимъ только, что самостоятельность берилловыхъ соединеній была указана въ 1798 году Вокеленомъ, а металлическій бериллій полученъ Вѣлеромъ и Бюсси. Вѣлеръ получилъ **металлическій бериллій**, дѣйствуя на BeCl_2 калиемъ, подобно тому, какъ получается магній. (Лучше для полученія бериллія сплавлять K^2BeF_4 съ Na). Лебо (1898) получилъ Be, дѣйствуя гальв. токомъ на сплавъ Na^2BeF_4 (BeCl_2 и BeF_2 тока не проводятъ). Металлическій глицій имѣетъ удѣльный вѣсъ 1,64 (Нильсонъ, Петерсонъ), весьма тугоплавокъ, а именно—плавится при температурѣ почти такой же, какъ серебро, съ которымъ сходенъ своимъ бѣлымъ цвѣтомъ и блескомъ. Характеризуется тѣмъ, что весьма трудно окисляется и даже въ окислительномъ пламени паяльной трубки только съ поверхности покрывается слоемъ окиси, не горитъ даже въ чистомъ кислородѣ, не разлагаетъ также воды ни при обыкновенной температурѣ, ни при температурѣ красного каленія, но хлористоводородный газъ при слабомъ нагреваніи разлагается имъ съ выдѣленіемъ водорода и значительнаго количества тепла. Даже слабая соляная кислота при обыкновенной температурѣ производитъ то же самое. Также легко бериллій дѣйствуетъ на сѣрную кислоту; но замѣчательно, что ни слабая, ни крѣпкая азотная кислота не дѣйствуетъ на бериллій, который, повидимому, особенно хорошо сопротивляется окислительнымъ средствамъ. Ъдкое кали дѣй-

ствуется и не измѣняется на воздухъ; содержитъ $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. При накаиваніи она оставляетъ окись бериллія, но окись эта послѣ самаго продолжительнаго прокаиванія можетъ быть вновь растворена въ сѣрной кислотѣ, тогда какъ при подобной обработкѣ стѣроглиноземная соль оставляетъ окись алюминія, уже неспособную потомъ растворяться въ кислотѣ. За немногими исключеніями, соли глиція трудно кристаллизуются и значительно сходствуютъ съ солями магнія.

стуетъ на глицій, какъ на алюминій, выдѣляя водородъ и растворяя металлъ, но амміакъ не имѣетъ на него дѣйствія. Эти свойства металлическаго глиція выдѣляютъ его, повидимому, изъ ряда другихъ описанныхъ металловъ; но если мы сравнимъ свойства кальція, магнія и бериллія, то увидимъ, что магній занимаетъ середину между Ca и Be. Тогда какъ кальцій весьма легко разлагаетъ воду, магній производитъ это съ трудомъ, а бериллій вовсе этого не производитъ. Особенности бериллія между щелочно-земельными металлами напоминаютъ то, что въ ряду галоидовъ мы видѣли для фтора, отличающагося отъ другихъ галоидовъ по многимъ свойствамъ и обладающаго наименьшимъ атомнымъ вѣсомъ, какъ Be—среди другихъ щелочно-земельныхъ металловъ.

Для дополненія характеристики щелочно-земельныхъ металловъ прибавимъ, что они, какъ и щелочные металлы, соединяются съ азотомъ, водородомъ и углеродомъ, и если азотистые натрій (получаемый при накаиваніи амида натрія, гл. 12, вын. 44 bis) и литій (образуется при накаиваніи литія въ азотѣ, гл. 13, вын. 39) имѣютъ составъ R^3N , то азотистый магній (вын. 14), кальцій, стронцій и барій представляютъ составъ R^3N^2 , напр., Ba^3N^2 , какъ и должно ждать по двуатомности щелочно-земельныхъ металловъ и по соответствію всѣхъ ихъ съ амміакомъ, который получается изъ всѣхъ нихъ при дѣйствіи воды. Образованіе послѣднихъ изъ названныхъ **азотистыхъ металловъ**, отвѣчающихъ Ca, Sr и Ba, происходитъ прямо (Макеннъ 1892) при накаиваніи металловъ въ азотѣ. Весьма имъ свойственъ видъ некристаллическаго порошка темнаго цвѣта, а изъ реакцій, кромѣ перехода въ амміакъ, извѣстно, что при накаиваніи съ окисью углерода образуется синеродистый металлъ, напр., $\text{Ba}^3\text{N}^2 + 2\text{CO} = \text{Ba}(\text{CN})^2 + 2\text{BaO}$ [61].

Подобно Na и K, металлы щелочныхъ

[61] Такимъ образомъ азотистые металлы представляютъ вещества, при помощи которыхъ легко можно получать изъ азота воздуха не только амміакъ, но при посредствѣ CO и цѣлый рядъ синтезовъ сложныхъ углеродистыхъ и азотистыхъ соединеній.

земель, при накаливаниі поглощаютъ газообразный водородъ, образуя легко окисляемые водородистые металлы. Открытіе водородистыхъ щелочно-земельныхъ металловъ сдѣлано К. Винклеромъ (1891) при изученіи возстановляемости этихъ металловъ магниемъ, но Муассанъ ближе изучилъ этотъ предметъ и показалъ, что кристаллическій кальцій, накаленный въ струѣ водорода, жадно, даже со вспышкой, поглощаетъ газъ и даетъ безцвѣтный кристаллическій (уд. вѣсъ 1,7) водородистый кальцій CaH^2 , не разлагающійся при 600° , а съ водою дающій водородъ и известъ: $\text{CaH}^2 + \text{H}^2\text{O} = \text{CaO} + 2\text{H}^2$.

Щелочно-земельные металлы образуютъ также углеродистыя соединенія (карбиды) состава C^2M , отвѣчающаго ацетилену C^2H^2 и при дѣйствиі воды дѣйствительно легко и прямо его образующіе: $\text{C}^2\text{Ca} + \text{H}^2\text{O} = \text{CaO} + \text{C}^2\text{H}^2$. Получены они сперва Макенномъ (1892), накаливая 20-ти процентную амальгаму щелочно-зем. металловъ съ углемъ въ струѣ водорода, или окиселъ (даже угольную соль) въ смѣси съ магниемъ и углемъ (напр. $\text{BaCO}^3 + 3\text{Mg} + \text{C} = 3\text{MgO} + \text{BaC}^2$). Муассанъ (1893) получилъ тѣже карбиды, накаливая

окислы съ углемъ въ жару электрической печи. Изъ этихъ веществъ особое значеніе въ промышленности получилъ карбидъ кальція или углеродистый кальцій C^2Ca , примѣняемый для полученія ацетилена (въ лампахъ для освѣщенія), для обогащенія свѣтлага газа и для возстановленій. Заводскимъ образомъ его готовятъ уже во всѣхъ странахъ при дѣйствиі угля на известъ въ электрическихъ печахъ: $\text{CaO} + 3\text{C} = \text{C}^2\text{Ca} + \text{CO}$ (токъ около 55 вольтъ и нѣсколько тысячъ амперовъ получаютъ, обыкновенно пользуясь турбинами при водападахъ). Совершенно чистый C^2Ca безцвѣтенъ, похожъ на пов. соль, уд. вѣсъ 2,3, но въ торговлѣ обращается масса, содержащая много подмѣсей, бураго цвѣта и едва просвѣчивающая [62]. Be, Mg, Sr и Ba даютъ подобные же углеродистые металлы C^2M , развивающіе ацетиленъ.

Такимъ образомъ нынѣ ясно видна аналогичность и соотвѣтствіе металловъ данной группы не только въ ихъ отношеніяхъ къ кислороду, хлору, кислотамъ и т. п., но также въ ихъ способности соединяться съ азотомъ, водородомъ и углеродомъ, что стало извѣстнымъ лишь въ сравн. недавнее время.

ПЯТНАДЦАТАЯ ГЛАВА.

Сходство элементовъ и періодическій законъ.

Изъ примѣровъ предшествующихъ главъ видно, что сходство элементовъ можетъ быть разностороннимъ и болѣе или менѣе полнымъ. Такъ, Li или Ba въ нѣкоторыхъ отношеніяхъ сходны съ Na или K, въ другихъ съ Mg или

Ca. Очевидно поэтому, что для вѣрнаго сужденія необходимы признаки не только качественные, но и количественные, т. е. измѣримые. Когда нѣкоторое свойство подлежитъ измѣренію— оно перестаетъ носить характеръ произвольности и придаетъ сравненію объективность. Къ числу такихъ измѣримыхъ свойствъ элементовъ и ихъ

[62] Муассанъ (1897) также получилъ C^2Ca и т. п. карбиды при помощи тѣхъ соединеній амміака съ металлами, которые указаны въ гл. 6, вын. 14, а именно такъ: если на жидкое амміачное соед. металла (считая его, какъ Na — одноатомнымъ) NH^3M дѣйствовать ацетиленомъ (при низкой температурѣ, когда подобныя соед. постоянны), то получается безцвѣтная жидкость состава C^2HM (по уравненію: $2\text{NH}^3\text{M} + 3\text{C}^2\text{H}^2 = 2\text{C}^2\text{HM} + 2\text{NH}^3 + \text{C}^2\text{H}^4$),

т. е. происходитъ этиленъ, а происшедшая жидкость при нагреваніи образуетъ C^2M^2 , по уравненію: $2\text{C}^2\text{HM} = \text{C}^2\text{H}^2 + \text{C}^2\text{M}^2$, чѣмъ точно доказывается прямое соотношеніе съ ацетиленомъ. CaH^2 и Ca^2N^2 при накаливаниі съ углемъ даютъ безцвѣтный CaC^2 .

соотвѣтственныхъ соединений принадлежать: а) изоморфизмъ, или сходство кристаллическихъ формъ и связанная съ нимъ способность образовывать изоморфныя смѣси; б) отношеніе объемовъ сходственныхъ соединений элементовъ; в) составъ солеобразныхъ ихъ соединений и д) отношеніе въ вѣсѣ атомовъ элементовъ. Мы кратко рассмотримъ въ этой главѣ эти четыре стороны дѣла, весьма важныя для естественной, а потому и плодотворной систематики элементовъ, облегчающей не только первое знакомство съ ними и съ ихъ соединениями, но и подробное ихъ изученіе.

Исторически первымъ, важнымъ и доказательнымъ методомъ для открытія сходства соединений двухъ различныхъ элементовъ служилъ **изоморфизмъ**, понятіе о которомъ ввелъ въ химию берлинскій профессоръ **Митчерлихъ** (въ 1820 году), установившій, что соотвѣтственная соли мышьяковой H^2AsO^4 и фосфорной H^3PO^4 кислотъ кристаллизуются съ одинаковымъ количествомъ воды,

обладаютъ чрезвычайно близкими (по наклоненію плоскостей и осей) кристаллическими формами и могутъ изъ растворовъ кристаллизоваться вмѣстѣ, въ однихъ кристаллахъ, заключающихъ смѣсь этихъ соединений. Изоморфными веществами называются такія, которыя, при одинаковомъ числѣ атомовъ въ частицахъ, представляютъ сходство въ химическихъ реакціяхъ, близость въ свойствахъ, одинаковую или чрезвычайно близкую кристаллическую форму; въ нихъ входятъ часто нѣкоторые общіе элементы, изъ чего заключаютъ, что и остальные (различные элементы, напр. въ предшествующемъ примѣрѣ As и P) представляютъ

сходство. А такъ какъ кристаллическія формы подлежатъ точному измѣренію, то внѣшняя форма оказывается столь же пригодною для сужденія о внутреннихъ силахъ, дѣйствующихъ между атомами, какъ и сравненіе реакцій, плотностей пара и т. п. отношеній. Мы видѣли примѣры этого уже въ предыдущемъ изложеніи [1]. Достаточно припомнить, что соединения щелочныхъ металловъ съ галоидами, RX , въ кристаллическомъ видѣ, всѣ принадлежать къ правильной системѣ, являются октаэдрами или кубами. Та-

ковы, напр., $NaCl$, KCl , KJ , $RbCl$ и пр. Азотнокислыя соли рубидія и цезія являются въ такихъ же безводныхъ кристаллахъ, въ какихъ является и азотнокаліевая соль. Углекислыя соли щелочно-земельныхъ металловъ представляютъ изоморфизмъ съ углекислостройной солью, т. е. являются или въ формахъ, сходныхъ съ известковымъ шпатомъ, или въ кристаллахъ ромбической системы, сходственныхъ съ арагонитомъ [1 bis]. Мало



Митчерлихъ (Eilhard Mitscherlich) 1794—1868.

этого: $NaNO^3$ кристаллизуется ромбоэдрами, близкими къ ромбоэдрамъ. $CaCO^3$, а KNO^3 является въ формѣ арагонита $CaCO^3$, и число атомовъ въ обоихъ родахъ солей сходно: онѣ заключаютъ по одному атому металла

[1] Укажемъ для примѣра на сходство сѣрно-кислыхъ солей K , Rb и Cs , гл. 13, вын. 1.

[1 bis] Кристаллическія формы арагонита, стронціанита и виверита относятся къ ромбической системѣ, углы прізмы $CaCO^3$ $116^\circ 10'$; $SrCO^3$ $117^\circ 19'$ и $BaCO^3$ $118^\circ 30'$. Съ другой стороны, кристаллическія формы известкового шпата, магнезита и цинкового шпата столь же близки, но относятся къ ромбодрической системѣ съ угломъ ромбоэдра $CaCO^3$ $105^\circ 8'$, $MgCO^3$ $107^\circ 10'$ и $ZnCO^3$ $107^\circ 40'$. Изъ этого сравненія уже видно, что Zn ближе къ Mg , чѣмъ Mg къ Ca .

(K, Na, Ca), по одному атому металоида (С, N) и по три пая кислорода. Сходство формъ здѣсь, очевидно, совпадаетъ со сходствомъ атомнаго состава. Но здѣсь нѣтъ близости свойствъ, какъ видно изъ описанія поименованныхъ солей. Очевидно, что CaCO_3 ближе къ MgCO_3 , чѣмъ къ NaNO_3 , хотя формы ихъ и одинаково близки между собою. Не одна близость формъ (гомеоморфизмъ) характеризуетъ изоморфныя тѣла, вполне близкия между собою, но также — и способность вступать въ сходныя реакціи, чего нѣтъ для RNO_3 и RCO_3 . Важнѣйшимъ и наиболее прямымъ способомъ сужденія о полномъ изоморфизмѣ, т. е. о положительномъ сходствѣ двухъ соединений, служить способность сходныхъ соединений выдѣляться изъ растворовъ въ однородныхъ кристаллахъ, содержащихъ самыя разнообразныя отношенія между количествами вошедшихъ въ кристаллы сходныхъ тѣлъ. Эти количества, *поименованному*, не находятся въ зависимости отъ частичныхъ или атомныхъ вѣсовъ, и если управляются какими-либо законами, то сходными съ тѣми, какіе относятся до неопредѣленныхъ химическихъ соединений [2]. Это будетъ

[2] Обыкновеннѣйшимъ примѣромъ неопредѣленныхъ химич. соед. служатъ растворы. Но изоморфныя смѣшенія, столь обычныя между кристаллическими соединениями кремнезема, образующими кору земную, также какъ и сплавы, особенно металлическіе, столь важныя для примѣненія металловъ къ практикѣ, составляютъ также примѣры неопредѣленныхъ соединений. И если въ главахъ 1-й и во многихъ другихъ частяхъ этого сочиненія доказывается необходимость признать въ растворахъ переходы къ опредѣленнымъ соединениямъ (въ диссоциированномъ состояніи), то тѣмъ болѣе это относится къ изоморфнымъ смѣсямъ и сплавамъ. По этой причинѣ въ различныхъ мѣстахъ этого сочиненія я обращаюсь къ фактамъ, заставляющимъ признавать во всѣхъ изоморфныхъ смѣсяхъ и сплавахъ существованіе опредѣленныхъ химич. соединений. Такое мое мнѣніе о изоморфныхъ смѣсяхъ (развиваемое съ 60-хъ годовъ) находитъ особенно ясное подтвержденіе въ изслѣдованіяхъ Б. Розебума (1892) (а также многихъ другихъ) надъ растворимостію и кристаллизациею смѣсей хлорноватыхъ солей калия и талія KClO_3 и TlClO_3 . Онъ показалъ, что при различномъ содержаніи въ растворѣ обѣихъ солей выдѣляются кристаллы или съ избыткомъ первой соли отъ 98% до 100%, или съ избыткомъ второй соли отъ 63,7 до 100%₁₀₀,

ясно изъ примѣровъ. Хлористый калий и азотно- или сѣрнокалиевая соль не изоморфны между собою, составлены въ атомномъ отношеніи различнымъ образомъ. Если эти соли смѣшать въ растворѣ и такой растворъ выпаривать, то выдѣлятся отдѣльные кристаллы каждой изъ этихъ солей, въ той кристаллической формѣ, какая свойственна каждой изъ нихъ. Въ кристаллахъ не будетъ содержаться смѣси двухъ солей. Но если кристаллизовать смѣсь растворовъ двухъ изоморфныхъ солей, то при извѣстномъ между ними отношеніи будутъ получаться кристаллы, содержащія въ себѣ одновременно оба эти вещества. Однако и этого нельзя принимать абсолютно. Такъ, если взять смѣсь KCl съ NaCl , то растворъ, насыщенный при высокой температурѣ, при испареніи воды будетъ выдѣлять только хлористый натрій, а при охлажденіи насыщеннаго раствора — только хлористый калий. Въ первомъ будетъ очень мало хлористаго калия, а въ послѣднемъ будетъ очень мало хлористаго натрія [3]. Но если взять, напр., смѣсь раство-

т. е. въ кристалл. видѣ или первая насыщается второю, или вторая первую, какъ при раствореніи эфира въ водѣ, притомъ растворимость смѣси, содержащей 36,3 и 98% KClO_3 одинакова, какъ одинакова упругость насыщеннаго эфирнаго раствора воды и воднаго раствора эфира (гл. 1, вын. 47). Но какъ могутъ существовать жидкости, смѣшивающіяся во всѣхъ пропорціяхъ, такъ и нѣкоторыя изоморфныя тѣла могутъ быть въ кристаллахъ при всевозможныхъ отношеніяхъ между составными частями. Такія системы Вантъ-Гоффа называютъ твердыми растворами. Эти же понятія развивалъ затѣмъ Нернстъ (1892), а Виттъ (1891) приложилъ къ уясненію явленій при окрашиваніи тканей.

[3] Причину того различія, какое наблюдается въ разныхъ одноформенныхъ тѣлахъ, относительно ихъ способности образовывать изоморфныя смѣси, не должно искать въ различіи ихъ объемнаго состава, какъ утверждали многие вмѣстѣ съ Коппомъ. Объемы частицъ — находимыя дѣленіемъ вѣса частицы на плотность — для такихъ изоморфовъ, которые даютъ смѣси, между собою не ближе, чѣмъ объемы тѣхъ, которые не даютъ смѣси, напр., MgCO_3 пай 84, плотн. 3,06, объемъ 27; CaCO_3 въ формѣ шпата объемъ = 37, въ формѣ арагонита = 33, SrCO_3 = 41, BaCO_3 = 46, то есть для этихъ близкыхъ изоморфовъ съ увеличеніемъ пая объемъ увеличивается. То же замѣтимъ, если сравнимъ въ этомъ отношеніи NaCl (объемъ частицы = 27) съ KCl (объемъ = 37), или Na_2SO_4 (объемъ 55) съ K_2SO_4 (объ-

ровъ сѣрно-магнезіальной и сѣрно-цинковой солей, то при испареніи растворовъ ихъ нельзя отдѣлить другъ отъ друга, не смотря на довольно значительную разность въ растворимости этихъ солей. Такъ и въ природѣ встрѣчается углемагнезіальная соль, изоморфная съ углекислосодержащей солью, вмѣстѣ, т. е. въ одномъ кристаллѣ съ этою послѣднею. Уголь ромбоэдра такихъ известково-магнезіальныхъ шпатовъ представляетъ величину промежуточную между углами, принадлежащими каждому шпату въ отдѣльности [CaCO_3 уголь ромбоэдра $105^\circ 8'$, MgCO_3 $107^\circ 30'$, $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ $106^\circ 10'$]. Нѣкоторыя изъ такихъ **изоморфныхъ смѣсей** известкового и магнезіального шпатовъ являются въ хорошихъ кристаллахъ и въ послѣднемъ случаѣ нерѣдко между количествами составныхъ началъ существуетъ простое пайное отношеніе строго опредѣленныхъ химическ. соединеній, напр., $\text{CaCO}_3\text{MgCO}_3$, въ другихъ же случаяхъ, особенно при отсутствіи ясной кристаллизаціи (въ доломитахъ), такого простого пайнаго отношенія не замѣчается, какъ и во многихъ искусственныхъ изоморфныхъ смѣсяхъ. Микроскопическія (равно какъ и кристаллооптическія) изслѣдованія, сдѣланныя проф. Иностранцевымъ и др., показываютъ, что во многихъ подобныхъ случаяхъ въ дѣйствительности существуетъ механическое, хотя и микроскопически-мелкое сопоставленіе въ одно цѣлое разнородныхъ кристалловъ CaCO_3 (двойниковая полосатость) и $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Представляя сопоставляемыя части (на основ. изслѣдованій Маллара, Вырубова и др.) молекулярно малыми, — получимъ понятіе объ изоморфной смѣси. Составъ изоморфныхъ смѣсей выражаютъ формулами общаго вида, наприм., для шпатовъ: RCO_3 гдѣ $\text{R}=\text{Mg}$, Ca , или Fe , Mn ... Это значитъ,

емъ 66), или $\text{NaNO}_3 = 38$ съ $\text{KNO}_3 = 48$, хотя послѣдніе менѣе, чѣмъ первые, способны давать изоморфныя смѣси. Очевидно, что причину изоморфизма нельзя объяснить близостью частичныхъ объемовъ. Скорѣе допустить, что способность давать изоморфныя смѣси находится, при сходствѣ формы и состава, въ связи съ растворимостію и ея измѣненіями, что и можно утверждать на основаніи нѣк. данныхъ физической химіи.

что Ca замѣняется частью Mg или другого металла. Обычнымъ примѣромъ выдѣленія изъ растворовъ изоморфныхъ смѣсей служатъ квасцы, т. е. хорошо кристаллизующіяся съ водою двойныя сѣрнокислыя соли глинозема (или изоморфныхъ ему окисловъ) и щелочей. Если сѣрноглиноземную соль смѣшаемъ съ сѣрнокалиевою солью, то выдѣлятся квасцы, имѣющіе составъ $\text{KAlS}_2\text{O}_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. При употребленіи сѣрноамміачной соли, а также и сѣрнорубидіевой (и сѣрно таліевой) соли, получаются квасцы, имѣющіе составъ $\text{RAlS}_2\text{O}_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Всѣ они не только кристаллизуются въ формахъ правильной системы, но и содержатъ одинаковое атомное количество кристаллизаціонной воды ($12\text{H}_2\text{O}$). Сверхъ того, если смѣшать растворы поташныхъ и амміачныхъ ($\text{NH}_4\text{AlS}_2\text{O}_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) квасцовъ, то въ выдѣляющихся кристаллахъ будутъ разнообразныя отношенія между количествами взятыхъ щелочей и не получится отдѣльныхъ кристалловъ квасцовъ того или другого рода: въ каждомъ отдѣльномъ кристаллѣ будутъ содержаться и калий, и аммоній. Мало этого: если взять кристаллы поташныхъ квасцовъ и погрузить его въ растворъ, способный выдѣлять амміачныя квасцы, то кристаллы поташныхъ квасцовъ будутъ продолжать расти и увеличиваться въ такомъ растворѣ, т. е. на плоскостяхъ, ограничивающихъ кристаллы поташныхъ квасцовъ, будутъ отлагаться слои амміачныхъ или какихъ-либо другихъ квасцовъ. Это послѣднее можно отлично видѣть, если безцвѣтный кристаллы обыкн. квасцовъ погрузить въ насыщенный растворъ фіолетоваго цвѣта хромовыхъ квасцовъ $\text{KCrS}_2\text{O}_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, которые и отлагаются цвѣтнымъ слоемъ на безцвѣтномъ кристаллѣ глиноземныхъ квасцовъ, какъ наблюдали еще раньше Митчелла. Поверхъ слоя хромовыхъ квасцовъ изъ раствора глиноземныхъ квасцовъ можно осадить опять слой этихъ послѣднихъ и такъ одни квасцы можно наращивать на другихъ. Если осажденіе будетъ одновременное—смѣшеніе можетъ получиться желкое, невидимое, но природа его по предшествующимъ опытамъ понятна: кристаллизаціонная

притягательная сила изоморфовъ до того близка, что притяженіе изоморфа влечетъ къ кристаллическому сложению точно также, какъ притяженіе однородныхъ кристаллизованныхъ частицъ. Изъ этого ясно, что можно вызывать кристаллизацию [4] одного изоморфа другимъ. Такое явленіе, съ одной стороны, объясняетъ скопление въ одномъ кристаллѣ различныхъ изоморфовъ, а съ другой стороны служить указателемъ близости какъ частичнаго состава изоморфовъ, такъ и тѣхъ силъ, которыми свойственны элементамъ, отличающимъ изоморфы. Такъ, напр., сѣрножелезистая соль или желѣзный (зеленый) купоросъ кристаллизуется въ одноклиномѣрной системѣ и содержитъ 7 ч.-цъ воды: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, мѣдный же купоросъ съ 5 ч. воды въ триклинномерной системѣ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, а между тѣмъ легко доказать, что обѣ соли вполне изоморфны, то-есть могутъ являться въ тождественныхъ формахъ и съ одинаковымъ частичнымъ содержаниемъ воды. Мариньякъ, испаряя смѣсь растворовъ сѣрной кислоты и FeSO_4 подъ колоколомъ насоса, получилъ сперва кристаллы семиводной соли, а потомъ пятиводной. $\text{FeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ вполне сходна съ кристаллами мѣднаго купороса. А Лекокъ де Боабодранъ, погружая кристаллы $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ въ пересыщенный растворъ мѣднаго купороса, заставилъ эту соль отлагаться въ формѣ желѣзнаго купороса кристаллами одноклиномѣрной системы $\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Отсюда видно, что изоморфизмъ, то есть сходство формъ и способность вызывать кристаллизацию, можетъ служить средствомъ для открытія аналогій въ частичномъ составѣ. Для объясненія возьмемъ примѣръ. Если къ сѣрнокалевой соли прибавить, вмѣсто сѣрноглиноземной соли, сѣрномагнезійную соль, то при испареніи и охлажденіи раствора выдѣлится двойная соль $\text{K}^2\text{MgS}^2\text{O}^8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (гл. 14, вын. 28), но въ ней отношеніе составныхъ частей (въ квасцахъ на одинъ атомъ калия 2SO_4 ,

здѣсь на два) и количество кристаллизационной воды (тамъ 12, здѣсь 6 паевъ на 2SO_4)—совсѣмъ другія, чѣмъ для квасцовъ, и такая двойная соль съ квасцами вовсе не изоморфна и не способна съ ними образовать изоморфной кристаллической смѣси; одна соль не вызываетъ кристаллизацию другой. Изъ этого должно заключить, что глиноземъ и магнезія, или Al и Mg, хотя и сходны между собою, однако не изоморфны, и хотя они даютъ отчасти подобныя двойныя соли, но эти послѣднія не родственны между собою. Это несходство видно въ химическ. формулахъ, такъ какъ число атомовъ въ глиноземѣ или окиси алюминія Al_2O_3 представляется инымъ, чѣмъ въ магнезій MgO : Al—трехатомень, Mg—двуатомень. Такимъ образомъ, получивъ изъ даннаго металла двойную соль, по составу и формѣ этой соли можно судить объ аналогіи даннаго металла съ алюминіемъ или магнезіемъ, или объ отсутствіи такой аналогіи. Такъ напр., цинкъ не образуетъ квасцовъ, а образуетъ съ сѣрнокалевой солью двойную соль, составленную совершенно подобно тому, какъ составлена соотвѣтственная магнезійная соль. Подобнымъ способомъ можно часто отличить двуатомные металлы, сходные съ магнезіемъ или кальціемъ, отъ трехатомныхъ, подобныхъ алюминію. При этомъ теплоемкость и плотность паровъ служатъ руководящими началами. Есть и косвенныя доказательства. Такъ, желѣзо даетъ соединенія закиси FeX^2 , изоморфныя съ соединеніями магнезіи, и соединенія окиси FeX^3 , изоморфныя съ глиноземными, а относительный составъ обихъ здѣсь прямо опредѣляется анализомъ, п. ч. въ FeCl^2 содержится на данное количество желѣза лишь $\frac{2}{3}$ того количества хлора, которое находится въ FeCl^3 , по составу же соотвѣтственныхъ кислородныхъ соединений, т. е. закиси желѣза FeO и окиси Fe_2O_3 , ясно видна аналогія закиси съ MgO , а окиси желѣза съ Al_2O_3 .

Такимъ образомъ въ сложении однородныхъ частицъ въ кристаллическія формы должно видѣть одно изъ множества средствъ для сужденія о внутреннемъ мірѣ частицъ и атомовъ. Этими

[4] Явленія этого рода для MgSO_4 указаны въ 27 вын. прошлой гл. На томъ же примѣрѣ видно, что явленіе диморфизма можетъ вводить усложненіе въ дѣло сличенія формъ аналоговъ.

способомъ [5] химія уже не разъ пользовалась для открытія сходства эле-

[5] Способность твердыхъ тѣлъ образовывать правильныя кристаллическія формы, найденныя въ такомъ видѣ множествомъ веществъ въ корѣ земной и тѣ геометрически простыя законы, которые управляютъ кристаллообразованіемъ — съ давнихъ поръ привлекали къ кристалламъ вниманіе естествоиспытателей. Кристаллическая форма несомнѣнно есть выраженіе того отношенія, въ которомъ находятся атомы въ частицахъ и частицы въ самой массѣ вещества. Кристаллизація опредѣляется распределеніемъ частицъ по направленію ихъ наибольшаго сдвѣженія, а потому въ кристаллическомъ распределеніи матеріи должны принимать участіе тѣ же силы, какія дѣйствуютъ между частицами, а какъ послѣднія зависятъ отъ силъ, связывающихъ атомы въ частицахъ, то должна существовать очень тѣсная связь между атомнымъ составомъ и распределеніемъ атомовъ въ частицѣ съ одной стороны, и кристаллическими формами веществъ съ другой стороны, слѣдовательно, по формамъ можно имѣть сужденіе о составѣ. Такова первоначальная, апіористическая мысль, лежащая въ основаніи изслѣдованій о связи между составомъ и кристаллическими формами. Гаю въ 1811 г. установилъ основной законъ, разработанный дальнѣйшими изслѣдованіями: основная кристаллическая форма для даннаго химическаго соединенія постоянна (измѣняются только комбинаціи); съ перемѣною состава — измѣняется и форма, конечно, въ такомъ случаѣ, если дѣло не идетъ о такихъ предѣльныхъ формахъ, какъ кубъ, правильный октаэдръ и т. п., которыя могутъ принадлежать разнообразнымъ тѣламъ правильной системы. Основная форма опредѣляется или углами нѣкоторыхъ основныхъ формъ (призмы, пирамиды, ромбоэдра), или отношеніемъ кристаллическихъ осей, и находится въ связи съ оптическими и многими другими свойствами кристалловъ. Съ тѣхъ поръ изученіе опредѣленныхъ соединеній въ твердомъ состояніи сопровождается описаніемъ (измѣреніемъ) его кристалловъ; это признакъ прочный, рѣзкій и измѣримый. Важнѣйшими моментами въ дальнѣйшей исторіи вопроса были слѣдующія открытія: *Кларотъ*, *Вокеленъ* и др. показали, что арагонитъ имѣетъ составъ такой же, какъ известковый шпатъ, а первый ромбической системы, второй ромбоэдрической. Гаю считалъ сперва, что составъ, а потому, что строеніе ихъ атомовъ въ частицѣ различно. Это — диморфизмъ (см. гл. 14, вын. 46). *Беданъ*, *Франкенгеймъ*, *Лоранъ* и др. нашли, что форма двухъ солей KNO^3 и $NaNO^3$ какъ разъ соответствуетъ формамъ арагонита и известковаго шпата, что, однако, онѣ изъ одной формы могутъ переходить въ другую и что разность формъ сопровождается малымъ измѣненіемъ угловъ, потому что призма KNO^3 и арагонита имѣетъ уголъ 119° , а $NaNO^3$ и шпата 120° , а потому диморфизмъ или кристаллизація одного вещества въ разныхъ формахъ не влечетъ въ сущности большой перемены въ распределеніи частицъ, хотя явно существуетъ. Изслѣдованія *Митчерлиха* (1822)

и ихъ соединеній. А такъ какъ кристаллы измѣримы и способ-

надъ диморфизмомъ сѣры подтвердили это заключеніе; хотя и понынѣ нельзя утверждать, что при диморфизмѣ атомы остаются въ томъ же расположеніи и что только частицы располагаются иначе. *Лебланъ*, *Бертъ*, *Волластонъ* и др. знали уже, что многія разноставленные тѣла являются въ тѣхъ же формахъ и кристаллизуются вмѣстѣ въ одномъ кристаллѣ. *Гей-Люссака* (1816) показалъ, что кристаллы поташныхъ квасцовъ продолжаютъ расти въ растворѣ амміачныхъ квасцовъ. Подобныя явленія *Беданъ* (1817) объяснялъ *вовлеченіемъ* посторонняго вещества тѣломъ, обладающимъ большою кристаллизаціоною силою, что подтверждали многими природными и искусственными примѣрами. Но *Митчерлихъ*, а потомъ *Берцелиусъ*, *Геррихъ Розе* и др. показали, что такое вовлеченіе существуетъ только при одинаковости или близости формъ отдѣльныхъ тѣлъ и при извѣстной степени химическаго сходства. Такъ установилось понятіе объ *изоморфизмѣ*, какъ о сходствѣ формъ по причинѣ подобія атомнаго состава, и имъ объяснились измѣнчивость состава множества минераловъ, причѣмъ принято существованіе изоморфныхъ смѣсей. Такъ, всѣ гранаты выражаются общою формулою $(RO)^2M^2O^3(SiO^2)^3$, гдѣ $R = Ca, Mg, Fe, Mn$ и $M = Fe, Al$, и гдѣ могутъ быть или отдѣльные R и M , или ихъ эквивалентныя соед. или смѣси во всевозможныхъ пропорціяхъ.

Но рядомъ съ массою фактовъ, уяснявшихъ изоморфизмомъ и диморфизмомъ, накоплялись и другіе, еще болѣе усложняющіе соотношенія формъ и состава. На первомъ планѣ стоятъ здѣсь явленія *гомеоморфизма*, то-есть близости формъ при различіи состава, а потомъ случаи полиморфизма и гемиморфизма, то-есть близости основныхъ формъ или только нѣкоторыхъ угловъ для тѣлъ, близкихъ или сходственныхъ по составу. Случаи гомеоморфизма многочисленны. Многіе, однако, могутъ быть сведены на подобіе атомнаго состава, хотя и не отвѣчаютъ изоморфизму составныхъ началъ; напр., CdS (греенокитъ) и AgI , $CaCO^3$ (араконитъ) и KNO^3 , $CaCO^3$ и $NaNO^3$, $BaSO^4$ (баритъ), $KMnO^4$ (марганцовокалевая соль) и $KClO^4$ (хлорнокалевая соль); Al^2O^3 (корундъ) и $FeTiO^3$ (титанистый желѣзнякъ); FeS^2 (марказитъ, ромбической системы) и $FeSAs$ (мышьяковый колчеданъ); NiS и $NiAs$ и т. п. Но кромѣ этихъ случаевъ, есть гомеоморфы съ положительно неодинаковымъ составомъ. Много такихъ случаевъ указалъ *Дана*. Кинноварь HgS и сузаннитъ $PbSO^3 \cdot 3PbCO^3$ являются въ очень сходныхъ кристаллическихъ формахъ; кислая сѣрнокалевая соль $KHSO^4$ кристаллизуется въ одноосиномѣрной системѣ, сходно съ полевымъ шпатомъ $KAlSi^3O^8$; глауберитъ $Na^2Ca(SO^4)^2$, авгитъ $RSiO^4 (R = Ca, Mg)$, сода $Na^2CO^3 \cdot 10H^2O$, глауберова соль $Na^2SO^4 \cdot 10H^2O$ и бура $Na^2B^4O^7 \cdot 10H^2O$ принадлежатъ не только къ одной системѣ (одноосиномѣрной), но и представляютъ сходство комбинацій и близость соответственныхъ угловъ. Эти и много имъ подобныхъ случаевъ могли бы показаться совершенно произвольными (особенно потому,

ность давать кристаллическія смѣси подлежатъ опыту, то описываемый

что близость угловъ и основныхъ формъ — понятіе относительное), если бы не было другихъ случаевъ, гдѣ съ подобіемъ формъ связана близость свойствъ и ясное отношеніе въ измѣненіи состава. Такъ, напр., во многихъ пироксенгахъ и амфиболахъ, содержащихъ только кремнеземъ и окислы магnezіальныя (MgO , CaO , FeO , MnO), часто находятъ глиноземъ Al^2O^3 и воду H^2O . Такіе случаи *Шереръ*, *Германъ* и многіе другіе пытались изяснить полимернымъ изоморфизмомъ, утверждая, что MgO можетъ замѣщаться $3H^2O$ (напр., оливинъ и змѣвикъ), SiO^2 — Al^2O^3 (въ амфиболахъ, талькѣ) и т. п. Часть случаевъ этого рода подлежатъ сомнѣнію, потому что многіе изъ природныхъ минераловъ, которые служили основаніемъ къ установленію полимернаго изоморфизма, представляютъ, по всей вѣроятности, уже не первоначальный составъ, а измѣненный отъ вліянія растворовъ, приходившихъ въ прикосновеніе съ ними, а потому относятся къ разряду *псевдоморфовъ*, то-есть ложныхъ кристалловъ. Тѣмъ не менѣе, несомнѣнно существованіе цѣлаго ряда природныхъ и искусственныхъ гомеоморфовъ, отличающихся пайнымъ содержаніемъ воды, кремнезема или какой-либо составной части. Такъ, *Томсенъ* (1874) показалъ примѣчательный случай. Хлористые металлы RCl^2 часто кристаллизуются съ водою и въ нихъ тогда на атомъ хлора содержится не менѣе частицы воды. Изъ разряда $RCl^2 \cdot 2H^2O$, извѣстнѣйшій представитель есть $BaCl^2 \cdot 2H^2O$, кристаллизуется въ ромбической системѣ. У бромистаго барія $BaBr^2 \cdot 2H^2O$ и мѣдной соли $CuCl^2 \cdot 2H^2O$ близкія формы. Ту же почти кристаллическую форму ромб. системы имѣютъ KJO^4 , $KClO^4$, $KMnO^4$, $BaSO^4$, $CaSO^4$, Na^2SO^4 , $Ba^2C^2H^2O^4$ (муравьинобаріевая соль) и другіе. Съ этимъ рядомъ параллеленъ рядъ хлористыхъ металловъ, содержащихъ $RCl^4 \cdot 4H^2O$, сѣрныхъ солей состава $RSO^4 \cdot 2H^2O$ и муравьиныхъ солей $RC^2H^2O^4 \cdot 2H^2O$. Такія соединенія одноклинобренной системы обладаютъ близостию формъ и отличаются отъ перваго ряда содержаніемъ $2H^2O$. Присоединеніе еще двухъ паевъ воды даетъ также во всѣхъ рядахъ близкія формы одноклинобренной системы, напр., $NiCl^2 \cdot 6H^2O$ и $MnSO^4 \cdot 4H^2O$. Отсюда видно, что не только $RCl^2 \cdot 2H^2O$ сходно по формѣ съ RSO^4 и $RC^2H^2O^4$, но и ихъ соединенія съ $2H^2O$ и съ $4H^2O$ представляютъ близкія формы. Изъ этихъ и многихъ подобныхъ примѣровъ видно, что условія, опредѣляющія данную форму, могутъ повторяться не только при изоморфной замѣнѣ, то-есть при равномъ числѣ атомовъ въ частицѣ, но и при неодинаковомъ ихъ количествѣ, когда есть особая, еще необобщенная отношенія въ составѣ. Такъ, между окисью цинка ZnO и глиноземомъ Al^2O^3 есть близость формъ. Оба окисла ромбоэдрической системы и уголъ между пирамидою и конечною плоскостью у первой $118^\circ, 7'$, у второго $118^\circ, 49'$. Глиноземъ Al^2O^3 сходенъ также по формѣ съ SiO^2 и мы увидимъ, что эти сходства формъ сопряжены со сходствомъ нѣкоторыхъ свойствъ. Не мудрено послѣ этого, что

признакъ относится къ числу объективныхъ, т. е. такихъ, гдѣ произволу мало мѣста.

въ сложной частицѣ кремнеземистаго соединенія можно замѣнить, иногда SiO^2 при помощи Al^2O^3 , какъ допускаетъ *Шереръ*. Окислы Cu^2O , MgO , NiO , Fe^2O^4 , CeO^2 кристаллизуются въ правильной системѣ, хотя и составлены въ атомномъ отношеніи очень различно. *Мариньякъ* показалъ полное сходство формъ K^2ZrF^6 съ $CaCO^3$ и даже цирконофтористокальцевая соль также диморфна, какъ углекислостовая. Та же соль изоморфна съ R^2NbOF^5 и $R^2WO^4F^2$, гдѣ R = щелочному металлу. Между $CaCO^3$ и K^2ZrF^6 видна эквивалентность, потому что K^2 съ Ca , C съ Zr , F^6 съ O^3 — эквивалентны, а при изоморфизмѣ двухъ остальныхъ солей, кромѣ одинаковости содержанія щелочнаго металла, замѣчается, съ одной стороны, одинаковое число атомовъ, съ другой стороны, сходство свойствъ съ K^2ZrF^6 . Простѣйшимъ примѣромъ того, что сходство формъ наступаетъ при сходствѣ химическихъ превращеній даже и безъ равенства атомнаго состава — можетъ служить давно извѣстный изоморфизмъ соотвѣствующихъ соединеній калия и аммонія: KX и NH^4X . Поэтому дальнѣйшіе успѣхи всего ученія о соотношеніи между составомъ и кристаллическими формами наступятъ только тогда, когда накопится достаточное число фактовъ, собранныхъ по плану, сообразному съ вопросами, здѣсь представляющимися. Начало этому уже положено. Особенно выдаются здѣсь труды женеваго ученаго *Мариньяка* надъ кристаллическими формами и составомъ многихъ двойныхъ фтористыхъ соединеній и работы *Вурубова* для желѣзисто-синеродистыхъ и др. соединеній.

Уже и нынѣ есть возможность видѣть, что при опредѣленныхъ измѣненіяхъ состава нѣкоторые углы сохраняются, несмотря на то, что другіе подлежатъ измѣненію. Такой случай отношенія формъ замѣченъ былъ *Лораномъ* и названъ имъ *гемиморфизмомъ* (название сближившее), когда сходство ограничивается нѣкоторыми углами, и *параморфизмомъ*, когда формы вообще близки, но принадлежатъ разнымъ системамъ. Такъ, напр., ромбоэдръ можетъ имѣть уголъ площадей больше или меньше 90° , а потому такіе острые и тупые ромбоэдры могутъ представлять большую близость къ кубамъ. Гаусманитъ Mn^2O^4 квадратной системы, площади его пирамиды наклонены подъ угломъ около 118° , а магнитный желѣзнякъ Fe^2O^4 , сходный во многомъ съ гаусманитомъ, является правильными октаэдрами, то-есть пирамидальныя площадки его наклонены подъ угломъ $109^\circ, 28'$. Системы разныя, составъ сходный и нѣкоторое сходство формъ замѣчается, это и есть примѣръ параморфизма. Гемиморфизмъ установленъ надъ многими примѣрами солеобразныхъ или другихъ замѣщений. Такъ, *Лоранъ* показалъ, а *Гиммелъ* подтвердилъ (1873), что нафталиновыя производныя сходнаго состава гемиморфны. *Виккелсъ* (1849) показалъ, что сѣрникокальцевая соль имѣетъ призмѣ въ $125^\circ, 26'$, азотная соль того же основанія въ $126^\circ, 95'$. Шавелевая соль метиламина имѣетъ

Правильность и простота, выражаемая точными законами кристаллических образований, повторяются при сложении атомовъ въ частицы. Какъ тамъ, такъ и здѣсь оказывается немного формъ, различныхъ по существу, и все наблюдаемое разнообразіе сводится на немногія видоизмѣненія основныхъ типовъ. Тамъ частицы слагаются въ кристаллическія формы, здѣсь атомы въ частичныя формы или въ **формы соединений**. Тамъ и здѣсь изъ основной кристаллической или частичной формы происходят видоизмѣненія, сочетанія, комбинаціи. Если знаемъ, что калий даетъ соединенія основной формы KX , гдѣ X есть одноэквивалентный элементъ (соединяющійся съ однимъ атомомъ водорода и, по закону замѣщенія, его способный заступать), то знаемъ

составъ его соединений: K_2O , KNO , KCl , NH_2K , KNO^3 , K_2SO^4 , $KHSO^4$, $K_2Mg(SO^4)_2 \cdot 6H_2O$ и т. п. Не всевозможныя кристаллическія производныя формы являются въ дѣйствительности. Такъ не всякія и атомныя комбинаціи являются въ дѣйствительности для каждаго элемента. Для калия неизвѣстны: KCN^3 , K^3P , K^2Pt и тому подобныя соединенія, существующія для водорода или хлора.

Большинство существующихъ основныхъ формъ для сложения атомовъ въ частицы намъ уже извѣстно. Означая чрезъ X элементъ одноэквивалентный, а чрезъ R элементъ, съ нимъ соединенный, можно замѣтить восемь атомныхъ формъ:

$RX, RX^2, RX^3, RX^4, RX^5, RX^6, RX^7, RX^8$.

уголь приамы $131^{\circ}20'$, а фтористоводородная, весьма различная по формѣ отъ предшествующей, 132° . Гротъ (1870) старался вообще указать, какой родъ измѣненія формъ наступаетъ при замѣнѣ водорода различными другими элементами и группами, и, замѣтивъ правильность, — назвалъ ее **морфотропією**. Привожу примѣры, которые показываютъ, что морфотропія напоминаетъ гемиморфизмъ Лорана. Бензолъ C^6H^6 ромбической системы; оси относятся какъ 0,891 : 1 : 0,799. Феноль $C^6H^4(OH)$ и резорсинъ $C^6H^4(OH)^2$ также ромбической системы, но отношеніе одной оси измѣнено. Такъ, у резорцина 0,910 : 1 : 0,540, то есть часть кристаллическаго сложения въ одномъ направленіи сохранена, въ другомъ измѣнилась. Ромбической же системы динитрофеноль $C^6H^4(NO^2)_2(OH) = 0,833 : 1 : 0,753$, тринитрофеноль (пикриновая кислота) $C^6H^2(NO^2)_3(OH) = 0,937 : 1 : 0,974$, и калиевая соль = 0,942 : 1 : 1,354. Здѣсь отношеніе первыхъ осей сохранено, то-есть, сохранены нѣкоторые углы. Химическая же близость состава упомянутыхъ тѣлъ несомнѣнна. Гемиморфизмъ уподобляетъ Лоранъ архитектурному стилю. Такъ, готические соборы различны во многомъ; но есть и сходство, выражаемое и въ совокупности общихъ отношеній, и въ нѣкоторыхъ подробностяхъ, напр. въ окнахъ. Очевидно, что для молекулярной механики, составляющей общую задачу многихъ частей естествознанія, должно ждать много плодотворныхъ свѣдѣній отъ дальнѣйшей разработки свѣдѣній и о тѣхъ измѣненіяхъ, какія наступаютъ въ кристаллической формѣ, когда составъ тѣла подвергается извѣстному измѣненію, а потому считаю полезнымъ для молодыхъ ученыхъ, ищущихъ предмета для самостоятельныхъ научныхъ работъ, указать здѣсь на обширное поле для работъ, представляемое соотношеніемъ между формами и составомъ. Геометрическая правильность и своеобразная красота кристаллическихъ образований придають не малую привлекательность изслѣдованіямъ этого рода.

Возьмемъ за X хлоръ или водородъ. Тогда для первой формы будутъ служить примѣрами H^2 , Cl^2 , HCl , KCl , $NaCl$ и т. п. Для формы RX^2 примѣрами могутъ быть соединенія кислорода или кальция: OH^2 , OSl^2 , $ONCl$, CaO , $Ca(OH)^2$, $CaCl^2$ и т. д. Для третьей формы RX^3 , кромѣ представителя NH^3 , извѣстны многія соответственныя соединенія N^2O^3 , $NO(OH)$, $NO(OK)$, PCl^3 , P^2O^3 , PH^3 , SbH^3 , Sb^2O^3 , B^2O^3 , BCl^3 , Al^2O^3 и т. д. Форма RX^4 извѣстна и между водородными соединеніями. Болотный газъ CH^4 и отвѣчающее ему предѣльные углеводороды $C^n H^{2n+2}$ суть лучшіе тому представители. Сюда же CH^3Cl , CCl^4 , $SiCl^4$, $SnCl^4$, SnO^2 , CO^2 , SiO^2 и цѣлый рядъ другихъ. Форма RX^6 также знакома уже намъ, но между ея представителями нѣтъ чистыхъ водородистыхъ соединеній. Нашатырь NH^4Cl и соответственныя ему $NH^4(OH)$, $NO^2(OH)$, $ClO^2(OK)$, также PCl^6 , $POCl^3$ и т. п. суть представители этой формы. Въ высшихъ также нѣтъ водородныхъ соединеній, но въ формѣ RX^8 есть еще хлористое соединеніе WCl^8 и фтористое SF^8 . Зато кислородныхъ много и между ними SO^8 наиболѣе извѣстный представитель. Сюда же $SO^2(OH)^2$, SO^2Cl^2 , $SO^2(OH)Cl$, CrO^3 и т. п. все кислотнаго характера. Вообще въ высшихъ формахъ только и есть кислотные и кислотные представители. Форму RX^7 мы знаемъ въ хлорной кислотѣ $ClO^3(OH)$, сюда же относится

марганцовокалевая соль $MnO^3(OK)$. Форма RX^3 — въ отдѣльномъ состояніи — встрѣчается очень рѣдко, осмовый ангидридъ OsO^4 есть извѣстнѣйшій ея представитель [6].

Четыре низшія формы RX , RX^2 , RX^3 и RX^4 встрѣчаются какъ для соедине-

[6] Формы еще болѣе сложныя, столь ясно выражающіяся въ кристаллогидратахъ, двойныхъ соляхъ и т. п. соединеніяхъ, хотя могутъ быть разсматриваемы, какъ самостоятельныя, но понимаются проще всего, при современномъ запасѣ знаний, какъ сочетанія цѣлыхъ частицъ, которымъ нѣтъ соответственныхъ двойныхъ соединеній, содержащихъ одинъ атомъ элементовъ R и много атомовъ другихъ элементовъ RX^n . Вышеуказанныя формы исчерпываютъ случаи прямыхъ сочетаній атомовъ и форма $MgSO^4 \cdot 7H^2O$ — безъ насилеванія нынѣ извѣстныхъ фактовъ не можетъ быть произведена прямо отъ формъ MgX^n или SX^n , тогда какъ форма $MgSO^4$ отвѣчаетъ, какъ типу магниевыхъ соединеній MgX^2 , такъ и типу соединеній сѣры SO^2X^2 , или, общѣе, SX^6 , гдѣ X^2 замѣнены $(OH)^2$, съ замѣною здѣсь H^2 атомомъ Mg, замѣняющимъ всегда H^2 . Однако, нельзя не признать, что натровые кристаллогидраты часто содержатъ $10H^2O$, магниевыя 6 и $7H^2O$, что платиновымъ двойнымъ солямъ свойственъ типъ PtM^2X^6 и т. п. При дальнѣйшей разработкѣ свѣдѣній о кристаллогидратахъ, двойныхъ соляхъ, сплавахъ, растворахъ и т. п. въ химическомъ смыслѣ слабыхъ соединенійхъ (то есть легко разрушаемыхъ слабыми химическими вліяніями), вѣроятно, возможно будетъ имѣть для нихъ полное обобщеніе. Долго предметы эти изучались только попутно или случайно, свѣдѣнія о нихъ неполны, лишены систематичности, а потому и обобщеній для нихъ нынѣ существуетъ мало. Еще недавно было время Жерара, когда признавались только три типа: RX , RX^2 и RX^3 , затѣмъ прибавленъ типъ RX^4 (а именно, Куперомъ, Кекуле, Бутлеровымъ и др.), преимущественно для обобщенія свѣдѣній объ углеродистыхъ соединеніяхъ. И этими типами довольствуются до сихъ поръ многіе, производя отъ нихъ высшія формы, напр., RX^5 изъ RX^4 , какъ, напр., $POCl^3$ изъ PCl^3 , считая кислородъ связаннаго съ хлоромъ (какъ и $HClO$) и фосфоромъ. Но нынѣ пришло время ясно видѣть, что формы RX , RX^2 , RX^3 и RX^4 всего разнообразія явленій не исчерпываютъ. Поворотъ сталь виденъ, когда Вюрцъ показалъ, что PCl^3 не есть соединеніе частицъ $PCl^3 + Cl^2$, хотя и можетъ на двѣ частицы распадаться, а есть цѣльная, могущая переходить въ паръ частица PCl^5 , какъ PF^5 , какъ SiF^4 . Время же признанія формъ еще высшихъ, чѣмъ RX^4 , по моему мнѣнію, впереди, но оно придетъ, какъ нынѣ уже очевидно, что кристаллогидратъ шавелевой кислоты можно и должно относить къ типу CH^4 или, въ частности, къ типу этана C^2H^6 , въ которомъ всѣ атомы водорода замѣнены остаткомъ воды: $C^2H^6O \cdot 2H^2O = C^2(OH)^6$ (см. гл. 22, вын. 35).

ній элементовъ R съ хлоромъ и кислородомъ, такъ и для ихъ соединеній съ водородомъ, а четыре высшихъ формы являются только для такихъ кислотныхъ соединеній, которыя образованы хлоромъ, кислородомъ и т. п. кислотными элементами. Изъ кислородныхъ соединеній во всѣхъ отношеніяхъ преимущественнаго интереса заслуживаютъ **солеобразные окислы**, способные давать соли или въ качествѣ основаній, или въ видѣ кислотныхъ окисловъ. Нѣкоторые элементы, напр., кальцій и магній, даютъ только одинъ солеобразный окисель, напр., MgO , соответствующій MgX^2 . Но большинство элементовъ является въ нѣсколькихъ такихъ формахъ. Такъ, мѣдь даетъ CuX и CuX^2 , или Cu^2O и CuO . Если элементъ R даетъ высшую форму RX^n , то часто, какъ бы вслѣдствіе симметріи, существуютъ низшія формы RX^{n-2} , RX^{n-4} , и вообще такія, которыя отличаются отъ формы RX^n на четное число X. Такъ, для сѣры извѣстны формы SX^2 , SX^4 , SX^6 , напр., SH^2 , SO^2 , SO^3 . Последняя форма высшая SX^6 . Формы SX^5 , SX^3 вовсе нѣтъ. Но иногда являются и четныя, и нечетныя формы для одного и того же элемента. Такъ, для мѣди и ртути извѣстны формы RX и RX^2 .

Между **солеобразными окислами** до сихъ поръ извѣстны лишь ниже исчисленныя **восемь формъ**. Ими определяются возможныя формы соединеній элементовъ, если принять во вниманіе то обстоятельство, что элементъ, дающій нѣкоторую форму соединеній, можетъ образовывать и низшія формы. По этой причинѣ рѣдкая **форма недоокисей** или **квадратныхъ окисей** R^4O (напр., Ag^4O , Ag^2Cl) не характерна, ей отвѣчаетъ всегда одна изъ высшихъ степеней окисленія, и соединенія этой формы отличаются большою химическою непрочностію, распадаясь на простое тѣло и высшую форму (напр.: $Ag^4O = 2Ag + Ag^2O$). Многіе элементы, кромѣ того, образуютъ переходные, по составу промежуточные окислы, способные, какъ N^2O^4 , распадаться на низшую и высшую форму. Такъ, желѣзо даетъ магнитную окись (окалину) Fe^3O^4 , которая во всѣхъ отношеніяхъ (по реакціямъ) есть соединеніе закиси

FeO съ окисью Fe²O³. Самостоятельныя соединения отвѣчаютъ слѣдующимъ восьми формамъ:

R²O, соли RX, гидраты ROH. Чаще всего основанія, какъ K²O, Na²O, Hg²O Ag²O, Cu²O, и если есть кислотные окислы этой формы, то очень рѣдки, образованы лишь рѣзкими кислотными элементами, и всё же лишь со слабыми кислотными свойствами, напр., Cl²O и N²O.

R²O² или RO, соли RX², гидраты R(OH)², простѣйшія основныя соли: R²OX², R(OH)X (напр. хлорокись Zn²OCl²), также почти исключительно основная форма, но основныя свойства окисловъ этой формы слабѣе развиты, чѣмъ въ предшествующей формѣ. Напр., CaO, MgO, BaO, PbO, FeO, MnO и т. д.

R²O³, соли RX³, гидраты R(OH)³, RO(OH), простѣйшія основныя соли: ROX, R(OH)X². Основанія мало энергическія, какъ напр., Al²O³, Fe²O³, Ti²O³, Sb²O³, кислотныя свойства также развиты слабо, напр., въ B²O³, но для металлоидовъ уже ясныя свойства кислотъ, напр., P²O³, P(OH)³

R²O⁴ или RO², соли RX⁴ или ROX², гидраты R(OH)⁴, RO(OH)². Рѣдко (слабыя) основанія, какъ ZrO², PtO², чаще кислотные окислы, но кислотныя свойства вообще еще слабы, какъ у CO², SO², SnO². Въ этой, предшествующей и слѣдующей формахъ являются многіе промежуточные окислы.

R²O⁵, соли преимущественно вида ROX³, RO²X, RO(HO)², RO²(OH), рѣдко RX⁵. Основной характеръ слабъ, кислотный преобладаетъ, какъ это видно въ N²O⁵, P²O⁵, Cl²O⁵, тогда X=OH, OK и т. п., напр., NO²(KO).

R²O⁶ или RO³. Соли и гидраты чаще вида RO²X², RO²(OH)². Окислы кислотнаго характера, какъ SO³, CrO³, MnO³. Основныя свойства рѣдки и слабо развиты, какъ въ UO³.

R²O⁷, соли вида RO³X, RO³(OH), кислотные окислы, напр., Cl²O⁷, Mn²O⁷. Основныя свойства столь же мало развиты, какъ въ окислахъ R²O кислотныя.

R²O⁸ или RO⁴. Форма очень рѣдкая и извѣстная лишь по OsO⁴ и RuO⁴.

Въ первыхъ 7-ми формахъ является большинство обычныхъ элементовъ, и если данный элементъ даетъ окислы опредѣленной высшей формы, онъ можетъ образовать и всѣ низшія, напр., азотъ.

Въ томъ обстоятельствѣ, что **кислотные гидраты** (напр. HClO⁴, H²SO⁴, H³PO⁴) и соли съ однимъ атомомъ элемента во всѣхъ высшихъ формахъ **содержать не болѣе четырехъ атомовъ кислорода**, какъ и высшей соляной окисель формы RO⁴, видно, что образованіемъ солеобразныхъ окисловъ управлять нѣкоторое общее начало, которое всего проще искать въ коренныхъ свойствахъ кислорода и вообще простѣйшихъ соединений. Гидратъ окисла RO² въ высшей формѣ есть RO²H²O = RH⁴O⁴ = R(HO)⁴. Таковъ, напр., гидратъ кремнезема и соли (моносиликаты), ему отвѣчающія Si(MO)⁴. Окисель R²O⁵ отвѣчаетъ гидрату R²O⁵ 3H²O = 2RH³O⁴ = 2RO(OH)³. Такова ортофосфорная кислота PH³O⁴. Гидратъ окисла RO³ есть RO³H²O = RH²O⁴ = RO²(OH)², напр., сѣрная кислота. Гидратъ, отвѣчающій R²O⁷, есть, очевидно, RHO⁴ = RO³(OH), напр.,

хлорная кислота. Здѣсь, кромѣ содержанія O⁴, должно замѣтить еще то, что **количество водорода въ гидратѣ равно содержанію водорода въ водородистомъ соединеніи**. Такъ, кремній даетъ SiH⁴ и SiH⁴O⁴, фосфоръ PH³ и PH³O⁴, сѣра SH² и SH²O⁴, хлоръ ClH и ClHO⁴. Этимъ связывается въ стройную, общую, ариометически простую систему то, что **элементы способны соединяться съ тѣмъ большимъ количествомъ кислорода, чѣмъ менѣе могутъ удерживать водорода**, и въ этомъ должно искать ключъ къ пониманію всѣхъ дальнѣйшихъ выводовъ, и потому формулируемъ эту законность въ общемъ видѣ. Элементъ R даетъ водородное соединеніе RHⁿ, гидратъ его высшаго окисла будетъ RHⁿO⁴, а потому высшій окисель содержитъ 2RHⁿO⁴—nH²O = R²O⁸⁻ⁿ. Напр., хлоръ даетъ ClH, n=1, гидратъ ClHO⁴ и высшій окисель Cl²O⁷. Такъ, углеродъ даетъ CH⁴ и

CO^2 . Такъ, SiO^2 и SiH^4 суть высшія соединенія кремнія съ водородомъ и кислородомъ, какъ CO^2 и CH^4 . Здѣсь количества кислорода и водорода эквивалентны. Азотъ соединяется съ большимъ количествомъ кислорода, образуя N^2O^5 , но зато съ меньшимъ количествомъ водорода въ NH^3 . Сумма эквивалентовъ водорода и кислорода, находящихся въ соединеніи съ атомомъ элемента, здѣсь, въ высшихъ формахъ, равна, какъ всегда, восьми. Такъ и въ другихъ элементахъ, соединяющихся съ кислородомъ и водородомъ. Такъ, сѣра даетъ SO^3 , слѣдовательно, на атомъ сѣры приходится шесть эквивалентовъ кислорода, а въ SH^2 —два эквивалента водорода. Сумма опять равна восьми. Таково же отношеніе Cl^2O^7 и ClH . Это показываетъ, что способность элементовъ къ соединенію со столь разнообразными элементами, какъ кислородъ и водородъ, подчиняется одной общей законности, которая и формулируется въ системѣ элементовъ, далѣе излагаемой [7].

Какъ для водорода кромѣ воды H^2O , представляющей образецъ солеобразныхъ окисловъ и единственное солеобразное соединеніе водорода, извѣстна еще перекись водорода H^2O^2 , отличающаяся рядомъ своеобразныхъ реакцій, выдѣляющихъ ее изъ числа настоящихъ солеобразныхъ окисловъ, такъ и для большинства другихъ элементовъ — кромѣ отвѣчающихъ имъ солеобразныхъ окисловъ, часто (если не всегда) существуютъ свои перекиси, содержащія болѣе кислорода, чѣмъ высшіе солеобразные окислы, не только способные къ своеобразнымъ реакціямъ, подобнымъ тѣмъ, каковыя знаемъ для перекиси водорода, но и дающія во многихъ условіяхъ перекись водорода и часто получаемыя или при помощи H^2O^2 , или въ условіяхъ подобныхъ тѣмъ, при которыхъ происходитъ H^2O^2 [7 bis]. При нѣкоторомъ зна-

комствѣ съ основаніями, кислотами и солями и съ перекисью водорода—не можетъ быть сомнѣнія въ отнесеніи даннаго окисла или его гидрата къ числу солеобразныхъ окисловъ, или перекисей, даже въ томъ случаѣ, когда перекиси отвѣчаютъ свои соли. Такова напримѣръ надсѣрная кислота $\text{H}^2\text{S}^2\text{O}^8$, обладающая явнымъ свойствомъ перекисей, какъ видно будетъ при ея описаніи (гл. 20). То, что говорено выше объ окислахъ и что будетъ сказано далѣе по ихъ поводу—относится исключительно къ солеобразнымъ окисламъ, тѣмъ болѣе, что перекиси (въ числѣ ихъ и надъ-кислоты) изучены гораздо менѣе, чѣмъ солеобразные окислы, и въ способности элементовъ образовывать свои перекиси несомнѣнно видна та же ихъ группировка и такая степень сродства, какъ для настоящихъ соляныхъ окисловъ [7 tri].

Изъ указаннаго выше отношенія между способностію элементовъ соединяться съ кислородомъ и водородомъ не только видна уже правильность и простота, которыя управляютъ образованіемъ и свойствами солеобразныхъ окисловъ и всякихъ соединеній элементовъ, но и новое точное средство для познанія сродства элементовъ. Сходственные элементы даютъ сходственные формы соединеній, какъ высшихъ, такъ и низшихъ. Если CO^2 и SO^2 суть два газа, очень сходные какъ по физическимъ, такъ и по химическимъ свойствамъ, то причину этого не слѣдуетъ еще искать въ сродствѣ сѣры съ углеродомъ; она лежитъ въ томъ тождествѣ

вода удерживается, нельзя даже рѣшить, содержится ли кислородъ въ перекиси много элемента или въ перекиси водорода. Такъ, напримѣръ, молибденъ даетъ высшій окисель MoO^3 и онъ образуетъ гидратъ перекиси $\text{Mo}^3\text{H}^2\text{O}^8 = \text{Mo}^3\text{O}^7\text{H}^2\text{O}$. Можно полагать, однако, что это есть соединеніе окисла молибдена съ перекисью водорода $\text{Mo}^3\text{H}^2\text{O}^8 = 2\text{MoO}^3 + \text{H}^2\text{O}^2$, такъ какъ для перекиси водорода извѣстны ея соединенія, напр., съ BaO^2 и др. (гл. 4).

[7 tri] Несомнѣнно, что сходственные элементы очень часто даютъ и сходныя перекиси и изученіе перекисей, какъ показали изслѣдованія Пиччини, Меликова, Писсаржевскаго и др., укрѣпляетъ періодическую систему элементовъ. Но здѣсь еще мало фактической матеріалъ и еще мало прямыхъ отношеній къ кореннымъ свойствамъ элементовъ, а потому общая система перекисей, по моему мнѣнію, дѣло будущаго.

[7] Не желая усложнять изложенія, я касаюсь здѣсь лишь въ общихъ чертахъ отношенія гидратовъ къ окисламъ и окисловъ между собою. Такъ, напр., понятіе объ орто-кислотахъ и о нормальныхъ кислотахъ будетъ сообщено при фосфорной и фосфористой кислотахъ.

[7 bis] Во многихъ подобныхъ случаяхъ, происходящихъ въ присутствіи воды, если

формы соединенія RX^4 , въ которомъ являются оба окисла, и въ томъ влияніи большой массы кислорода, которое онъ всегда оказываетъ на свойства своихъ соединеній. Дѣйствительно, между углеродомъ и сѣрюю сходства мало, какъ видно не только изъ того, что CO^2 есть *высшая форма* окисленія, а SO^2 имѣетъ способность окисляться далѣе въ высшій свой окисель SO^3 , но также изъ всѣхъ другихъ соединеній, напр., SH^2 и CH^4 —вовсе не сходныхъ ни по формѣ, ни по химическимъ свойствамъ. Это несходство Си С ясно выражено особенно въ томъ, что высшія солеобразныя степени окисленія ихъ различны по составу: CO^2 для углерода и SO^3 для сѣры. Въ гл. 8-ой было развито понятіе о предѣлѣ соединеній углерода. Такъ и каждому элементу въ его соединеніяхъ свойственно достигать опредѣленнаго, высшаго предѣла RX^n , что особенно развито въ срединѣ XIX столѣтія Франкландомъ, при изученіи металло-органическихъ соединеній, т. е. такихъ, въ которыхъ X суть, вполнѣ или отчасти, остатки углеводородовъ, напр. $X=CH^3$ или C^2H^5 и т. п. (стр. 420). Такъ, напр., сурьма Sb (гл. 19) даетъ съ хлоромъ соединенія $SbCl^3$ и $SbCl^5$ и соответственно этому съ кислородомъ Sb^2O^3 и Sb^2O^5 , а при дѣйствіи CH^3J , C^2H^5J или вообще EJ (гдѣ E есть углеводородный остатокъ) на сурьму и на сплавъ ея съ натріемъ получены SbE^3 (напр. $Sb(CH^3)^3$, кипящій около 81°), которые, соответствуя низшей формѣ соединеній SbX^3 , способны присоединять EJ или Cl^2 или O и чрезъ это образовать соединенія предѣльнаго типа SbX^5 , напр. SbE^4Cl отвѣчающее NH^4Cl , съ замѣною азота—сурьмою, а водорода углеводороднымъ остаткомъ. Наибольше между собою химически-сходственные элементы характеризуются тѣмъ, что даютъ предѣльныя соединенія одинаковыхъ формъ RX^n . Сходные между собою галоиды даютъ и низшія, и высшія формы соединеній однѣ и тѣ же. [7 quat]. Таковы же и щелочные ме-

таллы, также щелочно-земельные. И мы видѣли, что это сходство простирается на составъ и свойства углеродистыхъ, азотистыхъ и водородистыхъ соед. этихъ металловъ, болѣе же всего оно видно въ соляхъ. Давно извѣстно много такихъ группъ сходныхъ элементовъ. Такъ, есть аналоги кислорода, азота и углерода, и въ дальнѣйшемъ изложеніи мы встрѣтимъ многія такія группы. Но знакомство съ ними невольно наводитъ на вопросы: гдѣ же причина сходства? и каково отношеніе группъ другъ къ другу? Безъ отвѣта на эти вопросы легко при образованіи группъ впасть въ заблужденіе, потому что понятія о степени сходства нерѣдко будутъ относительны и рѣзкости или точности не представляютъ. Такъ, литій сходенъ въ одномъ отношеніи съ калиемъ, въ другихъ съ магніемъ, бериллій сходствуетъ съ алюминіемъ и съ магніемъ. Въ таліѣ, какъ увидимъ впоследствии и какъ примѣтили при его открытіи, есть много сходства со свинцомъ и ртутью, но есть часть свойствъ, принадлежащихъ литію и калию. Конечно, тамъ, гдѣ нельзя измѣрять, поневолѣ должно ограничиться сближеніемъ или сопоставленіемъ, основаннымъ на произвольно избранныхъ признакахъ, часто лишенныхъ точности. Но у элементовъ есть точно измѣримое и никакому сомнѣнію не подлежащее то свойство, которое выражено въ ихъ атомномъ вѣсѣ. Величина его показываетъ относительную массу атома или, если избѣгать понятія объ атомѣ, величина его показываетъ отношеніе между массами, составляющими химическіе самостоятельные индивидуумы или элементы. А по смыслу всѣхъ точныхъ свѣдѣній о явленіяхъ природы, *масса вещества есть именно такое свойство его, отъ котораго должны находиться въ зависимости всѣ остальные свойства*, потому что всѣ они опредѣляются подобными же условіями или такими же силами

чего не дѣетъ хлоръ. Пятифтористый іодъ полученъ Муассаномъ (1902 г.) прямымъ дѣйствіемъ фтора на іодъ въ видѣ безвѣтной жидкости, застывъ при $+8^\circ$, кипящ. при 97° безъ разложенія и разлаг. около 500° , притягивающей сильно влагу воздуха и вообще обладающей притягательнѣйшими реакціями.

[7 quat]. Аналогія въ формѣ соединеній галоидовъ отчасти нарушается для фтора, который легче, чѣмъ Cl, даетъ высшія формы, подобныя кислороднымъ, такъ напр., съ сѣрюю онъ образуетъ SF^6 (гл. 20), съ іодомъ JF^5 ,

какія дѣйствуютъ, опредѣляя вѣсь тѣла; онъ же прямо пропорціоналенъ массѣ вещества. Поэтому ближе или естественнѣе всего искать зависимости между свойствами и сходствами элементовъ, съ одной стороны, и атомными ихъ вѣсами, съ другой.

Такова основная мысль, заставляющая расположить вѣсь элементы по величинѣ ихъ атомнаго вѣса. А при этомъ тотчасъ замѣчается повтореніе свойствъ въ періодахъ элементовъ. Примѣры этому мы уже знаемъ:

F=19; Cl=35,5 Br=80; J=127.
Na=23; K=39; Rb=85; Cs=133.
Mg=24; Ca=40; Sr=87; Ba=137.

Въ этихъ трехъ группахъ видна сущность дѣла. Галоиды обладаютъ меньшими атомными вѣсами, чѣмъ щелочные металлы, а эти послѣдніе меньшими, чѣмъ щелочно-земельные. Логически развивая и обобщая это замѣчаніе, легко придти къ заключенію, что если вѣсь элементы расположить въ порядкѣ по величинѣ ихъ атомнаго вѣса, то получится періодическое повтореніе свойствъ. Это выражается закономъ періодичности: *свойства простыхъ тѣлъ, также формы и свойства соединений элементовъ, находятся въ періодической зависимости (или, выражаясь алгебраически, образуютъ періодическую функцію) отъ величины атомныхъ вѣсовъ элементовъ* [8]. Въ

[8] Въ томъ видѣ, какъ изложены здѣсь періодическій законъ и періодическая система элементовъ, они явились въ первомъ изданіи этого сочиненія, начатомъ мною въ 1868 году и оконченномъ въ 1871 году. Изагалага совокупность свѣдѣній объ элементахъ, мнѣ пришлось много вдумываться въ ихъ взаимныя отношенія. Въ началѣ 1869 г. я разослалъ многимъ химикамъ на отдѣльномъ листкѣ „*Опытъ системы элементовъ, основанной на ихъ атомномъ вѣсѣ и химическомъ сходствѣ*“, а въ мартовскомъ засѣданіи 1869 года сообщилъ русскому химическому обществу „*О соотношеніи свойствъ съ атомнымъ вѣсомъ элементовъ*“. Сказанное въ этой статьѣ сведено въ слѣдующія заключенія: „1) Элементы, расположенные по величинѣ ихъ атомнаго вѣса, представляютъ явственную *періодичность* свойствъ. 2) Сходственные по химическимъ отправлениямъ элементы представляютъ или близкіе атомные вѣса (Pt, Ir, Os), или послѣдовательно и однообразно увеличивающіеся (K, Rb, Cs). 3) Сопоставленіе элементовъ или ихъ группъ по величинѣ атомнаго вѣса соответствуетъ, такъ называемой, *атом-*

соотвѣтствіе этому закону и составлена та *періодическая система элементовъ*,

ности ихъ. 4) Распространеннѣшія въ природѣ простые тѣла имѣютъ *малый* атомный вѣсъ, а вѣсь элементы съ малыми атомными вѣсами характеризуются рѣзкостью свойствъ. Они поэтому суть типическіе элементы. 5) *Величина* атомнаго вѣса опредѣляетъ характеръ элемента. 6) Должно ждать открытія еще многихъ *неизвѣстныхъ* простыхъ тѣлъ, напр., сходныхъ съ Al и Si элементовъ съ паемъ 65—75. 7) Величина атомнаго вѣса элемента иногда можетъ быть исправлена, зная его аналоги. Такъ, пай Te долженъ быть не 128, а 123—126. 8) Нѣкоторые *амалоимы* элементовъ открываются по величинѣ вѣса ихъ атома“.

Вся періодическая законность включена въ этихъ строкахъ. Въ рядѣ слѣдующихъ (1870—72 г.) статей (напр., въ сообщеніяхъ Р. Химич. Обществу, Московскому съѣзду естествоиспытателей, Петербургской Академіи и въ *Анналахъ Либиха*) о томъ же предметѣ даются лишь приложенія тѣхъ же началъ, оправдавшихся затѣмъ трудами Роско, Карнелли, Торпе и др. въ Англіи, Раммелсберга (по отношенію къ церію и урану), Л. Мейера (по отношенію къ ул. объемамъ элементовъ), Циммермана (по отношенію къ урану), болѣе всѣхъ Кд. Визклера (открывшаго германій и показавшаго его тождество съ эка-силициемъ) и др.—въ Германіи, Лекко де-Боабодрана во Франціи (открытіе галлія—экаалюминію), Клеве (по отношенію къ атомнымъ вѣсамъ церитовыхъ металловъ), Нильсона (открывшаго скандій—экабору) и Нильсона и Петерсона (опредѣлившихъ плотность пара $ВeCl^2$) въ Швеціи, Браунера (ислѣдовавшаго Се и опредѣлявшаго пай Те) въ Австріи и Пиччини въ Италіи.

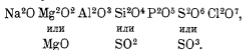
Считаю необходимымъ сказать, что въ своемъ построеніи періодической системы элементовъ я пользовался трудами прежнихъ изслѣдователей: Дюма, Гладстона, Петтенкофера, Кремерса и Ленсена—объ атомныхъ вѣсахъ сходныхъ элементовъ, но мнѣ были неизвѣстны труды, предшествовавшіе моимъ: *de Chancourtois (vis tellurique или спираль элементовъ по ихъ свойствамъ и эквивалентамъ)* во Франціи и *J. Newlands (Law of octaves, напр., H, F, Cl, Co, Br, Pd, J, Pt образуютъ первую октаву, а послѣднюю O, S, Fe, Se, Ru, Te, Au, Th)* въ Англіи, хотя въ этихъ трудахъ видны нѣкоторые зародыши періодическаго закона. Что же касается до изслѣдованій профессора Лотара Мейера, касавшихся періодическаго закона (вып. 12 и 13), то судя по самому способу изложенія первой его статьи (Lieb. Ann. Supp. VII, 1870—354), въ самомъ началѣ которой цитированъ рефератъ вышесказаннаго моего изслѣдованія 1869 года, очевидно, что періодическій законъ былъ взятъ имъ въ томъ видѣ, какъ онъ данъ мною.

Въ заключеніи этой исторической замѣтки считаю полезнымъ сказать, что нѣтъ ни одного сколько либо общаго закона природы, который бы основался сразу; всегда его

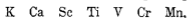
которая помѣщена въ самомъ началѣ этого сочиненія, вмѣстѣ съ величинами атомныхъ вѣсовъ, свойственныхъ элементамъ, и притомъ въ такомъ порядкѣ, что атомные вѣса последовательно возрастаютъ отъ 1 для водорода Н, до 239 для урана [8 bis]. При такомъ расположеніи элементовъ точно становится яснымъ, что, идя отъ щелочныхъ металловъ: Li, Na, K, Rb и Cs, по мѣрѣ возрастанія ат. вѣса сперва правильно возрастаетъ способность элементовъ соединяться съ кислородомъ, напримѣръ въ рядѣ:



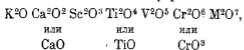
атомный вѣсъ постепенно растетъ отъ 23 до 35,5, а высшіе соляные окислы ихъ суть:



Когда же достигается элементъ VII группы, дающій R^2O^7 , тогда либо начинается, послѣ элемента изъ группы аргона (глава 5), новый такой же рядъ, напр., послѣ Cl и аргона рядъ:



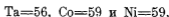
дающій опять тѣ-же формы окиси:



утвержденію предшествуетъ много предчувствій, а признаніе закона наступаетъ не тогда, когда зародилась первая о немъ мысль, даже не тогда, когда онъ вполне сознавъ во всемъ его значеніи, а лишь по утверженіи его свѣдѣній—опытами, которые естественными должны признавать высшею инстанцію своихъ соображеній и мнѣній. Поэтому, съ своей стороны, я считаю Роско, де-Бодрана, Нильсона, Винклера, Браунера, Карнедди, Торпе и др., оправдавшихъ примѣнимость періодическаго закона къ химической дѣятельности, истинными утвердителями періодическаго закона, котораго дальнѣйшее развитіе ждетъ еще много новыхъ дѣятелей.

[8 bis] Въ таблицахъ, помѣщенныхъ въ началѣ книги, атомнымъ вѣсамъ приданы тѣ величины, которыя выведены для нихъ на основаніи ученія объ этомъ предметѣ, изложеннаго въ гл. 7-й, и которыя соответствуютъ совокупности существующихъ нынѣ (1902 г.) свѣдѣній объ этомъ предметѣ. Считаю—условно—атомный вѣсъ кислорода = 16. Но во многихъ мѣстахъ книги, ради сокращенія и простоты, дроби отброшены, напр., принять Н=1,

либо идти элементы VIII группы, а именно въ указанномъ случаѣ послѣ $\text{Mn}=55$:



Самое основное явленіе, при этомъ замѣчаемое, сводится къ тому, что по мѣрѣ возрастанія атомнаго вѣса, 1) періодически повторяется рядъ элементовъ **малаго періода** изъ семи группъ, дающихъ отъ $\text{I}=\text{R}^2\text{O}$ до $\text{VII}=\text{R}^2\text{O}^7$, и во 2) ближайшее сходство свойствъ существуетъ между элементами **большихъ періодовъ**, содержащихъ два малыхъ періода, съ элементами VIII группы между малыми періодами и элементомъ аргонной группы подъ концомъ. Такъ какъ эти послѣдніе элементы соединеній не даютъ, то **группу**, въ которую они входятъ, должно назвать **нулевой** [8tri], потому что тѣ элементы,

а не 1,008, Na = 23, а не 23,05 и т. д., тѣмъ болѣе, что эти дроби хорошо извѣстны для нѣк. элементовъ (напр. Н, Na, N, Cl и т. п.), для большинства же элементовъ не достоверны или сомнительны. Въ этомъ послѣднемъ случаѣ и въ основныхъ таблицахъ даны атомные вѣса безъ дробей, напр., Co = 59, J = 127.

[8 tri] При установленіи періодической системы (1869 г.) не только не были извѣстны аргонъ и его аналоги, неспособные къ какимъ либо обычнымъ формамъ соединеній, но и не было повода подозрѣвать возможность существованія подобныхъ элементовъ. Нынѣ, когда извѣстна цѣлая ихъ группа: He, Ne, Ar, Kr и Xe, и когда стало очевиднымъ, что у нихъ столь же много общаго, какъ въ группѣ щелочныхъ металловъ или у галлоидовъ, надо было признать, что они также между собою близки, какъ эти послѣдніи. Это было своего рода испытаніемъ теоретической стороны періодическаго закона, вродѣ того испытанія, которое ему дано было **комплѣсненіемъ бериллія** въ число элементовъ II-й, а не III-й группы. Какъ это послѣднее испытаніе выдержано было съ успѣхомъ (такъ какъ окиси бериллія должно приписать составъ окисловъ II группы, что требовалъ законъ), такъ періодическая законность, ни мало не нарушаясь, оказалась удовлетворяющею и аргоннымъ элементамъ, какъ объяснено въ гл. 5-й, выписка 64. Эти элементы, по величинѣ ихъ атомныхъ вѣсовъ, заняли точное мѣсто между галлоидами и щелочными металлами, какъ показала Рамаэй въ 1900 г. Изъ этихъ элементовъ необходимо образовать свою особую **нулевую группу**, какъ это объяснено въ гл. 5-й вын. 64. Необходимость нулевой группы прежде всѣхъ въ 1900 г. призналъ Эррера въ Бельгій. Считаю здѣсь полезнымъ присовокупить, что, прямо судя по неспособности къ соединеніямъ элементовъ нулевой группы, аналоговъ Аргона должно поставить раньше

которые даютъ высшіе окислы вида R^2O , и слѣдовательно, соли RX , образуютъ I группу; элементы, дающіе какъ высшую степень окисленія R^2O^2 или RO , входятъ во II-ю группу, R^2O^3 — въ III-ю и т. д.

Больше періоды, (K, Rb, Cs), начинаясь со щелочныхъ металловъ, дающихъ сильнѣйшія щелочи, кончаются галоидами, отвѣчающими сильнѣйшимъ кислотамъ, и содержатъ въ промежуткѣ элементы съ менѣе рѣзко выраженными химическими функциями.

Элементы, обладающіе наименьшими атомными вѣсами, хотя имѣютъ общія свойства группъ, но при этомъ и много особыхъ, самостоятельныхъ свойствъ [9]. Такъ, фторъ, какъ мы видѣли, отличается многимъ отъ другихъ галоидовъ, литій — отъ щелочныхъ металловъ и т. д. Эти легчайшіе элементы можно назвать **типическими**. Сюда должно причислить сверхъ водорода (рядъ 1-й) второй и третій ряды; второй начинается съ He и Li, третій съ Ne и

Na, а кончаются они F и Cl, т. е. здѣсь во главѣ стоятъ, какъ и въ большихъ періодахъ, щелочные металлы, а въ концѣ — галоиды, откуда и видно, что элементы эти образуютъ особые **малые** періоды:

H.

Li. Be. B. C. N. O. F

Na. Mg...

Въ прилагаемой таблицѣ расположены все остальные элементы *по больш. періодамъ* — кромѣ тѣхъ рѣдкихъ (напр. Pr, Nd, Sm и др.), которые мало еще изучены, и кромѣ аналоговъ аргона. Для того, чтобы выникнуть въ сущность дѣла, надо помнить, что здѣсь, въ данной строкѣ, мало по малу растетъ атомный вѣсъ, напр., въ строкѣ, начатой съ $K=39$ и кончающейся $Bg=80$, у промежуточныхъ — промежуточный атомный вѣсъ отъ 39 до 80, какъ это ясно видно на таблицахъ, помѣщ. въ предисловіи, гдѣ элементы расположены по порядку возрастанія ихъ атомныхъ вѣсовъ:

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			I	II	III	IV	V	VI	VII
Четные ряды.																
K.	Ca.	Sc.	Ti.	V.	Cr.	Mn.	Fe.	Co.	Ni.	Cu.	Zn.	Ga.	Ge.	As.	Se.	Br.
Rb.	Sr.	Y.	Zr.	Nb.	Mo.	—	Ru.	Rh.	Pd.	Ag.	Cd.	In.	Sn.	Sb.	Te.	J.
Cs.	Ba.	La.	Ce.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	Yb.	—	Ta.	W.	—	Os.	Ir.	Pt.	Au.	Hg.	Tl.	Pb.	Bi.	—	—
—	—	—	Th.	—	U.	—	—	—	—	—	Нечетные ряды.					

элементовъ I группы и по духу периодической системы ждать для нихъ меньшаго атомнаго вѣса, чѣмъ для щелочныхъ металловъ. Это такъ и оказалось, а если такъ, то это обстоитъ съ одной стороны служить блестящ. подтвержденіемъ правильности період. началъ, а съ другой стороны ясно показываетъ отношеніе аналоговъ аргона къ другимъ, ранѣе известнымъ элементамъ. Вслѣдствіе этого можно разбраемая начала прилагать еще шире, чѣмъ ранѣе, и ждать элементовъ нулевого ряда съ атомными вѣсами, гораздо меньшими, чѣмъ у водорода. Такимъ образомъ, можно полагать, что въ рядѣ 1-мъ предъ водородомъ существуетъ элементъ нулевой группы съ атомнымъ вѣсомъ 0,4 (быть можетъ это короній Юнга), а въ рядѣ нулевомъ въ нулевой группѣ — предѣльнаго элемента съ ничтожно малымъ атомнымъ вѣсомъ, неспособнаго къ химическимъ взаимодействиямъ и обладающаго чрезвычайно быстрымъ собственнымъ частичнымъ (газовымъ) движениемъ. Эти свойства, быть можетъ, должно приписать атомамъ всепроникающаго мирового эфира. Мысль объ этомъ указана мною въ предисловіи къ этому изданію и въ особой статьѣ 1902 г.

[9] Это подобно тому, что въ ряду гомологовъ (гл. 8) первымъ членамъ (напр. CN^4 ,

При пользованіи периодической системой полезно, сверхъ того, отличать въ большихъ періодахъ элементы *четныхъ* и *нечетныхъ* рядовъ. Четные ряды, начинаясь элементами аргонными и щелочными, постепенно переходятъ къ металламъ VIII группы, за ког. слѣдуютъ элементы нечетныхъ рядовъ, кончающіеся настоящими галоидами Cl, Br, J. Такъ образомъ периодич. система элементовъ вполне выразится при распределеніи ихъ въ періоды, ряды и группы, что и выполнено въ 2 указанныхъ таблицахъ, приложенныхъ въ предисловіи къ этому сочиненію, написанному всецѣло подъ влияніемъ периодической системы.

CN^4O , CN^4O^2 и т. п.), гдѣ наименѣе углерода, хотя принадлежатъ общія свойства гомологовъ, но всегда свойственны и нѣкоторыя болѣе рѣзкія особенности, какъ это видно при знакомствѣ съ органическими соединениями.

Такая же степень сродства, какую уже знаемъ между K, Rb и Cs, или Cl, Br, и J, или Ca, Sr и Ba, существуетъ и между элементами другихъ вертикальныхъ столбцовъ. Такъ, напр., Zn, Cd, и Hg, описываемые въ слѣдующей главѣ, представляютъ ближайшіе аналоги магнія [9 bis].

Для правильнаго пониманія дѣла необходимо замѣтить, что всѣ виды [10]

[9 bis] Если идти отъ I группы къ VIII, то замѣчается нѣкоторое уменьшеніе числа аналоговъ. Въ нечетныхъ рядахъ I группы пять аналоговъ (H, Na, Cu, Ag, Au), во II гр.—четыре (Mg, Zn, Cd, Hg); то же въ III, IV и V группахъ, но въ VI гр. только три (S, Se, Te), то же въ VII и въ VIII. Въ четныхъ рядахъ замѣчается примѣрно то же самое уменьшеніе числа аналоговъ. Если же принять въ нулевой группѣ въ четныхъ рядахъ, кромѣ He, Ar, Kr, Xe и Ne еще въ нулевой рядѣ легчайшій элементъ (вын. 8 tri), то окажется также пять аналоговъ, но для нечетныхъ рядовъ только два въ 1-мъ и 3-мъ рядѣ. Очевидно, что, причисляя типичск. элементы малыхъ периодовъ къ соответств. элементамъ больш. периодовъ, въ нулевой группѣ всего можно ждать семь элементовъ, въ I гр.—шесть (H, Li, Na, K, Rb, Cs), а въ слѣд. группѣхъ все меньше и меньше, напр., въ VI гр.—четыре элем. (O, S, Se, Te), а въ VIII гр. только по три.

[10] Кромѣ расположенія элементовъ а) въ последовательномъ порядкѣ по величинѣ ихъ атомнаго вѣса, съ указаніемъ ихъ аналогій при помощи означенія тѣхъ или другихъ свойствъ, какъ *элементовъ* (напр., способъ ихъ давать тѣ или инныя формы соединеній), такъ и *простыхъ тѣл*, равно и сложныхъ, имъ отвѣчающихъ (что сдѣлано въ таблицахъ, помѣщ. въ концѣ гл. 15 и въ предисловіи), б) расположенія ихъ по периодамъ (какъ сдѣлано въ началѣ книги, послѣ предисловія) и с) по группамъ и рядамъ или малымъ периодамъ (какъ сдѣлано тамъ же), мы имѣемъ слѣдующіе способы выраженія периодической зависимости элементовъ: 1) *Въ плоскости по прямоугольнымъ координатнымъ осямъ*. По оси абсциссъ откладываютъ атомные вѣса, а ординатами выражаютъ свойства, напр., удѣльные объемы или температуры плавленія и т. п. Способъ этотъ, представляя наглядность, имѣетъ ту теоретическую невыгоду, что не указываетъ вовсе на существованіе въ каждомъ периодѣ ограниченнаго и опредѣленнаго числа элементовъ. Ничто при такомъ способѣ передачи периодической законности не указываетъ на то, что между Mg и Al не можетъ быть еще элементъ съ атомнымъ вѣсомъ, напр., 25, съ атомнымъ объемомъ 13 и вообще со свойствами средними между Mg и Al. Дѣйствительный периодичный законъ не отвѣчаетъ последовательному измѣненію свойствъ съ последовательнымъ измѣненіемъ атомнаго вѣса, словомъ, онъ не выражаетъ функцію непрерывную, а какъ законъ чисто химическій, исходящій изъ понятій атомовъ и

расположенія элементовъ по порядку величины ихъ атомнаго вѣса, въ сущ-

частицъ, соединяющихся въ кратныхъ отношеніяхъ, разрывно (а не сплошно) и кратно, какъ такой законъ, онъ *прежде всего* опирается на формы соединеній; ихъ немного, онъ арифметически простъ и *постояющъ*, онъ переходовъ непрерывныхъ не представляетъ, а потому въ каждомъ периодѣ содержится лишь опредѣленное число членовъ. По этой причинѣ между Mg, дающимъ MgX^2 , и Al, образующимъ AlX^3 , не можетъ быть еще никакихъ элементовъ, есть разрывъ сплошности — по закону кратныхъ отношеній. Периодическій законъ поэтому слѣдуетъ выражать не геометрическими линиями, всегда подразумеваемыми сплошность, а въ родѣ того, какъ поступаютъ въ теоріи чисель — прерывно. По этимъ соображеніямъ, я никогда не выражалъ и, думаю, не буду периодическ. отношеній элементовъ никакими геометрическими фигурами. 2) *Въ плоскости спирально*. Отъ центра откладываютъ радиусы, пропорціональные величинамъ атомныхъ вѣсовъ, и располагаютъ сходные элементы на одномъ радиусѣ въ точкахъ пересѣченія со спиралью. Способъ этотъ, примененный de Chancourtois, Baumgauer, E. Huth, H. Erdmann и др., имѣетъ многіе недостатки предшествующаго, хотя и устраняетъ неопредѣленность числа элементовъ въ периодѣ. Въ способѣ этомъ должно видѣть только простое стремленіе свести сложныя отношенія къ простому фигуральному ихъ изобразженію, потому что число радиусовъ и законность спирали ничѣмъ не обуславливаются. 3) *По линиямъ атомности*, проведеннымъ параллельно, какъ у Reynolds, и Rew. S. Haughton, или, наклонно, какъ у Crookes, направо и налѣво отъ оси, по которой считаются величины атомныхъ вѣсовъ, откладываются точки элементовъ, на одну сторону члены четныхъ рядовъ (парамагнитные, какъ O, K, Fe), а на другую члены — нечетныхъ (диамагнитные, какъ S, Cl, Zn, Hg). Соединеніе такихъ точекъ даетъ периодическую кривую, уподобляемую Круксомъ качанію маятника, а по Haughton представляющую кубическую кривую. Способъ этотъ былъ бы очень нагляднымъ, если бы не требовалъ того, чтобы, напр., сѣра считалась двуатомною, а марганецъ одноатомнымъ, хотя въ этихъ формахъ тотъ и другой элементъ не даютъ прочныхъ производныхъ и хотя для одного принято въ основаніе низшее возможное соединеніе SX^2 , а для другого наивысшее, п. ч. Mn можно отнести къ числу одноатомныхъ элементовъ только по аналогіи $KMnO^4$ съ $KClO^4$. Притомъ у Reynolds и Crookes H, Fe, Ni, Co и др. помѣщаются внѣ осей атомности, а уранъ совершенно безъ всякаго основанія считается двуатомнымъ. 4) *По поверхностямъ вращенія* въ точкахъ пересѣченія съ опредѣленными другими поверхностями старается распределить элементы, для выраженія ихъ периодической зависимости, г. Ранцевъ, какъ онъ сообщилъ о томъ въ Русск. Химич. Обществѣ, но попытка эта, повидимому, не лишена

ности, выражаютъ одну и ту же основную зависимость — периодическаго свойства [11]. Относительно ея должно обратить вниманіе на слѣдующее:

интереса, до сихъ поръ не явилась въ печати. 5) *Показательными и другими функциями въ целыхъ числахъ*, напр., Е. J. Mills (1886) функцией: $A = 15n - 15 (0,9375)^n$ старается выразить всѣ величины атомныхъ вѣсовъ, измѣняя n и t , какъ цѣлыя числа. Напр., для кислорода $n = 2$, $t = 1$, откуда $A = 15,94$, для сурьмы $n = 9$, $t = 0$, откуда $A = 120$ и т. д. n измѣняется отъ 1 до 16, а t отъ 0 до 59. Аналогии при этомъ едва выступаютъ, напр., для Cl величины n и t суть 3 и 7, для Vg 6 и 6, для J 9 и 9, для K 3 и 14, для Rb 6 и 18, для Cs 9 и 20, но нѣкоторыя правильности, повидимому, воспроизводятся. Наиболее полную попытку въ томъ же духѣ сдѣлалъ J. H. Vincent (1902), выражающій всѣ ат. вѣса W, равенствомъ: $W = N!^{21}$, гдѣ N представляетъ рядъ цѣлыхъ чиселъ отъ $N = 1$ для водорода до $N = 92$ для урана. Периодичность при этомъ почти скрывается. Однако это интересно и тѣмъ хорошо, что между атомными вѣсами очевидны скачки, какъ между цѣльными числами. Тоже относится къ старанію г. Шенрока (Нижній Новгородъ, 1896) найти гармоническую или иную функцию, ствѣчающую ат. вѣсамъ и сходствамъ элементовъ. Напр., $A + 20 \log A = 3n + 34$ даетъ ат. вѣса A для C = 12,24, при $n = 0$, N = 14,05, при $n = 1$, O = 15,95 при $n = 2$, Mg = 24,29 при $n = 6$ и т. д. 6) *Тригонометрическими функциями* всего естественнѣе пытаться выразить зависимость свойствъ простыхъ тѣлъ отъ атомныхъ ихъ вѣсовъ, потому что зависимость эта периодическая, какъ и функция тригонометрическихъ линий, а потому Rindberg въ Швеции (1885) и Ф. Флавицкій въ Казани (1887) и др. применили подобныя выраженія, и этотъ приемъ должно было бы считать достойнымъ разработки, если бы при немъ какъ либо выразить отсутствіе переходныхъ элементовъ, напр., между Mg и Al, что составляетъ, по чувству, важнѣйшую сторону предмета. 7) Попытку въ этомъ послѣднемъ направленіи составляетъ изслѣдованіе Б. Н. Чичерина (1888), разсмотрѣвшаго лишь отношеніе между объемами атома простыхъ металловъ: $v = A (2 - 0,0428 A \cdot n)$, гдѣ A есть атомный вѣсъ, а $n = 1$ для Li и Na, для K = $\frac{1}{2}$, для Rb = $\frac{1}{3}$ и для Cs = $\frac{1}{4}$. Попытка эта представляетъ нѣсколько интересныхъ сближеній, но она ничего не даетъ для вѣса атомовъ и въ ней исходомъ служатъ удѣльные вѣса металловъ при опредѣленной температурѣ, а они измѣняются даже отъ механическихъ вліяній. 8) L. Hugo (1884) попытался согласовать атомные вѣса Li, Na, K, Rb и Cs съ геометрическими фигурами, напр. Li = 7 представляетъ центральный атомъ = 1 и 6-ть атомовъ на 6-ти вершинахъ октаэдра; Na получило, прилагая на каждую грань октаэдра по 2 такихъ же атома и т. д. Подобные приемы едва ли вносить что либо новое въ запасъ свѣдѣній о вѣсѣ атомовъ сходныхъ элементовъ.

Изъ сдѣланнаго обзора видно, что существующее стремленіе графически изобразить

периодичность элементовъ и выразить точною функцией атомные вѣса — до сихъ поръ не привели къ надежнымъ результатамъ, притомъ ясно, что болѣе всего общають успѣха попытки выразить измѣненіе атома вѣсовъ функциями, подобными тѣмъ, какіе выше указаны подъ знакомъ 5, при подстановкѣ ряда цѣлыхъ чиселъ, такъ какъ тогда получаемъ разрывность или скачки, отвѣчающіе природѣ элементовъ. Въ этомъ отношеніи наиболее прямо пошелъ къ дѣлу Армстронгъ (1902 г.), выразивъ вѣса атомовъ рядомъ цѣлыхъ чиселъ — безъ дробей, но его приемъ не приводитъ ни къ какимъ слѣдствіямъ, дополняющимъ то, что дала уже периодическая система.

[11] Множество явленій природы представляють зависимость периодическаго свойства; такъ, смѣна явленій и колебанія всякаго рода по днямъ и годамъ представляютъ переменныя периодическаго свойства въ зависимости отъ времени и пространства. Въ обычныхъ периодическихъ функцияхъ одна переменная измѣняется непрерывно, а другая возрастаетъ для того, чтобы начать затѣмъ періодъ уменьшенія и, дойдя до его предѣла, опять начать возрастать. Въ периодической функции элементовъ дѣло идетъ иначе: здѣсь масса элементовъ не возрастаетъ непрерывно, и всѣ переходы совершаются скачками, какъ отъ Mg къ Al. Такъ, эквивалентность или атомность прямо перескакиваетъ съ 1 на 2, на 3 и т. д. — безъ переходовъ. И, по моему мнѣнію, эти то свойства и суть важнѣйшія, изъ периодичность и составляетъ сущность периодическаго закона. Онъ *выражаетъ свойства элементовъ*, а не простыхъ тѣлъ. Свойства простыхъ и сложныхъ тѣлъ находятся въ периодической зависимости отъ атомнаго вѣса элементовъ только потому, что свойства простыхъ и сложныхъ тѣлъ сами составляютъ результатъ свойствъ элементовъ, ихъ образующихъ. Объяснить и выразить периодическій законъ — значитъ объяснить и выразить причину закона кратныхъ отношеній, различія элементовъ и измѣненія ихъ атомности и въ то же время понять, что такое масса и тяготѣніе. Нынѣ это преждевременно, по всеобщему сознанію. Но, подобно тому, какъ не зная причины тяготѣнія, можно пользоваться закономъ тяготѣнія, такъ можно пользоваться для химическихъ дѣлѣй законами, открытыми химіею, не имѣя объясненія ихъ причины. Вышеуказанная своеобразность химическихъ законовъ, касающихся опредѣленныхъ соединений и атомныхъ вѣсовъ, заставляетъ думать, что для обстоятельнаго ихъ толкованія еще не наступило время, и я думаю, что оно не наступитъ ранѣе уясненія такихъ первичныхъ законовъ естествознанія, каковы законы тяготѣнія.

Здѣсь уместно остановить вниманіе на томъ многостороннемъ соответствіи между неразлагаемыми элементами и сложными углеводородными радикалами, которое давно (Петтенкоферъ, Дюма и др.) выставлено на видъ. въ 1886 г. вновь разобрано Карнелли, своеобразіе же

1) Составъ высшихъ кислородныхъ соединений опредѣляется группою: первая группа даетъ R^2O , вторая R^2O^2 или RO , третья R^2O^3 и т. д. Формъ окисловъ восемь, а потому и группъ восемь. Два ряда даютъ большой періодъ, слѣд. тѣ же формы окисловъ въ большемъ періодѣ встрѣчаются двукратно. Напр., въ періодѣ, начинающемся съ K, окислы состава RO образуются Ca и Zn, состава RO^3 — Cr и Se и т. д. Окислы четныхъ рядовъ, при той же формѣ, обладаютъ основными свойствами въ большей мѣрѣ, чѣмъ окислы нечетныхъ рядовъ. А этимъ послѣднимъ преимущественно свойственъ кислотный характеръ. Поэтому элементы, исключительно даю-

щіе основанія, какъ щелочные, будутъ въ началѣ періодовъ, а такіе чисто кислотные элементы, каковы галоиды, на концѣ періодовъ. Притомъ, наиболѣе ясный кислотный характеръ свойственъ элементамъ съ малымъ атомнымъ вѣсомъ изъ нечетныхъ рядовъ, основной же тяжелѣйшимъ и четнымъ. Оттого между легчайшими (типическими) элементами преобладаютъ такіе, которые даютъ кислоты, особенно въ послѣднихъ группахъ, а тяжелѣйшіе элементы, даже въ послѣднихъ группахъ (напр., Th, U), имѣютъ основный характеръ. Такимъ образомъ основной и кислотный характеры высшихъ окисловъ опредѣляются: а) формою окисла; б) четнымъ или нечетнымъ рядомъ, въ которомъ находятся элементы и с) вѣсомъ его атома. Группы обозначаются римскими цифрами, отъ I до VIII.

2) Водородныя соединения, какъ летучія или газообразныя вещества, которыми свойственны реакціи, подобныя HCl, H^2O , H^3N и H^4C [12], образуются только элементами нечетныхъ рядовъ (въ большихъ періодахъ) и высшихъ группъ, дающихъ окислы состава R^2O^1 , RO^3 , R^2O^5 и RO^2 .

3) Если элементъ даетъ водородное соединеніе RX^m , то онъ образуетъ металло-органическое соединеніе того же состава, гдѣ $X = C^2H^{2m+1}$, то есть X есть остатокъ предѣльнаго углеводорода. Элементы нечетныхъ рядовъ, неспособные давать водородистыя соединенія и образующіе окислы формы RX , RX^2 , RX^3 , также даютъ металло-органическія соединенія этой формы, свойственной высшему окислу. Такъ, цинкъ образуетъ окисъ ZnO , соли ZnX^2 и цинкъ-этиль $Zn(C^2H^5)^2$. Элементы четныхъ рядовъ (больш. період.), повидимому, мало способны давать металло-органическія соединенія.

всего (въ 1883 г.) докторомъ Пелопидасомъ по началамъ періодической системы. Пелопидасъ сравниваетъ рядъ, содержащій 8 углеводородныхъ радикаловъ C^2H^{2n+1} , C^2H^{2n+2} , ..., наприм., C^2H^3 , C^2H^5 , C^2H^7 , C^2H^9 , C^2H^{11} , C^2H^{13} , C^2H^{15} , C^2H^{17} и C^2H^{19} , съ рядомъ элементовъ, располагающихся въ 8-ми группахъ. Подобіе особенно ясно по способности C^2H^{2n+1} соединяться, достигая предѣла, съ X, а въ слѣдующихъ членахъ съ X^2 , X^3 ... X^8 , а особенно потому, что заснмъ идти радикалъ ароматическій, C^6H^5 , въ которомъ, какъ общеизвѣстно, опять много свойствъ такихъ же, какъ въ радикалѣ C^6H^{13} предѣльномъ. а именно опять является способность образовать одноатомныя соединенія C^6H^5X . Въ способности указанныхъ радикаловъ давать соотвѣтственныя группымъ кислородныя соединенія, приближающіяся постепенно къ кислотамъ, Пелопидасъ указываетъ подтвержденіе параллелизма. Такъ, углеводородные остатки I-й группы, напр., C^6H^5 или C^2H^3 , даютъ окиси вида R^2O и гидраты RHO — какъ щелочные металлы, а въ III группѣ образуютъ окислы вида R^2O^3 и гидраты $ROOH$, напр. изъ ряда CH^3 соотвѣтственныя соед. III группы будутъ окисъ $(CH^3)^2O^3$ или $C^2H^6O^3$, то-есть муравьиный ангидридъ, а гидратъ CH^3O^2H есть муравьиная кислота. Въ VI группѣ при содержаніи C^2 окисъ RO^3 будетъ C^2O^3 , гидратъ $C^2H^2O^4$, то-есть также двусосновная кислота — щавелевая, какъ между минеральными сірная. По отношенію къ этому примѣчательному параллелизму должно замѣтить, что въ элементахъ при переходѣ къ сосѣднимъ членамъ, обладающимъ высшею атомностію, вѣсъ атома возрастаетъ, адѣсь же уменьшается, но по всему должно видѣть, что періодическая измѣняемость простыхъ и сложныхъ тѣлъ подчиняется нѣкоторому высшему закону, природу котораго и причину—нынѣ еще нѣтъ средства охватить, а такъ какъ во всеобщемъ признаніи періодическій законъ живетъ всего лишь недавно, то дальнѣйшихъ разъясненій должно ждать только отъ разнообразныхъ попытокъ, относящихся къ этому предмету.

[12] Обобщаемыя періодическимъ закономъ водородныя соединенія элементовъ суть тѣ, которымъ соотвѣтствуютъ металлоорганическія соединенія и сами они летучи или газообразны. Другими признаками отличаются водородныя соединенія подобныя Na^2H , Ba^2H и т. п. Въ нихъ (см. конецъ прошлой главы) видна систематическая стройность, но ихъ очевидно не должно смѣшивать съ настоящими водородными соединеніями, какъ перекиси съ солеобразными окислами. Притомъ подобныя водородныя соединенія, какъ пере-

4) Величина атомнаго вѣса элементовъ, относящихся къ сосѣднимъ большимъ періодамъ, различается примѣрно на 45, напр., $K-Rb$, $Cr-Mo$, $Br-J$. Но элементы типическаго ряда имѣютъ меньшую разность атомнаго вѣса. Между атомными вѣсами Li , Na и K разность = 16, у Ca , Mg и Be такая же, у $Si-C=16$, $S-O=16$, $Cl-F=16$. По мѣрѣ возрастанія атомныхъ вѣсовъ, элементы одной группы, изъ двухъ сосѣднихъ рядовъ, имѣютъ обыкновенно большую разность ($20 = Ti-Si = V-P = Cr-S = Mn-Cl = Nb-As$ и т. п.), и въ самыхъ тяжелыхъ элементахъ она достигаетъ наибольшей величины, напр., у $Th-Pb=26$, $Bi-Ta = 26$, $Ba-Cd = 25$ и т. д. Такимъ образомъ, хотя и неясно, но даже въ величинѣ разности атомныхъ вѣсовъ аналоговъ замѣчается связь съ измѣненіемъ свойствъ [12 bis].

5) Каждый элементъ по периодической системѣ имѣетъ мѣсто, определяемое группою (означаемъ римскою цифрою) и рядомъ (цифра арабская), въ которыхъ находится. Они указываютъ величину атомнаго вѣса, аналогію, свойства и форму высшаго окисла, водороднаго и др. соединений, словомъ — главные количественные и качественные признаки элемента, хотя затѣмъ и остается еще цѣлый рядъ подробностей или индивидуальностей,

кисли, лишь недавно начали изучаться и мало разслѣдованы.

[12 bis] Отношеніе между величинами атомныхъ вѣсовъ, особенно же разность = 16, замѣчена была въ 50-хъ и 60-хъ годахъ Дюма, Петтенкоферомъ, Л. Мейеромъ и др. Такъ, напр., Лотаръ Мейеръ, въ 1864 г.; вслѣдъ за Дюма и др., сопоставляетъ 4-хъ атомные C , Si , 3-хъ атомные N , P , As , Sb , Bi , 2-хъ атомные O , S , Se , Te , 1 атомные F , Cl , Br , J и металлы Li , Na , K , Rb , Cs , Tl . Въ замѣчаніяхъ этого рода должно видѣть одинъ изъ зародышей периодическаго закона. Послѣ его установки, предметъ этотъ наиболѣе полно разрабатывалъ Ридбергъ, который примѣтилъ периодичность въ измѣненіи разностей между атомными вѣсами двухъ сосѣднихъ элементовъ и отношеніе ея къ атомности (см. гл. 14, вын. 9). А. Базаровъ (1887) изслѣдовалъ тотъ же предметъ, являвъ не арифметическаго разности сосѣднихъ и аналогическихъ элементовъ, а отношеніе ихъ атомныхъ вѣсовъ, и также замѣтилъ, по отношенію къ нимъ, что по мѣрѣ возрастанія атомныхъ вѣсовъ, это отношеніе попеременно то увеличивается, то уменьшается.

причину которыхъ, быть можетъ, должно искать въ небольшихъ разностяхъ величины атомнаго вѣса. Если въ нѣкоторой группѣ находятся элементы: R_1 , R_2 , R_3 , а въ томъ рядѣ, гдѣ содержится одинъ изъ этихъ элементовъ, напр., R_2 , находится предъ нимъ элементъ Q_2 , а послѣ него элементъ T_2 , то свойства R_2 определяются какъ среднее — по свойствамъ R_1 , R_3 , Q_2 и T_2 . Такъ, напр., атомный вѣсъ $R_2 = \frac{1}{4} (R_1 + R_3 + Q_2 + T_2)$. Напр., селенъ находится въ группѣ съ строю $S = 32,1$ и теллуромъ $Te = 127$, а въ 5-мъ рядѣ предъ нимъ стоятъ $As = 75,0$ и послѣ него $Br = 80$. Отсюда величина атомнаго вѣса селена = $\frac{1}{4} (32 + 127 + 75 + 80) = 78,5$, что близко къ дѣйствительности, по которой $Se = 79$, безъ увѣренности въ десятыхъ доляхъ, такъ что быть можетъ 78,5 окажется еще ближе къ природѣ дѣла. Такъ можно опредѣлить и другія свойства селена, если бы они не были известны. Напр., As образуетъ H^3As , Br даетъ HBr ; очевидно, что селенъ, между ними находящійся, долженъ образовать H^3Se , со свойствами средними между H^3As и HBr . Самыя физическія свойства селена и его соединений, не говоря уже объ ихъ составѣ, опредѣленномъ группою, могутъ быть, съ большою близостию къ дѣйствительности, опредѣлены по свойствамъ S , Te , As и Br : Такимъ образомъ, есть возможность предугадать свойства неизвѣстныхъ еще элементовъ, особенно тогда, когда онъ окруженъ известными. Такъ, напр. на мѣстѣ $IV-5$, то есть въ IV -й группѣ и 5-мъ рядѣ, еще въ 70-хъ годахъ недоставало элемента. Такие неизвѣстные элементы можно назвать по имени предшествующаго известнаго элемента той же группы, прибавивъ предварительно слогъ *эка*, что значитъ по санскритски *одинъ*. Элементъ $IV-5$ слѣдуетъ за $IV-3$, и это мѣсто занято Si , кремніемъ или силиціемъ, а потому бывшій неизвѣстнымъ элементъ названъ мною *эка-кремніемъ* или *эка-силиціемъ* и означенъ Es . Вотъ свойства, которыя долженъ имѣть этотъ элементъ, находя ихъ на основаніи известныхъ свойствъ Si , Sn , Zn и As . Атомный вѣсъ близокъ къ 72, высшая окись EsO^2 , низ-

шая EsO , соединеніе обычной формы EsX^4 , химически мало прочныя низшія состава EsX^3 , Es даетъ летучія металло-органическія соединенія, напр. $Es(CH^3)^4$, $Es(CH^3)^3Cl$, $Es(C^2H^5)^4$, кипящій около 160° и т. п., летучее и жидкое хлористое соединеніе $EsCl^4$, кипящее около 90° , уд. вѣса около 1,9; EsO^2 будетъ ангидридомъ слабой коллоидальной кислоты, металлическій Es будетъ довольно легко получаемъ изъ окиси и изъ K^2EsF^6 возстановленіемъ, EsS^2 будетъ подобенъ SnS^2 и SiS^2 и, вѣроятно, растворится въ сѣрнистомъ аммоніи, уд. вѣса Es будетъ около 5,5, EsO^2 будетъ имѣть плотность около 4,7 и т. д. Такое опредѣленіе свойствъ окисилія сдѣлано было мною въ 1871 г. на основаніи свойствъ сходныхъ съ нимъ элементовъ: $IV-3=Si$ и $IV-7=Sn$, а также $II-5=Zn$ и $V-5=As$. Нынѣ, когда этотъ элементъ открытъ проф. К. Винклеромъ въ Фрейбергѣ (въ Саксоніи), стало очевидно, что дѣйствительныя его свойства вполнѣ отвѣчаютъ предугаданнымъ, какъ это и выставилъ К. Винклеръ, когда закончилъ свое образцовое изслѣдованіе германія [13]. Въ этомъ должно ви-

[13] Законы природы исключеній не терпятъ и этимъ явно отличаются отъ правилъ и правильностей, подобныхъ, напр., грамматическимъ, и др. людскимъ изобрѣтеніямъ, приемамъ и отношеніямъ. Утвержденіе закона возможно только при помощи вывода изъ него слѣдствій, безъ него невозможныхъ и не ожидаемыхъ, и оправданія тѣхъ слѣдствій въ опытной провѣркѣ. Поэтому-то, увидѣвъ періодическій законъ, я съ своей стороны (1869—1871, вын. 9) вывелъ изъ него такія логическія слѣдствія, которыя могли показать—вѣренъ онъ или нѣтъ. Къ числу ихъ относится предсказаніе свойствъ неоткрытыхъ элементовъ и исправленіе атомныхъ вѣсовъ многихъ, мало въ то время обследованныхъ элементовъ. Такъ, напр., уранъ считался трехатомнымъ $U = 120$, но въ этомъ видѣ не отвѣчалъ періодическому закону, я предложилъ удвоить его вѣсъ атома $U = 240$, и наблюденія Роско, Циммермана и др. оправдали это измѣненіе (гл. 21). То же было съ церіемъ (гл. 17), котораго вѣсъ атома необходимо было измѣнить, по смыслу періодическаго закона, а потому я опредѣлилъ его теплосмѣстность (мое число оправдалось новыми опредѣленіями Гиллебранда), исправилъ нѣкоторыя формулы церіевыхъ соединеній, и наблюденія Раммельсберга, Браунера, Клеве и др. оправдали предложенное измѣненіе. Надобно что либо одно—или считать періодическій законъ вѣрнымъ до конца и составляющимъ новое орудіе химическихъ знаній, или его отвергнуть. При-

дѣтъ важнѣйшее подтвержденіе справедливости періодическаго закона. Элементъ этотъ нынѣ называется германіемъ Ge (см. гл. 18). И не онъ одинъ былъ предугаданъ періодическимъ закономъ [14]. Мы увидимъ при описаніи элементовъ III-ей группы, что свойства, подобнымъ образомъ найденныя для эка-алюминія $El=III-5=(\text{около}) 68$ оправдались дѣйствительностію, когда послѣ того Лекокъ де Боабодраномъ былъ найденъ металлъ, названный галліемъ. Точно также, по Нильсону,

знавая путь опыта единственнымъ, вѣрнымъ, я самъ провѣрялъ, что могъ, и далъ въ руки всѣмъ возможность провѣрить или отвергнуть законъ и не думалъ, какъ Л. Мейеръ (Lieb. Ann. 1870, Erg. B. VII p. 364), писавшій о періодическомъ законѣ, что „Es würde voreilig sein, auf so unsichere Anhaltspunkte in eine Aenderung der bisher angenommenen Atomgewichte vorzunehmen“ („было бы послѣпознѣе измѣнять доннынѣ принятые атомные вѣсы на основаніи столь непрочнаго исходнаго пункта“). По моему мнѣнію, слѣдовало новую точку споръ, представляемую періодическимъ закономъ, или утвердить, или отвергнуть, а опыты ее вездѣ оправдали, гдѣ ни прилагались къ тому усилія. Безъ такого способа испытанія не можетъ утвердиться ни одинъ законъ природы. Ни де Шанкуртуа, которому французамъ приписываютъ права на открытіе періодическаго закона, ни Newlands, котораго выставляютъ англичане, ни L. Meyer, котораго цитировали иные, какъ основателя періодическаго закона — не рисковали предугадывать свойства неоткрытыхъ элементовъ, измѣнять „принятые вѣсы атомовъ“ и вообще считать періодическій законъ новымъ, строго поставленнымъ закономъ природы, могущимъ охватывать еще доселѣ необобщенныя факты, какъ это сдѣлано мною съ самаго начала (1869).

[14] Писавши въ 1871 г. статью о приложеніи періодическаго закона къ опредѣленію свойствъ еще не открытыхъ элементовъ, я не думалъ, что доживу до оправданія этого слѣдствія періодическаго закона, но дѣйствительность отвѣтила иначе. Описаны были мною три элемента: экаборъ, экаалюминій и экасилицій, и не прошло еще 20 лѣтъ, какъ я имѣлъ уже величайшую радость видѣть всѣ три открытыя и получившими свои имена отъ тѣхъ трехъ странъ, гдѣ найдены рѣдкіе минералы, ихъ содержащія, и гдѣ сдѣлано ихъ открытіе: Галлія, Скандія и Германія. Л. де Боабодрана, Нильсона и Винклера, ихъ открывшихъ, я, съ своей стороны, считаю истинными укрѣпителями періодическаго закона. Безъ нихъ онъ не былъ бы признанъ въ такой мѣрѣ, какъ это случилось нынѣ. Въ такой же мѣрѣ и считаю Рамзая утвердителемъ справедливости періодич. закона, т. к. онъ открылъ He , Ne , Ar , Kr и Xe , опредѣлилъ ихъ атомные вѣсы, и эти числа вполнѣ подходятъ къ требованіямъ періодической системы элементовъ.

свойства скандія отвѣтили свойствамъ экабора.

6) Такъ какъ истинный законъ природы есть только такой, для котораго нѣтъ никакихъ исключеній, то периодическая зависимость свойствъ и атомныхъ вѣсовъ элементовъ даетъ **новое средство опредѣлять** по эквиваленту **вѣсъ атома** или атомность мало изслѣдованныхъ, но извѣстныхъ уже элементовъ, для которыхъ другія средства опредѣленія величины атомнаго вѣса еще не могли быть приложены. Въ то время (1869 г.), когда предложена была периодическая система, такихъ элементовъ было не мало. Она дала возможность узнать истинные атомные ихъ вѣса, что оправдалось дальнѣйшими изслѣдованіями. Сюда относятся индій, уранъ, церій, иттрий и др. [15].

7) Периодич. измѣняемость свойствъ элементовъ въ зависимости отъ массы

[15] Надъ примѣромъ индія покажемъ сущность приема. Эквивалентъ индія водороду въ его окиси есть 37,7, то есть если изобразить составъ ея, какъ составъ воды, то $Jn = 37,7$ и окисъ индія Jn^2O . За атомный вѣсъ индія, встречающагося съ цинкомъ, принимали двойной эквивалентъ, то есть считали индія двухэквивалентнымъ элементомъ и $Jn = 2 \times 37,7 = 75,4$. Если бы индія образовалъ лишь окисъ RO , то его должно было бы помѣстить въ II-ю группу. Но при этомъ допущеніи не оказывалось мѣста для индія въ системѣ элементовъ, потому что мѣста $Ц - 5 = Zn = 65$ и $Ц - 6 = Sr = 87$ были заняты элементами уже извѣстными, и элементъ съ атомнымъ вѣсомъ 75 не могъ быть по периодической системѣ элементовъ двухэквивалентнымъ. Такъ какъ ни плотность паровъ, ни теплоемкость металла, ни даже изоморфизмъ (соли индія очень трудно кристаллизуются) соединений индія не были извѣстны, то не было основанія придавать индію значеніе двухэквивалентнаго металла. А потому можно было считать его за 3-хъ, 4-хъ и т. д. эквивалентный. Считая его 3-хъ эквивалентнымъ, должно было принять $Jn = 3 \times 37,7 = 113$. Тогда окиси должно было придать составъ Jn^2O^3 , а солямъ индія—составъ JnX^3 . При этомъ тотчасъ открывалось индію мѣсто въ системѣ, а именно, въ III-ей группѣ, въ 7-мъ рядѣ между $Cd = 112$ и $Sn = 118$, какъ аналогу Al или дви-алюминію (двѣ = 2 по санскритски). Всѣ свойства, наблюденныя у индія, отвѣчаютъ этому мѣсту, напр., плотности $Cd = 8,6$; $Jn = 7,4$; $Sn = 7,2$, основныя свойства окисей CdO , Jn^2O^3 , SnO^2 последовательно измѣняются, такъ что свойства Jn^2O^3 занимаютъ среднее мѣсто между свойствами CdO и SnO^2 или Cd^2O^3 и Sn^2O^4 . Принадлежность индія къ III группѣ подтвердилась опредѣленіемъ теплоемкости металла, сдѣланнымъ независимо Бунзенемъ (0,057) и

представляетъ отъ другихъ видовъ периодическихъ зависимостей (напр., синусы периодически-последовательно измѣняются при возрастаніи угловъ, или температуры воздуха съ теченіемъ времени—по днямъ и годамъ) отличіе, состоящее въ томъ, что вѣса атомовъ не возрастаютъ непрерывно, а лишь скачками, то есть между двумя соседними элементами (напр., $K = 39$ и $Ca = 40$, или $Al = 27$ и $Si = 28$, $C = 12$ и $N = 14$ и т. п.) не только нѣтъ, но, по законамъ периодичности и кратныхъ отношений (Дальтона), и быть не можетъ переходныхъ, промежуточныхъ элементовъ. Какъ въ *частицѣ* водороднаго соединенія можетъ быть на атомъ элемента или индій, какъ въ HF , или 2, какъ въ H^2O , или 3, какъ въ NH^3 , и т. п. атомовъ водорода, но не можетъ быть *частицы*, содержащей на атомъ элемента $2\frac{1}{2}$ атома водорода, такъ по периодическому закону не можетъ быть и элемента, промежуточнаго между N и O , съ атомнымъ вѣсомъ большимъ 14 и меньшимъ 16, или между K и Ca . Это значитъ, что периодическая зависимость элементовъ не можетъ быть выражаема какой-либо алгебраической сплошною функціею, какою можно, напр., выразить периодическое измѣненіе температуры въ теченіи дня или года.

8) Сущность понятій, вызывающихъ периодическій законъ, кроется въ об-

мною (0,055), а также тѣмъ, что индія даетъ квасцы, какъ и алюминій, принадлежавшія къ этой же группѣ.

Такого же рода соображенія заставляли считать атомный вѣсъ Ti близкимъ къ 48, а не къ 52, какъ показывали многіе прежніе анализы. И эта поправка фактическихъ данныхъ, на основаніи закона сдѣланная, оправдалась уже въ настоящее время, и ч. Торпе для титана нашелъ при тщательныхъ опытахъ именно такой атомный вѣсъ, какой предвидѣлся периодическимъ закономъ. То же повторилось въ платиновыхъ металахъ. Несмотря на то, что прежніе анализы давали $Os = 199,7$, $Jr = 198$ и $Pt = 197$, на основаніи периодическаго закона должно было, какъ я и сдѣлалъ уже въ 1871 году, считать, что величина атомнаго вѣса возрастаетъ отъ Os къ Pt и Al , а не уменьшается. Многія изслѣдованія, особенно Зейберта, вполне оправдали и это предвидѣніе, на законѣ основанное. Такъ истинный законъ природы предупреждаетъ фактъ, угадываетъ число, даетъ обладаніе природою, заставляя улучшать методы наблюденія и т. п.

щемъ физико-механическомъ началѣ соответствія, превращаемости и эквивалентности силъ природы. Отъ массы вещества находится въ прямой зависимости тяготѣніе, притяженіе на близкихъ разстояніяхъ и много иныхъ явленій. Нельзя же думать, что химическія силы не зависятъ отъ массы. Зависимость оказывается, потому что свойства простыхъ и сложныхъ тѣлъ опредѣляются массами атомовъ, ихъ образующихъ. Всѣ частицы или ея масса, какъ это мы видѣли (гл. 7 и др.), опредѣляютъ многія свойства частицъ, независимо отъ ихъ состава. Такъ, СО и N² — два газа одного вѣса частицы, и много ихъ свойствъ (плотность, сжиженіе, теплоемкость и т. п.) одинаковы или почти одинаковы. Разности, зависящія отъ природы вещества, играютъ иную роль, составляютъ величины иного порядка. Но *свойства атомовъ опредѣляются преимущественно также иъ массою, вѣсомъ и стоятъ отъ нея въ періодической зависимости* [15 bis].

[15 bis] Меня неоднократно спрашивали: „на основаніи чего, исходя изъ какой мысли — найдешь быть мною и упорно защищаемъ періодической законъ?“ Приведу здѣсь свой сильный отвѣтъ.

По существу мы не знаемъ, что такое вещество. Древніе философы-динамисты и нѣкоторые изъ современныхъ спиритуалистовъ, а между ними спириты или медиумы, вдумываясь въ этотъ предметъ и сознавая, что наше понятіе о веществѣ возрождается отъ ощущеній, производимыхъ явленіями, силами и движеніями, почти вовсе не признавали самостоятельности вещества, или хотѣли до такой степени его подчинить понятію о силѣ (энергіи), что допускаютъ образование вещества при помощи силъ, хотя не допускаютъ обратнаго. Мысль, остающаяся безъ опоръ въ исторіи знанія, вольна блуждать въ подобныхъ свободныхъ областяхъ — сколько и куда ей угодно и можетъ поэтому возвращаться къ тому, что представлялось ей въ колебеліи науки, я далекъ отъ того, чтобы осудить такой мысли съ какой бы то ни было стороны. Но моя личная мысль, во все времена, которыя помню, заглядывая въ указанную область, всегда безъ всякаго колебанія, останавливалась на томъ, что вещество, силу и духъ, мы безсилны познать въ ихъ существѣ или въ раздѣльности, что мы можемъ ихъ изучать въ проявленіяхъ, гдѣ они неизбежно сочетаны, и что въ нихъ, кромѣ присущей имъ вѣчности, есть свои — постижимыя — общія самобытныя признаки или свойства, который и слѣдуетъ изучать на все лады. Посвятивъ свои силы изученію вещества, я вижу въ немъ два такихъ признака или свойства: *массу*, занимающую пространство и проявляющуюся въ при-

тяженіи, а яснѣе или реальнѣе всего въ вѣсѣ, и *индивидуальность*, выраженную въ химическихъ превращеніяхъ, а яснѣе всего, формулированную въ представленіи о химическихъ элементахъ. Когда думаешь о веществѣ, понимаеши всякаго представленія о материальныхъ атомахъ, нельзя, для меня, избѣжать двухъ вопросовъ: сколько и какого дано вещества, чему и соответствують понятія — массы и химическихъ элементовъ. Исторія же науки, касающейся вещества, то-естъ химіи, приводитъ — волей или неволей — къ требованію признанія не только вѣчности массы вещества, но и къ вѣчности хим. элементовъ. Поэтому невольно зарождается мысль о томъ, что между массою и химическими элементами необходимо должна быть связь, а такъ какъ масса вещества, хотя и не абсолютная, а лишь относительная, выражается окончателно въ видѣ атомовъ, то надо искать функциональнаго соответствія между индивидуальными свойствами элементовъ и ихъ атомными вѣсами. Искать же чего-либо — хотя бы грибовъ, или какую-либо зависимость — нельзя иначе, какъ смотря и пробуя. Вотъ я и сталъ подбирать, написавъ на отдѣльныхъ карточкахъ элементы, съ ихъ атомными вѣсами и коренными свойствами, сходные элементъ и близкіе атомные вѣса, что быстро и привело къ тому заключенію, что свойства элементовъ стоятъ въ періодической зависимости отъ ихъ атомнаго вѣса, причемъ, сомнѣваясь во многихъ неясностяхъ, я ни на минуту не сомнѣвался въ общности сдѣланнаго вывода, т. е. случайности допустить было невозможно.

мости ихъ свойствъ отъ массы, то-есть видѣть подчиненіе индивидуальности элементовъ общему, высшему началу, проявляющемуся въ тяготѣніи и въ суммѣ большинства физико-механическихъ явленій. Тогда многіе химическіе выводы приобрѣтаютъ новый смыслъ и значеніе, замѣчается правильность тамъ, гдѣ безъ того она ускользала бы отъ вниманія.

9) Это видно особенно надъ физическими свойствами, къ разсмотрѣнію части которыхъ мы далѣе перейдемъ, а теперь слѣдуетъ указать, что сперва Густавсонъ (гл. 10, вын. 28), затѣмъ Потылицынъ (глава 11, вын. 66) показали зависимость чисто специальныхъ реакціонныхъ способностей отъ величины атомнаго вѣса и отъ такого основного свойства ихъ, которое выражено въ формахъ ихъ соединений, а потомъ и во многихъ другихъ случаяхъ чисто химическія отношенія элементовъ оказались въ связи съ періодическими ихъ свойствами. Укажу для примѣра на то, что Карнелли замѣтилъ зависимость разлагаемости гидратовъ отъ положенія элементовъ въ періодической системѣ. Л. Мейеръ, Вильгродтъ и др. выставили связь между атомнымъ вѣсомъ или мѣстомъ простыхъ тѣлъ въ періодической системѣ и ихъ способностью служить посредниками при передачѣ галогидовъ углеродамъ [16]. Байлей (Bailey) указалъ на періодичность въ степени постоянства (при накаливаніи) окисловъ, а именно: а) въ четныхъ рядахъ

(напр. CrO^3 , MoO^3 , WO^3 и UO^3) высшіе окислы данной группы тѣмъ легче разлагаются, чѣмъ ниже вѣсь атома, а въ нечетныхъ (напр. SiO^2 , GeO^2 , SnO^2 и PbO^2)—наоборотъ, и б) постоянство высшихъ солеобразныхъ окисловъ въ четныхъ рядахъ (напр. въ 4-мъ рядѣ, отъ K^2O до Mn^2O^7) уменьшается при переходѣ отъ низшихъ группъ къ высшимъ, а въ нечетныхъ рядахъ возрастаетъ отъ I группы до IV, а затѣмъ падаетъ отъ IV до VII, напр. въ рядѣ Ag^2O , CdO , Jn^2O^3 , SnO^2 и затѣмъ SnO^2 , Sb^2O^5 , TeO^3 , J^2O^7 . К. Винклеръ (1890) искалъ и дѣйствительно нашелъ зависимость возстановляемости металловъ магніемъ отъ мѣста ихъ въ періодич. системѣ элем. и т. д. Чѣмъ болѣе стали обращать вниманія, тѣмъ чаще открываютъ явную связь измѣненій чисто химическихъ свойствъ сходственныхъ веществъ — съ переменною атомныхъ вѣсовъ входящихъ въ нихъ элементовъ и съ положеніемъ ихъ по періодической системѣ. Сверхъ того только послѣ ея укрѣпленія стали накапливаться многіе факты, показывающіе, что между Sn и Pb, В и Al, Cd и Hg и т. п. существуетъ множество сходствъ, до тѣхъ поръ не замѣчавшихся, періодическою же системою ожидаемыхъ, а иногда и предугадываемыхъ. Въ томъ же направленіи, опредѣляемомъ періодич. закономъ, становится очевиднымъ, что наибольшимъ распространеніемъ въ природѣ пользуются элементы лишь малаго атомнаго вѣса, въ организмахъ же исключительно преобладаютъ легчайшіе (Н, С, N, O), малый вѣсь атома которыхъ облегчаетъ тѣ превращенія, которыя свойственны организмамъ. Полюта (Харьковъ), С. С. Боткинъ, Блекъ, Л. Брентонъ и др. нашли даже соотвѣтствіе между физиологическимъ дѣйствіемъ на организмъ солей и др. препаратовъ и мѣстомъ элементовъ, въ нихъ содержащихся — по періодической системѣ. Подобныхъ отношеній никто не ждалъ, а потому и не искалъ, пока не установился періодическій законъ, и это показало его естественность и справедливость. Часть завѣсы, скрывающей и до нынѣ природу простыхъ тѣлъ, немного пріоткрылась періодическимъ закономъ [16 bis].

[16] Мейеръ, Willgrodt и др. руководясь тѣмъ, что Густавсонъ и Фридель замѣтили быстрое наступленіе металепсиса въ присутствіи алюминія, изучили всѣ почти обычные простые тѣла въ этомъ отношеніи. Брался, напр., бензолъ, въ него прибавлялся испытуемый металлъ и пропускали, при разсѣянномъ свѣтѣ, хлоръ. Если взять, напр., Na, K, Ba и т. п., дѣйствія на бензолъ не будутъ, то-есть HCl не выдѣляется, но если взять напр., Al, Au и вообще посредничеству помогающіе металлы (Halogenüberträger), то дѣйствіе оказывается явнымъ по массѣ выдѣляющагося хлористаго водорода (особенно, если происходящій хлористый металлъ растворимъ въ бензолѣ). Такъ, въ I группѣ и вообще между четными и легкими элементами нѣтъ простыхъ тѣлъ, могущихъ служить посредниками металепсиса, а Al, Ga, Jn, Sb, Te, J, находящіяся въ сосѣдствѣ по періодической системѣ, служатъ отличными посредниками передачи галогидовъ.

10) Въ то время (1869—1871 г.), когда устанавливался периодическій за-

[16 bis] Съ укрѣпленіемъ периодическаго закона стали возобновляться все чаще и чаще уже забытыя „мысли“ о первичной матеріи, изъ которой будто бы произошли всѣ простыя тѣла. Это мнѣ кажется довольно естественнымъ, если массу считать прямо зависящею отъ количества вещества, какъ и дѣлается это приступая къ механикѣ. Ранѣе чѣмъ перейти къ послѣдному обсужденію такого мнѣнія — о сложеніи атомовъ простыхъ тѣлъ изъ атомовъ первичной матеріи — считаю долгомъ обратить вниманіе на то, что понятіе о массѣ получается исключительно изъ вѣса или притяженія, то есть изъ дѣйствія силъ и отъ изученія движеній. Совершенно строго можно нынѣ признавать, что разныя силы дѣйствуютъ на вещество сообразно съ тѣмъ, какъ дѣйствуетъ на него гравитация, но ничто не говоритъ при этомъ за то, что мы знаемъ отсюда (по вѣсу) количество вещества, потому что опыты Ньютона и Бесселя, показавшіе равенство временъ качанія равно длинныхъ маятниковъ, имѣющихъ одинаковый вѣсъ и сдѣланныхъ изъ разныхъ матеріаловъ (а также соответственные имъ опыты съ горизонтальными маятниками — крученія), говорятъ только за то, что при взвѣшиваніяхъ и колебаніяхъ маятниковъ дѣйствіе силъ — притомъ тождественныхъ почти во всемъ — одинаково, но понятія о количествѣ вещества не выясняютъ, оно остается условнымъ, молчаливымъ соглашеніемъ, признающимъ вѣсъ или массу пропорциональнымъ количеству вещества. Или, по понятіямъ о первичной матеріи, пропорциональнымъ числу атомовъ этой первичной матеріи. Съ своей стороны, я вовсе не желаю чѣмъ-либо поколебать плодотворное ученіе о массахъ, но желаю только выставить на видъ, что если бы химическія знанія развились ранѣе физико-механическихъ, то можно было бы счесть, что атомныя количества простыхъ тѣлъ совершенно самостоятельны по своей природѣ и дѣйствуютъ во всѣхъ какъ химическихъ, такъ и физико-механическихъ отношеніяхъ пропорционально своему вѣсу, т. е. массы, одинаковыя въ механическомъ смыслѣ, содержатъ не одинаковое количество вещества, а массы съ одинаковымъ количествомъ вещества, т. е. съ одинаковымъ числомъ различныхъ атомовъ, дѣйствуютъ физико-механически (т. е. на замѣтныхъ разстояніяхъ) не одинаково, и пропорционально присущимъ имъ особенностямъ, сохраняющимся какъ тогда, когда атомы даютъ простыя тѣла, такъ и тогда, когда они входятъ во всякія сочетанія. Всѣмъ этимъ я желаю только сказать, что, для меня, понятіе о химическихъ элементахъ и о томъ (помимо всякаго ученія объ атомахъ), что мы считаемъ атомнымъ ихъ вѣсомъ, принадлежитъ къ числу такихъ же исходныхъ во всемъ естествознаніи, какъ и понятіе о массѣ или количествѣ вещества, а затѣмъ я полагаю, что въ будущемъ, когда возрастъ химіи будетъ почти такой же, какъ у механики (разность примѣрно 2 столѣтія, а молодая химія быстрѣе разви-

конъ, совершенно были неизвѣстны и вовсе непредвидимы такіе недѣятельнѣйшіе въ химич. смыслѣ элементы, какъ аналоги аргона (He, Ne, Cg и Xe), а потому мѣсто для нихъ въ системѣ другихъ элементовъ послужило весьма важнымъ средствомъ для укрѣпленія понятій, этимъ закономъ выведенныхъ. Дѣйствительно, судя по тому, что аргоновые элементы не вступаютъ въ соединенія, по смыслу период. закона, ихъ должно было помѣстить въ нулевую группу, т. е. передъ I, а потому должно было ждать для нихъ атомныхъ вѣсовъ меньшихъ, чѣмъ для элементовъ I группы, при расположеніи ихъ по группамъ и рядамъ. (См. гл. 5, вын. 64).

11) Такъ какъ физическія свойства [17] простыхъ и сложныхъ тѣлъ должны

ваются, чѣмъ механика) — наступитъ между ними своего рода соглашеніе, и тогда количество вещества будутъ считать быть можетъ совершенно иначе, чѣмъ считаютъ нынѣ, хотя понятія о массѣ и атомныхъ вѣсахъ сохраняются.

Эти общія соображенія мнѣ необходимо было высказать, чтобы стало яснымъ мое личное мнѣніе о сложеніи простыхъ тѣлъ изъ воображаемой первичной матеріи. Отрицать его я не могу, но признавать его еще болѣе для меня невозможно, эти утвержденія донынѣ не подлежатъ сколько-либо обоснованному обсужденію. А такъ какъ опыты до сихъ поръ отрицательно говорятъ о преіращеніи элементовъ другъ въ друга и ни чѣмъ не выясняютъ химическую природу эфира и его переходы въ вещество, то мнѣ кажется, что всѣ разговоры о первичной матеріи относятся къ области фантазіи, а не науки, и я не рекомендую лицамъ, начинающимъ заниматься химіею (а для нихъ книга эта я писана), вдаваться въ эту область.

[17] Вышеисчисленныя периодическія отношенія принадлежатъ элементамъ, а не простымъ тѣламъ, и это весьма важно замѣтить, п. ч. периодическій законъ относится къ элементамъ, такъ какъ имъ свойственъ атомный вѣсъ, а простымъ тѣламъ, какъ и сложнымъ, частичный вѣсъ. Физическія свойства опредѣляются прамужественно свойствами частицъ и только посредственно зависятъ отъ свойствъ атомовъ, образующихъ частицы. По этой той причинѣ периоды, ясно и совершенно рѣзко выраженные, напр., въ формахъ соединеній, уже до нѣкоторой степени усложняются въ физическихъ свойствахъ. Такъ, напр., кромѣ *maxima* и *minima*, отличающихъ периоды и группамъ, являются новыя частныя maxima и minima; такъ, въ температурѣ плавленія германія является мѣстный *maximum*, который, однако, предвидѣлся периодическимъ закономъ при опредѣленіи его свойствъ (эквалиція).

быть, по существу дѣла, въ зависимости отъ состава, т. е. отъ качества и колич. образующихъ элементовъ, то и для нихъ должно ждать зависимости отъ вѣса атомовъ входящихъ элементовъ, а слѣдовательно, и отъ ихъ периодическаго распределенiя. Доказательство этому мы встрѣтимъ многократно въ дальнѣйшемъ изложенiи, а теперь укажемъ сперва на подмѣченную Эррера (въ Бельгiи) въ 1878 году и Карнелли (Carnelley) въ 1879 году зависимость магнитныхъ свойствъ простыхъ тѣлъ отъ мѣста, занимаемаго ими въ периодической системѣ. Они показали, что простые тѣла *четныхъ рядовъ* (начинающихся съ Li, K, Rb, Cs) относятся къ числу *магнитныхъ* (парамагнитныхъ), напримѣръ, по опредѣленiю Фарадея и др. [17 bis], магнитны: C, O, Mg, Al, Si, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Y, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ba, La, Ce, W, Os, Jr, Pt, Th, U. Простые же тѣла *нечетныхъ рядовъ* *диамагнитны*: H, Na, P, S, Cl, Cu, Zn, Se, Br, Ag, Cd, Sb, Te, J, Au, Hg, Tl, Pb, Bi. Затѣмъ Карнелли показывалъ, что температура плавленiя простыхъ тѣлъ измѣняется периодически. Въ этомъ можно убѣдиться по числамъ (последнiй столбецъ стр. 477 и 478) [18]

[17 bis] Отношенiе нѣкоторыхъ простыхъ тѣлъ (напр. аналоговъ Pt) къ числу диамагнитныхъ или парамагнитныхъ представляется иногда сомнительнымъ (вѣроятно, отчасти вслѣдствiе неполной чистоты изучаемыхъ препаратовъ). Предметъ этотъ подробнѣе разбиралъ Бахметевъ въ 1889 г. и Эррера въ 1900 г.

[18] Очевидно, что многiя числа, особенно превышающiя 1000°, опредѣлены съ малою точностiю, а нѣкоторыя (помѣщены въ прилаг. табл. со знакомъ ?) даны мною только на основанiи грубыхъ сравнительныхъ опредѣленiй, за исх.дъ которыхъ были приняты температуры плавленiя Ag и Pt, установленныя многими наблюденiями. Судя по прилагаемой таблицѣ, кромѣ большихъ периодовъ, для которыхъ максiма отвѣчаютъ C, Si, V, Mn, и Os, есть еще малые периоды въ температурѣ плавленiя и ихъ максiма отвѣчаютъ S, Ge, Te. Minima отвѣчаютъ галогенамъ и щелочнымъ металламъ (стр. 477).

Если сравнить коэффициенты линейнаго расширенiя (преимущественно по Физю), то также замѣчается явная периодичность, напр. для стоящихъ рядомъ (по величинѣ атом. вѣса) Fe, Co, Ni, Cu—линейное расширенiе въ миллионныхъ долахъ = 12, 13, 17 и 29, для Rh, Pd, Ag, Cd, Jn, Sn и Sb коэф. эти суть: 8, 12, 19, 31, 46, 26 и 12, т. е. при Jn достигается

прилагаемой табл., гдѣ сведены для простыхъ тѣлъ наиболѣе достовѣрныя изъ имѣющихся данныхъ и видны тѣ, которыя отвѣчаютъ наибольшимъ и наименьшимъ значенiямъ [19].

maximum; въ рядѣ Jr (7), Pt (5), Au (14), Hg (60), Tl (31), Pb (29) и Bi (14) maximum при Hg и minimum при Pt.

Для того, чтобы обратить вниманiе на связь этихъ величинъ съ температурами плавленiя, укажемъ на то, что Рауль Пикте нашелъ произведенiе

$$\alpha (t + 273) \sqrt[3]{A/s}$$

почти постояннымъ для всѣхъ простыхъ тѣлъ и близкимъ къ 0,045. Въ этомъ произведенiи α есть коэф. линейнаго расширенiя, $t + 273$ есть температура плавленiя, считая ее отъ

абсолютнаго нуля (-273°), $\sqrt[3]{A/s}$ есть среднее разстоянiе центровъ атомовъ, если A есть вѣсъ атома и s уд. вѣсъ простого тѣла. Хотя указанное произведенiе въ действительности подвержено колебанiямъ, но тѣмъ не менѣе правило Пикте даетъ понятiе о связи величинъ, долженствующихъ быть въ нѣкоторой между собою зависимости. Де Генъ, Надеждинъ и др. разбирали ту же зависимость, но ихъ выводы не представляютъ еще общаго и точнаго закона. Подробности должно искать въ физической химiи. Но я считаю здѣсь неизлишнимъ прибавить, что для мног. физич. свойствъ часто ищутъ зависимости отъ удѣлн. объемовъ, а такую зависимость всегда можно перевести на зависимость отъ атомныхъ вѣсовъ, п. ч. уд. объемы сами представляютъ функцiю атомн. вѣсовъ.

[19] Подобную же зависимость Карнелли нашелъ при сравненiи температуръ плавленiя хлористыхъ металловъ, многiя изъ которыхъ вновь исследованы имъ для этой цѣли. Для слѣдующихъ хлористыхъ металловъ онъ далъ температуры плавленiя (а въ скобкахъ даны темпер. кипѣнiя), изъ которыхъ видна нѣкоторая правильность, хотя число (и отчасти степень точности) данныхъ недостаточно для ея обобщенiя:

LiCl	598°	BeCl ²	600°	BCl ³	-20°	
NaCl	772°	MgCl ²	708°	AlCl ³	187°	
KCl	734°	CaCl ²	719°	SeCl ⁴	?	
{	CuCl	434°	ZnCl ²	262°	GaCl ³	76°
		(993°)		(680°)		(217°)
{	AgCl	451°	CdCl ²	541°	JnCl ²	?
	TlCl	427°	PbCl ²	498°	BiCl ³	227°
	(713°)		(908°)			

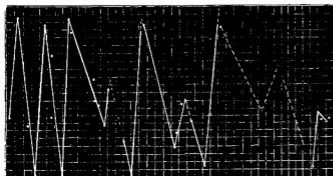
Laurie (1882) замѣтилъ периодичность въ количествѣ тепла, выделяющагося при образованiи хлористыхъ, бромистыхъ и иодистыхъ соединенiй, какъ видно изъ сопоставленiя, гдѣ количества выделяющагося тепла выражены въ тысячахъ калор. и отнесены къ частицѣ хлора Cl², а потому теплота образованiя KCl взята два раза, SnCl⁴ половина и т. д.: Na 195 (Ag 59, Au 12), Mg 151 (Zn 97, Cd 93, Hg 63); Al 117, Si 79 (Sn 64); K 211 (Li 187); Ca 170 (Sr 185, Ba 194), от-

12) Изслѣдуя многіе сплавы мѣди и принявъ во вниманіе существующія о нихъ данныя, А. А. Байковъ (1902 г., по личному мнѣ сообщенію) пришелъ къ заключенію, что мѣдь въ опредѣленныхъ сплавахъ своихъ слѣдуетъ періодической системѣ элементовъ, т. е. относится, какъ элементъ I группы, подобный водороду, а именно ея высшія опредѣленные и характерные сплавы и соединения, содержащіе наибольшее количество мѣди, представляютъ для элементовъ II группы изъ нечетныхъ рядовъ составъ MCu^2 , для III-ей MCu^3 , для IV MCu^4 , для V MCu^1 , для VI MCu^2 и для VII-й группы MCu . Слѣдующее сопоставленіе для наиболѣе несомнѣнныхъ случаевъ выясняетъ это подобіе для соединений Cu, Ag, Na и H:

II группа:	$Cu^2Mg, Cu^2Zn, Cu^2Cd, Ag^2Zn,$ $Ag^2Cd, Na^2Hg.$
III -	$Cu^3Al.$
IV -	Cu^4Sn, H^4Si (а также: $Mg^2Sn,$ Al^4Sn^3).
V -	$Cu^1Sb, Ag^3Sb, Na^3Bi, H^3Sb.$
VI -	$Cu^2S, Cu^2O, Ag^2O, H^2S.$
VII -	$CuCl, CuJ, HCl.$

Такимъ образомъ, въ составѣ бронзы (Cu+Sn), судя по сплаву Cu^4Sn , въ ла-

куда видно, что наибольшее количество тепла выделяется щелочными металлами и въ каж-



Диаграмма, данная Лаури для выраженія періодическаго измѣненія теплоты образованія хлористыхъ соединений простыхъ тѣлъ. По абсциссамъ отложены атомные нѣса отъ 0 до 210. Ордннати служатъ количества тепла отъ 0 до 220 тыс. калорій, выделяющіеся при соединеніи съ Cl^2 (т. е. съ 71 част. хлора). Вершины иривой отвѣчаютъ Li, Na, K, Rb, Cs, нншія точки F, Cl, Br, J.

домъ періодъ, начиная отъ нихъ, идетъ убывль— до галлоидовъ, взаимное соединеніе которыхъ влечетъ малое отдѣленіе тепла. Рихардсъ (1892), считая теплоты образованія фтористыхъ соединений, также пришелъ къ заключенію, что онѣ находятся въ період. зависимости отъ вѣсокъ атомовъ соединяющихся элементовъ.

туни (Cu + Zn) — по сплаву Cu^2Zn , въ алюминіевой бронзѣ — по сплаву Cu^3Al и въ характерномъ сплавѣ Cu^3Sb — видна полная аналогія мѣдныхъ соединеній съ хлористыми: Cl^1Sn, Cl^2Zn, Cl^3Al и Cl^1Sb [19 bis]. Это тѣмъ при-

По этому поводу считаю неизлишнимъ замѣтить: 1) что Томсенъ, числа котораго часто приводятся въ этомъ сочиненіи, хотя не прихѣтилъ періодической измѣняемости калорическихкихъ эквивалентовъ, но видѣлъ уже соотвѣтствіе въ величинахъ, соответствующихъ сходнымъ элементамъ; 2) что общность многихъ заключеній термохиміи значительно должна выиграть отъ примѣненія къ ней періодическаго закона, который, очевидно, повторяется въ калориметрическихъ данныхъ, и если они часто приводятъ къ правильнымъ предугадываніямъ, то это зависитъ отъ періодичности термическихкихъ свойствъ, что и подмѣчено Лаури; и 3) что тепло образованія окисловъ, подчиняющееся также періодической зависимости, отличается отъ тепла образованія хлористыхъ металловъ тѣмъ, что наибольшія величины падаютъ на двуатомные щелочноземельные металлы (Mg, Ca, Sr, Ba), а не на щелочные одноатомные, какъ для Cl, Br, J. Вѣроятно, что это обстоятельство стоить въ связи съ тѣмъ, что Cl, Br, J суть одноатомные элементы, а кислородъ двуатомный (сравни напр. гл. 11, вын. 13; гл. 22, вын. 40; гл. 24, вын. 28 bis и др.).

Леконъ де Воабодранъ, Ридбергъ, Ramage (гл. 17, выноса 27), Гартлей, Кайзеръ и др., послѣдуя спектру щелочныхъ и щелочноземельныхъ металловъ и т. п., пришли къ заключенію, что и въ этомъ отношеніи видны правильности періодическаго свойства въ зависимости отъ атомныхъ вѣсовъ. Надо полага-

гать, что ближайшее и систематическое изученіе множества свойствъ элементовъ и простыхъ и сложныхъ тѣлъ, ими образуемыхъ, все чаще и чаще будетъ приводить къ такимъ же выводамъ и къ расширенію области приложенія періодическаго закона, напр. въ свѣдѣніяхъ о показателѣ преломленія, о сфнзленіи, о вязкости, о кристал. формахъ и т. п. свойствахъ соответственныхъ соединеній или самихъ элементовъ. Тутъ многое уже сдѣлано, но изложеніе этого надо искать уже въ физ. химіи.

[19 bis] Заключал свои замѣчанія о примѣнностіи період. системы къ сплавамъ,

г. Байковъ (въ письмѣ ко мнѣ отъ 27 сент. 1902 г.) пишетъ:

„Металлическія соединенія, отвѣчающія формамъ соединеній по періодической системѣ, должны быть признаны наиболѣе характерными. Такъ для многихъ сочетаній металловъ, дающихъ нѣсколько опредѣленныхъ соедине-

мѣчательнѣе, что сплавы, уподобляясь растворамъ, по существу относятся къ разряду, такъ называемыхъ, неопредѣленныхъ соединений, въ которыхъ многіе признаютъ преобладаніе лишь физико-механическихъ воздѣйствій. Можно надѣяться, что примѣнность началъ періодичности, подмѣченная Байковымъ, окажется общею при тщательномъ изслѣдованіи разнообразныхъ сплавовъ [19 tr] и что этимъ спосо-

ной, отношеніе между высшей (по Cu) формой и другими такое же, какъ между безводной солью и кристаллогидратами. Примѣрами такого отношенія могутъ служить соединенія SnCu^4 и SnCu^3 , и SbCu^4 и SbCu^3 . Здѣсь низшія формы (SnCu^4 и SbCu^4) совершенно такъ же относятся къ своимъ высшимъ формамъ, какъ напр. $\text{Na}^2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, которая плавится въ своей кристаллизационной водѣ, выделяя безводную соль. Замѣчательно при этомъ, что по внѣшнимъ признакамъ эти низшія формы болѣе сказываются, чѣмъ высшія; такъ напр. SbCu^4 фиолетоваго цвѣта. Это тоже напоминаетъ соотношенія, наблюдаемыя для солей: тамъ мы часто имѣемъ примѣры того, что болѣе характерной формой является не простѣйшая основная, а болѣе сложная, каковы многіе кристаллогидраты, напр. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и т. п. Замѣчательнымъ свойствомъ основныхъ типическихъ формъ металлическихъ соединений является ихъ диморфизмъ. Существованіе его несомнѣнно для SbCu^4 , SnCu^4 , Cu^2Zn , Cu^2Al , тогда какъ низшія формы явленій полиморфизма не показываютъ. И для солей случаи диморфизма гораздо многочисленнѣе для безводныхъ тѣлъ, и сравнительно рѣже наблюдаются для кристаллогидратовъ. Всѣ эти соотношенія указываютъ, что основными типическими соединеніями для металлическихъ сочетаній должны быть признаны тѣ, которыя отвѣчаютъ періодической системѣ, низшія же формы, хотя бы и болѣе устойчивыя при обыкновенныхъ условіяхъ, должны разсматриваться, какъ результатъ соединенія основныхъ формъ съ избыткомъ металла, подобно тому, какъ кристаллогидраты образуются отъ присоединенія воды къ безводной соли*.

[19 tr] Для нѣкотораго выясненія того, что сказано о сплавахъ мѣди, привожу краткій обзоръ сплавовъ, которые болѣе донинѣ изслѣдованы, пользуясь при этомъ многимъ изъ того, что сообщилъ мнѣ А. А. Байковъ.

Сплавы мѣди и олова, именуемые въ общезжитіи бронзы, были изслѣдованы сперва Рихей, признавшимъ между ними образованіе SnCu^3 и SnCu^4 , затѣмъ изучались многими съ нѣкоторымъ разногласіемъ. Одни (Ле-Шателье и Гершковичъ) признаютъ только одно соединеніе SnCu^4 . Причину разногласія опредѣляли тѣмъ, что кривыя плавкости сплавовъ не обладаютъ максимум'ами, которые наиболее ясно опредѣляютъ составъ опредѣленныхъ соединеній, а представляютъ лишь особую переходную точку, что обуславливается (Бай-

ковъ съ новой стороны станетъ укрѣпляться тѣснѣйшая связь физико-механическихъ отношеній съ общими химическими законами.

ковъ) 1) тѣмъ, что соединеніе SnCu^4 образуетъ съ мѣдью твердые растворы, и во 2) тѣмъ, что соединеніе SnCu^3 плавится съ разложеньемъ, подобно солямъ съ кристаллизационной водой. Наиболѣе точно кривая плавкости для системы $\text{Cu} + \text{Sn}$ изучена Гейкокомъ и Невиллемъ. На основаніи ихъ данныхъ слѣдуетъ, что существуетъ два соединенія; одно, имѣющее составъ SnCu^4 , видно рѣзко выраженной угловой точкой для сплава, содержащаго точно 32³/₁₀ Sn и 68⁷/₁₀ Cu, и другое съ большимъ содержаніемъ олова, характеризующееся тоже особой — переходной точкой — но составъ, ей отвѣчающей, не можетъ быть опредѣленъ на основаніи кривой, такъ какъ оно плавится съ разложеньемъ. Это второе соединеніе есть очевидно SnCu^3 , существованіе котораго доказано по электропроводности (Матисень) и электродвижущей силѣ (Лори, Гершковичъ), и было выдѣлено Ле-Шателье изъ сплавовъ, богатыхъ оловомъ, при дѣйстви на нихъ соляной кислоты, въ видѣ кристаллическаго порошка, и для котораго еще Рихей показалъ, что изъ всѣхъ мѣдно-оловянныхъ сплавовъ только SnCu^3 и SnCu^4 не даютъ явленій ликвидаціи. Наблюденія Байкова надъ плавленіемъ и микроструктурой этихъ сплавовъ показала, что сплавъ SnCu^4 весь застываетъ при постоянной температурѣ и даетъ тѣло совершенно однородное. Всѣ сплавы, содержащіе болѣе олова, и сплавъ, отвѣчающій формулѣ SnCu^3 , при затвердваніи даютъ двѣ температурныя остановки, изъ которыхъ одна — переменная — отвѣчаетъ выпаденію кристалловъ SnCu^4 , а другая постоянная — точка перехода SnCu^4 въ SnCu^3 . Такая двойная температура плавленія SnCu^3 указываетъ, что это соединеніе плавится съ разложеньемъ. Для сплава SnCu^4 наблюдаются явленія диморфизма, т. е. переходъ изъ одной кристаллической формы въ другую, при чемъ такой переходъ не нарушаетъ однородности сплава, хотя измѣняетъ существенно его строеніе. Диморфизмомъ соединенія SnCu^4 объясняется способность бронзы къ закалкѣ. Сплавъ SnCu^4 представляется почти совершенно бѣлымъ и извѣстенъ подъ названіемъ зеркальной бронзы, такъ какъ служитъ для приготовленія отражательныхъ зеркалъ.

Сплавы мѣди и цинка, извѣстные подъ именемъ латуны, на основаніи изслѣдованій надъ температурами плавленія (Шарпи), микроструктурой (Шарпи, Беренсъ, Ле-Шателье), электровозбудительной силой (Гершковичъ) и т. п. позволяютъ признать существованіе соединеній: Cu^2Zn , CuZn , CuZn^2 (узнается легче всѣхъ) и CuZn^4 . Справедливость такого заключенія подтверждается еще и тѣмъ, что здѣсь имѣется цѣлый рядъ химическихъ аналогій. Такъ, для системы $\text{Ag} + \text{Zn}$ по даннымъ Гейкока и Невилля существуютъ соединенія: Ag^2Zn , AgZn и AgZn^2 ; для системы $\text{Ag} + \text{Cd}$: Ag^2Cd , а по наблюденіямъ Байкова для системы $\text{Cu} + \text{Cd}$ существуютъ соединенія Cu^2Cd и CuCd^2 , эти

13) Не подлежит сомнѣнію, что и множество общихъ физическ. свойствъ, при подробномъ ихъ изученіи, окажется также въ періодич. зависимости отъ атомныхъ вѣсовъ (см. вын. 19), но въ настоящее время съ нѣкоторою полнотою извѣстны лишь немногія изъ нихъ, и мы остановимся на одномъ изъ наиболѣе легко и часто опредѣляемомъ — уд. вѣсѣ въ твердомъ и жидкомъ состояніи, тѣмъ болѣе, что связь его съ химическими свойствами и отношеніями выступаетъ на каждомъ шагѣ. Такъ, напр., изъ всѣхъ металловъ щелочные, а изъ всѣхъ металлоидовъ, при близкихъ вѣсахъ атомовъ, галлоиды—наиболѣе энергичны по своимъ реакціямъ, и они оказываются обладающими между сосѣдними простыми тѣлами наименьшимъ удѣльнымъ вѣсомъ, какъ видно изъ прилагаемой таблицы (стр. 477 и 478). Таковы Na, K, Rb, Cs между металлами и Cl, Br, J между металлоидами. А такъ какъ столь малоэнергичскіе металлы, какъ Jg, Pt, Au и уголь или алмазъ среди близкихъ простыхъ тѣлъ,—обладаютъ наибольшею плотностью, то степень сгущенія матеріи, очевидно,

сплавахъ Cu + Mg наблюдаются соединенія: Cu²Mg, CuMg, соединеніе же CuMg² не существуетъ.

Въ сплавахъ мѣди и алюминія, на основаніи кривой плавкости (Де-Шателье), образуется два соединенія: AlCu³ и Al³Cu. Соединеніе AlCu³ занимаетъ максимумъ на кривой плавкости. Оно можетъ быть выдѣлено въ чистомъ видѣ, если на сплавъ съ большимъ содержаніемъ мѣди, дѣйствовать соляной кислотой.

Мѣдь съ сурьмою образуетъ по изслѣдованію Байкова два соединенія: SbCu³ и SbCu². Первому на кривой плавкости соответствуетъ максимумъ; оно имѣетъ зеленовато-бѣлый цвѣтъ, плавится безъ разложенія при 680° Ц. и существуетъ въ двухъ диморфныхъ разновидностяхъ, точка перехода между которыми лежитъ при 410° Ц. Съ мѣдью и сурьмою SbCu³ даетъ твердые растворы, образованіе и распаденіе которыхъ является причиной закалки этихъ сплавовъ, совершенно аналогичной явленіямъ закалки стали. Уд. в. двухъ полиморфныхъ разновидностей соединенія SbCu³ различны: 8,51 для быстро охлажденной и 8,68 для медленно охлажденной. Соединеніе SbCu² плавится съ разложеніемъ при 586° Ц. и на кривой плавкости характеризуется переходной точкой. Соединеніе это обладаетъ прекраснымъ фіолетовымъ цвѣтомъ. Существованіе двухъ указанныхъ соединеній сказывается также при изслѣдованіи: твердости, электро-возбудительной силы, коэффициентовъ расширенія и микроструктуры.

вліяетъ на ходъ превращеній, веществу свойственныхъ, и притомъ зависимость эта отъ атомнаго вѣса, хотя и очень сложна, явно періодическаго свойства. Чтобы дать себѣ нѣкоторый отчетъ въ этомъ отношеніи, можно представить легчайшія простыя тѣла рыхлыми и какъ губка удобопроницаемыми другими, тогда какъ тяжелѣйшія—болѣе сдвинутыми, съ трудомъ разступающимися для вмѣщенія другихъ элементовъ. Удобнѣе всего эти отношенія понижаются, когда вмѣсто удѣльныхъ вѣсовъ [20], относящихся къ единицѣ объема, взять для сличенія **удѣльные объемы атомовъ**, то есть частныя A/s изъ вѣса атома A на удѣльный вѣсъ s . Такъ какъ вѣсомая часть вещества, по всему смыслу атомнаго ученія, не наполняетъ его пространства, а окружена средою (эфирною, какъ обыкновенно представляютъ), подобно звѣздамъ и планетамъ, движущимся въ небесномъ пространствѣ и его не наполняющимъ, т. е. съ большими или меньшими промежутками, то частное A/s выражаетъ лишь *средній* объемъ, отвѣчающій сферѣ атомовъ, а потому

$\sqrt[3]{A/s}$ есть **среднее разстояніе центровъ атомовъ**. Для сложныхъ тѣлъ, частица которыхъ вѣсится M , средняя величина атомнаго объема получится, если **средній объемъ частицъ M/s раздѣ-**

[20] Занимаясь съ 50-хъ годовъ (моя магистерская диссертация была написана объ удѣльныхъ объемахъ, часть ея помѣщена въ Горномъ журналѣ 1856 года) вопросами, касающимися отношеній удѣльныхъ вѣсовъ и объемовъ къ химическому составу, я склоняюсь къ тому, что разсмотрѣніе прямо удѣльныхъ вѣсовъ даетъ, въ сущности, тѣ же результаты, какъ и разсмотрѣніе удѣльныхъ объемовъ, только наглядности въ послѣднихъ болѣе. Прилагаемая таблицы периодическихъ свойствъ простыхъ тѣлъ и окисловъ ясно это показываютъ. Такъ, для тѣхъ элементовъ, для которыхъ объемъ, среди сосѣднихъ, наибольшій—удѣльный вѣсъ наименьшій, то-есть периодическая измѣняемость обоихъ свойствъ одинаково хорошо видна. Перехода, напр., отъ Ag къ J, мы имѣемъ послѣдовательное уменьшеніе уд. вѣса и постепенное увеличеніе уд. объема. Периодическая сѣтна увеличенія и уменьшенія уд. вѣса и уд. объема простыхъ тѣлъ въ зависимости отъ ихъ атомнаго вѣса была сообщена мною въ августѣ 1869 г. на московскомъ съѣздѣ русскихъ естествоиспытателей. Въ слѣдующемъ 1870 г. явилась статья Л. Мейера, касающаяся уже уд. объемовъ простыхъ тѣлъ.

лить на число атомов n в частицъ [21]. Въ этомъ смыслѣ вышеизложенное можно легко выразить, сравнивая объемы атомовъ. У тѣхъ сравнительно-легкихъ простыхъ тѣлъ, которыя легко и часто реагируютъ, объемъ атома наибольшій: у Na 24, у K 45, у Rb 57, у Cs 56, у галлоидовъ около 27, у тѣхъ же простыхъ тѣлъ, которыя трудно вступаютъ въ реакціи, средній объемъ атома малъ: для C въ видѣ алмаза менѣе 4, въ видѣ угля около 6, у Ni и Co менѣе 7, у Ir, Pt около 9. Остальные простые тѣла, представляя атомные вѣса и свойства средніе между указанными простыми тѣлами, имѣютъ и средніе объемы атомовъ. Поэтому удѣльные вѣса и удѣльные объемы твердыхъ (и жидкихъ) тѣлъ стоятъ въ периодической зависимости отъ атомныхъ вѣсовъ, что видно по прилагаемой таблицѣ (стр. 477), гдѣ даны какъ атомные вѣса, такъ и удѣльные вѣса и A/s (уд. объемы) атомовъ. Общая совокупность данныхъ представляетъ при этомъ слѣдующее: въ большихъ и малыхъ періодахъ, начинающихся съ Li, Na, K, Rb, Cs и кончающихся F, Cl, Br, J, крайніе члены (энергическія простые тѣла) имѣютъ малую плотность и большой объемъ, а промежуточные постепенно измѣняющуюся, большую плотность и меньшій объемъ, то есть съ возрастаніемъ атомнаго вѣса плотность растетъ и падаетъ, опять растетъ и падаетъ и т. д. При этомъ, съ ростомъ плотности, уменьшается энергія, наибольшая же плотность свойственна наиболѣе тяжелымъ по вѣсу атома и наименѣе энергическимъ простымъ тѣламъ, напр., Os, Ir, Pt, Au, U.

Для того, чтобы выяснить отноше-

[21] Средній объемъ атомовъ сложныхъ тѣлъ заслуживаетъ, по моему мнѣнію, большаго вниманія, чѣмъ обращено на него до сихъ поръ. Укажу для примѣра на то, что для окисловъ мало энергическихъ обыкнов. средній объемъ атома близокъ къ 7, напр., SiO_2 , Se^2O_3 , TiO_2 , V^2O_5 , также ZnO , Ga^2O_3 , GeO_2 , ZrO_2 , Jn^2O^3 , SnO_2 , Sb^2O^5 и т. п. Для щелочныхъ же и кислотныхъ окисловъ средній объемъ атома больше 7. По этой причинѣ въ величинахъ среднихъ объемовъ атома окисловъ и солей замѣчается какъ периодическая измѣняемость, такъ и связь съ энергичностью, по существу такого же свойства, какъ въ простыхъ тѣлахъ.

ніе между объемами простыхъ тѣлъ и ихъ соединений, приводимъ за симъ (стр. 475) плотности (столб. s) и объемы (столб. M/s) нѣк. изъ извѣстныхъ высшихъ солеобразныхъ окисловъ, располагая ихъ въ томъ же порядкѣ (по величинѣ атомнаго вѣса элементовъ), какъ и простые тѣла. Для удобства сравненія, объемы окисловъ даны, считая во всѣхъ ихъ по два атома элемента, соединеннаго съ кислородомъ. Напр., плотность $\text{Al}^2\text{O}^3=4,0$; вѣсъ $\text{Al}^2\text{O}^3=102$; объемъ $\text{Al}^2\text{O}^3=25,5$. Зная, что объемъ Al = 11, видно, что при образованіи окиси алюминія 22 его объема даютъ 25,5 об. окиси, а потому для O^2 остается 3,5 об. или на 1 атомъ кислорода приходится только 1,2 об. По отношенію къ уд. вѣсамъ и объемамъ высшихъ солеобразныхъ окисловъ можно замѣтить нѣкоторую периодичность. Но особенно важно обратить вниманіе на то, что объемъ щелочныхъ окисловъ меньше объема металла, въ нихъ содержащагося, что и выражено въ послѣднемъ столбцѣ, дающемъ эту разность на одинъ атомъ кислорода [22]. Такъ, 2 атома Na или 46 его объемомъ даютъ 24 объема Na^2O и около 37 об. 2NaHO , то есть кислородъ и водородъ, распредѣлившись въ средѣ натрія, не только не увеличили разстоянія его атомовъ, но сблизили ихъ, стянули силою своего большаго сродства, и, можно думать, что это произошло въ силу сравнительно малаго взаимнаго притяженія атомовъ натрія. Такіе металлы, какъ Al и Zr, соединяясь съ кислородомъ и образуя окислы со слабою солеобразовательною способностію, почти не измѣняютъ своего объема, т. е., вычитая изъ объема

[22]. Объемъ, приходящійся на кислородъ (судя по таблицѣ на слѣд. стр.) есть величина, очевидно, измѣняемая и составляющая явно периодическую функцію величинъ атомнаго вѣса и формы окиси, а потому попытки, когда-то многочисленныя, найти объемъ атома кислорода въ объемахъ его соединения должно считать, по меньшей мѣрѣ, напрасными. Но такъ какъ при образованіи окисловъ происходитъ всегда сжатіе, если объемъ окиси иногда меньше объема простого тѣла, соединеннаго съ кислородомъ, то надо думать, что объемъ кислорода въ свободномъ состояніи больше наибольшаго, для него (черезъ вычисленіе) получающагося (здѣсь 11 для Ag^2O), а потому около 12—15 (см. выш. 24 въ концѣ).

оксида объемъ металла, получаемъ малый остатокъ, но обычные металлы и металлоиды, а особенно при образованіи кислотныхъ окисловъ, всегда даютъ при окисленіи приращеніе объема, то-есть атомы разступаются, чтобы вмѣстѣ съ кислородъ въ нихъ не сжаты, какъ въ щелочахъ, а потому онъ легко сравнительно выдѣляется и его энергія выступаетъ.

ченныхъ, и даже элементовъ, еще не открытыхъ. Идя этимъ путемъ, стало возможно на основаніи періодическаго закона предугадать многія свойства Sc, Ga и Ge, столь хорошо оправдавшіяся послѣ ихъ открытія [23]. Поэтому періодическій законъ не только объясняетъ взаимныя отношенія элементовъ и выразилъ ихъ сходство, но и придавъ нѣкоторую законченность ученію о формахъ соединеній, образуемыхъ элементами, позволилъ видѣть правильность въ измѣненіи всякихъ химическихъ и физическихъ свойствъ простыхъ и сложныхъ тѣлъ [24] и

	s	M/s	Объемъ кислорода.
H ² O	1,0	18	?— 22
Li ² O	2,0	15	— 9
Be ² O ²	3,06	16	+ 2,6
B ² O ³	1,8	39	+ 10,0
C ² O ⁴	1,6	35	+ 10,6
N ² O ⁵	1,64	66	?+4
Na ² O	2,6	24	— 22
Mg ² O ²	3,5	23	— 4,5
Al ² O ³	4,0	26	+ 1,2
Si ² O ⁴	2,65	45	+ 5,2
P ² O ⁵	2,39	59	+ 6,2
S ² O ⁶	1,96	82	+ 8,7
Cl ² O ⁷	2,1,92	95	+ 6
K ² O	2,7	35	— 35
Ca ² O ²	3,25	34	— 8
Sc ² O ³	3,86	35	? 0
Ti ² O ⁴	4,2	38	+ 3
V ² O ⁵	3,49	52	+ 6,7
Cr ² O ⁶	2,74	73	+ 9,5
Cu ² O	5,9	24	+ 9,6
Zn ² O ²	5,7	23	+ 4,8
Ga ² O ³	5,1	36	+ 4
Ge ² O ⁴	4,7	44	+ 4,5
As ² O ⁵	4,1	56	+ 6,0
Sr ² O ²	4,7	44	— 13
Y ² O ³	5,0	45	?— 2
Zb ² O ⁴	5,5	44	0
Nb ² O ⁵	4,7	57	+ 6
Mo ² O ⁶	4,4	65	+ 6,8
Ag ² O	7,5	31	+ 11
Cd ² O ²	8,0	32	+ 3
Jn ² O ³	7,18	38	+ 2,7
Sn ² O ⁴	7,0	43	+ 2,7
Sb ² O ⁵	6,5	49	+ 2,6
Te ² O ⁶	5,1	68	+ 4,7
Ba ² O ²	5,7	52	— 10
La ² O ³	6,5	50	+ 1
Ce ² O ⁴	6,74	50	+ 2
Ta ² O ⁵	7,5	59	+ 4,6
W ² O ⁶	6,8	68	+ 8,2
Hg ² O ²	11,1	39	+ 4,5
Pb ² O ⁴	8,9	53	+ 4,2
Tl ² O ⁴	9,86	54	+ 2

[23] Для примѣра возьмемъ Jn²O³. Она должна имѣть уд. вѣсъ и уд. объемъ средней между Cd²O² и Sn²O⁴, такъ какъ Jn стоитъ между Cd и Sn. Отсюда въ 70-хъ годахъ уже видно было, что объемъ Jn²O³ долженъ быть около 38, а уд. вѣсъ около 7,2, что и оправдалось въ опредѣленіи Нильсона и Петерсона (7,179), сдѣланномъ въ 1880 г.

[24] Такъ какъ разстояніе и объемы частицъ и атомовъ твердыхъ и жидкихъ тѣлъ непрерывно взойдутъ, какъ одни изъ данныхъ, для рѣшенія вопросовъ частичной механики, которая нынѣ сколько нибудь уяснилась только для газообразнаго состоянія веществъ, то изученіе удѣльнаго вѣса твердыхъ тѣлъ и особенно жидкостей давно уже имѣетъ обширнѣйшую литературу. По отношенію къ твердымъ тѣламъ, однако, встрѣчается большое затрудненіе въ томъ отношеніи, что ихъ уд. вѣсъ измѣняется не только отъ перемѣны изомернаго состоянія (напр., SiO² въ видѣ кварца 2,65, а въ тридимитѣ 2,2), но и прямо отъ механическаго сдавливанія (напр., для кристаллическихъ, одлитыхъ и кованныхъ металловъ), даже отъ степени измелченія и т. п. вліяній, которыя нечувствительны для жидкостей (срав. напр. гл. 14, вым. 55 bis).

Не вдаваясь, по краткости сочиненія, въ другія подробности, замѣтимъ, сверхъ сказаннаго, что понятіе объ удѣльныхъ объемахъ и атомныхъ разстояніяхъ составляло предметъ довольно большого числа изслѣдованій, но до сихъ поръ можно указать лишь на немногія обобщенія, данныя Дюма, Колпомъ и др., сведенныя и дополненныя мною въ сочненіи, указавшемъ въ 20-й выноскѣ и въ моихъ статьяхъ по этому предмету: 1) Сходныя соединенія, а между ними изоморфныя, нерѣдко имѣютъ близкіе объемы частицъ. 2) Другія сходныя по свойствамъ соединенія представляютъ объемы частицъ, возрастающіе съ вѣсомъ частицы. 3) Когда при соединеніи происходятъ сжатіе въ парообразномъ состояніи, тогда и въ твердомъ или жидкомъ состояніи замѣчается, въ большемъ числѣ случаевъ, сжатіе, то-есть сумма объемовъ дѣйствующихъ тѣлъ больше объема происходящаго или происходящихъ тѣлъ. 4) При разложеніяхъ происходитъ обратное тому, что совершается при соединеніяхъ. 5) При замѣщеніи (когда объемы

Такъ какъ въ подобной же періодической послѣдовательности измѣняются, съ перемѣною элементовъ, и объемы хлористыхъ, металлоорганическихъ и всякихъ другихъ соответственныхъ соединеній, то становится очевидною возможность указанія свойствъ тѣлъ, еще опытнымъ путемъ не изу-

далъ возможность предугадать свойства еще опытомъ не изученныхъ про-

въ парообразномъ состояннн не замѣняются) обыкновенно происходятъ ничтожное замѣнене объема, то-есть сумма объемовъ дѣйствующихъ почти равна суммѣ объемовъ происходившихъ тѣлъ. 6) Поэтому нельзя по объему соединеннн судить объ объемѣ составляющихъ, а по продукту замѣщенн можно. 7) Замена водорода H^2 натрнємъ Na^2 и барнємъ Ba , также какъ замена SO^4 посредствомъ Cl^2 , почти не мѣняетъ объема, а чрезъ замѣну $Na-K$ объемъ увеличивается, чрезъ замѣну H^2-Li^2 , Cu , Mg объемъ уменьшается. 8) Объемы въ жидкомъ состоянн нѣтъ пользы сравнивать при, такъ называемыхъ, соответственныхъ температурахъ, то-есть такихъ, при которыхъ давленне паровъ одинаково. Сравненнн объемовъ при обыкновенныхъ температурахъ достаточно для отысканн законности въ отношенни объемовъ. (Этотъ выводъ особенно подробно развитъ мною въ 1856 г.) 9) Многн (Персо, Шредеръ, Левигъ, Шлейфрѣ и Джуль, Бодромонъ, Эйбродтъ) напрасно искали кратнаго отношенн въ удѣльныхъ объемахъ твердыхъ и жидкихъ тѣлъ. 10) Справедливость сказаннаго въ предыдущемъ видна особенно ясно въ сличеннн объема полимерныхъ тѣлъ. Объемы ихъ частнцъ въ парахъ равны, а въ твердомъ и жидкомъ состоянн ихъ различны, что видно изъ близости удѣльныхъ вѣсовъ полимерныхъ тѣлъ. Но обыкновенно сложнѣйшнй полимеръ плотнѣ простѣйшаго. 11) Мы уже знаемъ, что окисъ легкихъ металловъ имѣютъ меньшнй объемъ, чѣмъ металлы, водная же окисъ Mg уже значительно большнй, чѣмъ и объясняется постоянство первыхъ и непрочность второй. Въ доказательство этого можно привести то, что барнй имѣетъ объемъ (36) большнй, чѣмъ прочная водная окисъ (уд. вѣсъ 4,5, объемъ 30) его, какъ и для настоящихъ щелочей. Объемы солей магнн и кальцн болѣе объема металла, за исключеннємъ одного фтористаго кальцн. Для тяжелыхъ металловъ объемъ соединенн всегда болѣе объема металла; мало того, для такихъ соединенн, какъ AgJ ($d=5,7$), HgJ^2 ($d=6,2$, объемъ соединенн 41 и 73), объемъ соединенн болѣе суммы объемовъ составныхъ началъ. Такъ, сумма объемовъ $Ag+J=36$, а объемъ $AgJ=41$. Это выдается особенно рѣзко при сравненн суммы объемовъ $K+J=71$ съ объемомъ KJ , который равенъ 54, потому что плотность $=3,06$. 12) При такихъ родахъ соединенн твердыхъ и жидкихъ тѣлъ между собою, какъ растворы, сплавы, изоморфныя смѣшенн и тому подобныя слабыя химическн соединенн, сумма объемовъ дѣйствующихъ тѣлъ постоянно очень близка къ объему происходящаго вещества, но здѣсь объемъ то немного больше, то немного меньше начальнаго, мѣра же сжатн при образованн соединенн, говоря вообще, зависитъ отъ величины силы средства, дѣйствующаго между соединяющимися веществами. Считаю не излишнимъ замѣтить, что совокупность современныхъ свѣдѣнн объ уд. объемахъ твердыхъ и жидкихъ тѣлъ заслуживаетъ новой полной обработки, которая

стыхъ и сложныхъ тѣлъ, а потому подготавливаетъ почву для построенн атомной и частичной механики [25].

должна уяснить много накопившихся здѣсь разнорѣчнй.

По отношенн къ сжиженнымъ газамъ — при ихъ темп. плавленн — считаю неизлишнимъ привести таблицу, данную Дьюаромъ (1900):

	уд. вѣсъ при плавл.	удѣльный объемъ.
<i>Жидкнй:</i>		
Водородъ	0,086	11,7
Азотъ	1,10	13,1
Кислородъ	1,27	12,6

При соответственныхъ температурахъ кнльнн объемъ конечно выше, а при темп. абсолютнаго нуля (-273°) уд. объемы приближаются къ 10—12, то-есть почти сравниваются.

[25] Выставляя тѣ стороны периодической законности, которыя оказались явно говорящими въ ея пользу, я считаю излишнимъ останавливаться надъ немалочисленными атаками, которымъ подвергалась эта законность, потому что они или не вносятъ ничего для выясненн периодическаго закона, или уже опровергнуты дальнѣйшими изслѣдованнми. За то считаю полезнымъ обратиться къ тремъ предметамъ, касающимся периодическаго закона и до сихъ поръ съ нимъ не согласованнымъ, а именно 1) къ атомному вѣсу кобальта и никкеля, 2) къ атомному вѣсу теллура и 3) къ положенн такъ называемыхъ рѣдкихъ элементовъ:

1) Сколько разъ ни дѣлали за послѣднее время опредѣленн атомныхъ вѣсовъ Co и Ni — всегда выходило, что у нихъ атомные вѣса очень близки, но все же у Co немного болѣе, чѣмъ у Ni , а именно $Co =$ около 59,0, и $Ni = 58,7$, тогда какъ, судя по сходствамъ и слѣд. по периодической системѣ, слѣдуетъ ждать, что у Ni вѣсъ атома будетъ болѣе, чѣмъ у Co , такъ какъ оба стоятъ между $Fe = 55,9$ и $Cu = 63,6$, и никкель во всѣхъ отношеннхъ ближе къ Cu , чѣмъ къ Fe , а Co ближе — по свойствамъ — къ Fe , чѣмъ къ Cu .

По поводу этого прежде всего должно ждать новыхъ еще болѣе обсужденныхъ и *среднн-металлическихъ* точныхъ изслѣдованн (напр. анализовъ одинаковыхъ соответственныхъ соединенн Ni и Co), потому что полного согласн въ выводахъ разныхъ изслѣдователей еще признать нельзя и даже по изслѣдованнмъ К. Винклера можно было считать, что атомн. вѣсъ $Ni = 59,4$, чего нынѣ однако нельзя предпологать. При томъ никкель очищается отъ сопровождающихъ металловъ въ видѣ летучаго соед. $Ni(CO)_4$ совершеннѣе кобальта, и оба металла не представляютъ въ своихъ аналогическихъ соединеннхъ (окислахъ и соляхъ) такихъ свойствъ, чтобы можно было твердо ручаться за строго опредѣленную постоянность состава. Словомъ, здѣсь много практическихъ трудностей, и едва ли найдется химикъ, который не думалъ бы, что новыя изслѣдованн не замѣнятъ здѣсь тѣ десяти доли атомныхъ вѣсовъ, объ которыхъ идетъ рѣчь

Высшія водородныя и металло-органич. соединенія R=H, CH ³ ...	Элементы и ихъ атом-ные вѣса.	Высшія солеобраз-ныя соединенія X=1/2O, (OH), Cl, (NO ²), (OM), гдѣ M=K, 1/2Ca, 1/3Al и т. п.
RH	H = 1,008	
	He = 4,0	
RLi	Li = 7,03	LiX
R ² Be	Be = 9,1	BeX ²
R ³ B	B = 11,0	BX ³
R ⁴ C	C = 12,0	CX ⁴
R ³ N	N = 14,04	NX . . . NX ³
R ² O	O = 16,000	OX ²
RF	F = 19,0	FX
	Ne = 19,9	
RNa	Na = 23,05	NaX
R ² Mg	Mg = 24,3	MgX ₂
R ³ Al	Al = 27,0	AlX ³
R ⁴ Si	Si = 28,4	SiX ⁴
R ³ P	P = 31,0	PX ³
R ² S	S = 32,06	SX ²
RCl	Cl = 35,45	ClX ClX ⁷

Простыя тѣла.

Составъ частицъ.	Удельный вѣсъ въ тв. и жидк. вѣдъ.	Удельн. объемъ въ тв. и жидк. вѣдъ.	Температура плавленія.
H ²	0,08	max. 12	-256°
He			
Li	0,59	max. 12	+185°
Be ²	1,64	5,5	+950° ^b
B ²	2,5	4,4 min.	+1300° ²
C ⁿ	1,9	6,3	+2700° ²
N ²	1,1	13	215°
O ²	1,27	12 min.	-230°
F ²	1,14	max. 17	-210°
Ne			-250° ²
Na	0,98	max. 24	+97°
Mg	1,74	14	700°
Al	2,6	11 min.	657°
Si ⁿ	2,5	11 min	max. 1300° ²
P ⁴	2,2	14	+44°
S ⁸	2,07	15	+114°
Cl ²	1,3	max. 27	-100°

Но даже и въ томъ случаѣ, если бы несомнѣнно оказалось, что ат. вѣсъ Ni болѣе, чѣмъ Co—существо періодич. законности нѣсколько не поколеблется, тѣмъ болѣе, что дѣло касается наиболѣе шаткой VIII группы, гдѣ высшіе солеобразные окислы измѣнчивы въ составѣ и рѣзкихъ свойствъ не представляють. Личное мое мнѣніе сводится къ тому, однако, что болѣе всего слѣдуетъ вновь изучить ат. вѣсъ Co, и что онъ окажется менѣе, чѣмъ нынѣ принято (Co=59,0), и менѣе, чѣмъ для Ni.

2) Теллуръ, образуя высшій солеобразный окисель TeO³, несомнѣнно долженъ быть отнесенъ къ VI группѣ, а іодъ, дающій HJO⁴ и J²O⁷—къ VII группѣ, а между тѣмъ для іода Стасъ нашель, и общепринято, J=126,85, а для теллура многія новыя наблюденія даютъ около Te = 127,1, т. е. болѣе, чѣмъ для іода, хотя Браунеръ и др. не разъ находили для Te менѣе, чѣмъ для J. Личное мое мнѣніе уже давно (съ 1898 г. см. Энцикл. Словарь, томъ 23, слово „Період. закон.“) сводится къ тому, что іодъ долженъ имѣть вѣсъ атома болѣе 126,85, и вѣроятно болѣе, чѣмъ 127, какъ объяснено въ гл. 11, вын. 62. Въ новѣйшихъ опредѣленіяхъ Ладенбурга (1902) J сущился надъ CaCl² и вѣроятно еще содержалъ хлоръ. (См. также соот. вын. гл. 20).

3) Изъ такъ называемыхъ рѣдкихъ металловъ (гл. 17) иттрий и церія, представители двухъ особыхъ группъ, вскорѣ послѣ утверждения періодическаго закона нашли свое мѣсто въ системѣ, и я для этого опредѣлялъ атомный вѣсъ иттрия и теплоемкость церія, чтобы удостовѣриться въ правильности предложеннаго мною измѣненія величины ихъ атомнаго вѣса (для иттрия изъ YO въ Y²O³ и для церія изъ Ce²O⁴ въ CeO²). Всѣ дальнѣйшія изслѣдованія многими химиками, а особенно Браунера, подтвердили справедливость

предложеннаго, и сдѣланный выводъ распространили не только на La и Di (что было сдѣлано мною), но и на всѣ прочіе рѣдкіе металлы, окисламъ которыхъ съ тѣхъ поръ стали придавать составъ R²O³, причемъ скандій отвѣтилъ, по изслѣдованію Нильсона, ожидавшемуся эканбору Sc=44,1. Впослѣдствіи число металловъ этого разряда стало умножаться, и нынѣ болѣе или менѣе извѣстны перечисленные въ гл. 17. Окисламъ (основнымъ) всѣхъ ихъ приписывается однообразный составъ R²O³—на основаніи сходства съ вышеупомянутыми окислами R²O³ рѣдкихъ металловъ, получившихъ надлежащее мѣсто въ періодической системѣ элементовъ. Для нѣкоторыхъ рѣдкихъ металловъ, съ формой окисловъ R²O³, нѣтъ мѣста въ III группѣ періодической системы, хотя отъ Ce = 140 до Ta=183 и есть два ряда свободныхъ мѣстъ для элементовъ съ атомными вѣсами, именно отъ величинъ 140—183. Тутъ мое личное мнѣніе еще ни на чемъ не остановилось и тутъ я вижу одну изъ труднѣйшихъ задачъ, представляемыхъ періодической законностью, но изслѣдованіе многихъ изъ этихъ металловъ очевидно не достаточно для тверд. сужденія объ составѣ ихъ окисловъ, а иногда и объ самой самостоятельности, почему я считаю одновременнымъ дѣлать окончательное заключеніе. На сѣздѣ русск. естествоиспытателей 1901 г. проф. Браунеръ предложилъ помѣстить всѣ рѣдкіе металлы около Ce, считая ихъ атом. вѣсъ отъ 140—183, въ особую добавочную группу. Не имѣя возможности отрицать такое заключеніе, я полагаю однако, что будетъ осторожнѣе оставить этотъ вопросъ открытымъ, тѣмъ болѣе, что Yb = 173 (одинъ изъ лучше изслѣдован. рѣдк. металловъ) хорошо подходитъ къ III—10 по величинѣ своего атомнаго вѣса.

	Ar = 38 ?		Ar			
	-K = 39,1 KX		K	0,87	max. 45	-190° min.
	Ca = 40,1 CaX ²		Ca?	1,58	26	+60°
	Sc = 44,1 ScX ³		Sc?	2,5?	18?	+800°
	Ti = 48,1 TiX ⁴		Ti?	3,6	13	1200°?
	V = 51,4 VX ⁵		V?	5,5	9	2000°?
	Cr = 52,1 CrX ⁶		Cr?	6,7	7,7	max. 2500°?
	Mn = 55,0 MnX ² . . . MnX ⁷		Mn	7,5	7,3	1850°?
	Fe = 55,9 FeX ⁵		Fe	7,8	7,2	1500°
	Co = 59 ? CoX ⁴		Co	8,6	6,8	1450°
	Ni = 59 ? NiX ²		Ni	8,7	6,8 min.	1400°
RCu	Cu = 63,6 CuX, CuX ²		Cu	8,8	7,2	1350°
R ² Zn	Zn = 65,4 ZnX ²		Zn	7,1	9,2	1054°
R ³ Ga	Ga = 70,0 GaX ³		Ga?	5,96	11,7	419°
R ⁴ Ge . . .	Ge = 72,3 GeX ⁴		Ge	5,47	13,2	30° min.
R ⁵ As	As = 75,0 AsX ⁵		As?	5,65	13,3	max. 900°
R ² Se	Se = 79 ? SeX ⁰		Se?	4,8	16	500°
RBr	Br = 79,95 BrX . . . BrX ⁷		Br?	3,1	max. 26	+217°
	Kr = 81,8		Kr			-7°
	Rb = 85,4 RX		Rb	1,5	max. 57	-100°? min.
	Sr = 87,6 SrX ²		Sr	2,5	35	+39°
	Y = 89,0 YX ³		Y?	3,4	26	600°?
	Zr = 90,6 ZrX ⁴		Zr?	4,1	22	1000°?
	Nb = 94 NbX ⁵		Nb?	7,1	13	1500°
	Mo = 96 MoX ⁶		Mo?	8,6	11	1700°
	? = 99 ? Неизв. экамарганецъ.					max. 2200°?
	Ru = 101,7 RuX ² . . . RuX ⁸		Ru	12,2	8,3 min.	
	Rh = 103,0 RhX ⁶		Rh	12,1	8,5	2000°?
	Pd = 106,5 PdX ⁴		Pd	11,8	9,0	2000°?
	Ag = 107,9 AgX		Ag	10,5	10,3	1500°
R ² Cd	Cd = 112,4 CdX ²		Cd	8,6	13	950°
R ³ Jn	Jn = 114,0 JnX ³		Jn	7,4	14	320°
R ⁴ Sn	Sn = 119,0 SnX ⁴		Sn	7,2	16	176° min.
R ⁵ Sb	Sb = 120 SbX ⁵		Sb?	6,7	18	232°
R ⁷ Te	Te = 127 ? TeX ⁶		Te?	6,4	20	432°
RJ	J = 127 ? JX . . . JX ⁷		J?	4,9	26	455°
	Xe = 128					115°
	Cs = 132,9 CsX		Cs?	2,4	max. 56	
	Ba = 137,4 BaX ²		Ba?	3,8	36	27° min.
	La = 139 LaX ³		La?	6,1	23	?
	Ce = 140 CeX ⁴		Ce	6,6	21	?
	Отъ Ce = 140 до Ta = 183 неизвестенъ цѣлый большой периодъ. Считаю окислы за R ³ O ³ , сюда входятъ рѣдкіе металлы: Pr = 140, Nd = 144, Sm = 150?, Gd = 156, Tb = 160, Er = 166, Tu = 171 и Yb = 173.					700°?
	Ta = 183 TaX ⁵		Ta?	10,4	18	
	W = 184 WX ⁶		W?	19,1	9,6	?
	Неизвестный элементъ: димарганецъ? 188?					2600°
	Os = 191 OsX ³ . . . OsX ⁸		Os?	22,5	min. 8,5	
	Jr = 193 JrX ⁵		Jr	22,4	8,6	max. 2700°
	Pt = 194,9 PtX ⁴		Pt	21,4	9,2	2000°
	Au = 197,2 AuX . . AuX ²		Au	19,3	10	1775°
R ³ Hg	Hg = 200,0 HgX ²		Hg	13,6	15	+1045°
R ⁴ Tl	Tl = 204,1 TlX ³		Tl	11,8	17	-39° min.
R ⁴ Pb	Pb = 206,9 PbX ⁴		Pb	11,3	18	+294°
R ⁵ Bi	Bi = 208 BiX ³ . . . BiX ⁶		Bi	9,8	21	328°
	Неизвестные элементы съ атомн. вѣсомъ отъ 208 до 232. Сюда, вѣроятно, относится радиоактивный радій Rd = 224, открытый г-мъ Кюри.					269°
	Th = 232 ThX ⁴		Th?	11,1	21	1700°?
	Ur = 239 UrX ⁶		Ur?	18,7	13	

ШЕСТНАДЦАТАЯ ГЛАВА.

Ц и н к ъ , к а д м і й и р т у т ь .

Эти три металла даютъ, какъ магній, окислы RO, образующіе мало энергическія основанія, и, какъ Mg, они летучи. Летучесть ихъ возрастаетъ съ атомнымъ вѣсомъ. Магній перегоняется при бѣлокалильномъ жарѣ, цинкъ при температурѣ около 930°, кадмій около 770°, а ртуть около 357°. Окислы ихъ RO возобновляются легче магнезія, всѣхъ легче HgO. Свойства ихъ солей RX² (растворимость, способность образовывать двойныя и основныя соли и многія другія качества) во многомъ такія же, какъ у MgX². Съ возрастаніемъ атомнаго вѣса возрастаетъ трудность окисленія, непрочность соединений, плотность металла и соединений, рѣдкость въ природѣ и множество другихъ свойствъ. Особенности, сравнительно съ Mg, ожидаются уже потому, что Zn, Cd и Hg суть металлы тяжелые.

Ближе другихъ къ магнію, по вѣсу атома и по многимъ свойствамъ, стоитъ **цинкъ**. Такъ напримѣръ, сѣрноцинковая соль или бѣлый купоросъ легко кристаллизуется съ 7 паями воды, ZnSO⁴·7H²O, вполне изоморфна съ горькою солью, трудно теряетъ послѣдній пай, образуетъ двойныя соли, напр., ZnK²(SO⁴)²·6H²O, совершенно какъ сѣрномагнезіальная соль [1]. **Окись цинка** ZnO образуетъ бѣлый, въ водѣ почти нерастворимый, порошокъ [2], какъ и

магнезія, отъ которой, однако, отличается растворимостію въ растворахъ NaHO и KHO [3]. Хлористый цинкъ [4]

[2] Окись цинка (floges zinci) получается при сжиганіи или окисленіи цинка, такъ же при прокалываніи разныхъ его солей, напр., углекислоты и азотно-кислыхъ, равно какъ осаждается въ видѣ студенистаго гидрата щелочами изъ раствора ZnX². Окись, полученная изъ цинковой обманки ZnS обжиганіемъ (накаливаніемъ на воздухѣ, причѣмъ сѣра сгораетъ въ SO²), содержитъ разнообразныя подмѣси. Для отдѣленія ихъ полученную окись смѣшиваютъ съ водою и пропускаютъ сѣрнистый газъ, образующійся при обжиганіи обманки. Въ растворѣ тогда переходитъ двусѣристо-цинковая соль ZnSO⁴·H²SO⁴. Если растворъ этой соли выпарить и полученный остатокъ прокалить, то остается окись цинка, лишенная многихъ подмѣсей. Окись цинка представляетъ бѣлый, легкій порошокъ, употребляется, какъ краска, вмѣсто бѣлмъ, для чего служитъ также и основная соль, отвѣчающая бѣлой магнезіи, равно какъ смѣсь ZnS съ BaSO⁴, называемая Lithopon.

В. Куриловъ (1890), кипяты гидратъ окиси съ 3% растворомъ перекиси водорода, получалъ Zn²H²O⁴ или гидратъ перекиси (=ZnO²ZuH²O² или =соед. 2ZnO съ H²O²), не теряющей кислоты при 100°, а только выше 120°. Подобное же соединеніе даетъ кадмій; оно желтого цвѣта. Магній хотя и образуетъ подобное же соединеніе, но съ большимъ трудомъ.

[3] Для растворенія на одну часть окиси требуется 55400 частей воды. Тѣмъ не менѣе, и въ такомъ слабомъ растворѣ окись цинка (гидратъ ZnH²O²) избѣгаетъ красную лаковую бумажку, какъ основаніе. Въ водномъ состояніи окись цинка получается черезъ прибавленіе къ раствору солей цинка ѣдкой щелочи, напр.: ZnSO⁴ + 2KHO = K²SO⁴ + ZnH²O². Студенистый осадокъ водной окиси цинка обладаетъ способностью **растворяться** въ избѣгнѣ щелочи, чѣмъ ясно отличается отъ магнезіи. Это раствореніе водной окиси цинка въ щелочахъ происходитъ отъ способности окиси цинка давать, хотя и непрочное соединеніе со щелочами, то-есть указываетъ на то, что окись цинка принадлежитъ уже отчасти къ прижжучочнымъ окисламъ. Окиси вышеописанныхъ металловъ (кроме BeO) этимъ свойствомъ не обладаютъ. Способность самого металлическаго цинка медленно растворяться въ ѣдкой щелочи съ выдѣленіемъ водорода (раствореніе облегчается чрезъ прикосновеніе съ платиною и желѣзомъ) зависитъ отъ образования такого же соединенія окиси въ щелочахъ. Раствореніе водной окиси цинка ZnH²O² въ KHO (въ крѣпкомъ растворѣ) происходитъ

[1] ZnSO⁴ получается часто, какъ побочный продуктъ, напр., при дѣйствіи гальваническихъ батарей, содержащихъ Zn и H²SO⁴. При накалываніи, безводная соль даетъ ZnO, SO² и O. Растворимость въ 100 ч. воды: 0°43, 20°53, 40°68½, 60°74, 80°84½, 100°95 ч. ZnSO⁴, то-есть довольно близко выражается прямою 43 + 0.52t. Въ обыкновенной сѣрноцинковой соли нѣрѣдко находится подмѣсь желѣза, именно въ видѣ сѣрножелѣзистой соли FeSO⁴, изоморфной съ сѣрноцинковой солью. Для выдѣленія ея пропускаютъ въ растворъ нечистой соли хлоръ (тогда закисъ желѣза переходитъ въ окись), затѣмъ къ раствору, прокипятивши его, прибавляютъ окись цинка, которая по истеченіи нѣкотораго времени осаждаетъ всю окись желѣза. Окись желѣза формы R³O³ вытѣсняется окисью цинка формы RO.

также соединяется съ окисью цинка, образуя хлорокись [4 bis], соединяется

съ NH_4Cl , KCl и т. п., какъ и хлористый магній.

тогда, когда эти гидраты взяты въ отношеніи $\text{ZnH}^+\text{O}^2 + \text{KNO}$. Если такой растворъ испарять до суха, то вода извлекаетъ изъ сплавленнаго остатка одно ѣдкое кали. Растворъ водной окиси цинка въ крѣпкой щелочи выдѣляетъ, при разбавленіи большою массою воды, почти всю окись цинка, а потому въ слабыхъ растворахъ требуется большее количество растворяющей щелочи, что указываетъ на разложение цинково-щелочного соединенія водою (Куриловъ, Рубенбауеръ и др.). Крѣпкій спиртъ, прибавленный къ раствору водной окиси цинка въ ѣдкомъ натрѣ, выдѣляетъ кристаллогидратъ: $2\text{Zn}(\text{OH})(\text{ONa})\cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Крѣпкіе растворы ѣдкаго натра растворяютъ водную окись цинка тогда, когда на $\text{Zn}(\text{OH})^2$ приходится 2NaOH , т. е. когда образуется ZnNa^+O^2 , но такіе растворы быстро сами собою разлагаются, выдѣляя осадокъ, оставляя въ растворѣ меньшее содержаніе цинка въ зависимости отъ концентраціи, а наибольшее достигается когда на $\text{Zn}(\text{OH})^2$ приходится около 3NaOH и если на граммъ-частичное количество NaOH приходится около полулитра воды. Здѣсь, какъ и въ другихъ подобныхъ случаяхъ, вѣроятно, металлическіе водоникъ прерываются коллоидальными измѣненіями.

[4] Хлористый цинкъ ZnCl_2 въ практикѣ обыкновенно употребляютъ въ видѣ раствора, прямо получаемого раствореніемъ цинка въ соляной кислотѣ. Такой растворъ служитъ въ практикѣ при спайваніи металловъ, для пропитыванія шпаль и т. п. Причина, по которой онъ употребляется при паяніи, понятна изъ свойствъ хлористаго цинка. При выпариваніи его растворъ выдѣляется сперва соединеніе съ кристаллизационною водою, которое, однако, при дальнѣйшемъ нагреваніи, теритъ послѣдніе слѣды воды и образуетъ маслообразную массу безводной соли, застывающей при охлажденіи. Это вещество плавится при 250° и начинаеть превращаться въ пары около 400° , при 730° кипитъ. Спаиванію металловъ, то есть введенію легко-плавкаго металла между двумя сопрягающимися металлическими предметами, мѣшаетъ слой окиси, если онъ на нихъ появляется, а накалинные металлы легко окисляются, слѣдовательно, трудно спаяваются. Чтобы не произошло окисленія, употребляется хлористый цинкъ. Онъ при накальваніи плавится, прикрываетъ своимъ маслянистымъ слоемъ металлъ отъ доступа воздуха, а если образуется окись, то свободная соляная кислота, находящаяся обыкновенно въ хлористомъ цинкѣ, растворяетъ образующуюся окись и, такимъ образомъ, металлическая поверхность сплавляемыхъ металловъ сохраняется пригодною для припаянія жидкаго припоя, который, застывши, и скрѣпляетъ сплавляемыя вещи. Много хлористаго цинка примѣняется также для пропитыванія дерева (шпаль и телеграфныхъ столбовъ на желѣзныхъ дорогахъ), чтобы предохранить его отъ скорбго гніенія, что основывается прежде всего на ядовитости цинковыхъ солей (сѣлема еще ядовитѣе и еще сильнѣе предохраняетъ

дерево отъ гніенія), п. ч. при гніеніи развиваются низшіе организмы. То же достигается креозотомъ, феноломъ и др. веществами, предохраняющими отъ развитія высшихъ организмовъ. Уд. вѣсъ растворовъ, содержащихъ p процентовъ ZnCl_2 :

$p = 10$	20	30	40	50
$15^\circ/4^\circ = 1,093$	$1,184$	$1,293$	$1,411$	$1,554$
$ds/dt = -3$	-5	-7	-8	-9

Въ послѣдней строкѣ дано измѣненіе уд. вѣса на 1° въ десятичныхъ доляхъ, для температуръ близкихъ къ 15° . Болѣе точныя опредѣленія проф. Чельцова, лично сообщенныя мнѣ, привели его къ заключенію о томъ, что растворы ZnCl_2 слѣдуютъ такимъ же общимъ законамъ, какъ и растворы H_2SO_4 , о которыхъ будетъ сказано въ гл. 20-й. 1) отъ H_2O до $\text{ZnCl}_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ $s = S_0 + 92,83p + 0,1748p^2$, 2) отсюда до $\text{ZnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $s = S_0 + 93,96p - 0,0126p^2$, 3) отсюда до $\text{ZnCl}_2\cdot 25\text{H}_2\text{O}$ $s = 11481,5 + 96,45(p - 15,89) + 0,4567(p - 15,89)^2$, 4) отсюда до $\text{ZnCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ $s = 12212,1 + 104,82(p - 23,21) + 0,7992(p - 23,21)^2$, 5) отсюда до $p = 65\%$, $s = 14606,3 + 140,96(p - 43,05) + 1,4905(p - 43,05)^2$. гдѣ s есть уд. вѣсъ при 15° раствора, содержащаго p вѣсовыхъ процентовъ ZnCl_2 , если для воды при $4^\circ = 10000$, и гдѣ $S_0 = 9991,6$ (уд. вѣсъ воды 15°). Хлористый цинкъ обладаетъ большимъ средствомъ къ водѣ; онъ растворимъ не только въ ней, но и въ спиртѣ, и разогрѣвается при раствореніи въ водѣ весьма значительно, подобно хлористому магнію и кальцію. Хлористый цинкъ способенъ отнимать воду, не только находящуюся въ свободномъ состояніи, но даже въ химическомъ соединеніи со многими веществами, а потому его употребляютъ для отнятія отъ многихъ органическихъ соединеній элементовъ воды.

[4 bis] Въ смѣси съ окисью цинка ZnCl_2 образуетъ замѣчательно легко твердѣющую массу основной соли или хлоронисъ цинка, находящую примѣненіе въ практикѣ, напримѣръ, для живописи, не измѣняющейя отъ дѣйствія воды, или—для склеиванія такихъ предметовъ, которые назначены для пребыванія въ водѣ. При этомъ происходитъ соединеніе $\text{ZnCl}_2\cdot 3\text{ZnO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($= \text{Zn}^+\text{OCl}_2\cdot 3\text{ZnH}^+\text{O}^2$), образующееся также изъ раствора ZnCl_2 при дѣйствіи на него небольшого количества амміака, послѣ продолжительнаго нагреванія полученнаго осадка съ жидкостью; подмѣсь амміачныхъ солей къ смѣси крѣпкаго раствора хлористаго цинка съ его окисью дѣлаетъ такую массу не такъ быстро застывающею и, потому, наиболѣе удобною для подобныхъ примѣненій. Влажность и холодъ не измѣняютъ застывающую массу хлорокиси, и она сопротивляется также дѣйствію многихъ кислотъ и жару 300° , что и дѣлаетъ такую замазку драгоцѣнною во многихъ случаяхъ. (Растворъ MgCl_2 съ MgO даетъ подобную хлорокись магнія). Масса наилучше застываетъ тогда, когда въ хлористомъ цинкѣ и окиси цинка находится одинаковое вѣсовое количество цинка, а слѣдоват., когда она пред-

Цинкъ, какъ многіе тяжелые металлы, встрѣчается въ природѣ часто въ соединеніи съ сѣрой, образуя, такъ называемую, **цинковую обманку** ZnS [5]. Она находится иногда большими массами, нерѣдко окристаллизованными въ кубы, обыкновенно едва прозрачна, имѣетъ металлическій блескъ, хотя не столь ясно развитый, какъ во многіхъ другихъ природныхъ сѣрнистыхъ металлахъ, съ которыми мы въ послѣдствіи повнакоимся. Рудами цинка служатъ угле- и кремнецинковая соли. Смѣсь ихъ извѣстна подъ именемъ **галмей**. Металлическій цинкъ (шпиаутеръ) получается большею частью изъ своихъ кислородныхъ рудъ [6], т. е. изъ гал-

мей, находящагося иногда цѣлыми пластами, напримѣръ, въ Польшѣ, Галиціи, въ нѣкоторыхъ мѣстахъ по берегамъ Рейна, въ значительныхъ массахъ въ Бельгии и Англии. Въ Россіи найдены мѣсторожденія цинка въ Польшѣ, въ Донецкомъ краѣ (Нагольчикъ) и на Кавказѣ, но добыча мала. Въ Швеціи еще въ 15 столѣтіи переработывали галмей въ сплавъ цинка съ мѣдью (латунь или желтая мѣдь), а изъ галмея Парацельсъ получилъ цинкъ; но техническая добыча самого металла, извѣстнаго издавна въ Китаѣ, въ Европѣ началась только съ 1807 года, въ Бельгии, когда аббатъ Дони открылъ, что цинкъ летучъ. Съ тѣхъ поръ она возросла до производства 25 мил. пуд. въ годъ.

Переработка цинковыхъ рудъ въ металлъ совершается на основаніи того, что окись цинка [7] легко восстанавливается посредствомъ угля, при краснокалильномъ жарѣ: $ZnO + C = Zn + CO$. Цинкъ при этомъ получается въ раздробленномъ состояніи и нечистый, съ подмѣсью другихъ металловъ, вмѣстѣ съ нимъ воз-



Глиняная реторта для полученія цинка перегонкою. Черезъ b прощипываютъ шейку а отъ настывшей, чрезъ с выводятъ руду.

ставляетъ составъ Zn^2OCl^2 . Для приготовленія такой замазки можно брать, конечно, и одну окись цинка, прибавляя къ ней надлежащее количество соляной кислоты.

Способность $ZnCl^2$ соединяться съ водою, съ ZnO и съ HCl (а также съ другими хлористыми металлами) показываетъ его свойство присоединять частицы другихъ веществъ, а потому можно ждать и соединенія его съ NH^3 и между ними прежде всего соединенія сходнаго съ нашатыремъ $ZnCl^2 \cdot 2NH^3$ равнаго нашатырю $2NH^4Cl$, въ которомъ H^+ замѣнены Zn . Дѣйствительно, давно извѣстно, что $ZnCl^2$ поглощаетъ аммиакъ и даетъ твердыя вещества, способныя диссоциировать съ выдѣленіемъ NH^3 . Изъ такихъ соединеній Изамберъ и В. Куриловъ (1894) получили $ZnCl^2 \cdot 6NH^3$, $ZnCl^2 \cdot 4NH^3$, $ZnCl^2 \cdot 2NH^3$ и $ZnCl^2 \cdot NH^3$. Диссоционная упругость двухъ послѣднихъ соединеній при 218° равна 43,6 мм. и 6,7 мм. Подобныя же соединенія съ NH^3 даетъ и $CdCl^2$ (Куриловъ, 1894).

[5] Минералу этому придано названіе „обманка“, по той причинѣ, что онъ, имѣя видъ (значительную плотность 4,06, и т. п.) обычныхъ металлическихъ рудъ, „обманывалъ“ первыхъ рудокоповъ, такъ какъ не давалъ при простомъ обжиганіи на воздухѣ и сплавленіи съ углемъ металла, какой получался этимъ способомъ изъ всякихъ подобныхъ рудъ. Получающуюся при этомъ бѣлую окись цинка, образующуюся при горѣніи паровъ цинка, тоже обозвали „*nihil album*“, то-есть „бѣлымъ ничтожествомъ“ за то же необычное отношеніе цинковой руды къ обычнымъ способамъ обработки рудъ.

[6] Замѣтимъ здѣсь, что рудой называютъ такое твердое тяжелое вещество, добываемое изъ земли, которое применяется на горныхъ заводахъ для полученія обычныхъ, давно добываемыхъ, тяжелыхъ металловъ, применяемыхъ въ практикѣ. Природныя соединенія натрія или магнія не называютъ рудами, потому что Mg и Na не добываютъ издавна на заводахъ. Прямою примѣненію и добычѣ на заводахъ подлежатъ исключительно тяжелые, легко восстанавливаемые, трудно окисляемые металлы.

Руды содержатъ или самые металлы (напр., руды серебра, висмута), и тогда говорятъ, что металлъ является самородный, или сѣрнистыя ихъ соединенія (блески, обманки, колчеданы, какъ, напр., свинцовый блескъ PbS , цинковая обманка ZnS , мѣдный колчеданъ $CuFeS$), или окислы (какъ руды желѣза), или соли (таковъ галмей). Цинкъ несоразмерно рѣже магнія, и если имѣетъ довольно значительную извѣстность, то это только потому, что превращается изъ своихъ рудъ въ металлъ, находящій непосредственное примѣненіе во многіхъ случаяхъ практикы.

[7] Руды, извлеченныя изъ земли горными работами, очень часто обогащаютъ отборкою, промывкою и т. п. механическими приемами. Сѣрнистыя (равно и другія) обыкновенно затѣмъ обжигаютъ. Обжечь руду, это значитъ накалить ее при доступѣ воздуха. Сѣра при этомъ сгораетъ и уходитъ въ видѣ сѣрнистаго газа SO^2 , а металлъ окисляется. Обжиганіе и ведется для того, чтобы вмѣсто сѣрнистаго соединенія получить кислородное, затѣмъ восстанавливаемое углемъ. Эти приемы, издавна заведенные, встрѣчаются почти во всѣхъ горныхъ заводахъ, при вслкихъ почти рудахъ. Поэтому цинковая обманка даетъ предварительную обработкою руды окись цинка, содержащуюся въ галмей.

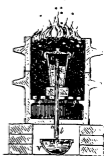
становляющихся, но большая часть его при этомъ прямо превращается въ парь, изъ котораго легко переходитъ въ жидкое и твердое состояніе. Возстановленіе и перегонку производятъ въ глиняныхъ ретортахъ, помѣщая въ нихъ измельченную смѣсь руды и угля. Пары цинка и газы, образующіеся при реакціи, выдѣляются по нисходящей трубкѣ и проводятся въ пространство, въ которомъ пары охлаждаются. Они не будутъ при этомъ приходить въ прикосновеніе съ воздухомъ, потому что въ шейкѣ реторты находится газообразная окись углерода, развивающаяся съ парами цинка, и потому цинкъ не будетъ окисляться, а иначе его пары на воздухѣ горятъ [7 bis]. Пары цинка, взойдя въ холодное пространство, сгущаются въ порошкообразный цинкъ или цинковую пыль. Когда шейка реторты нагрѣется, то цинкъ получается въ жидкомъ видѣ и выливается въ плиты, въ которыхъ чаще всего поступаетъ въ продажу.

Продажный цинкъ обыкновенно нечистъ, содержитъ подмѣсъ свинца, мышьяка, уробныхъ частицъ, желѣза и другихъ металловъ, увлекаемыхъ вмѣстѣ съ парами, хотя они нелетучи при температурѣ перегонки цинка, близкой къ 1000° . Если желаютъ получить изъ продажнаго цинка болѣе чистый, то его подвергаютъ новой медленной перегонкѣ, что производится въ тиглѣ, чрезъ дно котораго проходитъ трубка. Образующимся при нагрѣваніи цинков. парамъ есть только одинъ выходъ, чрезъ вмазанную въ дно тигля трубку, если крышка тигля примазана. Спускаясь по трубѣ, пары цинка превращаются въ жидкость, которая сте-

[7 bis] Изъ очень нечистыхъ рудъ, особенно содержащихъ свинецъ (PbS, что встрѣчается часто), иногда прямо выдѣляютъ возстановленными пары цинка, они горятъ и даютъ ZnO, который употребляется, какъ бѣлила. Немалое количество цинка получается за послѣднее время электролитически, т. е. дѣйствіемъ тока на растворы хлористаго цинка, получаемаго какъ побочный продуктъ изъ рудъ другихъ металловъ при отдѣленіи отъ нихъ цинка или его окиси соляной кислотой. При дѣйствіи тока на $ZnCl^2$ получается во многихъ случаяхъ цинкъ болѣе чистый, чѣмъ чрезъ перегонку. Подробности нужно искать уже въ технологіи и электро-металлургіи.

каетъ въ подставленный приемникъ. Такой очищенный цинкъ обыкновенно вновь сплавляется и отливается въ палочки, и въ этомъ видѣ онъ нерѣдко употребляется для физическнхъ и химическихъ изслѣдованій, тамъ, гдѣ требуется болѣе чистый цинкъ [8].

Металлическія цинкъ имѣетъ синевато-бѣлый цвѣтъ; блескъ его сравнительно со многими другими металлами, незначителенъ. Въ сплавленныхъ массахъ онъ представляетъ пластинчатозанозистое сложеніе. Уд. вѣсъ его около 7, именно—измѣняется отъ 6,8 до 7,2, смотря по степени сжатія (напр.,ковки, прокатыванія и т. п.), которому онъ былъ подвергнутъ. При той твердости, которою онъ обладаетъ, онъ, однако же, значительно вязокъ. Оттого при обработкѣ напилькомъ онъ засоряетъ послѣдній. Его ковкость весьма значительна, если онъ чистъ, но въ обыкновенномъ, нечистомъ состояніи, въ которомъ онъ находится въ продажѣ, при обыкновенной температурѣ, его нѣтъ возможности плащить, легко рвется. При 100° онъ весьма легко подвергается всѣмъ подобнаго рода операціямъ и тогда легко вытягивается и въ проволоку, и въ листы. Нагрѣтый еще выше, онъ опять становится хрупкимъ; при 200° цинкъ даже можно истолочь въ порошокъ, — до того те-



Перегонка цинка въ тиглѣ, подставленномъ къ горѣ, с трубки, по которой идутъ пары и гдѣ они сгущаются
1/20.

[8] Такой цинкъ хотя и однороденъ, но, однако, содержитъ еще нѣкоторые подмѣсы, для отдѣленія которыхъ требуется уже получить какую либо чистую соль, превратить въ углекисловую соль и эту послѣднюю подвергать перегонкѣ съ углемъ, а такъ какъ тонкіе листы цинка можно получать лишь изъ очень чистаго металла, то ими часто пользуются, если желаютъ имѣть болѣе чистый цинкъ. Для удаленія изъ цинка мышьяка, предложено сплавлять и смѣшивать съ безводною $MgCl^2$, причѣмъ происходятъ пары $ZnCl^2$ и $AsCl^3$. Совершенно чистый цинкъ получаютъ (Б. Мейеръ и др.), разлагая гальва. токкомъ растворъ $ZnSO^4$, къ которому прибавленъ избытокъ амміака. Для испытанія на мышьякъ (гл. 19) Zn очищается вполне отъ As, сплавляя сперва съ KNO^3 , а потомъ съ $ZnCl^2$.

рется въ немъ связность частицъ. Онъ плавится при 419° , перегоняется при 930° .

Цинкъ не измѣняется на воздухѣ. Даже въ сильно-влажномъ воздухѣ онъ покрывается лишь тонкою бѣлою пленкою окиси. Оттого онъ пригоденъ для всѣхъ предметовъ, имѣющихъ прикосновеніе только съ воздухомъ. Поэтому цинковые листы могутъ служить для покрытія зданій и многихъ издѣлій [9]. Столь большое постоянство цинка на воздухѣ показываетъ уже меньшую энергію его по отношенію къ кислороду, сравнительно съ предыдущими металлами, способными возстановлять его изъ растворовъ. Но цинкъ по отношенію къ большинству остальныхъ металловъ играетъ эту роль, напримѣръ, по отнош. къ Pb, Cu, Hg, и т. п. Если при обыкновенной температурѣ цинкъ представляетъ металлъ, почти неокисляемый, зато при накаливаніи онъ горитъ на воздухѣ, особенно въ видѣ стружекъ и въ состояніи паровъ. При обыкновенной температурѣ цинкъ не разлагаетъ воды, по крайней мѣрѣ, когда онъ находится въ видѣ сплавленной, сплошной массы. Но уже при температурѣ 100° цинкъ начинаетъ мало по малу разлагать воду; изъ кислоты же онъ легко вытѣсняетъ водородъ и при обыкновенной температурѣ, а изъ щелочей — при нагреваніи. Въ этомъ отношеніи дѣйствіе цинка весьма различно, смотря по степени его чистоты. Слабая сѣрная кислота (соответствующая содержанию $\text{SH}^2\text{O} + \text{SH}^2\text{O}$) почти вовсе не дѣйствуетъ на химически-чистый цинкъ при обыкновенной температурѣ: даже и болѣе крѣпкая дѣйствуетъ весьма медленно. При повышеніи температуры, а въ особенности при предварительномъ слабоземъ накаливаніи цинка, такъ, чтобы его поверхность покрылась легкимъ слоемъ окиси, химически-чистый цинкъ уже легко дѣйствуетъ на сѣрную кислоту. Такъ, напримѣръ, одинъ куби-

ческой сантиметръ цинка въ сѣрной кислотѣ, имѣющей составъ $\text{SH}^2\text{O} + 6\text{H}^2\text{O}$, при обыкновенной температурѣ, растворяется въ теченіи 2-хъ часовъ только въ количествѣ 0,018 грамма; при 100° растворяется около $3\frac{1}{2}$ граммовъ цинка. Если сравнимъ съ этимъ медленнымъ дѣйствіемъ ту быструю реакцію выдѣленія водорода, какая существуетъ при употребленіи продажнаго цинка, то увидимъ, какъ велико здѣсь вліяніе тѣхъ подмѣсей, какія находятся въ цинкѣ. Каждая частица угля или желѣза, введенная въ массу цинка, также какъ и соединеніе цинка съ кускомъ другого электро отрицательнаго металла, помогаетъ такому растворенію. Медленность дѣйствія H^2SO^4 на чистый Zn (а также и на цинкъ, покрытый амальгамою) объясняется уже тѣмъ, что на поверхности металла тогда отлагается слой водорода [10], препятствующій прикосновенію кислоты къ металлу [10 bis].

[10] Вевренъ (1891) доказалъ это простыми опытами, потому что въ пустотѣ раствореніе идетъ гораздо быстрее какъ для чистаго, такъ и для продажнаго цинка и еще быстрее въ присутствіи окислителей (поглощающихъ водородъ) подобныхъ CrO^3 и H^2O^2 .

[10 bis] Прибавка къ сѣрной кислотѣ мѣднаго купороса, а особенно нѣсколькихъ капель хлористой платины (металлы возстановляются) сильно ускоряетъ выдѣленіе водорода, потому именно, что тогда, какъ въ продажномъ цинкѣ, мѣстами образуются изъ мѣди или платины и цинка — гальваническіе элементы, подъ вліяніемъ которыхъ цинкъ быстро растворяется. Дѣйствіе кислоты на металлическій цинкъ различной степени чистоты служило предметомъ многихъ изслѣдованій, особенно важныхъ по отношенію къ примѣненію цинка въ гальваническихъ батареяхъ, а нѣкоторыя изслѣдованія имѣютъ прямое значеніе для химической механики, хотя во многихъ сторонахъ дѣло еще не ясно. Считаю полезнымъ остановиться на нѣкоторыхъ наблюденіяхъ.

Кальвертъ и Джонсонъ сдѣлали слѣдующій сводъ наблюденій надъ дѣйствіемъ сѣрной кислоты различной концентрации на 2 грамма чистаго цинка въ продолженіи 2 часовъ времени. На холоду H^2SO^4 не дѣйствуетъ. $\text{H}^2\text{SO}^4 + 2\text{H}^2\text{O}$ растворяетъ около 0,002 гр., но образуетъ преимущественно сѣроводородъ, который содержится даже и при разбавленіи до $\text{H}^2\text{SO}^4 + 7\text{H}^2\text{O}$, когда растворяется 0,035 гр. Zn. При большемъ разбавленіи водою начинаетъ выдѣляться чистый водородъ. $\text{H}^2\text{SO}^4 + 2\text{H}^2\text{O}$ даетъ при 130° смѣсь H^2S и SO^2 , растворяетъ 0,156 гр. Zn.

Бушарда показали, что если слабая сѣрная кислота въ сосудѣ изъ стекла или сѣры раз-

[9] Изъ цинковыхъ листовъ штампуются карнизы и разныя архитектурныя украшенія, отличающіяся легкостью и прочностью. Цинковыя кровли красить не требуется, но онѣ при пожарѣ плавятся и даже въ сильномъ жарѣ горятъ. Цинкомъ покрываютъ (гальванопластически) многіе металлы, особенно желѣзо, для предохраненія отъ ржавчины.

Дѣйствіе цинка на кислоты и образование черезъ то цинковыхъ солей препятствуетъ примѣненію его во мно-

зываетъ съ кускомъ цинка 1 часть водорода, то та же кислота съ такимъ же кускомъ цинка въ то же время развиваетъ 4 ч. водорода, если сосудъ сдѣланъ изъ олова (Zn образуетъ гальваническую пару съ Sn), въ сосудѣ изъ Pb 9 частей водорода. Sb и Bi 13 ч., Ag или Pt 38 ч., Cu 50 ч., Fe 43 ч. Прибавляя къ сѣрной кислотѣ (1 часть H_2SO_4 и 12 ч. воды) соли платины, Миллонъ опредѣлилъ, что скорость дѣйствія на цинкъ возрастаетъ въ 149 разъ, а отъ мѣднаго купороса въ 45 разъ противу дѣйствія чистой сѣрной к. Прибавленныя соли восстанавливаются цинкомъ въ металлы, контактъ съ которыми и служатъ къ усиленію реакціи, п. ч. образуются мѣстныя гальв. токи.

По наблюденію Каяляте, если, при обыкн. давленіи, сѣрная кисл. развивается съ Zn 100 ч. водорода, то при давленіи въ 60 атмосферъ 47 ч., въ 120 атм. 1 часть, при уменьшенномъ давленіи подъ колоколомъ насоса 168 частей. Гельмгольцъ показалъ, что уменьшеніе давленія оказываетъ свое вліяніе и въ гальваническихъ элементахъ.

Добре, Левель и др. показали, что Zn съ растворимами многихъ солей, напр., $MgCl_2$, $Al_2(SO_4)_3$ и квасцовъ, развиваетъ водородъ и образуетъ основныя соли и соль окиси цинка. Сода и поташъ почти не дѣйствуютъ, п. ч. образуются окислительная соль. Амміачныя соли дѣйствуютъ сильнѣе солей K, Na, цинкъ остается блестящимъ. Очевидно, что дѣйствіе это основано на образовании двойныхъ и основныхъ солей.

Измѣненіе съ концентраціею скорости дѣйствія сѣрной кислоты на цинкъ (содержащій подмѣси) при прочихъ равныхъ условіяхъ находится въ явной связи съ гальванопроводностью раствора и съ его вязкостью, хотя при большомъ разведеніи дѣйствіе почти пропорціонально содержанию кислоты въ известномъ объемѣ раствора. Кованіе, способъ отливки сплавленного металла и т. п. механическія вліянія, измѣняя плотность и твердость цинка, сильно вліяютъ также на его способность выдѣлять водородъ изъ кислотъ. Каяндеръ (1881) надъ дѣйствіемъ кислотъ на магній показалъ: а) зависимость не отъ природы кислотъ, а отъ ихъ основности, б) возрастаніе дѣйствія быстрое, чѣмъ растетъ концентрація, и в) уменьшеніе дѣйствія при возрастаніи коэфф. внутренняго тренія и гальванопроводности.

Спрингъ и Обель (1887) измѣряли объемъ водорода, выдѣляемаго сплавомъ цинка съ малымъ колич. Pb (0,6%), потому что тогда дѣйствіе кислотъ равномернѣе. Чтобы поверхность металла была известна, взяты были шары (діам. 9,5 мм.) и цилиндры (діам. 17 мм.), сбоку покрытые воскомъ, чтобы дѣйствіе ограничивалось поверхностью осованія. При началѣ дѣйствія опредѣленного количества кислоты скорость возрастаетъ, достигаетъ наибольшей и затѣмъ падаетъ съ концентраціею по мѣрѣ истощенія взятой кислоты. Приводимъ результаты для 5, 10 и 15 процентной соляной кислоты. Черезъ H означено число куб. сант. водорода, черезъ D число секундъ времени, про-

гихъ случаяхъ, въ особенности для сохраненія жидкостей, содержащихъ или могущихъ развивать кислоты. Оттого-то цинковые сосуды не должно употреблять для приготовления и сохраненія питательныхъ веществъ. Они нерѣдко содержатъ или развиваютъ кислоты, которые съ цинкомъ даютъ соли цинка, а эти послѣднія ядовиты. Даже обыкновенная вода, содержащая CO_2 , хотя медленно, но всегда дѣйствуетъ на цинкъ и его „разъѣдаетъ“ — какъ говорятъ.

Мелко раздробленный цинкъ или **цинковая пыль**, получающаяся при перегонкѣ металла, когда пріемникъ еще не нагрѣлся до температуръ плавленія, представляя большую поверхность прикосновенія и содержание подмѣсей (особенно ZnO), обладаетъ въ наибольшей мѣрѣ способностью разлагать кислоты и даже воду, которую она разлагаетъ легко, особенно при слабомъ нагрѣваніи. По этой причинѣ цинковая пыль часто служитъ въ лабораторіяхъ и на заводахъ для восстановленій. Подобное же вліяніе сильнаго измельченія замѣчается и для другихъ металловъ, напр., Cu и Ag, вновь показывая тѣсную

зависимость отъ погруженія шаровъ Zn въ кислоту. При 15° получено:

	H = 50	100	200	400	600	800	1000
5% ₀ D	=714	1152	1755	2731	3908	6234	15462
10% ₀	301	455	649	995	1573	2746	6748
15% ₀	106	151	233	440	826	1604	4289

При температурѣ 35° получено:

	5% ₀ D=462	705	1058	1700	2525	4132	8499
10% ₀	96	148	239	460	835	1594	3735
15% ₀	44	64	112	255	505	1011	2457

При температурѣ 55° получено:

	5% ₀ D=178	276	408	699	1164	2105	5093
10% ₀	34	60	113	238	491	970	2457
15% ₀	24	35	58	136	239	610	1593

Вслѣдствіе сложности явленія, сами авторы признаютъ за своими опредѣленіями не абсолютное, а лишь относительное значеніе, и въ этомъ смыслѣ примѣчательно, что HBr даетъ, при прочихъ равныхъ условіяхъ (при эквивалентной крѣпости), большую (въ 2—5 разъ) скорость дѣйствія, чѣмъ HCl, а сѣрная кислота гораздо (почти въ 25 разъ) меньшую скорость. Примѣчательно также, что при реакціи металлъ оказался болѣе нагрѣвающимся, чѣмъ кислота.

Замѣтимъ, что цинковая пыль и самъ цинкъ, при накалываніи съ водною известью, цементомъ и т. п. гидратами, выдѣляетъ водородъ, что даже предложено для его добыванія при наполненіи военныхъ аэростатовъ.

связь химических явлений съ физико-механическими. Въ этой же тѣсной связи должно искать прежде всего объясненія столь обычнаго примѣненія цинка въ гальваническихъ батареяхъ, гдѣ химическая (сокрытая, потенциальная) энергія дѣйствующихъ веществъ превращается въ кинетическую (видимую) энергію и чрезъ нее въ теплоту, свѣтъ или механическую работу.

Германомъ и Штроейеромъ въ 1819 г. показано, что вмѣстѣ съ цинкомъ почти всегда встрѣчается кадмій, представляющій во многихъ отношеніяхъ сходство съ цинкомъ. При его перегонѣ кадмій улетучивается раньше, потому что имѣетъ низшую, чѣмъ цинкъ, температуру кипѣнія. Въ той цинковой пыли, которая образуется въ первое время перегонки, находится нерѣдко до 5% кадмія. Когда обжигаютъ цинковую обманку, содержащую кадмій, то цинкъ переходитъ въ состояніе окиси, сѣрнистый же кадмій, находящійся въ рудѣ, окисляется въ сѣрнокадміевую соль $CdSO_4$, довольно хорошо сопротивляющуюся дѣйствию жара, и потому, если обожженную цинковую обманку промывать водою, получается растворъ сѣрнокадміевой соли, изъ которой весьма легко приготовить и самый металлическій кадмій. Для выдѣленія кадмія изъ его растворовъ можетъ служить дѣйствіе сѣрнистоводороднаго газа, который даетъ желтый осадокъ сѣрнистаго кадмія CdS . (по уравненію: $CdSO_4 + H_2S = H_2SO_4 + CdS$) [11], употребляющійся, вслѣдствіе своего характернаго цвѣта, какъ краска [11bis]. Сѣрнистый же кадмій при очень сильномъ обжиганіи оставляетъ окись кадмія, изъ которой можно получить

металлъ совершенно такъ же, какъ и цинкъ.

Кадмій представляетъ бѣлый металлъ, немногимъ только уступающій олову въ бѣлизнѣ и блескѣ своего свѣжаго разрѣза. Онъ столь мягокъ, что рѣжется ножомъ, и ковокъ такъ, что легко вытягивается въ проволоки, листы и проч. Удѣльный вѣсъ его 8,67, плавится при 320° , кипитъ при 770° , пары его горятъ, образуя бурый порошокъ окиси [12]. Послѣ ртути, это наиболѣе летучій металлъ, а потому для него Девиалль опредѣлялъ плотность паровъ, по отношенію къ водороду; она ока-

[12] Изъ соединеній кадмія, чрезвычайно сходственныхъ съ соединеніями цинка, должно упомянуть о **йодистомъ кадмій** CdI_2 , находящемъ примѣненіе въ медицинѣ и въ фотографіи. Эта соль очень хорошо кристаллизуется, приготовляется прямымъ дѣйствіемъ іода, смѣшаннаго съ водою, на металлическій кадмій. Одна часть CdI_2 при 20° требуетъ для насыщенія 1,08 частей воды. Хлористый кадмій требуетъ для растворенія, при той же температурѣ 0,71 частей воды, такъ что для этого металла йодистое соединеніе менѣе растворимо, чѣмъ хлористое, тогда какъ для вышеописанныхъ щелочныхъ или щелочно-земельныхъ металловъ существуетъ обратное отношеніе. **Сѣрнокадміевая соль** хорошо кристаллизуется и имѣетъ составъ $3(CdSO_4) \cdot 8H_2O$, янго, чѣмъ цинковый купоросъ. Окись кадмія, хотя очень мало, однако растворяется въ щелочахъ; но въ присутствіи янго и нѣкоторыхъ другихъ кислотъ щелочный растворъ окиси цинка не измѣняется при кипяченіи, тогда какъ **разбавленный** щелочный растворъ окиси кадмія въ этомъ случаѣ выдѣляетъ CdO , что и можетъ служить для раздѣленія цинка отъ кадмія. Кадмій въ растворахъ осаждается изъ своихъ солей цинкомъ, а потому изъ смѣси Zn и Cd кислоты сперва извлекаютъ цинкъ. Во всѣхъ отношеніяхъ кадмій менѣе энергиченъ, чѣмъ цинкъ. Такъ, онъ съ трудомъ разлагаетъ воду и только при сильномъ накалываніи. Даже на кислоты онъ дѣйствуетъ медленно, но все же съ ними выдѣляетъ водородъ. Должно обратитъ здѣсь вниманіе на то, что для щелочныхъ и щелочно-земельныхъ (изъ четныхъ рядовъ) металловъ высшій вѣсъ атома опредѣляетъ большую энергію, но кадмій (изъ нечетнаго ряда), имѣющій большій вѣсъ атома, чѣмъ цинкъ, менѣе его энергиченъ. Соли кадмія безцвѣтны, какъ и Zn . Шульценъ получилъ кристаллическую хлорь-окись $Cd(OH)Cl$, нагревая въ запаянной трубкѣ (200°) мраморъ съ растворомъ $CdCl_2$. Примѣчательно, что $CdCl_2$ (а равно $CdBr_2$, $CuCl_2$, $HgCl_2$ и т. п.) даже въ очень разбавленныхъ растворахъ ($0,2\%$) осаждается отъ прибавленія избытка крѣпкой сѣрной кислоты, а потому смѣшавъ 1 об. 10% раствора $CdSO_4$ съ 10 об. H_2SO_4 , получается реактивъ, открывающій малія количества всякихъ хлористыхъ металловъ.

[11] Должно замѣтить при этомъ, что сѣрнокислотная соль съ сѣрнистымъ водородомъ (особенно въ присутствіи кислотъ, т. к. ZnS кислотами разлагается) не осаждаетъ сѣрнистаго цинка, или осаждаетъ его очень мало.

[11 bis] Сѣрнистый кадмій является въ двухъ видоизмѣненіяхъ, одинаковыхъ по химическому и различнымъ по физическому характеру; одно — лимонножелтаго и другое — краснаго цвѣта. Клобуковъ (1890) ближе изучилъ физическія свойства этихъ видоизмѣненій. Уд. в. первого 3,906 и второго 4,513. Оба видоизмѣненія принадлежатъ къ различнымъ кристаллическимъ системамъ. Посредствомъ тренія и давленія возможно перевести первое видоизмѣненіе во второе, но не обратно.

залась равною 57,1 слѣдовательно, въ частицѣ заключается **одинъ атомъ**, въсь котораго=112. В. Мейеръ то же нашель для цинка, частица ртути также содержитъ одинъ атомъ.

Ртуть, будучи сходна во многомъ съ Zn и Cd, представляетъ отъ нихъ то отличіе, какое замѣчается у всѣхъ тяжелѣйшихъ (по атомному вѣсу и по плотности) металловъ, сравнительно съ болѣе легкими, а именно, она труднѣе окисляется, а соединения ея легче разлагаются [12 bis]. Она, кромѣ обычныхъ формъ RX^2 , даетъ еще низшія формы HgX или Hg^2X^2 , какихъ для Zn не известно [13]. Для ртути, слѣдовательно, известны соли состава HgX и HgX^2 , окислы Hg^2O и HgO , закись и окись.

Ртуть встрѣчается въ природѣ почти исключительно въ соединеніи съ сѣркою (какъ Zn и Cd, но еще ихъ рѣже) въ видѣ такъ называемой киновари HgS (гл. 20, вын. 29). Гораздо рѣже встрѣчается она въ самородномъ, металлическомъ состояніи, и эта послѣдняя, по всей вѣроятности, произошла изъ

[12 bis] По величинѣ атомнаго вѣса, ртуть въ периодической системѣ слѣдуетъ за золотомъ, какъ Cd за Ag или Zn за Cu:

Ni = 59,	Cu = 64,	Zn = 65;
Pd = 106,	Ag = 108,	Cd = 112;
Pt = 195,	Au = 197,	Hg = 200;

Вслѣдствіи мы увидимъ близкое сходство Pt, Pd и Ni, а также Au, Ag и Cu, а теперь покажемъ параллелизмъ этихъ трехъ группъ. Отношеніе по физическимъ и химическимъ свойствамъ здѣсь дѣйствительно поразительно тождественно. Никкель, палладій и платина весьма тугоплавки (еще тугоплавче ихъ стояще передъ ними Fe, Ru, Os). Мѣдь, серебро и золото плавятся въ сильномъ жару гораздо легче, чѣмъ три предыдущихъ металла, а цинкъ, кадмій и ртуть плавятся еще легче. Никкель, палладій и платина весьма мало летучи, мѣдь, серебро и золото летучіе ихъ, а цинкъ, кадмій и ртуть представляютъ одни изъ наиболѣе летучихъ металловъ. Цинкъ окисляется легче Cu, возобновляется же труднѣе, такъ и Hg по отношенію къ Au. Эти отношенія для Cd и Ag суть среднія въ соответственныхъ группахъ. Сближенія подобнаго рода суть прямыя слѣдствія тѣхъ отношеній, какія составляютъ сущность периодическаго закона.

[13] Такъ и Ti, Pb, Bi, слѣдующіе по величинѣ атомнаго вѣса за ртутью, образуютъ кромѣ высшихъ формъ TiX^3 , PbX^4 и BiX^5 , еще низшія Ti^2O , PbO и BiX^3 . Для кадмія, какъ наиболѣе близкаго къ Hg, низшая степень окисленія также получена, накаливаніемъ щевелевокадмиевой соли.

киновари. Ртутная руда находится въ немногихъ только мѣстностяхъ, а именно: въ Испаніи (въ Альмаденѣ), въ Иллиріи, въ Японіи, Перу, Калифорніи. Въ началѣ 80-хъ годовъ г. Миненковымъ открыто богатое мѣсторожденіе киновари въ Бахмутскомъ уѣздѣ (около станціи Никитовки) Екатеринославской губ., и нынѣ Россія уже вывозитъ въ чужія страны ртуть, тамъ извлекаемую. Затѣмъ киноварь стали вырабатывать у насъ въ Дагестанѣ, а также въ полѣднее время въ Вост. Сибири. Руды ртути перерабатываются въ металлическую ртуть весьма легко, потому что связь металла съ сѣркою здѣсь мало прочна. Кислородъ, желѣзо, известь и многія другія тѣла могутъ легко при накаливаніи разрушать эту связь. При накаливаніи киновари съ желѣзомъ получается сѣрнистое желѣзо, при нагреваніи киновари съ известью получаютъ ртуть, сѣрнистый кальцій и сѣрно-известковая соль: $4HgS + 4CaO = 4Hg + 3CaS + CaSO^4$. При нагреваніи на воздухѣ или обжиганіи, сѣра выгораетъ, окисляется, образуется сѣрнистый газъ, и также получаютъ пары металлической ртути. Ртуть перегоняется легче всѣхъ другихъ металловъ, ея температура кипѣнія лежитъ при 351° , а потому ея выдѣленіе изъ природныхъ смѣшеній, разложенныхъ однимъ изъ упомянутыхъ способовъ, производится при накаливаніи сравнительно незначительномъ. Получаемую смѣсь паровъ ртути, воздуха и паровъ горѣнія охлаждають въ соответственныхъ трубахъ (водою или воздухомъ), и ртуть сгущается въ жидкій металлъ [14]. Въ годѣ добывается

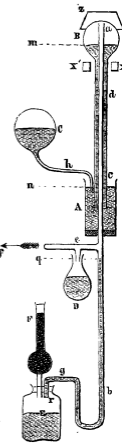
[14] При заводскомъ сгущеніи паровъ ртути, часть ихъ легко образуетъ черную массу мелкодробленыхъ частицъ, которыя даютъ ртуть металлическую при обработкѣ въ центробѣжныхъ снарядахъ, при прожиганіи и при новой перегонкѣ. Въ ртути замѣчается способность легко раздробляться на мельчайшія капли, трудно сливающимися въ сплошную массу. Достаточно ртуть взболтать съ азотною и сѣрною кислотами, чтобы произошелъ такой порошокъ ртути. Выдѣляемая (напр., возобновляющими веществами, какъ SO^2) изъ растворовъ ртути даетъ такой же порошокъ. Судя по опытамъ Нернста, такая измельченная ртуть, вступая въ реакціи, отдѣляетъ болѣе тепла, чѣмъ жидкая въ сплошномъ металлѣ, т. е. работа измельченія проявляется въ

во всемъ свѣтѣ около 4 тыс. тоннъ (250 тыс. пуд.).

Ртуть, какъ всякому извѣстно, есть металлъ жидкій при обыкновенной температурѣ. Своею бѣлизною и блескомъ она напоминаетъ серебро [15]. При +

видѣ тепла. Примѣръ этотъ не лишенъ поучительности при обсужденіи термохимическихъ выводовъ.

[15] Ртуть можно получать иногда прямо съ заводоу (въ желѣзныхъ бутылкахъ, вмѣщающихъ около 35 килогр.) въ совершенно чистомъ видѣ, но въ лабораторіяхъ, отъ употребленія (для ваннъ, для калиброванія и т. п.), часто попадають подмѣсы. Механически ртуть очищается такъ: въ стеклянную воронку вкладывается бумажная щѣлка съ тонкимъ отверстиемъ (отъ укола иглоу) и въ нее вливается ртуть, которая, медленно вытекая чрезъ отверстие, остается на фильтрѣ нечистоты. Иногда прожимаютъ чрезъ замшу или чрезъ торецъ дерева (какъ въ извѣстномъ опытѣ съ воздушнымъ насосомъ). Очищеніе отъ многихъ металловъ идетъ слабою азотною кислотою, если чрезъ выскій ея слой (въ высокой трубкѣ) заставить падать мелкія капли ртути (изъ тонкаго отверстія поронки), или чрезъ взбалтываніе съ сѣрною кислотою и воздухомъ. Ртуть хорошо очищается гальв. токомъ, если ее облить растворомъ $HgNO_3$. Но полное очищеніе ртути для амперометровъ и термометровъ достигается только въ безвоздушномъ пространствѣ (упр. паровъ ртути дана гл. 2, вын. 27). Для этой цѣли чаще всего примѣняется въ лабораторіяхъ приборъ Вейнгольда, схематически изображенный на прилагаемомъ рисункѣ. Онъ состоитъ изъ сосуда *A*, чрезъ дно котораго проходитъ стеклянная трубка *ab*. На верхнюю часть этой трубки надѣта болѣе широкая трубка *cd*, оканчивающаяся наверху шаромъ *B*. Изъ сосуда *C* (подобнаго маріоттовому сосуду) выливается по трубкѣ *h* ртуть, по мѣрѣ того, какъ въ *A* уровень ея понижается. Если изъ отверстія *f*, соединеннаго



Приборъ Вейнгольда для перегонки ртути въ безвоздушномъ пространствѣ. Описание въ текстѣ. 1/20.

+ 357° она кипитъ, при — 39° ртуть превращается въ ковкій кристалл. металлъ, при 0° ея удѣльный вѣсъ равенъ 13,596, а въ твердомъ состояніи при — 40° = 14,39 [16]. На воздухѣ ртуть не измѣняется, то есть неспособна окисляться при обыкновенной температурѣ, но при температурѣ близкой къ кипѣнію, какъ говорено во введеніи, окисляется, образуя HgO . Какъ сама металлическая ртуть, такъ и вообще ртутныя соединенія производять слюнотеченіе, дрожаніе рукъ и другіе болѣзненные припадки, особенно часто замѣчаемые у рабочихъ, подвергающихся дѣйствию меркуріальныхъ

ртутнымъ насосомъ, выкачать воздухъ, то въ кольцеобразномъ пространствѣ между трубками *ab* и *cd* ртуть поднимается, какъ въ барометрѣ, и займетъ уровень *m*, такъ что высота *mi* равна барометрической. Нижняя часть шара *B* наполнится ртутью, а верхняя представитъ пустоту. Тогда, при помощи кольцеобразной горѣлки, означенной на рисункѣ *xx*, ртуть въ шарѣ нагревается, но не столько, чтобы она не кипѣла, а только давала съ поверхности много паровъ. Эти ртутныя пары въ трубкѣ *ab* стануть спускаться, потому что придутъ въ прикосновеніе съ холодными (нижними) частями ртути, находящейся въ кольцеобразномъ пространствѣ *ab*, *cd*. Оттого въ *ab* будутъ падать капли перегонной ртути. Нижняя часть трубки *ab*, проходящей чрезъ сосудъ *A*, имѣетъ высоту болѣе барометрической и кончается загнutoю вѣтвью *tg*. Предъ началомъ выкачивания воздуха открытый конецъ *r* этой трубки погружается въ ртуть, а потому отъ *r* до уровня *g* будетъ находиться ртуть, какъ въ барометрѣ, и слѣдовательно, по мѣрѣ прибавленія перегонной ртути въ трубкѣ *ab*, часть ртути изъ отверстія *r* будетъ выливаться въ особый сосудъ *E*, снабженный сушительною трубкою (съ $CaCl_2$) *F*, недопускающею влагу воздуха спускаться на перегоняемую ртуть. Для полнаго высушиванія необходимо, чтобы и въ самой пустотѣ не могло быть паровъ воды, которая можетъ заключаться въ перегоняемой ртуть. Для этой цѣли на пути къ насосу трубка *ab* снабжена остроконьемъ *e*, къ которому герметически присоединенъ сосудъ *D* съ крѣпкою сѣрною кислотою. Во время перегонки, по временамъ (изъ *f*) производять выкачиваніе насосомъ, чтобы удалить газы, могущіе при нагреваніи выдѣляться изъ ртути. Такимъ образомъ въ *C* вливается перегоняемая (нечистая) ртуть, а въ *E* получается сухая, чистая, перегонная ртуть. Такая перегонка требуетъ очень мало пристома и даетъ около одного цѣля ртути въ часъ.

[16] Если объемъ жидкой ртути при 0° принятъ = 1000000, то при *t* онъ будетъ увеличенъ на $180,1t + 0,02t^2$, судя по опредѣленіямъ Ренью (перечисленнымъ мною въ 1875 г.), а по опредѣленіямъ Тизена на $181,6t + 0,08t^2$.

[17] паровъ или пыли ртутныхъ соединенийъ.

Такъ какъ многія соединенія ртути легко при накаливаніи разлагаются, подобно HgO или $HgCO^3$ [18], и такъ какъ Zn , Cd , Cu , Fe и др. выдѣляютъ ртуть изъ ея солей, то очевидно, что [19] ртуть обладаетъ меньшею химическою энергіею, чѣмъ металлы, ранѣе описанные, даже Zn и Cd . Азотная кислота, при обыкновенной температурѣ, дѣйствуя на избытокъ ртути, даетъ соль закиси ртути: $HgNO^3$ [20]. Та же кислота, при нагреваніи и при томъ взятая въ избыткѣ (выдѣляется окисъ азота), образуетъ соль окиси $Hg(NO^3)^2$. Эта послѣдняя [21] и по составу, и по свойствамъ напоминаетъ соли Zn , Cd . Слабая сѣрная кислота не дѣйствуетъ на ртуть, но крѣпкая растворяетъ ее, выдѣляя сѣрный газъ (не водородъ) и образуя, при слабomъ нагреваніи и при избыткѣ ртути,

[17] Алхимики ртуть называли меркуріемъ, а потому это слово часто замѣняетъ названіе ртути. Такъ, напр., говорятъ „меркуріальное леченіе“, то-есть пользованіе ртутными препаратами; меркурь-этиломъ называютъ $Hg(C^2H^3)^2$ и т. п.

[18] Всякія соли ртути, смѣшанныя съ Na^2CO^2 и накаленные, разлагаются, образуя CO^2 , кислородъ и пары ртути.

[19] Спрингъ (1888) показалъ, что твердая, сухая $HgCl$ постепенно разлагается въ присутствіи съ металлическою мѣдью. По опредѣленіямъ Томсена, образование изъ простыхъ гѣлъ граммового вѣса ртутныхъ соединеній развиваетъ тысячу единицъ тепла: Hg^2+O 42, $Hg+O$ 31, $Hg+S$ 17, $Hg+Cl$ 41, $Hg+Br$ 34, $Hg+J$ 24, $Hg+Cl^2$ 63, $Hg+Br^2$ 51, $Hg+J^2$ 34, $Hg+C^2N^2$ 19. Числа эти меньше гѣхъ, какія отвѣчаютъ K , Na , Ca , Ba , даже Zn и Cd , напр. $Zn+O$ 85, $Zn+Cl^2$ 97, $Zn+Br^2$ 76, $Zn+J^2$ 49, $Cd+Cl^2$ 93, $Cd+Br^2$ 75, $Cd+J^2$ 49.

[20] Соль эта легко даетъ кристаллогидратъ $HgNO^3 \cdot H^2O$, отвѣчающій орто-азотной кислотѣ H^2NO^4 (въ главѣ о фосфорѣ объяснено подробнѣе понятіе объ орто, пиро и мета-кислотахъ) съ замѣною одного H ртутью. Въ водянномъ растворѣ соль эта сохраняется только въ присутствіи свободной ртути, а иначе даетъ основныя соли окиси, о которыхъ сказано далѣе.

[21] Изъ насыщеннаго раствора ртути въ избыткѣ кипящей азотной кислоты кристаллизуется $Hg(NO^3)^2 \cdot 8H^2O$; вода эту соль разлагаетъ; при обыкн. температурѣ легко образуются кристаллы основної соли, состава $H \cdot (NO^3)^2 \cdot HgO \cdot 2H^2O$, а при избыткѣ воды получается желтая не растворимая основная соль $Hg(NO^3)^2 \cdot H^2O \cdot 2HgO$. Эти три соли отвѣчаютъ типу орто-азотной кислоты (H^2NO^4), съ замѣною 1, 2 и 3 раза двухъ водородовъ ртутью.

мало растворимую соль закиси Hg^2SO^4 , а при избыткѣ кислоты и значительномъ разогрѣваніи соль окиси $HgSO^4$ [22]. Щелочи не дѣйствуютъ на ртуть, а изъ металлоидовъ хлоръ, бромъ, сѣра и фосфоръ легко соединяются съ ртутью. Съ ними, какъ и съ кислотами, образуется два разряда соединеній: HgX и HgX^2 . Кислородное соединеніе перваго рода есть закись ртути Hg^2O , а втораго рода окись HgO ; хлористое соединеніе, отвѣчающее закиси, есть $HgCl$ — каломель, а окиси отвѣчаетъ $HgCl^2$ — сулема. Въ соединеніяхъ HgX ртуть одноатомна, т. е. имѣетъ подобіе съ металлами 1-й группы, а особенно изъ нихъ весьма сходна съ серебромъ. Въ соединеніяхъ же окиси ртути видно сходство съ MgO , CdO и тому под. Здѣсь атомъ ртути двухквивалентенъ, какъ въ формѣ RX^2 [23]. Всякое раство-

[22] Для полученія соли окиси должно брать большой избытокъ крѣпкой сѣрной кислоты и сильно нагрѣть. Съ малымъ количествомъ воды можно получить безвѣтные кристаллы $HgSO^4 \cdot H^2O$. Избытокъ воды, особенно нагрѣтой, даетъ основную соль (См. вын. 21) $HgSO^4 \cdot 2HgO$, которая отвѣчаетъ трехводной сѣрной кислотѣ $SO^3 + 3H^2O = S(OH)^6$ съ замѣною H^6 тремя Hg , эквивалентными въ соляхъ окиси именно H^6 , Ле-Шателье (1888) даетъ слѣдующее отношеніе между содержаніемъ на литрѣ эквивалентовъ:

$HgSO^4$	0,318	0,890	1,80	2,02
SO^3	0,752	1,42	2,10	2,40,

т. е. по мѣрѣ увеличенія крѣпости раствора, относительно уменьшается потребное количество свободной сѣрной кислоты.

[23] Въ 80-хъ и началѣ 90-хъ годовъ въ числѣ многихъ спорныхъ вопросовъ химіи видное мѣсто занималъ вопросъ о частичномъ вѣсѣ каломели, потому что тогда еще было не мало химиковъ, которые считали, исходя изъ углеродистыхъ веществъ (но забывая CO), въ которыхъ C обыкновенно четырехъ-атоменъ, атомность элементовъ (гл. 10 вын. 1) постояннымъ, твердымъ и исходнымъ свойствомъ элементарныхъ атомовъ, и ртути Hg приписывали исключительно двуатомныя свойства на основаніи того, что она даетъ меркуретиль $Hg(C^2H^3)^2$ и сулему $HgCl^2$, въ частичномъ вѣсѣ которыхъ судя по реакціямъ и плотности паровъ) не было сомнѣнія. А такъ какъ каломель $HgCl$ летуча, плотность паровъ ея (около 118, если для водорода 1) приводитъ къ частичному составу $HgCl$ и надо было поэтому признатъ въ ней ртуть одноатомною, то стремились это явленіе объяснить въ смыслѣ двуатомности ртути, прибѣгая къ гипотезѣ, что частица каломели содержитъ Hg^2Cl^2 , и что въ парахъ нѣтъ самой каломели Hg^2Cl^2 , а содержится только продукты ея распадены: сулема и ртуть: $Hg^2Cl^2 = HgCl^2 + Hg$. Тогда, во первыхъ, ртути можно было приписывать

прямое соединеніе, соответствующее типу закиси ртути HgX , съ хлористымъ водородомъ или съ хлористыми металлами даетъ бѣлый осадокъ каломели $HgCl$, потому что эта послѣдняя въ водѣ растворима очень мало: $HgX + MCl = HgCl + MX$. Въ растворимыхъ соединеніяхъ окиси ртути HgX^2 хлористый водородъ и хлористые металлы осадка не даютъ, потому что сулема $HgCl^2$ въ водѣ растворима. Ёдкія щел-

веды двуатомность, потому что въ каломели должно было видѣть соединеніе двухъ остатковъ $HgCl$ сулемы, гдѣ ртуть двуатомна (какъ въ C^2H^6 два остатка CH^3 , гл. 8) и во вторыхъ, плотность паровъ каломели (при предположеніи распада) дѣйствительно должна быть около 118, такъ какъ у сулемы она около 136, а у ртути около 100, слѣд., у каломели средняя, около 118. Такую гипотезу (подобныя гипотезы примѣнялись въ то время часто ко многимъ элементамъ) стремились, и не безъ нѣкотораго успѣха, оправдать опытнымъ путемъ, чтобы оправдать невѣрное, неладное допущеніе (т.-е. постоянство атомности). Особенно выдается здѣсь изслѣдованіе В. Мейера и Гарриса (1894). Оно показало 1) что изъ простаго глиняннаго сосуда, въ которомъ испаряется каломель, при 465° выдѣляется (диффундируетъ черезъ поры) болѣе паровъ ртути, чѣмъ хлора, т.-е. что въ сосудѣ остается часть сулемы и 2) что накаленный кусокъ KNO_3 , введенный въ паръ каломели, даетъ желтую окись ртути, а не черную закись, откуда и заключили, что въ парахъ нѣтъ каломели, а только смѣсь паровъ сулемы и ртути. Доказательность этихъ опытовъ сомнительна, во первыхъ, потому что разность въ скорости диффузій паровъ Hg и $HgCl^2$ ничтожна (ибо плотности пара мало отличаются, а квадратные изъ нихъ корни того менѣе), а закись ртути (см. далѣе въ текстѣ) и соед., ей отвѣчающія, не прочны, легко переходятъ (даже отъ дѣйствія свѣта) въ окись и метал. ртуть, а потому съ полнымъ правомъ можно предполагать, что часть каломели $HgCl$ существуетъ въ парахъ, а часть разлагается (вступаетъ въ равновѣсіе), но нѣтъ основанія признавать полное разложеніе, такъ какъ несомнѣнно существуютъ въ парахъ и газавъ частицы, указывающія на возможность различнаго атомности элементовъ, напр. CO и CO^2 , N^2O , NO и NH^2 , PCl^3 и PCl^5 или PF^3 и т. п. Поэтому, говоря вообще, постоянства атомности элементовъ нѣтъ въ природѣ вещей или это кажущееся постоянство есть только приемъ прежнихъ изслѣдователей, имѣющій свое историческое значеніе, возбуждавшее изслѣдователей, а въ частности, по отношенію къ частичному вѣсу каломели, до нынѣ нѣтъ основаній утверждать, что онъ иной, чѣмъ $HgCl$, какъ даетъ прямой опытъ, и если откроется, что каломель въ парахъ содержитъ Hg и $HgCl^2$ (вполнѣ или отчасти), это не коснется существа современныхъ химическихъ представлений объ измѣнчивой атомности.

лочи осаждаютъ изъ раствора HgX^2 желтую окись, а изъ HgX черную закись. Иодистый калий даетъ въ соляхъ закиси HgX грязный зеленоватый осадокъ HgI , а въ соляхъ окиси HgX^2 красный осадокъ HgI^2 . Эти признаки отличаютъ соли окиси ртути отъ солей закиси, составляющихъ переходъ отъ солей окиси къ самой ртути: $2HgX = Hg + HgX^2$. Какъ HgX , такъ и HgX^2 восстанавливаются водородомъ въ моментъ выдѣленія (напр., $Zn + H^2SO^4$), такими металлами, какъ цинкъ и мѣдь, а также и многими другими восстановителями, напр., фосфорноватистой кислотою, какъ низшею степенью окисленія фосфора, SO^2 , $SnCl^2$ и др. При этомъ соли окиси обыкн. сперва переходятъ въ соли закиси ртути, а потомъ эти послѣднія восстанавливаются въ металлическую ртуть. Эта реакція столь чувствительна, что даетъ возможность открыть присутствіе самыхъ малыхъ слѣдовъ ртути; такъ, напр., въ случаѣ отравленія ртуть открываютъ этимъ способомъ, погружая въ испытуемый растворъ мѣдную пластинку (особенно при пропусканіи гальв. тока), на которой и обнаруживается присутствіе ртути, т. е. мѣдь отъ осѣвшей ртути при потираніи получаетъ серебристо-бѣлый цвѣтъ. Пластинка мѣди, покрытая ртутью, при накаливаніи выдѣляетъ пары ртути и тогда приобретаетъ вновь свой первоначальный, красный цвѣтъ (если при этомъ она не окисляется). Соединенія закиси HgX отъ дѣйствія окислителей, даже воздуха, переходятъ въ соединенія окиси, особенно въ присутствіи кислотъ (иначе происходитъ основная соль): $2HgX + 2HX + O = 2HgX^2 + H^2O$, а соединенія окиси со ртутью болѣе или менѣе переходятъ въ закисныя: $HgX^2 + Hg = 2HgX$; поэтому, чтобы предохранить растворы солей закиси отъ образованія солей окиси, къ нимъ обыкновенно приливаютъ нѣсколько ртути.

Низшее кислородное соед. ртути, то есть закись Hg^2O , повидимому существуетъ только временно, такъ какъ вещество, осаждающееся отъ дѣйствія щелочей изъ раствора солей HgX въ видѣ чернаго осадка, разлагается (особенно отъ свѣта) при сохраненіи на желтую окись ртути и металлическую

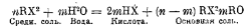
ртути, и относится тогда уже такъ же, какъ простая механическая смѣсь окиси HgO со ртутью (Guibourt и др.). Другая степень соединенія ртути съ кислородомъ есть извѣстная уже намъ **окись ртути** HgO , получаемая въ видѣ краснаго, кристаллическаго вещества при окисленіи ртути на воздухѣ и осаждающаяся въ видѣ желтаго порошка при дѣйствіи ѣдкаго кали на растворы солей типа HgX^2 . Въ этомъ случаѣ она аморфна и болѣе доступна дѣйствію разныхъ реагентовъ (гл. 11, вын. 32), чѣмъ тогда, когда находится въ кристаллическомъ состояніи. Впрочемъ, красная ртутная окись при растираніи даетъ порошокъ также желтаго цвѣта. Она немного растворима въ водѣ и образуетъ щелочной растворъ, выделяющій магнезію изъ раствора ея солей.

Ртуть непосредственно соединяется съ хлоромъ, и первый продуктъ соединенія есть **каломель** или однохлористая ртуть HgCl . Она же получается, какъ сказано выше, въ видѣ бѣлаго осадка при смѣшеніи растворовъ солей закиси ртути съ соляною кислотою или съ раств. хлористыхъ металловъ. Возстановляя сулему HgCl^2 въ кипящемъ водяномъ растворѣ сѣрнистымъ газомъ, также получаютъ осадокъ каломели. Она происходитъ также при нагреваніи сулемы съ ртутью [23 bis]. Каломель способна перегоняться, въ твердомъ видѣ имѣетъ удѣльный вѣсъ 7,0, кристаллизуется въ квадратной системѣ, безцвѣтна, но имѣетъ желтоватый отливъ, бурѣетъ отъ дѣйствія свѣта и при кипяченіи съ соляною кислотою разлагается на ртуть и сулему и примѣняется, какъ сильное слабительное. **Сулема**, или двуххлористая ртуть, HgCl^2 , многими способами получается изъ каломели и обратно въ нее переходитъ [24]. Избытокъ хлора (напр., царская

водка) переводитъ каломель и ртуть въ сулему. Она получила свое названіе отъ того, что летуча, и въ медицинѣ по нынѣ называется *Mercurius sublimatus seu corrosivus*. Плотность ея паровъ по отношенію къ водороду 135, слѣдовательно, частица ея содержитъ HgCl^2 . Она образуетъ безцвѣтные призматическіе кристаллы ромбической системы, кипятъ при 307° , растворяется въ спиртѣ. Приготовляютъ ее обыкновенно чрезъ возгонку смѣси сѣрнортутной соли съ поваренною солю: $\text{HgSO}^4 + 2\text{NaCl} = \text{Na}^2\text{SO}^4 + \text{HgCl}^2$. Сулема, будучи растворима въ водѣ и реагируя на бѣлковыя вѣщ., сильно ядовита, а потому примѣняется для дезинфекціи, особенно при хирургическихъ операціяхъ, для сохраненія образцовъ животныхъ, бальзамированія и т. п. Сулема соединяется съ окисью ртути, образуя хлорокись или основную соль [24 bis] состава HgCl^2HgO

HgCl^2 переходитъ въ каломель. Возстановленіе HgCl^2 въ HgCl еще легче происходитъ отъ дѣйствія свѣта въ присутствіи солей шавелевой к. (Шорасъ 1870), причежъ, по Кистяковскому (1902), дѣйствуетъ двойная соль, котор. можно получить, растворяя шавелертутную соль окиси HgC^2O^4 въ растворѣ KCl и которая представляетъ составъ слож. двойной кислой соли HCl и $\text{C}^2\text{H}^2\text{O}^4$, и металловъ K и Hg .

[24 bis] Какъ мало энергическія основанія (напр., MgO , ZnO , PbO , CuO , Al^2O^3 , Vl^2O^3 и т. п.), окись и закись ртути легко даютъ основныя соли, которыя образуются чаще всего прямо дѣйствіемъ воды на среднюю соль по общей (для окиси RO) схемѣ



или же происходитъ прямо изъ средней соли и основанія или его гидрата. Такъ, закисная азотнортутная соль при дѣйствіи воды даетъ основныя соли состава: $6(\text{HgNO}^2)\text{Hg}^2\text{OH}^2\text{O}$, $2(\text{HgNO}^2)\text{Hg}^2\text{OH}^2\text{O}$ и $3(\text{HgNO}^2)\text{Hg}^2\text{OH}^2\text{O}$. Изъ нихъ 1-я и 3-я хорошо кристаллизуются. Современный запасъ свѣдѣній объ основныяхъ соляхъ недостаточно полонъ для того, чтобы приступать къ ихъ описанію. Однако, уже нынѣ возможно видѣть слѣдующія стороны предмета: 1) основныя соли образуются преимущественно слабыми основаніями, 2) икоторыя металлы (указанные выше) особенно легко ихъ образуютъ, такъ что въ свойствахъ самого металла должна быть одна изъ причинъ образованія многихъ основныяхъ солей, 3) тѣ основанія, которыя легко даютъ основныя соли, обыкновенно легко образуютъ и двойныя соли, и 4) при образованіи основныяхъ солей, какъ всюду, гдѣ накопилось въ химіи достаточное количество фактовъ, ясно

[23 bis] Каломель (по японски „кейфунгъ“) уже много столѣтій готовится въ Японіи (и Китаѣ), гдѣ для этого нагреваютъ въ горшкахъ ртуть съ морской солюю, содержащею MgCl^2 и дающею HCl . Пары ртути съ этою HCl и кислородомъ воздуха и даютъ каломель: $2\text{Hg} + 2\text{HCl} + \text{O} = 2\text{HgCl} + \text{H}^2\text{O}$: образующаяся HgCl собирается, какъ возгонъ, на крышкахъ горшковъ (Дайверсъ 1894).

[24] Даже при раствореніи въ обыкновенной водѣ, особенно при дѣйствіи свѣта, часть

(подобныя соединенія даютъ Mg и Zn). Это соединеніе получается при смѣшеніи раствора сулемы съ окисью ртути или съ растворомъ двуугленатровой соли. Вообще въ соляхъ окиси и закиси ртути замѣчается склонность къ образованію основныхъ и двойныхъ солей [25].

видны условія равновѣсныхъ гетерогенныхъ системъ, какъ мы видѣли, напр., въ образованіи двойныхъ солей, кристаллогидратовъ и т. п.

Соли окиси ртути часто образуютъ двойныя соли, напр. сулема легко соединяется съ напатыремъ, образуя $Hg(NH^4)^2Cl^2$, вообще $HgCl^2 \cdot nMCl$. Если смѣсь $HgSO^4$ съ K^2SO^4 растворить въ слабой сѣрной кислотѣ, то растворъ легко выдѣляетъ большіе безцвѣтные кристаллы двойной соли состава: $K^2SO^4 \cdot 3HgSO^4 \cdot 2H^2O$. Буде получилъ кристаллическія соединенія $HgCl^2$ съ HCl и, HgJ^2 съ HJ , а Томсенъ $HgBr^2 \cdot nHBr \cdot 4H^2O$ описываетъ, какъ отлично кристаллизующуюся соль, плавящуюся при 13° , извѣстную въ расплавленномъ видѣ уд. вѣсъ 3.17 и обладающую высокимъ показателемъ преломленія. Заимѣя сверхъ того, что способность солей давать основныя соединенія находить себѣ значительное уясненіе со времени изслѣдованій (Вюрца, Лоренса и др.) гликоля (и сходныхъ съ нимъ многоатомныхъ спиртовъ) $C^2H^4(OH)^2$, п. ч. отвѣчающіе ему эфиры $C^2H^4X^2$ способны образовывать соединенія, содержащія $C^2H^4X^2 \cdot nC^2H^4O$. Съ другой стороны, есть поводъ думать, что способность образовывать основныя соли находится въ связи съ полимеризаціею основаній, особенно коллоидальныхъ, какъ это развивается въ статьѣ о кремнезѣмѣ, соляхъ свинца и вольфрамовой кислотѣ. Для теоретическихъ и опытныхъ изслѣдованій здѣсь предстоитъ еще обширный и плодотворнѣйшій рядъ изслѣдованій, на который нельзя не указать начинающимъ химикамъ.

[25] Двуіодистая ртуть HgJ^2 получается въ видѣ сперва желтаго, затѣмъ яркоредаго осадка при смѣшеніи растворовъ HgX^2 съ $2KJ$ и растворяется въ избыткѣ KJ (въ слѣдствіе образованія двойной соли $HgKJ^3$), NH^4Cl (по той же причинѣ) и др., кристаллизуется при обыкновенной температурѣ въ квадратныхъ призмахъ краснаго цвѣта. При ихъ нагреваніи до 126° образуются желтые ромбическія кристаллы, изоморфные по кристаллической формѣ съ сулемою. Это желтое видоизмѣненіе двуіодистой ртути очень непостоянно и при охлажденіи и растираніи переходитъ легко вновь въ болѣе прочное красное видоизмѣненіе. При сплавленіи получается желтая жидкость. Это диморфизмъ. Растворъ HgJ^2 въ KJ послѣ прибавки ѣдкаго кали (осадка не получается) даетъ съ амміакомъ (даже со слѣдами его) NHg^4J , т. е. NH^4Cl съ замѣною H^+ — Hg^2+ и Cl^- — J^- , по уравненію: $2HgJ + NH^3 + 3KNO = NHg^4J + 3KJ + 3H^2O$ и эта реакція примѣняется для открытія амміака (Несселеровъ реактивъ).

Синеродистая ртуть $Hg(CN)^2$ образуетъ одинъ изъ наиболее постоянныхъ растворимыхъ си-

Весьма примѣчательна способность ртути образовывать съ амміакомъ очень нестойкія соединенія, въ которыхъ ртуть замѣщаетъ водородъ амміака, и если взято соединеніе окиси ртути, то ея атомъ становится на мѣсто двухъ атомовъ водорода въ амміакѣ. Такъ, Плантамуръ и Гирцель показали, что осажденная и высушенная (при слабомъ нагреваніи) желтая окись ртути, при продолжительномъ нагреваніи (до 100° — 150°) въ струѣ сухого амміака, оставляетъ бурый порошокъ азотистой ртути N^2Hg^3 , происходящей по равенству: $3HgO + 2NH^3 = N^2H^3 + 3H^2O$ [25 bis]. Вещество это, водою, кислотами и щелочами измѣняемое (дастъ бѣлый порошокъ), очень сильно взрываетъ отъ удара и тренія, развивая азотъ и показывая, что связь ртути съ азотомъ очень слаба [26]. При дѣй-

неродистыхъ металловъ. Получается при раствореніи окиси ртути въ синильной кислотѣ и при кипяченіи берлинской лазури съ водою и окисью ртути. При этомъ въ осадкѣ получается окись желѣза. Синеродистая ртуть образуетъ безцвѣтное кристаллическое вещество, растворимое въ водѣ и отличающееся большою прочностію; сѣрная кислота не выдѣляетъ изъ нея HCN и даже ѣдкое кали не отнимаетъ синерода (тогда происходитъ, вѣроятно, сложная соль), но галоидныя кислоты выдѣляютъ HCN . Синеродистая ртуть (какъ и хлористая) соединяется съ окисью ртути, образуя $Hg^2O(CN)^2$, и особенно легко образуетъ двойныя соли, напр., $K^2Hg(CN)^4$. Подобныя же соединенія образуютъ и хлористые, и іодистые щелочные металлы, напр., очень хорошо кристаллизуется соль состава $HgKJ(CN)^2$, получающаяся прямымъ смѣшеніемъ растворовъ іодистаго кали и синеродистой ртути. Уэлльс (Wells, 1889) и Варе получили и изслѣдовали много подобныхъ двойныхъ солей и показали возможность образованія не только $HgCl^2MCl$ и $HgCl^2 \cdot 2MCl$, гдѣ M есть щелочной металл, напр., Ca , но и $HgCl^2 \cdot 3MCl$, $2(HgCl^2) \cdot MCl$, вообще $nHgX^2 \cdot mMX$, гдѣ X —разныя галоиды.

[25 bis] См. гл. 19, вын. 6 bis: Hg^2P^2 . При изученіи азотистыхъ металловъ необходимо имѣть въ виду соответственные фосфористые металлы.

[26] Hg^2N^2 сходна по составу съ Mg^2N^2 и т. п. (глава 14). Взрывчатость азотистой ртути, показывая, что связь между азотомъ и ртутью весьма не прочна, объясняетъ то обстоятельство, что такъ называемая гремучая ртуть или гремучертутная соль есть образецъ всѣхъ взрывчатыхъ соединеній. Это вещество готовится въ большихъ размѣрахъ для взрывчатыхъ смѣсей, оно входитъ въ составъ ружейныхъ капсюлей, отъ удара воспаляющихся и зажигающихся при этомъ пороховъ. Гремучертутная соль открыта Говардомъ и съ тѣхъ

ствія сжиженнаго амміака на желтую окись ртути Вейцъ получилъ также

поръ готовится такимъ образомъ, что одну часть ртути растворяютъ въ 12-ти частяхъ азотной кислоты, имѣющей удѣльный вѣсъ 1,36, и когда вся ртуть перейдетъ въ растворъ, приливаютъ 5,5 ч. девятидесятипроцентнаго спирта и массу взбалтываютъ. Тогда начинается реакція, сопровождающаяся самонагрѣваніемъ, происходящимъ отъ окисленія, совершающагося со спиртомъ. Дѣйствительно, при реакціи образуется много такихъ продуктовъ, которые происходятъ при дѣйствіи азотной кислоты на спиртъ (гликолевая кислота, эфиры и т. п.). Когда реакція сдѣлается довольно сильною, прибавляютъ еще столько же, какъ и въ началѣ, спирта, и тогда выдѣляется сѣрый осадокъ гремучей соли. Эта соль имѣетъ составъ $C^2Hg(NO^2)_2N$. Отъ удара и отъ нагрѣванія она взрываетъ. Ртуть въ ней можно замѣнять другими металлами, напр. мѣдью и цинкомъ, а также серебромъ. Серебряная соль $C^2Ag^2(NO^2)_2N$ получается совершенно сходно съ гремучертутною солью и еще легче взрываетъ, чѣмъ послѣдняя. При дѣйствіи на серебряную соль хлористыхъ щелочныхъ металловъ только половина серебра замѣняется щелочнымъ металломъ, а если все серебро замѣнится щелочнымъ металломъ, соль измѣняется въ своихъ свойствахъ и распадается. Очевидно изъ этого, что подобнаго рода соединения происходятъ на счетъ образования такихъ веществъ, въ которыхъ ртуть и подобные ей металлы связаны непрочнымъ образомъ съ азотомъ. Калий и другіе легкіе металлы неспособны вступать въ подобнаго рода связь, и потому замѣна ртути калиемъ влечетъ за собою распаденье самой группировки. Исслѣдованіе состава гремучихъ соединений въ особенности производилось Гей-Люссакомъ и Либихомъ, но только исслѣдованія Л. Н. Шишкова разъяснили составъ и отношеніе этого вещества къ другимъ углеродистымъ соединеніямъ. Шишковъ показалъ, на основаніи реакцій, что гремучертутная соль отвѣчаетъ нитро-кислотѣ $C^2H^2(NO^2)_2N$. Взрывчатость зависитъ отчасти отъ содержанія группы NO^2 одновременно съ содержаніемъ углерода, а мы знаемъ уже, что въ такіа нитротѣла взрываются. Если представить, что NO^2 замѣщено водородомъ, то получимъ тѣло состава C^2H^2N . Это будетъ ацетонитрилъ, то есть уксусная кислота $-NH^2-$, $-2H^2O$, или синеродистый метилъ CN^2CN , какъ это показано въ главѣ 6-й. Образование уксуснаго соединенія при дѣйствіи азотной кислоты на спиртъ весьма понятно, потому что уксусная кислота и происходитъ чрезъ окисленіе спирта, а происхожденіе элементовъ амміака, необходимаго для образованія нитрила, понимается изъ того, что азотная кислота, при дѣйствіи возстающихъ веществъ, даетъ во многихъ случаяхъ амміакъ (гл. 6, вын. 27). Затѣмъ въ гремучей кислотѣ найдена связь съ гидроксиламиномъ, но подробности, сюда относящіяся, должно искать уже въ органической химіи. Взрывчатость гремучей ртути, быстрота ея разложенія (порохъ и даже пироксилинъ горятъ медленно, даютъ

взрывчатое соединеніе съ окисью ртути N^2Hg^4O , которое отвѣчаетъ окиси аммонія $(NH^4)^2O$ съ замѣною всего водорода ртутью. Растворъ амміака даетъ гидраты той же окиси, которой отвѣчаетъ и рядъ солей NHg^2X (см. выноски 25), обыкновенно въ водѣ нерастворимыхъ и способныхъ разлагаться со взрывомъ. Но чаще и легче образуются соли того же типа, но съ однимъ атомомъ ртути NH^2HgX , изученныя преимущественно Кеномъ. Такъ, если къ раствору сулемы прибавлять амміака (или лучше обратнo), то происходитъ бѣлый осадокъ, извѣстный подъ названіемъ благаго меркуріальнаго осадка (*Mercurius praecipitatus albus*) или **хлористаго меркураммонія** NH^2HgCl , который можно рассматривать, не только какъ нашатырь съ замѣною въ немъ H^2 —ртутью, но и какъ HgX^2 , гдѣ одинъ $X=Cl$, а другой амміачному остатку: $HgCl^2 + 2NH^3 = NH^2HgCl + NH^4Cl$. При нагрѣваніи NH^2HgCl распадается, образуя $HgCl$; нагрѣтый въ сухомъ HCl образуетъ NH^4Cl и $HgCl^2$. Извѣстны и другія простыя и двойныя соли меркураммонія NH^2HgX . Писци (1890) по-

мѣнѣ сильныи взрывъ) и сила взрыва таковы, что взрывомъ нѣкотораго количества этого вещества (слабо прикрытаго) дробятся массивныя предметы. Забѣдательныя наблюденія Эбеля (Abel) надъ сообщеніемъ взрыва отъ одного тѣла къ другому. Если пироксилинъ зажечь въ открытомъ пространствѣ, то онъ сгораетъ спокойно, но если рядомъ взорветъ гремучую ртуть, то разложеніе пироксилина совершается комментадно, и тогда онъ дробитъ предметы, на которыхъ лежитъ—столь быстро разложеніе. Эбель объясняетъ это тѣмъ, что взрывъ гремучей соли приводитъ частицы пироксилина въ особое, какъ бы гармоническое сотрясеніе, способствующее быстрому разложенію всей массы. Этимъ быстрымъ разложеніемъ взрывчатыхъ веществъ обуславливается различіе взрыва отъ горѣнія. Сверхъ того, Бертело показалъ, что отъ того вида сильнаго молекулярнаго сотрясенія, которое происходитъ при взрывѣ гремучей ртути, вообще нарушается напряженное или неустойчивое равновѣсіе веществъ эндотермическихъ или способныхъ разлагаться съ выдѣленіемъ тепла, напр. синеродъ, нитросоединенія, закись азота и т. п. Торпе показалъ, что сѣроуглеродъ CS^2 , какъ вещество эндотермическое, также разлагается отъ близкаго взрыва гремучей ртути, причѣмъ происходитъ сѣра и уголь. Эти опыты взрывчатыхъ веществъ представляють, такимъ образомъ, неисчерпаемый химической интересъ и преслѣдуются учеными, несмотря на опасность работъ съ подобными веществами.

казаль, что всё соединенія HgH^2NX можно считать за соединеніе вышеуказаннаго Hg^2NX съ NH^4X , потому что ихъ сумма $= 2HgH^2X$ [26 bis].

Ртуть, какъ жидкій металлъ, способна растворять другіе металлы и образовывать тверд. и жидк. металлическіе растворы или сплавы. Они носятъ общее названіе **сортучекъ** или **амальгамъ**. Такое раствореніе металловъ въ ртути совершается нерѣдко съ выдѣленіемъ большого количества тепла, какъ, напр., при раствореніи калия и натрія (гл. 12, вын. 39), а иногда съ поглощеніемъ тепла, какъ напр., при раствореніи свинца. Очевидно, что явленія этого рода чрезвычайно сходственны съ явленіями растворенія солей и другихъ веществъ въ водѣ; но здѣсь съ очевидностью доказывается то, что надъ водяными растворами видѣть гораздо труднѣе: раствореніе металловъ въ ртути сопровождается образованіемъ опредѣленныхъ химическихъ соединеній ртути съ растворяющимися металлами. Это доказывается тѣмъ, что такіе растворы при прожиманіи (лучше всего въ замшѣ) оставляютъ твердыя, опредѣленные химическія соединенія ртути съ металлами. Очень трудно, однако, имѣть ихъ въ чистомъ видѣ, потому что отдѣлить послѣдніе слѣды ртути, механически распредѣляющей между кристаллическими соединеніями, затруднительно. Тѣмъ не менѣе, во многихъ случаяхъ такія соединенія получены несомнѣнно, и ихъ опредѣленность со-

состава видна изъ того, что многія амальгамы имѣютъ ясное кристаллическое сложеніе,—особый характерный видъ, свою опред. температуру плавленія, иногда, какъ при сплавахъ съ Na или K, болѣе высокую, чѣмъ у входящихъ металловъ и т. п. Такъ, напр., при раствореніи въ ртути около $2\frac{1}{2}\%$ натрія, получается амальгама твердая, кристаллическая, весьма хрупкая и мало измѣняющаяся на воздухѣ. Она содержитъ соед. $NaHg^5$ (гл. 12 вын. 39). Хотя вода ее разлагаетъ, съ выдѣленіемъ водорода, но медленно, чѣмъ другія амальгамы, и это дѣйствіе воды показываетъ только, что связь натрія съ ртутью слаба, точно такъ, какъ слаба связь ртути со многими другими элементами, напр., съ азотомъ. Ртуть непосредственно растворяетъ, и притомъ весьма легко, калий, натрій, цинкъ, кадмій, олово, золото, висмутъ, свинецъ и др., а изъ такихъ растворовъ или сплавовъ болѣею частью легко извлечь вполне опредѣленные соединенія, такъ, напр., соединеніе ртути съ серебромъ имѣетъ составъ $HgAg$ и Ag^2Hg^2 . Мѣдь хотя легко съ поверхности соединяется съ ртутью, потому что мѣдные предметы, натерые ртутью, покрываются бѣлымъ слоемъ этого металла, но, однако, медленно образуетъ сортучку; еще труднѣе соединяется со ртутью платина. Этотъ металлъ даетъ сортучку особенно легко только тогда, когда взять въ видѣ мелкаго порошка. Если амальгаму натрія бросить въ растворъ солей платины, то натрій восстанавливаетъ платину и выдѣляющаяся платина растворяется въ ртути. Всѣ почти металлы даютъ сортучки особенно легко, если ихъ растворы разлагаются гальваническимъ токомъ—такъ, чтобы отрицательнымъ полюсомъ (катодомъ) служила ртуть; металлы, выдѣляясь тогда, растворяются въ ртути. Такъ можетъ быть получена даже амальгама желѣза, хотя желѣзо въ сплошномъ видѣ не растворяется въ ртути. Нѣкоторыя изъ амальгамъ встрѣчаются въ природѣ, таковы, напр., амальгамы серебра. Амальгамы, употребляются въ практикѣ въ значительныхъ количествахъ. Такъ, растворимость серебра въ ртути служитъ для извлеченія этого металла изъ рудъ

[26 bis] Способность къ замѣщенію водорода въ хлористомъ аммоніи металломъ проявляется также и въ Zn и Cd. Квасникъ (1892) дѣйствіемъ амміака на алкогольный растворъ $CdCl^2$ и $ZnCl^2$ получилъ вещества общей формулы $M(NH^2Cl)^2$, образованныя какъ бы изъ двухъ частицъ нашатыря замѣщеніемъ 2 атомовъ водорода двухатомнымъ металломъ. Вещества эти представляютъ бѣлые мелкокристаллическіе порошки. При нагреваніи, $\frac{1}{2}$ амміака выдѣляется, и образуется соединеніе состава $MCINH^2Cl$.

Замѣтимъ еще, что въ рядѣ Mg, Zn, Cd и Hg способность давать двойныя соли разнороднаго состава возрастаетъ съ возрастомъ атомнаго вѣса. Такъ, по наблюденію Wells и Walden (1893), по типу $MClmRCl^2$ ($M = K, Li, Na, \dots$, $R = Mg, Zn, \dots$) отношеніе m для Mg 1:1, для Zn 3:1, 2:1 и 1:1; для Cd извѣстны кромѣ того соли съ отношеніемъ 4:1, а для Hg 3:1, 2:1, 1:1, 2:3, 1:2 и 1:5.

при способѣ амальгамации и для серебрения черезъ огонь. Точно то же должно сказать о золотѣ. Амальгама олова, неспособная кристаллизоваться и получающаяся раствореніемъ олова въ ртути, составляетъ блестящую подводу обыкновенныхъ прежде зеркаль

(нынѣ подводятъ зеркала серебромъ гл. 24), которая наносится на шлифованную поверхность стекла посредствомъ простого механическаго прижиманія оловянныхъ листовъ, облитыхъ ртутью, къ очищенной поверхности зеркала [27].

СЕМНАДЦАТАЯ ГЛАВА.

Боръ, алюминій и сходные съ ними металлы III группы.

Если сопоставить элементы съ малымъ вѣсомъ атома, разсмотрѣнные нами до сихъ поръ, то можно ясно

[27] Считаю уместнымъ обратить здѣсь вниманіе на недостатки по періодической системѣ (гл. 15) элемента (эка-кадмія), промежуточнаго между кадміемъ и ртутью. Но такъ какъ въ 9-мъ рядѣ неизвѣстно ни одного элемента, то быть можетъ, что весь этотъ рядъ составляютъ элементы, не способные къ существованію, или на мѣсто его можно поставить рѣдкіе металлы (см. конецъ гл. 17). Однако, пока это не демонстрировано какимъ-либо способомъ, можно полагать, что свойства эка-кадмія будутъ среднія между Cd и Hg. Онъ долженъ имѣть вѣсъ атома около 155, образоватъ окисъ EeO , малопрочную закись Ee^2O , оба должны быть основаніями не сильными, легко дающими двойныя и основныя соли. Объемъ окиси будетъ близокъ къ 17,5, потому что у Cd объемъ около 16, у HgO 19. Поэтому плотность окиси будетъ близка къ $171:17,5 = 9,7$. Металлъ долженъ быть легкоплавкій, окисляющийся при накаливаніи, сѣраго цвѣта, съ уд. объемомъ около 14 (Cd = 13, Hg = 15), а потому его уд. вѣсъ (155:14) будетъ близокъ къ 11-ти. Подобный металлъ неизвѣстенъ. Но въ 1879 г. Даль (Dahl) въ Норвегіи открылъ на островѣ Отерѣ, недалеко отъ Кругере, въ жилѣ известковаго шпата, а именно, въ никелевой рудѣ, тамъ найденной, присутствіе новаго металла, названнаго имъ *норвегіемъ* и представляющаго нѣкоторое сходство съ экакадміемъ. Дальнѣшныя свѣдѣнія мнѣ неизвѣстны и быть можетъ тутъ нѣтъ новаго элемента. Растворъ обожженнаго минерала въ кислотѣ былъ двукратно осажденъ сѣроводородомъ и вновь обожженъ, полученная окисъ легко возстановилась.

Къ числу такихъ же мало удостовѣренныхъ металловъ, сопровождающихъ цинкъ, принадлежатъ бы, повидимому, актиній Фипсона (1881), есдибы свѣдѣнія о немъ были достовѣрныя и его названіе не давало бы повода смѣшивать его съ актиніемъ; обладающимъ радиоактивными свойствами, о кот. упоминается въ гл. 21 при уранѣ.

видѣть, что въ числѣ ихъ, судя по формамъ высшихъ ихъ соединений, не достаетъ одного элемента между берилліемъ и углеродомъ. Дѣйствительно, литій $\text{Li} = 7$, даетъ LiX , бериллій $\text{Be} = 9$, образуетъ BeX^2 , а потомъ слѣдуетъ углеродъ $\text{C} = 12$, дающій CX^4 . Очевидно, что для полноты ряда должно ожидать элемента, образующаго RX^3 и имѣющаго атомный вѣсъ болѣе 9-ти и менѣе 12-ти. Таковъ и есть боръ, $\text{B} = 11$, образующій BX^3 . Литій и бериллій металлы, углеродъ металлическихъ свойствъ не имѣетъ; боръ въ свободномъ состояніи является, какъ углеродъ, въ нѣсколькихъ видахъ, составляющихъ переходныя формы отъ металловъ къ металлоидамъ. Литій даетъ энергическую ѣдкую щелочь, бериллій образуетъ основаніе весьма слабое; слѣдовательно, въ окислѣ бора B^2O^3 должно ожидать еще болѣе слабыхъ свойствъ основанія и часть кислотныхъ свойствъ, тѣмъ болѣе, что CO^2 и N^2O^5 , слѣдующіе за B^2O^3 по составу и періодическ. системѣ, образуютъ уже кислотные окислы. И дѣйствительно, въ единственномъ извѣстномъ до сихъ поръ окислѣ бора проявляется слабый основной характеръ вмѣстѣ со свойствами слабого кислотнаго окисла. Это видно даже въ томъ, что растворъ B^2O^3 , измѣняя синий цвѣтъ лакмуса въ слабо красный, на куркумовую бумажку дѣйствуетъ, какъ щелочь, что служитъ даже для открытія B^2O^3 въ растворѣ. Борнощелочныя соли имѣютъ сами по себѣ щелочную реакцію, что ясно указываетъ на сла-

бый кислотный характеръ борной кислоты. Если ихъ смѣшать въ растворѣ съ соляной кислотой, то борная кислота освобождается, и если въ такой растворъ опустить куркумовую бумажку и потомъ эту послѣднюю высушивать, то избытокъ HCl улетучивается, а борная кислота остается на бумажкѣ и сообщаетъ куркумѣ бурое окрашивание, подобное тому, какое даютъ щелочи. Окись бора или борный ангидридъ входитъ въ составъ многихъ минераловъ или въ соед. съ основаниями, или въ малыхъ количествахъ, какъ изоморфная подмѣсь, замѣняющая не кислоты, а основания, а именно, чаще всего глиноземъ (Al_2O_3), потому что, по мѣрѣ прибыли борнаго ангидрида, обыкновенно количество глинозема въ нихъ уменьшается. Такая замѣщаемость оправдывается одинаковостію атомнаго состава окисловъ алюминія (глинозема) и бора. Дѣленіе окисловъ на основные и кислотные никакъ не можетъ быть рѣзкимъ, и здѣсь встрѣчается наиболѣе убѣдительное тому доказательство: окислы бора и алюминія относятся именно къ числу переходныхъ, близкихъ къ самому предѣлу, разграничивающему кислоты отъ оснований. Ихъ форма R^2O^3 составляетъ переходъ отъ основныхъ R^2O и RO къ кислотнымъ R^2O^5 , RO^3 . Если обратимъ вниманіе на хлористыя соединения, то замѣтимъ, что хлористый литій растворимъ въ водѣ и не летучъ, водой не разлагается; хлористые бериллій и магній уже болѣе летучи, и хотя не вполне, но водой разлагаются; хлористые боръ и алюминій еще болѣе летучи и водой разлагаемы. Такимъ образомъ положеніе бора и алюминія въ ряду другихъ элементовъ весьма ясно опредѣляется величиною ихъ атомнаго вѣса и указываетъ намъ на то, что въ этихъ элементахъ нельзя ждать новыхъ, рѣзкихъ химическихъ отравленій.

Боръ извѣстенъ былъ первоначально въ видѣ боронатровой соли $\text{Na}^2\text{B}^4\text{O}^{10}\text{H}^2\text{O}$, или *бурь*, или тинкала, который привозили изъ Азіи, гдѣ онъ встрѣчается въ растворѣ въ нѣкоторыхъ озерахъ Тибета. Та же соль найдена въ озерахъ Калифорніи и Невады въ С. А. С. Штатахъ [1].

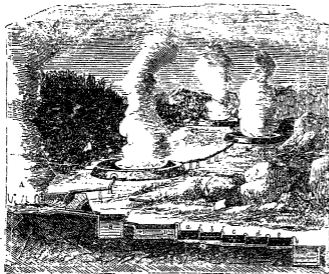
Впослѣдствіи борную кислоту нашли въ водѣ морей и нѣкоторыхъ минеральныхъ источниковъ и во многихъ минералахъ [2]. Открывается она въ нихъ при помощи того зеленого окрашивания, которое сообщаетъ пламени спирта, способнаго растворять свободную борную кислоту [3]. Много бор-

[1] Буря или прямо извлекается изъ озеръ, или чрезъ нагреваніе природной борноизвестковой натровой соли (см. выш. 2) съ содою, или получается изъ тосканской не очищенной борной кислоты и соды (CO^2 выдѣляется). Буря относительно легко даетъ пересыщенные растворы (Жернезъ), изъ которыхъ кристаллизуется въ октаэдрическихъ формахъ, какъ при обыкновенной температурѣ, такъ и при нагреваніи, содержа $\text{B}^4\text{Na}^2\text{O}^5\text{H}^2\text{O}$. Удѣлъ 1,81. Если же кристаллизація происходитъ въ открытыхъ сосудахъ, то при температурѣ ниже 56° получается обыкновенный призматическій кристаллогидратъ $\text{B}^4\text{Na}^2\text{O}^5\text{H}^2\text{O}$. уд. вѣсъ 1,71, вывѣтривающійся въ сухомъ воздухѣ при обыкновенной температурѣ. 100 ч. воды при 0° растворяютъ около 3 ч. этого кристаллогидрата, при 50° 27 ч., при 100° 201 ч. Буря при нагреваніи плавится, теряетъ воду и даетъ безводную соль, которая въ краснокальномъ жару плавится въ подвижную жидкость, застывающую въ прозрачное аморфное стекло, которое (уд. вѣсъ 2,37) предъ застываніемъ приобретаетъ вязкость, свойственную обыкновенноку расплавленному стеклу. Расплавленная буря растворяетъ многіе окислы, и отъ содержанія ихъ застывшее борное стекло приобретаетъ характерные оттѣнки: отъ окиси Co — темносиній, Ni — желтый, Cr — зеленый, Mn — аметистовый, U — свѣтложелтый и т. д. Вслѣдствіе легкоплавкости и способности растворять окислы, буря употребляется при спайваніи и свариваніи металловъ. Въ составъ стразъ и друг. легкоплавкихъ стеколъ часто вводятъ бурю, и вообще, многіе виды стеколъ, приготовляемыхъ нынѣ для специальныхъ цѣлей (напр. для термометровъ и т. п.), часто содержатъ элементы бурь.

[2] Между минералами, содержащими B^2O^3 , упомянемъ борноизвестк. соль $(\text{CaO})^2(\text{B}^2\text{O}^3)^2(\text{H}^2\text{O})^6$, найденную и добываемую въ Малой Азіи около Бруссы; *боранитъ* (стаффуртитъ) $(\text{MgO})^2(\text{B}^2\text{O}^3)^2\text{MgCl}^2$ въ Стаффуртѣ, правильной системы, большіе кристаллы и аморфныя массы (уд. вѣсъ 2,95), применяемая въ технику; *ермьевитъ* (Дамуръ) AlBO^3 или $\text{Al}^2\text{O}^3\text{B}^2\text{O}^3$, найденный въ Адунчалонскомъ хребтѣ, представляетъ безцвѣтныя, прозрачныя призмъ (уд. вѣсъ 3,28), похожія на апатитъ; *далоцитъ* $(\text{CaO})^2(\text{SiO}^2)^2\text{B}^2\text{O}^3\text{H}^2\text{O}$ и *улекситъ* или ту борно-натровоизвестковую соль, изъ которой въ Америкѣ (выш. 1) стали готовить много бурь. Въ турмалинахъ, аксметяхъ и т. п. иногда входитъ до 10% B^2O^3 .

[3] Для демонстрированія этого зеленого окрашивания лучше всего брать спиртовый растворъ летучаго борнаго эфира, легко получаемаго при дѣйствіи BCl^3 на спиртъ.

ныхъ соединеній, примѣняемыхъ въ промышленности, получается изъ нечистой борной кислоты, добываемой въ Тосканѣ изъ такъ называемыхъ фуमारолъ (suffioni). Въ этихъ мѣстахъ, представляющихъ остатки вулканической дѣятельности, изъ земли выходятъ горячіе водяные пары, смѣшан-



Извлеченіе борной кислоты изъ тосканскихъ фуमारолъ.

ные съ азотомъ, сѣрнистымъ водородомъ, самымъ малымъ количествомъ борной кислоты [3 bis], амміакомъ и другими подмѣсами. Борная кислота можетъ содержаться въ водяныхъ парахъ, потому что она съ ними отчасти

[3 bis] П. Чижевскій показалъ въ 1884 г. (въ Женевѣ), что при испареніи растворовъ многія соли уносятся парами, напр., если кипитъ растворъ поташа, содержащій около 17—20 гр. K^2CO^3 на литръ, то съ каждымъ литромъ выдѣляющейся воды уносится около 5 миллигр. соли. Улетучиваніе въ подобныхъ условіяхъ Li^2CO^3 ничтожно, а Na^2CO^3 раза въ два меньше, чѣмъ K^2CO^3 . Улетученіе B^2O^3 несравненно значительнѣе, напр., когда кипѣлъ растворъ, содержащій на литръ 14 гр. B^2O^3 , каждый литръ испаряющейся воды уносилъ съ собою около 350 миллигр. B^2O^3 . Когда Чижевскій пропускалъ пары воды чрезъ трубку, содержащую B^2O^3 при 400° , то уносилось столь много вещества, что пламя бузеновой горѣлки, куда впускались пары, ясно окрашивалось въ зеленый цвѣтъ, но при замѣнѣ паровъ воды воздухомъ — окрашивание тотчасъ исчезало. Когда въ пары воды, содержащія въ себѣ B^2O^3 , Чижевскій поставилъ трубку съ холодными стѣнками, то на нихъ получилъ кристаллическій осадокъ гидрата $B(OH)^3$. Сверхъ того, этотъ же изслѣдователь замѣ-

улетучивается, и если растворъ борной кислоты кипятить, то въ перегонѣ всегда содержится нѣкоторое количество этого вещества [4].

Если въ избытокъ горячаго крѣпкого раствора $NaHO$ ввести борную кислоту, то при медленномъ охлажденіи кристаллизуется соль $NaB^2O^4 \cdot 4H^2O$,

въ которой на B^2O^3 содержится Na^2O . Ее можно бы назвать среднею солью, если бы она не имѣла сильно щелочной реакціи и не распадалась бы легко на щелочь и болѣе прочную буру или двуборнатовую соль, уже упомянутую выше и содержащую $2B^2O^3$ на Na^2O [5]. Эта же соль получается при дѣйствиі борной кислоты на растворъ соды. Бура хорошо очищается кристаллизаціею отъ подмѣсей и обыкновенно содержитъ въ кристаллахъ $Na^2O + 2B^2O^3 + 10H^2O = Na^2B^4O^7 \cdot 10H^2O$. Если насыщенный при нагреваніи растворъ буры смѣ-

шать съ крѣпкой соляной кислотой, то образуется поваренная соль и нор-

титъ, что съ повышеніемъ температуры паровъ возрастаетъ количество увлекаемаго ими B^2O^3 , что кристаллы $B(OH)^3$, помѣщенные въ пространствѣ водяныхъ паровъ (хотя бы лишенныхъ движенія), улетучиваются, что даетъ возможность видѣть, что здѣсь дѣло не сводится на механическое увлеченіе и основывается на способности B^2O^3 и $B(OH)^3$ переходить въ пары въ средѣ водянаго пара.

[4] Отчего внутри земли образуются такіе пары, содержащія борную кислоту, въ настоящее время подлинно неизвѣстно. Дюма предполагаетъ, что это зависитъ отъ содержанія на нѣкоторой глубинѣ земли сѣрнистаго бора B^2S^3 (другіе думаютъ азотистаго). B^2S^2 можетъ быть искусственно получены при накаливаніи смѣси борной кислоты и угля въ струѣ паровъ сѣрнистаго углерода и прямымъ соединеніемъ накалиннаго сѣрнистаго бора съ парами сѣры и др. Попадающаеся при этомъ почти не кристаллическое соединеніе B^2S^3 (уд. в. 1,55) нѣсколько летуче, имѣетъ неприятный запахъ и чрезвычайно легко разлагается водой, образуя борную кислоту и сѣроводородъ: $B^2S^3 + 3H^2O = B^2O^3 + 3H^2S$. Предполагаютъ, что находящіяся на нѣкоторой глубинѣ залежи сѣрнистаго бора приходятъ въ соприкосновеніе съ просачивающейся морской водой, сильно разогрѣваются

мальный кристаллическій гидратъ борной кислоты $B(OH)_3$, мало (около 3%)

и даютъ водяные пары, сѣрный водородъ и борную кислоту.

Содержаніе борнаго ангидрида въ парахъ тосканскихъ фумароль и сульфурій весьма незначительно, а именно, менѣе $\frac{1}{100}$ %, а потому прямое извлеченіе было бы весьма не экономично; потому-то для испаренія воды пользуются тѣмъ тепломъ, которое заключается въ извергаемыхъ парахъ. Для этого поступаютъ такимъ образомъ: надъ трещинами, выдѣляющими пары, устроены вѣстелища для воды, въ нихъ напускаютъ воду изъ близълежащихъ источниковъ. Черезъ эту воду должны проникать пары, при этомъ они отдають водѣ всю борную кислоту, содержащуюся въ нихъ, и нагревають воду такъ, что черезъ сутки она даже кипитъ, но все-таки такая вода представляетъ очень слабый растворъ борной кислоты. Такой растворъ спускаютъ въ ниже лежащія бассейны и опять насыщаютъ парами, выдѣляющимися изъ земли, причемъ совершается испареніе нѣкотораго количества воды и поглощается новое количество борной кислоты; то же происходитъ въ слѣдующемъ бассейнѣ и т. д., такъ что въ водѣ скопляется довольно значительное количество B_2O_3 . Изъ послѣдняго резервуара и пускаютъ растворъ въ сосуды В, Д для отстаиванія, а потомъ въ рядъ сосудовъ, а, б, с. Въ этихъ послѣднихъ свинцовыхъ сосудахъ растворъ испаряется дѣйствіемъ паровъ, выходящихъ также изъ земли, и растворъ здѣсь достигаетъ плотности въ 10 и 11° Бомэ.

[5] Металлы подобные Na, K, Li даютъ соли типовъ MBO_3 и MH_2BO_3 . Растворъ буры $Na_2B_4O_7$ имѣетъ щелочную реакцію, разлагаетъ амміачныя соли съ выдѣленіемъ NH_3 (Volley), поглощаетъ CO_2 , какъ щелочь, растворяетъ іодъ, какъ щелочь (Георгіевичъ), и водою, очевидно, разлагается. Такъ, Генр. Розе показалъ, что крѣпкіе растворы буры съ $AgNO_3$ даютъ осадокъ борно-серебряной соли, а слабыя осаждаютъ, какъ щелочь, окисъ серебра. Георгіевичъ (1888) показалъ, что всякія кислоты, дѣйствуя на смѣсь растворовъ KJ и KJO_3 даютъ іодъ, а борная кислота не даетъ. Бертело въ слабыхъ водныхъ растворахъ $NaHO$ получилъ выдѣленіе тепла на пайное количество щелочи (40 гр. $NaHO$) $11\frac{1}{2}$ тыс. калор., когда взято было отношеніе Na_2O къ $2B_2O_3$ (какъ въ бурѣ), и только 4 тыс. калор., когда отношеніе было Na_2O къ B_2O_3 , изъ чего и заключаютъ, что вода разлагаетъ очень сильно такія борнатровыя соли, въ которыхъ щелочи болѣе, чѣмъ въ бурѣ. Лоранъ (1849) получилъ натрово соединеніе $Na_2O_4B_2O_3 \cdot 10H_2O$, содержащее еще вдвое болѣе B_2O_3 , чѣмъ бура, когда кипятилъ смѣсь буры съ пайнымъ количествомъ нашатыря до полного прекращенія амміачнаго запаха.

Изъ этихъ отношеній очевидно, что слабыя кислоты столь же охотно и легко образуютъ кислоты соли, то-есть содержащія много кислотнаго окисла, какъ слабыя основанія даютъ основныя соли. Эти отношенія еще болѣе уясняются при знакомствѣ съ такими слабыми

растворимый въ холодной водѣ, состава $B_2O_3 \cdot 3H_2O$, что и служить легчайшимъ способомъ для полученія борной кислоты. Вода легко выдѣляется изъ этого гидрата: при 100° теряется половина, а при дальнѣйшемъ нагреваніи и остальная часть; остающійся ангидридъ или окисъ бора B_2O_3 плавится (при 580° , по Карнелли), образуется сперва тягучую (легко вытягивается въ нити) вязкую массу, а потомъ безцвѣтную жидкость, застывающую въ прозрачное стекло, притягивающее изъ воздуха влажность и тогда мутнѣющее [6]. Только щелочныя соли борной кислоты растворимы въ водѣ, но всякія соли борной кислоты растворяются кислотами, что зависитъ отъ легкой ихъ разлагаемости и отъ растворимости самой борной кислоты. Поглощая во влажномъ воздухѣ $3H_2O$, окисъ бора или борный ангидридъ B_2O_3 въ присутствіи воды соединяется всегда [7] съ малымъ количествомъ оснований,

кислотами, какъ кремневая, молибденовая и т. п. Это многообразіе пропорцій, въ которыхъ основанія могутъ давать соли съ кислотами, совершенно напоминаетъ многообразіе пропорцій, въ которыхъ вода присоединяется къ кристаллогидратамъ.

По отношенію къ слабой кислотной энергичности B_2O_3 считая полезнымъ прибавить слѣдующее: CO_2 поглощается растворомъ буры и вытѣсняется B_2O_3 , но и самъ ею вытѣсняется не только при сдѣланіи, но и при раствореніи, какъ показываетъ самое приготовленіе буры. Сѣрный ангидридъ поглощается борною кислотою, образуя соединеніе $B(HSO_4)_2$, гдѣ HSO_4 есть остатокъ сѣрной кислоты (D'Ally). Съ фосфорною кислотою борная прямо даетъ прочное, водою не разлагаемое, соединеніе BPO_4 или $B^3O^3P^3O^3$, какъ показалъ Густавсонъ и др. Въ отношеніи къ винной кислотѣ B_2O_3 можетъ занимать такую же роль, какъ Sb^3O^3 . Маннитъ, глицеринъ и т. п. многоатомныя спирты способны образовывать съ B_2O_3 также особо характерныя соединенія.

[6] Дать опредѣлить уд. вѣсъ:

	0°	12°	80°
B_2O_3	1,8766	1,8476	1,6988
$B(OH)_3$	1,5463	1,5172	1,3828
	1,95	2,92	16,82

Въ послѣдней строкѣ дана растворимость въ грам. $B(OH)_3$ на 100 куб. с. воды, по опредѣленію того же Дитта.

[7] Очевидно, что основныя окислы, въ присутствіи воды, конкурируютъ съ нею, что представляется, по всей вѣроятности, какъ содержаніе воды въ соляхъ борной кисл., такъ и разложеніе ихъ избыткомъ воды. Для подтвержденія вышеуказанной конкуренціи воды съ основаніями, считая полезнымъ указать

но сплавленная образуетъ съ магниезию кристаллическое соединеніе того же типа, какъ гидратъ $(MgO)^3B^2O^3$ (Эбельменъ), и даже съ натромъ даетъ $(Na^2O)^3B^2O^3$ или Na^3BO^3 (Вендиктъ). Обыкновенно этимъ путемъ образуются стеклообразные сплавы [8], представляющіе въ огненно-жидкомъ видѣ растворы, во многихъ отношеніяхъ напоминающіе обычные водные растворы. Иные изъ нихъ при застываніи кристаллизуются и тогда представляютъ, какъ соли, опредѣленный составъ. Этой способностію борнаго ангидрида образовывать путемъ сплавленія высшія степени соединенія съ основными окислами объясняются способности сплавленной буры растворять металлическіе окислы и опыты Эбельмена надъ полученіемъ искусственныхъ кристаллическихъ драгоценныхъ камней посредствомъ борнаго ангидрида. Борный ангидридъ, хотя и трудно, но все-таки улетучивается въ сильномъ жару, и потому, если онъ растворить окисель, изъ такого раствора можно удалить часть борнаго ангидрида продолжительнымъ накаливаніемъ въ сильномъ жару; при этомъ окислы, бывшіе въ растворѣ, выдѣляются въ кристаллическомъ видѣ и нерѣдко въ такихъ точно формахъ, какія встрѣчаются въ природѣ; такъ, напр., получены кри-

сталлы глинозема, который самъ по себѣ трудно плавится, а между тѣмъ въ борной кислотѣ растворяется и можетъ выдѣляться въ природной ромбоэдрической формѣ; такъ Эбельменъ получилъ и шпинель, т. е. соединеніе MgO съ Al^2O^3 , встрѣчающееся въ природѣ [9].

Свободный боръ полученъ (1809 г.) Деви, Гей - Люссакомъ и Тенаромъ, когда они получили щелочные металлы, потому что борный ангидридъ, сплавленный съ натріемъ, отдаетъ ему кислородъ и даетъ свободный боръ, который при этомъ выдѣляется въ видѣ аморфнаго порошка, похожего на недожженный уголь [10]. Онъ имѣетъ

[9] Если борная кислота въ водныхъ растворахъ оказывается чрезвычайно слабой, мало энергической, легко вытѣсняемой изъ своихъ солей другими кислотами, то въ безводномъ состояніи, какъ ангидридъ, она представляетъ свойства энергическаго кислотнаго окисла, вытѣсняетъ ангидриды другихъ кислотъ. Это зависитъ, конечно, не отъ того, что при этомъ кислота приобретаетъ новыя химическія свойства, а просто отъ того обстоятельства, что ангидриды большинства кислотъ летучи гораздо болѣе, чѣмъ борный ангидридъ, и потому соли многихъ кислотъ, даже стѣрной кислоты, разлагаются при сплавленіи съ борными ангидридомъ.

Въ техникѣ борная кислота сама по себѣ употребляется въ небольшихъ количествахъ, напр. для консервирования мяса (надо его потомъ хорошо промыть водою) и для пропитыванія свѣтильна стевариновыхъ свѣчъ (это основано на томъ, что въ свѣтильнѣ, сдѣланной изъ бумажной пражки, находится зола, которая сама по себѣ не плавится, а отъ поджиганія борной кислоты она приобретаетъ способность легко плавиться).

[10] Для приготовленія аморфнаго бора смѣшиваютъ 100 частей измельченнаго борнаго ангидрида съ 50 частями натрія въ мелкихъ кускахъ, такую смѣсь бросаютъ въ сильно накаленный чугунный тигель и покрываютъ слоемъ накаленной поваренной соли и крышкой; реакція быстро совершается, массу перебиваютъ желѣзнымъ прутомъ и выливаютъ прямо въ воду, содержащую соляную кислоту: при этомъ образуется борно-натровая соль, которая растворяется вмѣстѣ съ поваренной солью, а боръ въ видѣ нерастворимаго порошка остается на днѣ; его промываютъ водою и сушатъ при обыкновенной температурѣ. Магній, даже уголь и фосфоръ способны также возстановлять боръ изъ его окиси. Боръ въ видѣ аморфнаго порошка очень легко проходить чрезъ бумажную дѣлилку, виситъ въ водѣ и сообщаетъ ей бурый цвѣтъ, такъ что его считаютъ въ водѣ растворимымъ. Подобнымъ (коллоидальнымъ) свойствомъ обладаетъ и стѣра, выдѣляемая изъ растворовъ.

на то, что кристаллогидратъ буры, содержащій $5H^2O$, составленъ какъ $B(OH)^3$ или какъ $B^2(OH)^6$ съ замѣною одного водорода натріемъ, потому что $Na^2B^4O^7 \cdot 5H^2O = 2B^2(OH)^3(O^2Na)$. Составъ борнокислыхъ солей очень разнообразенъ, какъ видно изъ того, что Reischle (1893) получилъ $(Ca^2O)3B^2O^3$, $(Rb^2O)2B^2O^3$ (отвѣчаетъ бурѣ) и $(Li^2O)B^2O^3$, а Ле-Шателье и Диттъ дали CaO , MgO и т. п. $(RO)B^2O^3$, $(RO)^2B^2O^3$, $(RO)2B^2O^3$, $(RO)^2B^2O^3$ и даже $(RO)^3B^2O^3$.

[8] Стеклообразные сплавы способны давать только малолетучіе окислы, отвѣчающіе слабымъ кислотамъ, какъ SiO^2 , B^2O^3 , P^2O^5 и т. п., которыя сами даютъ стеклообразныя массы; таковы кварцъ, стекловидная фосфорная кислота и борный ангидридъ. Они, какъ и водные растворы и какъ сплавы металловъ, могутъ застывать или въ аморфномъ видѣ или выдѣляя (или же дѣлкомъ образуя) опредѣленные кристаллическія соединенія. Это представленіе освѣщаетъ положеніе растворовъ въ средѣ другихъ химическихъ соединеній и позволяетъ взглянуть на всякіе сплавы со стороны общихъ законовъ химическаго взаимодѣйствія, а потому я возвращаюсь къ нему не разъ въ этомъ сочиненіи и провожу его съ 50-хъ годовъ по разнымъ областямъ химіи.

бурый цвѣтъ, уд. вѣсъ его 2,45 (Муассанъ), на воздухѣ при обыкновенной температурѣ въ сухомъ видѣ не измѣняется, но при накаливании до 700° ярко загорается, причѣмъ соединяется не только съ кислородомъ, но и съ азотомъ воздуха; впрочемъ, такое горѣнiе никогда не бываетъ полно, потому что борный ангидридъ, образующійся съ поверхности и сплавляющійся, прикрываетъ остальную массу бора отъ соединенiя съ кислородомъ. Кислоты, напр. сѣрная (образуется SO^2) и фосфорная (получается фосфоръ) при нагрѣванiи окисляютъ аморфный боръ, превращая его въ борную кислоту; щелочи оказываютъ то же дѣйствiе; въ послѣднемъ случаѣ выделяется водородъ. Боръ разлагаетъ водяные пары при накаливании также съ выдѣленiемъ водорода. Аморфный боръ при сплавлении растворяется въ нѣкоторыхъ металлахъ подобно углю. Въ особенности замѣчательна способность сплавленнаго **алюминiя растворять боръ** въ значительномъ количествѣ; при охлажденiи такого раствора, боръ отчасти соединенный съ алюминiемъ, выдѣляется въ кристаллическомъ видѣ, и свойства его тогда весьма замѣчательны. Для полученiя кристаллическаго бора, въ тиглѣ накачиваютъ (до 1300°) порошкообразный боръ съ алю-

минiемъ, устраняя по возможности (плотною набивкою и замазкою крышки) доступъ воздуха. Послѣ охлажденiя, на поверхности алюминiя замѣчаются кристаллы, которые легко могутъ быть отдѣлены растворенiемъ алюминiя въ соляной кислотѣ, которая не дѣйствуетъ на кристаллы. Кристаллы имѣютъ уд. вѣсъ 2,68, прозрачны, большею частью окрашены въ темно-бурый цвѣтъ; они содержатъ около 4% углерода и до 7% алюминiя, такъ что ихъ еще нельзя считать чистымъ боромъ. Но тѣмъ не менѣе весьма замѣчательны свойства этого **кристаллическаго** вещества, полученнаго Велеромъ и Девилемъ. Оно ближе всего напоминаетъ свойства алмаза; дѣйствительно, эти кристаллы имѣютъ блескъ и большую способность лучепреломленiя, свойственные только алмазу, ихъ твердость можетъ соперничать съ этимъ послѣднимъ. Порошокъ ихъ шлифуетъ даже алмазъ и чертитъ, какъ алмазъ, корундъ и сапфиръ. Кристаллическiй боръ гораздо постояннѣе относительно химическихъ дѣятелей, чѣмъ аморфный, и если онъ сходенъ съ алмазомъ, то аморфный боръ чрезвычайно напоминаетъ нѣкоторыя свойства угля, такъ что между углемъ и боромъ въ свободномъ видѣ существуетъ нѣкоторая близость, которая оправдывается и тѣмъ близкимъ положенiемъ въ периодической системѣ, которое свойственно этимъ простымъ тѣламъ.

При сплавлении бора съ корешкомъ магнiя образуется коричневый порошокъ соединенiя бора съ магнiемъ Mg^2B (Винклеръ, 1890), но при накаливании смѣси изъ 1 части магнiя съ 3 ч. B^2O^3 (Муассанъ, 1892) образуется аморфный боръ въ видѣ каштановаго порошка, который, послѣ промывки водою, соляною и плавиковою кислотами, сплавляется вновь съ B^2O^3 въ атмосферѣ водорода, чтобы не было прикосновенiя съ азотомъ воздуха, легко поглощаемымъ накаленнымъ аморфнымъ боромъ.

Сабатые (1891) считаетъ, что при дѣйствii сплавовъ магнiя съ боромъ на соляную кислоту образуется вмѣстѣ съ водородомъ нѣкоторое количество газообразнаго водородистаго бора, судя по тому, что выделяющийся газъ горитъ зеленымъ пламенемъ, но существованiе водородистаго бора нельзя считать доказаннымъ, однако; твердыя соединенiя бора съ водородомъ, по Винклеру, существуютъ, хотя въ чистомъ состоянiи не уединены.

При дѣйствii жара электрической печи боръ съ углемъ даетъ **углеродистый боръ** BC, какъ показали Мюльгейзеръ и Муассанъ въ 1893 г. И вообще боръ легко образуетъ соединенiя съ различн. металлами, подобно кремнiю и углероду.

Изъ прочихъ соединенiй бора наибольшѣ характерны соединенiя съ азотомъ и галоидами. Аморфный боръ, какъ сказано выше, соединяется при накаливании непосредственно съ азотомъ. Если въ стеклянной трубкѣ накаливать аморфный боръ въ струѣ окиси азота, то происходитъ настоящее горѣнiе: $5B + 3NO = B^2O^3 + 3BN$. Если остатокъ обработать азотной кислотой, то борный ангидридъ растворяется, а азотистый боръ остается [11] въ видѣ

[11] Въ первый разъ BN былъ полученъ при накаливании борной кислоты съ синеродистымъ калиемъ и другими синеродистыми соединенiями. Проще онъ получается при накаливании безводной бора съ желтой солью или прямо бора съ нашатыремъ; для этого смѣшиваютъ, какъ можно тщательнѣе, одну

бѣлаго порошка, весьма легкаго, иногда отчасти кристаллическаго, жирнаго на ощупь, подобно тальку. Даже въ такомъ жару, при которомъ плавится никкель, азотистый боръ не плавится и неизмѣняется. Вообще онъ замѣчательнѣе большими постоянствомъ относительно химическихъ дѣятелей. Азотная и соляная кислота, также какъ и щелочные растворы, а также водородъ и хлоръ, при накаливании на него не дѣйствуютъ. При сплавленіи же съ ѣдкимъ кали онъ выдѣляетъ NH_3 , при накаливании въ водяныхъ парахъ также образуется аммиакъ: $2\text{BN} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{B}_2\text{O}_3 + 2\text{NH}_3$ [12].

Не менѣе замѣчательно соединеніе бора съ фторомъ—**фтористый боръ** BF_3 . Онъ происходитъ во множествѣ случаевъ, когда борные и фторные соединенія встрѣчаются вмѣстѣ [13]. Удобнѣе всего готовить фтористый боръ прямымъ нагреваніемъ смѣси фтористаго кальція съ B_2O_3 и съ сѣрной кислотой: $3\text{CaF}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 3\text{CaSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{BF}_3$ [14]. Это есть безцвѣтный сжижаемый (жидкій кипитъ при -100°) газъ, образующій, въ прикосновеніи съ влажнымъ воздухомъ, бѣлый дымъ, происходящій отъ соеди-

часть сплавленной бору съ двумя частями сухого нашатыря и эту смѣсь накачиваютъ въ платиновомъ тиглѣ; получается пористая масса, которая, послѣ измельченія и обработки водой и соляной кислотой, оставляетъ азотистый боръ.

[12] При сплавленіи съ поташомъ онъ образуетъ синеродисто-калиевую соль: $\text{BN} + \text{K}^2\text{CO}_3 = \text{KBO}_3 + \text{KCNO}$. Все это показываетъ, что азотистый боръ есть нитрилъ борной кислоты: $\text{BO}(\text{OH}) + \text{NH}_3 - 2\text{H}_2\text{O} = \text{BN}$. То же самое выразится, если скажемъ, что азотистый боръ есть тѣло типа борныхъ соединеній BX_3 , съ замѣною X^3 азотомъ, какъ трехэквивалентнымъ остаткомъ аммиака NH_3 . Соответственно BN извѣстенъ **фосфористый боръ** BP , полученный Бессономъ и Муассаномъ (1891). При дѣйствіи фосфора на иодистый боръ BI_3 образуется PBI_3 , а при накаливании его (500°) въ водородѣ BP , который съ расплавленнымъ KNO даетъ PN^3 .

[13] При накаливании нѣкоторыхъ изъ борофторныхъ соединеній, которыя находятся и въ природѣ, часто выдѣляется BF_3 . Если фтористый кальцій накаливается съ борнымъ ангидридомъ, образуется борно-известковая соль и фтористый боръ; послѣдній, какъ газъ, улетучивается: $2\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{CaF}_2 = 2\text{BF}_3 + \text{Ca}^2\text{B}^2\text{O}_6$. При этомъ борно-известковая соль удерживается, однако, нѣкоторое количество фтористаго кальція.

невія съ водою. Одинъ объемъ воды растворяетъ до 1050 объемовъ (Базаровъ) этого газа, причѣмъ получается жидкость, при нагреваніи выдѣляющая фтористый боръ, затѣмъ перегоняющаяся безъ измѣненія. Фтористый боръ обугливаетъ органическія вещества оттого, что отнимаетъ отъ нихъ воду, и, слѣдовательно, дѣйствуетъ, какъ сѣрная кислота. Отношеніе BF_3 къ водѣ должно быть понимаемо, какъ реакція обратимая, потому что фтористый боръ съ водою долженъ давать и образуетъ HF и $\text{B}(\text{OH})_3$, а они, дѣйствуя другъ на друга, обратно даютъ BF_3 и воду. Между этими 4-мя веществами и двумя обратными реакціями наступаетъ равновѣсіе, явно зависящее отъ массы воды [14 bis]. Когда BF_3 находится въ большомъ избыткѣ, то равновѣсная система, способная перегоняться (уд. в. жидкости 1,77), имѣетъ составъ $\text{BF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (или $\text{B}^2\text{O}_3 \cdot \text{H}^2\text{O} \cdot 6\text{HF}$). Ему отвѣчаютъ и свои соли [15]. Это есть ѣдка жидкость, обладающая свойствами сильной кислоты, но на стекло она не дѣйствуетъ, показывая, что здѣсь нѣтъ свободной, выдѣлившейся

[14] Разложеніе слѣдуетъ производить не въ стеклянныхъ приборахъ, содержащихъ кремнезѣмъ (чтобы избѣжить подѣи SiF_4), а въ свинцовыхъ или платиновыхъ. Фтористый боръ самъ по себѣ стекла не разъѣдаетъ, но освобождающаяся въ реакціи плавиковая кислота можетъ вводить въ реакцію часть кремнезема. Фтористый боръ должно собирать надъ ртутью, потому что вода на него дѣйствуетъ, какъ увидимъ далѣе.

[14 bis] Мнѣ кажется, что съ этой точки зрѣнія можно уразумѣть на видъ противорѣчивыя показанія разныхъ изслѣдователей, особенно Гей-Люссака (и Тенара), Деви, Вернелиуса и Базарова. Въ томъ видѣ, какъ изложено здѣсь воздѣйствіе BF_3 на воду, становится очевиднымъ, что при раствореніи въ водѣ совершаются сложныя химич. превращенія, и я полагаю, что примѣръ этотъ съ новой стороны убѣждаетъ въ справедливостѣ тѣхъ соображеній о растворахъ, которыя изложены въ гл. 1-ой.

[15] Ихъ называютъ борофторными солями. Онѣ могутъ быть прямо получены изъ фтористыхъ металловъ и борокислыхъ солей. Подобныя соединенія галоидныхъ солей съ кислородными извѣстны въ природѣ (напр., апатиты, борциты) и получаютъ искусственно. Составъ борофторныхъ солей, напр., $\text{K}^2\text{BF}_4\text{O}^2$, можетъ быть выраженъ, какъ составъ двойной соли: $\text{BO}(\text{OK})3\text{KF}$. Если избытокъ воды ихъ разлагаетъ (Базаровъ), то это еще не значитъ, что онѣ не существуютъ, п. ч. множество двойныхъ солей водою разлагаемы.

HF. При дѣйствіи воды эта система измѣняется съ образованіемъ борной кислоты и борно-фтористоводородной (HBF⁴) по уравненію: $4BF^3H^4O^2 = 3HBF^4 + BH^3O^3 + 5H^2O$ [16]. Этой борофтористоводородной кисл. отвѣчаютъ свои соли, напр., KBF⁴. Свободная кислота эта при испареніи воднаго раствора разлагается съ выдѣленіемъ плавиковою кислоты и получается опять особая система: $2HBF^4 + 5H^2O = B^2F^6H^{10}O^5 + 2HF$. Въ происходящемъ растворѣ (содержащемъ $2BF^3H^2O$, уд. вѣсъ 1,58), одинаковымъ съ тѣмъ, который образуется при испареніи раствора B^2O^3 въ плавиковою кислотѣ, опять содержится соединеніе BF³ съ водою. Вѣроятно, возможны и различныя другія болѣе или менѣе прочныя равновѣсія и опредѣленные соединенія между BF³, HF и H²O.

Для хлористаго бора ничего подобнаго не происходитъ, такъ какъ HCl не дѣйствуетъ на борную кислоту. Однако аморф. боръ при 400° прямо горитъ въ хлорѣ, при 410° образуется **хлористый боръ**, BCl³; получается газъ, въ охладительной смѣси сгущающійся въ жидкость, кипящую при + 17° и отдающую ртути избытокъ хлора, если онъ содержится; удѣльный вѣсъ этой жидкости при 6° равенъ 1,42. Хлористый боръ можетъ быть полученъ непосредственно изъ B²O³ путемъ одновременнаго дѣйствія угля и хлора при возвышенной температурѣ: $B^2O^3 + 3C + 3Cl^2 = 2BCl^3 + 3CO$. Хлористый боръ полученъ также дѣйствіемъ PCl⁵ на B²O³ въ запаянной трубкѣ при 200°. Водою онъ разлагается вполне, какъ хлорангидридъ кислоты, образуя борную кислоту, оттого на воздухѣ дымить: $2BCl^3 + 6H^2O = 2BH^3O^3 + 6HCl$. Подобное же соединеніе, кипящее при 90° (уд. вѣсъ 6° 2,64), образуетъ боръ съ бромомъ: BBr³. Плотность паровъ фтористаго, хлористаго и бромистаго

бора показываетъ, что эти вещества содержатъ въ своей частицѣ три атома галоида, т. е. что боръ есть элементъ трехэквивалентный, образующій RX³ [16 bis].

Какъ въ I-й группѣ за литіемъ слѣдуетъ Na, дающій болѣе основной окисель, какъ во II-й группѣ за Be слѣдуетъ Mg, такъ и въ III-й группѣ за легчайшимъ элементомъ — боромъ, почти не обладающимъ основнымъ характеромъ, слѣдуетъ **алюминій** Al=27, котораго окисъ Al²O³, или **глиноземъ**, имѣетъ довольно ясныя основныя свойства, которыхъ слабѣе, чѣмъ у MgO, но яснѣе, чѣмъ у B²O³. Между элементами III-й группы алюминій есть самый распространенный въ природѣ; достаточно указать на то, что онъ входитъ въ составъ глины, чтобъ ясно было всеобщее распространеніе алюминія въ корѣ земной. Алюминій или металлъ квасцовъ (alumen) потому и называется иначе глинею, что находится въ глинѣ. **Глина**, столь распространенное всюду землистое вещество, извѣстное каждому, есть нерастворимый остатокъ, получившійся послѣ дѣйствія воды, содержащей углекислоту, на многія каменныя горныя породы, въ особенности на полевые шпаты, въ нихъ заключающіеся. Полевой шпатель есть соединеніе, содержащее кали, натръ, глиноземъ, кремнеземъ. Подобныхъ ему (полевошпатовыхъ, см. гл. 18) соединеній очень много въ первозданныхъ или первичныхъ горныхъ породахъ, подобныхъ граниту. Полевой шпатель измѣняется дѣйствіемъ воды, содержащей углекислоту, такимъ образомъ, что въ воду переходятъ всѣ щелочи (т. е. кали и натръ) и вмѣстѣ съ ними часть кремнезема, какъ вещества растворимыя и уносимыя водою, а на томъ мѣстѣ, гдѣ происходило

[16] Борофторная к. содержитъ BE³ и воду, борофтористоводородная BF³ и фтористый водородъ. Очевидно, что съ одной стороны конкуренція между H²O и HF, а съ другой способность ихъ къ соединенію играетъ свою роль между тѣхъ силъ, которыя здѣсь дѣйствуютъ. Изъ того, что HBF⁴ можетъ существовать только въ водномъ растворѣ, должно думать, что HBF⁴ образуетъ довольно стойкую систему лишь въ присутствіи 3H²O.

[16 bis] Иодистый боръ BJ³ полученъ Муассаномъ (1891) при накаливаніи въ трубкѣ смѣсь паровъ HJ и BCl³, при дѣйствіи паровъ іода (750°) или HJ на аморфный боръ. BJ³ есть твердое вещество, растворяющееся въ бензолѣ и въ CS², реагирующее съ водою, плавится при 43°, кипитъ при 210°, плотность при 50°=3,3, на свѣту отчасти разлагается. Бессонъ (1891) получилъ BJV² (кип. 125°) и BJV²Vr (кип. 180°), прокаливая (300° — 400°) смѣсь паровъ HJ и BBr³, и показалъ, что NH³ въ различныхъ пропорціяхъ соединяется съ BBr³ и VJ³.

такое раствореніе, остается глиноземъ въ соединеніи съ кремнеземомъ, оставшимся отъ полевого шпата, и съ водою. Это и составляетъ первоначальный способъ образованія глины въ ея первобытныхъ мѣсторожденіяхъ, среди каменистыхъ породъ, по трещинамъ которыхъ просачивается атмосферная вода. Такія первобытныя залежи нерѣдко содержатъ бѣлую, чистую глину, называемую **каолиномъ или фарфоровой глиной**. Но такія глины составляютъ рѣдкость, потому что и условія такого рода встрѣчаются рѣдко. Дѣйствуя химически на горныя породы, вода въ то же время *механически* разрушаетъ ихъ и уноситъ съ собою мелкіе остатки разрушенія; глина легче всего подвергается такому механическому дѣйствию воды по той причинѣ, что она составляетъ зерна или крупинки чрезвычайно малой величины, не имѣющія видимаго кристаллическаго сложенія и легко висящія въ водѣ, т. е. образующія въ ней муть. Мутная текущая вода горныхъ источниковъ содержитъ обыкновенно висящія въ ней частицы глины, происшедшія отъ вышеупомянутаго соединеннаго химическаго и механическаго дѣйствія воды на минералы, въ горныхъ породахъ заключающіеся. Вода, вмѣстѣ съ этими мельчайшими частицами глины, уноситъ и болѣе крупныя части, на которыя не можетъ дѣйствовать, какъ, напр., осколки горныхъ породъ, слюдяныя, кварцовыя и т. п. зерна. Они сперва были связаны между собою тѣми минералами, которые даютъ глину. Когда вода подѣйствовала на эти связующіе минералы, получается песчанистая масса, которую вода и уноситъ съ собою. Мутная вода, въ которой висятъ частицы песка и глины, несетъ ихъ и отлагаетъ въ затишьяхъ рѣкъ, въ озерахъ, моряхъ и океанахъ. При этомъ первоначально осаждаются крупныя частицы, образующія песокъ и т. п. сыпучія породы, а глина, вслѣдствіе своей мелкости, несетъ далѣе и отлагается только въ спокойныхъ частяхъ водъ. Такія измѣненія горныхъ породъ и такія выдѣленія песка и глины совершались по-маленьку въ миллионы лѣтъ жизни земли, продолжаютъ нынѣ и дали поводъ къ образованію

огромныхъ осадочныхъ толщъ песковъ и глинъ. Пласты глины, отложенныя въ одномъ мѣстѣ, могутъ относиться потоками и теченіемъ на другія мѣста, такъ что должно различать первобытныя и второстепенныя мѣсторожденія глины. Мѣстами такіе глиняные осадки уплотнились, вслѣдствіе долгаго лежанія подъ водою, а отчасти, вслѣдствіе нагрѣванія, которымъ они могли подвергаться, и образовали каменистыя массы, извѣстныя подъ названіемъ глинистыхъ сланцевъ или шиферовъ, иногда образующихъ цѣлыя горы. Аспидныя доски и шиферная черепица для кровель дѣлаются изъ однородныхъ сланцевъ подобнаго рода. Изъ понятія о глинѣ должно быть уже ясно, что химически чистаго, однороднаго вещества такіе осадки представить не могутъ. Въ глинѣ будутъ содержаться всегда всякія случайныя нерастворимыя мелкія подмѣси, а въ особенности песокъ, т. е. осколки горныхъ породъ, преимущественно кварца (SiO_2). Но есть возможность значительно очистить глину отъ этихъ подмѣсей вслѣдствіе того, что эти послѣднія произошли механическимъ отдѣленіемъ, тогда какъ глина образовалась, какъ остатокъ химическаго измѣненія каменистыхъ породъ, а потому ея частицы несравненно мельче, чѣмъ частицы подмѣшаннаго къ ней песка и другихъ осколковъ горныхъ породъ. Эта разность въ величинѣ крупинокъ заставляетъ глину при взбалтываніи въ водѣ долѣе въ ней висѣть, чѣмъ болѣе крупныя частицы песка. Если глину разболтать въ водѣ, а въ особенности предварительно разварить въ ней и потомъ дать отсѣсть первымъ частямъ, то слитая мутная вода дастъ осадокъ гораздо болѣе чистой глины, чѣмъ первоначальная. Этимъ пользуются при очищеніи каолина, назначеннаго для выработки лучшихъ сортовъ глиняныхъ издѣлій, фаянса, фарфора и т. п. Подобный же приемъ употребляется при изслѣдованіи земляныхъ веществъ для опредѣленія **состава почвы**, образованной преимущественно смѣшеніемъ песка, глины, известняка и перегноя. Известнякъ растворяется въ слабой кислотѣ; ни глина, ни песокъ этимъ способомъ не

переходятъ въ растворъ, а потому известнякъ легко удалить при изслѣдованіяхъ почвы. Глину же отъ песка разъединяютъ механическимъ способомъ, подобнымъ вышеуказанному, называемымъ отмучиваніемъ [17].

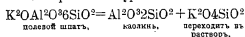
[17] Отмучиваніе основано на разности въ диаметръ частицъ глины и песка. По плотности эти частицы мало разнятся между собою. Струя воды извѣстной быстроты можетъ уносить только частицы извѣстнаго диаметра, тогда какъ частицы большаго диаметра не могутъ увлекаться ею, что основывается на томъ сопротивленіи паденію, которое оказываетъ вода. Это сопротивленіе движущимся въ ней тѣламъ растетъ со скоростію, а потому падающее въ водѣ тѣло до гѣхъ только поръ движется съ возрастающею скоростію, пока его вѣсъ не приравняется сопротивленію, и тогда движеніе будетъ равномернымъ. А какъ вѣсъ мелкихъ частичекъ глины малъ, то и наибольшая достигаемая ими при паденіи скорость мала. (Подробное развитіе теоріи паденія въ жидкостяхъ и опыты, сюда относящіяся, можно найти въ моемъ сочиненіи: „О сопротивленіи жидкостей и воздухоплаванію, 1880г.“). Мелкія частицы глины дольше висятъ въ водѣ, долѣе и труднѣе падаютъ на дно. Тяжелыя частицы, хотя и малыхъ размѣровъ, падаютъ скорѣе, а уносятся водою труднѣе, чѣмъ болѣе легкія. Такъ, золото и др. тяжелыя руды вымываютъ изъ песка и глины, и въ остаткѣ получаютъ крупныя части и тяжелыя частицы. Токъ воды нѣкоторой быстроты не можетъ еще уносить съ собою частицъ опредѣленныхъ диаметра и плотности, а при увеличеніи быстроты тока воды настаютъ и такая скорость, при которой тѣ же частицы уже уносятся водою. Приборы для наблюденія этого рода явленій даны проф. Шене, въ его статьѣ, помѣщенной въ бюллетеня Москвскаго Общества испытателей природы за 1867 годъ. Чтобы имѣть возможность точнымъ образомъ имѣнать быстроту тока воды, устраиваютъ цилиндръ, въ который кладутъ землю, назначенную для отмучиванія, и въ коническое дно такого цилиндра проводятъ воду. Смотря по количеству воды, притекающей въ единицу времени, въ сосудѣ будетъ различная быстрота поднятія воды, а слѣдовательно, съ вытекающею черезъ верхній край сосуда водою будутъ уноситься и частицы разной крупности. Прямой опытъ Шене показалъ, что при быстротѣ тока воды, равной 0,1 миллиметра въ секунду, уносятся землистыя частицы, имѣющія въ диаметрѣ не болѣе 0,0075 миллим., т. е. только самыя мельчайшія; при быстротѣ $v=0,2$ мм. діам. $d=0,011$ мм., при $v=0,3$ мм. $d=0,146$, при $v=0,4$ мм. $d=0,017$ мм., при быстротѣ 0,5 мм. диаметръ $=0,02$, при $v=1$ миллим. $d=0,03$, при $v=4$ мм. $d=0,07$, при $v=10$ мм. $d=0,137$, при $v=12$ $d=0,15$ мм.; а потому, если токъ воды не будетъ превышать одну изъ указанныхъ скоростей, въ унесенной или отмученной водѣ будутъ только частицы меньшаго противу указаннаго диаметра. Песокъ и другіе осколки, подмѣшанные въ глинѣ, бу-

Подвергая глину дѣйствию крѣпкой сѣрной кислоты, растворяющей глино-

дутъ тогда оставаться въ сосудѣ. Собирая мельчайшія части, полученные при отмучиваніи, считаютъ ихъ за глину, хотя не одна глина, но и другія породы могутъ также быть случайно въ видѣ очень мелкихъ частичекъ. Впрочемъ, это замѣчается очень рѣдко, и дѣйствительно, мельчайшая муть, выдѣленная изъ всякой глины, представляетъ такой же составъ, какъ и чистѣйшіе сорта каолина.

Отношеніе между глиной и пескомъ въ почвахъ, служащихъ для обработки подъ растенія, чрезвычайно важно уже потому, что почва, богатая глиною, плотнѣе, тяжелѣе, высыхаетъ отъ жаровъ, въ мокрую и очень сухую погоду трудно поддается пахотнымъ орудіямъ, тогда какъ почва, богатая пескомъ, рыхла, разсыпчата, легко выдѣляетъ изъ себя проникающую ее влагу, скоро высыхаетъ, но обрабатывается сравнительно легче. Ни сыпучіе пески, ни чистая глина не могутъ считаться хорошими культурными почвами. Различіе въ содержаніи глины и песку въ почвѣ имѣетъ также значеніе чисто химическое. Песокъ легко проникается воздухомъ, потому что его частицы неплотно прилегаютъ другъ къ другу. Оттого въ песчаныхъ почвахъ измѣненіе удобреній совершается весьма легко. Но, съ другой стороны, такія почвы не задерживаютъ питательныхъ началъ, заключающихся въ удобреніи, а также и воды, необходимой для питанія, при посредствѣ корней, и сильно страдаютъ отъ засухи. Растворы питательныхъ веществъ, содержащіе соли калия, фосфорной кисл. и т. п., пропущенные черезъ песокъ, оставляютъ въ немъ только смачивающія поверхность части раствора; стоитъ промыть затѣмъ такой песокъ чистою водою, и эти прилипшія части раствора смываютъ водою. Не такова глина. Если черезъ ея слой пропустить вышеназванные растворы, то задержка питательныхъ веществъ этихъ растворовъ будетъ весьма велика, отчасти вслѣдствіе огромной поверхности, которую имѣютъ мельчайшія частички глины. Растворенныя въ водѣ питательныя начала особымъ образомъ удерживаются частицами глины, т. е. поглощаютъ способность глины весьма велика сравнительно съ пескомъ, что имѣетъ громадное значеніе въ экономіи природы (гл. 13). Понятно, что для культуры во всѣхъ отношеніяхъ наиболѣе удобными будутъ почвы, содержащія опредѣленную смѣсь песка и глины, и дѣйствительно, лучшія почвы представляютъ именно такого рода составъ. Изслѣдованіе культурныхъ почвъ, столь важное для знанія естественныхъ условий произведенія питательныхъ веществъ, подробнѣе рассматривается въ наукѣ о сельскомъ хозяйствѣ. Въ отношеніи къ Россіи проф. В. В. Докучаевъ положилъ начало подробному почвовѣдѣнію. Лишь въ видѣ примѣра приводимъ опредѣленіе состава четырехъ почвъ: 1) чернозема изъ Симбирской губерніи; 2) глинистой изъ Смоленской губ.; 3) болѣе песчаной почвы изъ Московской губ., и 4) торфяной почвы изъ-подъ Петербурга. Эти анализы сдѣланы въ лабораторіи

земь, въ ней содержащійся, а потомъ (при содѣйствіи углекислыхъ щелочей) растворяя кремнеземъ, соединенный въ глинтъ съ глиноземомъ (но не тотъ, который находится въ видѣ песка и т. п. — онъ почти не переходитъ въ растворъ соды даже при кипѣніи), можно получить понятіе объ отношеніи между этими составными началами глины, а накаливаніемъ до высокой температуры — и о количествѣ воды, въ ней содержащейся. Это отношеніе для чистыхъ сортовъ, высушенной при 100°, совершенно чистой глины (уд. вѣсъ чистаго каолина около 2,5) таково, что на Al_2O_3 приходится около $2SiO_2$ и $2H_2O$, т. е. 39,5% Al_2O_3 , 46,5% SiO_2 и 14% воды. При этомъ превращеніе полевого шпата въ каолинъ выражается уравненіемъ:



Но обыкновенно глины содержатъ отъ 45 до 60% кремнезема, отъ 20

С.-Петербургскаго университета въ 60-хъ годахъ, ради культурныхъ опытовъ (производившихся при моемъ участіи) Импер. Волянаго Экономическаго Общества. Въ 10000 гр. воздушно-сухой почвы содержится граммовъ веществъ, способныхъ раствориться въ кислотахъ и могущихъ служить для пищи растеніямъ:

Na^2O	11	5	4	4
K^2O	58	10	7	5
MgO	92	33	19	7
CaO	134	17	14	11
P^2O_5	7	1	7	3
N	44	11	13	16
S	13	7	7	6
Fe^2O_3	341	155	111	46

По химическому и механическому анализу, главнѣйшія составныя части на 100 частей 4-хъ названныхъ воздушно-сухихъ почвъ:

Глины	46	29	12	10
Песку	40	67	86	84
Органич. вещ.	3,7	1,7	0,6	4,1
Гигроскопич. воды	6,3	1,3	0,8	1,9
Вѣсъ литра въ грам.	1150	1270	1350	960

Во многихъ отношеніяхъ черноземъ ясно превосходитъ всѣ остальные почвы, но, конечно, и его запасы истощимы культурою, если нѣтъ возврата взятаго въ видѣ удобреній; улучшенія же почвы (напр. прибавка мергеля, торфа, осушеніе, орошеніе и т. п.) и ея удобреніе, если ведутся сообразно съ составомъ почвы и свойствами разводимыхъ растеній, способны всякую почву не только дѣлать способною къ культурѣ, но и улучшать въ достоинствѣ, такъ что съ теченіемъ времени

до 40% глинозема и около 12% воды, и нельзя думать, что глина всегда • представляетъ какое-либо однородное вещество, потому что она есть сборъ остатковъ (глинозема - кремнеземныхъ соединений), не могущихъ измѣняться водою. Тѣмъ не менѣе въ глинтъ содержится всегда водное соединеніе глинозема и кремнезема, имѣющее свойство отдавать крѣпкой сѣрной кислотѣ глиноземъ, въ ней содержащійся, какъ основаніе, способное съ сѣрной кислотой давать сѣрноглиноземную соль, растворимую въ водѣ. Послѣ такой обработки остается кремнеземъ, который растворяется въ углещелочныхъ соляхъ [18].

цѣлыя страны (какъ Голландія) могутъ явно улучшать выгоды своего земельного хозяйства, тогда какъ при обычномъ ходѣ вещей продолжительная истощающая культура можетъ дѣлать цѣлыя области (напр. во многихъ мѣстахъ сред. Азіи) непригодными для выгоднаго земледѣлія.

[18] Всякому извѣстно, что смѣсь глины съ водою обладаетъ способностію принимать отъ слабого давления желаемую форму. Эта пластичность глины дѣлаетъ ее драгоценнымъ матеріаломъ для практическихъ цѣлей. Изъ глины лѣпятъ и выдѣлываютъ разнообразныя предметы, начиная отъ кирпича и смазки половъ или потолковъ и кончая тончайшими фарфоровыми издѣліями и произведениями искусства. Эта пластичность глины возрастаетъ по мѣрѣ ея чистоты. При вышнваніи выдѣланныхъ изъ глины издѣлій получается всѣмъ извѣстная твердая масса; но вода размываетъ ее и притомъ связность частицъ недостаточно велика для сопротивленія ударамъ, толчкамъ и т. п. Если такое глиняное издѣліе подвергнуть накаливанію, то первоначально объемъ предмета сокращается, а потомъ начинаетъ теряться вода и сжатіе еще увеличивается. Взаимъ того получается большая связность частей и такой прокаленный глиняный предметъ уже обладаетъ твердостью камней. Чистая глина, однако при этомъ столь сильно сжимается, что этимъ нарушается приданная ей форма и легко получаютъ трещины; такія издѣлія притомъ пористы, вода чрезъ нихъ просачивается. Прибавка песку, т. е. кремнезема, въ видѣ мелкихъ частицъ, или шамотта, то есть толченой, уже обожженной глины, дѣлаетъ массу неспособною трескаться въ жару и гораздо болѣе плотною. Послѣ обжиганія такія глиняныя издѣлія (кирпичъ, глиняная посуда и т. п.) все же проницаемы для жидкостей, п. ч. глина въ жару печей только сваривается, а не плавится. Для полученія непроницаемыхъ для воды издѣлій глина или смѣшивается съ такими веществами, которыя въ жару даютъ стеклообразную массу, проникающую глинѣ и наполняющую ея поры, или покрываютъ подобнымъ стеклообраз-

Глина служитъ въ практикѣ источникомъ для полученія глинозема Al_2O_3 и большинства его соединеній, между которыми съ древности первое мѣсто занимаютъ квасцы, т. е. двойная сѣрноокислая соль калия и алюминія $AK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. При дѣйствіи на глину сѣрною кислотою, разбавленною нѣкоторымъ количествомъ воды, образуется сѣрноглиноземная соль $Al_2(SO_4)_3$, и если къ такому раствору прибавить углекалиевой или сѣрнокалиевой соли, то въ растворѣ получается двойная соль, т. е. квасцы; они легко кристаллизуются и добываются въ огромныхъ размѣрахъ на заводахъ, потому что имѣютъ практическое примѣненіе въ красильномъ дѣлѣ. Квасцы растворимы въ водѣ, и если къ такому раствору прибавить амміака, то выдѣлится водный глиноземъ или водная окись алюминія, въ видѣ бѣлаго студенистаго осадка, нерастворимаго въ водѣ, но растворяющагося легко въ кислотахъ, даже въ слабыхъ, и въ ѣдкомъ натрѣ и ѣдкомъ кали. Растворимость въ кислотахъ показываетъ основной характеръ окиси алюминія, растворимость въ щелочи и способность образовывать соединенія со щелочью указываютъ на слабость этого основного характера глинозема. Однако же самыя слабыя кислоты, даже углекислота, отнимаютъ щелочь изъ такого раствора и тогда глиноземъ выдѣляется въ видѣ гидрата въ осадкѣ. Для характеристики солеобразовательной способности глинозема должно напомнить еще, что

нымъ, плавящимся въ жару, веществомъ поверхность глиняныхъ издѣлій. Въ первомъ случаѣ получается изъ чистыхъ сортовъ глины то, что называется фарфоромъ, во второмъ — фаянсъ, маілика и т. п. Такъ, напримеръ, покрывая поверхность глиняныхъ издѣлій сплавленнымъ слоемъ окисловъ свинца и олова, получаютъ извѣстный всѣмъ бѣлый слой глазури (изразцы, кафели и т. п.), потому что окислы названныхъ металловъ, сплавленные съ кремнеземомъ и глиною, даютъ бѣлое стекло. При изготовленіи фарфора къ массѣ глины примѣшиваются полевой шпатъ и измельченный кремнеземъ, которые даютъ массу, неплавящуюся въ жару, но размягчающуюся до того, что всѣ частицы глины плотно слѣпляются этою размягченною въ жару массою, застывающею при охлажденіи. На поверхность фарфоровыхъ издѣлій наводится также глазури, образованная плавящимися въ сильномъ жару стекловатыми веществами.

глиноземъ не соединяется съ такими слабыми кислотами, какъ угольная, сѣрнистая, хлорноватистая и т. п., т. е. вода разлагаетъ соединенія его съ этими кислотами. Важно также замѣтить, что ѣдкій амміакъ не растворяетъ глиноземнаго гидрата.

Глиноземъ Al_2O_3 , т. е. безводная окись алюминія, встрѣчается въ природѣ иногда въ довольно чистомъ состояніи, окристаллизованный въ прозрачныя кристаллы, часто окрашенные подмѣсями (хромовыхъ, кобальтовыхъ и желѣзныхъ соединеній). Таковы рубинъ и сапфиръ, первый краснаго цвѣта, второй синяго. Они имѣютъ удѣльный вѣсъ 4,0, отличаются очень большою твердостью, такъ что уступаютъ въ этомъ отношеніи одному только алмазу и представляютъ чистѣйшія формы глинозема. Встрѣчаются они на Цейлонѣ и другихъ Индѣйскихъ островахъ въ розсыпяхъ [18 bis]. **Корундъ** есть тотъ же кристал. безводный глиноземъ, окрашенный подмѣсяю окиси желѣза въ бурый цвѣтъ. Несравненно еще большее количество этой подмѣси находится въ такъ называемомъ **наждакѣ** или **шмергелѣ**, встрѣчающемся въ видѣ кристаллической массы въ Малой Азійи и въ Мас-

[18 bis] Фреми (1890) получилъ прозрачныя рубины, кристаллизующіеся въ ромбоэдрахъ и не отличающіеся по своей твердости, цвѣту, величинѣ и другимъ свойствамъ отъ природныхъ. Для полученія рубина накаливалась смѣсь безводнаго глинозема, содержащаго большую или меньшую примѣсь ѣдкаго кали, съ фтористымъ баріемъ и двуххромкалиевой солью. Последняя прибавляется для того, чтобы вызвать окраску рубина, и берется въ незначительномъ количествѣ (самое большое до 4 вѣс. части на 100 ч. окиси алюминія). Смѣсь помѣщается въ тигель изъ глины и накаливается (отъ 100 часовъ до 8 сутокъ) въ отражательныхъ печахъ при температурѣ до 1500°. По окончаніи опыта въ тиглѣ оказывается кристаллическая масса, причемъ стѣнки покрыты кристаллами рубина прекраснаго розаго цвѣта. Для реакціи оказывается необходимымъ доступъ влажнаго воздуха. Образование при этомъ рубина можетъ быть объяснено, по Фреми, происхожденіемъ фтористаго алюминія, который подъ вліяніемъ влажнаго воздуха при высокой температурѣ даетъ рубинъ и фтористый водородъ. Въ жару электрическихъ печей или при температурѣ, достигаемой при горѣніи Al на счетъ Fe_2O_3 (гл. 3 выш. 42), т. е. около 3000°, глиноземъ легко плавится и даетъ иногда кристаллы, тождественныя съ рубиномъ.

сачузеть и, вслѣдствіе большой твердости, употребляемъ для полированія металловъ и камней. Въ этомъ безводномъ и кристаллическомъ состояніи окись алюминія представляетъ вещество, чрезвычайно сильно сопротивляющееся дѣйствию реагентовъ, не переводится въ растворъ ни растворами щелочей, ни крѣпкими кислотами. Онъ способенъ переходить въ растворъ только послѣ сплавленія со щелочами и двусѣрнокалиевою солью KHSO_4 . [19]. Въ подобномъ трудно реагирующемъ состояніи можно получить глиноземъ, если гидратъ его прокалить и потомъ сплавить въ пламени гремучаго газа [20]. Глиноземъ встрѣчается въ природѣ также въ соединеніи съ водою, напр. (довольно рѣдкіе), гидраргиллитъ (удѣльный вѣсъ 2,3) $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{HO})^3$ и діаспоръ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = 2\text{AlO}(\text{HO})$ (уд. вѣсъ 3,4). Менѣе чистый гидратъ, смѣшанный съ окисью желѣза, находится иногда массами (въ Вох на югѣ Франціи, въ Австріи и въ Каролинѣ въ С. Америкѣ), называется **бокситомъ** и содержитъ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{AlO}(\text{HO})^3$ (уд. вѣсъ 2,6). Бокситъ, смѣшанный съ содой, при накаливаніи выдѣляетъ угольную кислоту, а глиноземъ тогда соединяется съ окисью натрія, образуя солеобразный алюминатъ, т. е. соединеніе Al_2O_3 съ Na_2O , чѣмъ и пользуются въ практикѣ для полученія въ большомъ видѣ чистыхъ глиноземныхъ соединеній, такъ какъ бокситъ встрѣчается мѣстами (югъ Франціи) въ большихъ массахъ и такъ какъ получающееся соединеніе глинозема съ натромъ растворяется въ водѣ и не содержитъ Fe^2O_3 . Такой растворъ, подвергнутый дѣйствию углекислаго газа, выдѣляетъ въ осадкѣ чистый

[19] Значеніе простого механическаго раздѣленія для растворимости глинозема очевидно изъ того, что природный безводный глиноземъ, превращенный въ чрезвычайно мелкій порошокъ посредствомъ отгучиванія, растворяется въ смѣси крѣпкой сѣрной кислоты съ небольшимъ количествомъ воды, въ особенности при нагреваніи въ запаянной трубкѣ до 200° или при сплавленіи съ кислотою сѣрнокалиевою солью (гл. 13, вых. 9).

[20] Прокаливая глиноземъ, смоченный растворомъ соли кобальта, получаютъ массу, окрашенную въ синий цвѣтъ и называемую Тенаровою синью. Этимъ окрашиваніемъ пользуются не только въ практикѣ, но и для отли-

гидратъ глинозема [21], дающій съ кислотами глиноземныя соли. Если къ раствору сѣрноглиноземной соли прибавить ѣдкаго амміака, то выдѣляется студенистый осадокъ водной окиси алюминія, который первоначально виситъ въ жидкости, а потомъ, если скопленъ на ея дно, то образуетъ студенистую массу, одинъ видъ которой уже показываетъ **коллоидное свойство гидрата глинозема**. Для такого коллоиднаго состоянія характерны слѣдующіе признаки: 1) въ безводномъ состояніи такое коллоидное тѣло въ водѣ нерастворимо; такъ въ глиноземѣ; 2) въ водномъ состояніи оно имѣетъ видъ студени, въ водѣ нерастворимой, и 3) оно способно также являться и въ растворахъ, изъ которыхъ выдѣляется также въ некристаллическомъ состояніи, образуя вещество, похожее на камедь. Эти состоянія коллоидовъ, различенныя Гремомъ, получили отъ него очень

ченія глинозема отъ сходныхъ съ нимъ земляныхъ веществъ.

[21] Обработка боксита ведется на заводахъ главнымъ образомъ для того, чтобы получить изъ щелочныхъ растворовъ глиноземъ, свободный отъ окисловъ желѣза, п. ч. для красильнаго дѣла требуются соли Al, не содержащія Fe. Но той же цѣли, повидимому, можно достигъ, накаливая глиноземъ, содержащій Fe^2O_3 , въ струѣ хлора, смѣшаннаго съ углеводородными парами, п. ч. тогда Fe^2Cl^6 улетучивается. К. Байеръ замѣтилъ, что при обработкѣ боксита содою въ растворъ переходитъ на Al^2O_3 около 4NaHO и что при перемѣшиваніи такого раствора (особенно съ подмѣскою уже освѣшаго гидрата глинозема) осаждаются около $2/3$ глинозема, такъ что въ растворѣ остается только Al^2O_3 на 12NaHO . Этотъ растворъ прямо испаряютъ и вновь прихлѣняютъ въ дѣло. К. Байеръ поэтому прямо обрабатываетъ бокситъ растворомъ HNaO при 170° въ замкнутомъ котлѣ, а къ полученному раствору по охлажденіи прибавляетъ воднаго глинозема, на который и осаждается главная масса растворившагося глинозема. Остатокъ же раствора вновь идетъ въ дѣло. Гидратъ, выдѣляемый изъ щелочнаго раствора, содержитъ $\text{Al}(\text{OH})^3$. Эти отношенія во многомъ напоминаютъ V^2O_3 . Данныя показываютъ что отношеніе между NaHO и глиноземомъ измѣняется съ перемѣною массы воды. Если къ раствору глинозема въ щелочи (натровый алюминатъ) прибавить извести, то осаждаются известковый алюминатъ, изъ котораго кислоты извлекаютъ сперва известъ, оставляя гидратъ глинозема, легко растворяющійся затѣмъ въ кислотахъ (Левигъ). Натровый алюминатъ, смѣшанный съ растворомъ NaHCO_3 , осаждастъ двойную углекислую соль щелочи и глинозема, легко растворимую въ кислотахъ.

характерныя названія, а именно: студенистая форма гидрата названа имъ гидрогель, т. е. гидратъ гелатинозный, а растворимая форма воднаго соединенія названа имъ гидрозолю, отъ латинскаго названія — гидратъ растворимый. Эти состоянія глиноземъ принимаетъ легко и часто. Студенистый гидратъ глинозема и есть его гидрогель. Онъ, какъ и всѣ подобныя гидрогели, не имѣетъ слѣдовъ кристаллизаціи, легко мѣняется многія изъ своихъ свойствъ съ переменною содержанія воды, при накаливаніи теряетъ воду и оставляетъ бѣлый порошокъ безводной окиси. И кислоты, и щелочи растворяютъ гидрогель глинозема. Гидрогель глинозема получается также и при испареніи растворовъ его въ такихъ малоэнергическихъ кислотахъ, какъ летучая уксусная. Этимъ пользуются въ техническихъ производствахъ, въ особенности въ красильномъ дѣлѣ, чрезвычайно часто, потому что гидрогель глинозема, осаждающійся, увлекаетъ изъ раствора съ собою въ осадокъ множество красильныхъ веществъ, находящихся въ растворахъ, и тогда осадокъ окрашивается завлеченными красками [22]; на этомъ основано по-

[22] Такіе окрашенные осадки глинозема носятъ названіе лаковъ, употребляющихся въ красильномъ дѣлѣ для окрашиванія тканей и для составленія различныхъ красокъ, напр., пастельныхъ, масляныхъ и т. п. Такъ, если къ раствору какой-либо соли глинозема прибавить органическихъ красокъ, напримѣръ, кампешеваго дерева, краповыхъ красокъ и т. п., а потомъ прибавить щелочи, такъ, чтобы глиноземъ выдѣлился, то въ осадокъ перейдетъ глиноземъ, окрашенный этими красильными веществами, которые сами по себѣ въ водѣ растворимы. Это показываетъ, что глиноземъ способенъ соединяться съ красильными началами и такое соединеніе водою не разлагается; краски тогда становятся нерастворимыми водою. Если краску замѣшать съ крахмальнымъ клейстеромъ и съ уксусно-глиноземной солюю, а потомъ посредствомъ формъ, имѣющихъ выпуклый рисунокъ, нанести такой рисунокъ на ткань и ткань нагрѣть, то уксусно-глиноземная соль оставитъ гидрогель глинозема, который связываетъ краски, и тогда уже вода не отмываетъ краски отъ ткани, то-есть получается, какъ говорятъ, не линяющая (при мытьѣ) окраска. Для сплошного окрашиванія ткани сперва пропитываются растворомъ уксусно-глиноземной соли, а потомъ высушиваютъ ихъ; при этомъ высушиваніи уксусная кислота выдѣляется, а гидрогель глинозема пристаётъ къ волокнамъ. Если такую ткань теперь провести чрезъ ра-

лученіе нелиночкихъ красокъ и при мѣненіи глиноземныхъ протравъ (мордановъ) въ красильномъ дѣлѣ [23].

створъ краски въ водѣ, то краски притянутся въ мѣстахъ, покрытыхъ глиноземомъ, и будутъ плотно имъ удерживаться. Если нѣкоторые мѣста притомъ будутъ защищены нанесеніемъ на нихъ кислоты, каковы винная $C^2H^4O^2$, шавелевая, лимонная и т. п. (эти кислоты нелетучи), то глиноземъ на этихъ мѣстахъ растворяется и краска не пристанетъ. А при промываніи ткани съ этихъ мѣстъ краска сбѣжитъ, такъ что получается бѣлый рисунокъ на тѣхъ мѣстахъ, которыя были предварительно прикрыты подобными кислотными веществами. Чтобы получить уксусно-глиноземную соль въ растворѣ, въ красильныхъ чаще всего употребляютъ растворъ квасцовъ, который смѣшиваютъ съ растворомъ уксусно-свинцовой соли. При этомъ осаждается свѣтлосвинцовая соль, а въ растворѣ остается уксусно-глиноземная соль вмѣстѣ съ свѣтлокалевой или уксусно-калевой солюю, смотря по тому, въ какомъ количествѣ ваята уксусно-свинцовая соль. Полное разложеніе будетъ слѣд.: $KAl(SO_4)^3 + 2Pb(C^2H^3O_2)^2 = KC^2H^3O_2 + Al(C^2H^3O_2)^3 + 2PbSO_4$; менѣе полное: $2KAl(SO_4)^3 + 3Pb(C^2H^3O_2)^2 = 2Al(C^2H^3O_2)^3 + K^2SO_4 + 3PbSO_4$. Если же растворъ уксусно-калевого глинозема испарятъ или даже кипятить, то удалится уксусная кислота и остается гидрогель глинозема. Такъ какъ соль калия, получающаяся въ растворѣ, уходитъ съ промывной водою, а соль свинца, образующаяся какъ осадокъ, не имѣетъ надлежащаго примѣненія, то такой примѣръ для полученія уксусно-глиноземной соли нельзя считать экономическимъ; онъ удерживается въ красильныхъ въ особенности по той причинѣ, что обѣ употребляемыя здѣсь соли, квасцы и свинцовый сахаръ, хорошо кристаллизуются, и въ ихъ кристаллическому виду легко усмотрѣть степень ихъ чистоты. Дѣйствительно, въ красильномъ дѣлѣ нужны весьма чистые матеріалы, потому что, если будетъ подмѣсъ, напр., небольшое количество желѣзныхъ соединеній, то краски измѣнятъ свои оттѣнки, такъ, напр., краповыя краски съ глиноземомъ дадутъ красныя цвѣта, а при подмѣсъ окиси желѣза фиолетовые. Гидратъ глинозема растворимъ въ щелочахъ, гидратъ же окиси желѣза не имѣетъ этой способности. Поэтому въ красильномъ дѣлѣ иногда примѣняютъ алюминатъ натрія т. е. растворимое соединеніе глинозема въ видѣ натрѣ, получаемое, какъ сказано выше, изъ боксита. Всякая соль глинозема, смѣшанная съ избыткомъ ѣдкой щелочи, даетъ растворъ, содержащій также глиноземо-натріевую соль, свободную отъ окиси желѣза. Подобный растворъ, смѣшанный съ раствореннымъ нашатыремъ, выдѣляетъ въ осадкѣ гидрогель глинозема: $Al(OH)_3 + 3NaHO + 3NH_4Cl = Al(OH)_3 + 3NaCl + 3NH_4OH$. Сперва былъ свободный натръ, а отъ прибавки нашатыря дѣлается свободнымъ амміакъ, а онъ глинозема не растворяетъ, а потому гидрогель по-сбѣдно и осаждается.

[23] Другой прямой способъ полученія чистыхъ соединеній алюминія состоятъ въ об-

Осаждаясь на волокнахъ тканей (хлопковыхъ, полотняныхъ и т. п.), гидратъ глинозема дѣлаетъ ихъ водонепроницаемыми, чѣмъ и можно пользоваться для получения непромокаемыхъ тканей.

Гидрозоль глинозема, т. е. растворимый въ водѣ гидратъ глинозема, получается труднѣе [24]. Гремъ для получения подобнаго растворимаго глинозема употребилъ растворъ его гидрогеля въ соляной кислотѣ, т. е. растворъ хлористаго алюминія, который способенъ растворить еще новое количество гидрогеля глинозема; при этомъ образуется основная соль, вѣроятно, одного

работкѣ ириолита, содержащаго фтористый алюминій съ фтористымъ натріемъ $AlNa^2F^3$. Микераль этотъ вывозится изъ Гренландіи (найдень и на Уралѣ). Его измельчаютъ и въ пламенныхъ печахъ накаливаютъ съ известью, полученную массу обрабатываютъ водою, въ растворѣ получаютъ алюминатъ натрія (а изъ него чрезъ CO^2 можно получать соду), а въ осадкѣ фтористый кальцій: $AlNa^2F^3 + 3CaO = 3CaF^2 + AlNa^2O^3$.

[24] Крумъ приготовилъ сперва растворъ основной уксусно-глиноземной соли, т. е. такой, въ которой бы содержался возможно большій избытокъ водной окиси алюминія при возможно маломъ количествѣ уксусной кислоты. Растворъ долженъ быть слабый, т. е. содержать не больше одной части глинозема на 200 частей воды, и если такой растворъ нагревать въ запаянномъ сосудѣ (чтобы уксусная кислота не могла испариться) до температуры кипящей воды въ теченіи полутора или двухъ сутокъ, то растворъ, повидимому не измѣнившійся, теряетъ однако первоначальный, вязкующій вкусъ, свойственный растворамъ солей глинозема, и на мѣсто того появляется чистый кислотный вкусъ уксуса. Въ растворѣ тогда содержится уже не соль, а въ отдѣльности уксусная кислота и гидрозоль глинозема; эти вещества можно раздѣлить, испаряя уксусную кислоту въ плоскихъ сосудахъ при обыкновенной температурѣ. Разбавивъ водою, можно даже нагрѣть растворъ, уксусная кислота улетучивается, а глиноземъ (при тонокъ слоѣ раствора) не выдѣляется въ осадокъ. Когда прекратится выдѣленіе кислотъ паровъ, остается растворъ гидрозоля глинозема, не дѣйствующій на лакмусъ и совершенно безвкусный. При сгущеніи онъ принимаетъ все болѣе и болѣе камедистый видъ, а при полномъ испареніи на водной банѣ онъ оставляетъ некристаллическій камедообразный гидратъ, состава $Al^2H^4O^5 = Al^2O^3 \cdot 2H^2O$. Малѣйшее количество щелочей и многихъ кислотъ и солей переводитъ гидрозоль глинозема въ гидрогель, т. е. переводитъ гидратъ глинозема изъ растворимаго вида въ нерастворимый или, какъ говорятъ, заставляетъ гидратъ свертываться. Нынѣ известно много подобныхъ коллоидныхъ растворовъ (гл. 1, вын. 54).

изъ составовъ: $Al(OH)Cl^2$ или $Al(NO)^2Cl$. Такой растворъ, подвергнутый діализу, то есть просачиванію черезъ перепонку [25], при большомъ разбавленіи водою, просачиваетъ чрезъ перепонку соляную кислоту и оставляетъ глиноземъ въ видѣ гидрозоля. Получающійся растворъ даже при содержаніи двухъ или трехъ ‰ глинозема столь легко переходитъ въ гидрогель, что достаточно его перелить изъ одного сосуда въ другой, не смытый предварительно водою, чтобы вся масса его застыла въ студень. Но растворъ, разбавленный до того, чтобы въ немъ содержалось не болѣе полупроцента глинозема, можно даже кипятить безъ свертыванія; однако, все-таки по истеченіи нѣсколькихъ дней и такой разбавленный растворъ выдѣляетъ гидрогель глинозема [25 bis].

О глиноземѣ, какъ основаніи, весьма важно замѣтить, что онъ не только самъ способенъ соединиться съ другими основаніями [26], но и не даетъ солей со слабыми летучими кислотами (какъ CO^2 , Cl^2O), образуетъ соли, легко, особенно при нагреваніи, разлагаемыя водою [27], также двойныя и основ-

[25] Въ діализаторѣ, гл. 1, вын. 18.

[25 bis] Различныя состоянія, въ которыхъ находятся и получены гидраты глинозема, сходны съ такимъ же различнымъ состояніемъ гидратовъ окисей желѣза и хрома, молибденовой и вольфрамовой кислотъ, а также и фосфорной и кремневой кислотъ, многихъ сѣрнистыхъ металловъ, бѣлковыхъ веществъ и др. Мы поэтому будемъ имѣть случай возвратиться къ этому предмету въ дальнѣйшемъ изложеніи.

Наиболѣе замѣчательная особенность раствора, полученнаго Гремомъ, состоитъ въ томъ, что онъ свертывается на лакмусовой бумажкѣ и оставляетъ на ней голубое кольцо, указывающее на щелочной, т. е. основной характеръ глинозема въ такомъ растворѣ. Замѣняя въ діализаторѣ основную хлористоводородную соль такою же уксусною солью, получаютъ гидрозоль глинозема, не дѣйствующій уже на лакмусъ (вын. 24).

[26] Соединеніе глинозема съ основаніями (алюминаты, см. вын. 21) иногда встрѣчаются въ природѣ. Таковы: шпинель $MgOAl^2O^3 = MgAl^2O^4$, хризобериллъ $BeAl^2O^4$ и другіе. Такова же магнитная окись желѣза $FeOFe^2O^3 = Fe^2O^3$ и подобныя ей соед. Здѣсь очевидно соединеніе „по сходству“, какъ въ растворахъ и сплавахъ, сопровождающееся образованіемъ строго определенныхъ, солеподобныхъ соед., и подобные случаи составляютъ явные переходы отъ растворовъ къ типу истинныхъ солей.

ныя [28] соли, такъ что служить явнымъ примѣромъ слабыхъ основаній [29]. Къ характеристикѣ глинозема слѣдуетъ добавить, что онъ даетъ не только соединенія типа AlX^3 , но и полимернаго ему типа Al^2X^6 , даже тогда, когда X есть простой одноэквивалентный га-лоидъ, каковъ хлоръ. Девилль и Тростъ показали (1857), что плотность паровъ хлористаго алюминія (около 400°) по отношенію къ воздуху 9,37, т. е. по отношенію къ водороду близка къ 135, а потому вѣсъ его частицы около 400° выражается Al^2Cl^6 , но при высшихъ температурахъ (1000° и 1300°) плотность отвѣчаетъ $AlCl^3$ [30], хотя для

[27] Не только искусно-глиноземная соль (вын. 24), но и всякія другія соли глинозема, образованныя летучими кислотами, при нагреваніи воднаго раствора выдѣляютъ кислоту, то есть водою разлагаются и образуютъ или основныя соли, или гидратъ глинозема. Растворя гидратъ глинозема въ азотной к., легко получить отлично кристаллизующуюся азотно-глиноземную соль $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, которая плавится (Ogden) при 73° не разлагаясь, при 100° даетъ основную соль $2Al^{2+}O^6HNO_3$ и при 140° оставляетъ гидратъ глинозема, совершенно не содержащій элементовъ азотной кислоты. Но и растворы этой соли, какъ искусной, способны выдѣлять гидратъ глинозема. Изъ всего этого очевидно, что въ растворѣ этой и ей подобныахъ солей должно предполагать равновѣсную диссоціонную систему, содержащую соль, кислоту, основаніе, и соединенія ихъ съ водою, равно какъ и частицы самой воды.

[28] Изъ природныхъ основныахъ солей глинозема упомянемъ объ алунитѣ или квасцовомъ камнѣ (уд. вѣсъ 2,6), иногда являющемся въ кристаллахъ, но чаще въ волокнистыхъ массахъ. Его нашли массы за Кавказомъ (мѣстечко Загликъ, 40 верста отъ Елизаветполя), въ Тольфа около Рима и др. Въ составѣ его содержится $K^+O_3Al^{2+}O^4SO_4^6H^+O$ (въ левицитѣ $9H_2O$). Въ водѣ онъ не растворимъ и ею не разлагается, но послѣ слабого прокалыванія отдаетъ ей квасцы. Искусственно получается при нагреваніи въ запаянной трубкѣ до 230° смѣси квасцовъ съ сѣрноглиноземною солью.

[29] Такъ какъ коллоидальныя свойства особенно рѣзко развиты именно въ такихъ окислахъ ($Al^{2+}O^3$, SiO^2 , MoO^3 , SnO^2 и т. п.), которые обладаютъ (какъ и вода) свойствами слабыхъ основаній и слабыхъ кислотъ, то вѣроятно, что существуетъ причинная связь этого совпаденія, тѣмъ болѣе, что между органическими веществами клей, бѣлокъ и т. п. представители коллоидовъ также обладаютъ способностью слабо соединяться съ основаніями и кислотами.

[30] Послѣ Девиля многократно принимался за вопросъ о плотности паровъ хлористаго алюминія. Особо изслѣдовали предметъ этотъ Нильсонъ съ Петерсонемъ, Фридель съ

бора, мышьяка и сурьмы, дающихъ окись R^2O^3 той же формы, какъ Al^2O^3 ,

Крафтсомъ и В. Мейеръ съ сотрудниками. Вообще получено, что при низкихъ температурахъ (до 440°) плотность постоянна и указываетъ на частицу Al^2Cl^6 , а выше, по всея вѣроятности, идетъ деполимеризація и получаютъ частицы $AlCl^3$. Рядомъ шли и идутъ по сихъ поръ разнорѣчія о плотности паровъ алюминій-этила и метила, съ вопросомъ о томъ, $Al(CH_3)_3$ или $Al^2(CH_3)_6$ выражаетъ частицу алюминій-метила. Интересъ этихъ изслѣдованій сводится на вопросъ объ атомности Al, если держаться того представленія, что элементы обладаютъ въ своихъ соответственныхъ соединеніяхъ постоянной и строго опредѣляемою атомностью. Тогда частицы $AlCl^3$ или $Al(CH_3)_3$ показали бы, что Al трехъ-атоменъ, а слѣдовательно соед. алюминія суть $Al(OH)^3$, AlO^3Al , вообще AlX^3 . Если же частица есть Al^2Cl^6 , то она не совместима—для послѣдователей ученія объ атомности элементовъ—съ понятіемъ о 3-хъ атомности Al и они признавали Al четырехъатомнымъ, какъ углеродъ, уподобляя Al^2Cl^6 этану $C^2H^6=C^2H^3CH^3$, хотя и не объясняли, почему Al не образуетъ $AlCl^4$ или вообще AlX^4 . Въ этомъ сочиненіи проводится иныя представленія и по нимъ, хотя алюминій, какъ элементъ III группы, даетъ соединенія типа AlX^3 , но этимъ не исключается возможность соединенія этихъ частицъ съ другими и, слѣдовательно, между собою, т. е. образованіе Al^2X^6 , подобно тому, какъ частицы элементовъ одноэквивалентныхъ являются или какъ H^2Cl^2 , и т. п., или какъ Na, а частицы двухъэквивалентныхъ или какъ Hg, или какъ S^2 и даже S^6 . Прежде всего должно видѣть, что предѣльная форма не исчерпываетъ всей способности къ соединеніямъ, она исчерпываетъ только способность къ соединенію съ нѣкот. X-ми, но предѣльное тѣло затѣмъ можетъ соединиться съ иными частицами, чему лучшее доказательство мы видимъ въ способности тѣла образоватъ кристаллическія соединенія съ водою, амміакомъ и т. п. Но въ однихъ тѣлахъ эта способность къ дальнѣйшимъ соединеніямъ мало развита (такое CCl^4), въ другихъ яснѣе. AlX^3 соединяется со многими другими частицами. Если предѣльная форма, не соединяющаяся съ новыми X, соединяется, однако, съ другими цѣльными частицами, то въ нѣкоторыхъ случаяхъ она будетъ, конечно, соединиться сама съ собою, будетъ полимеризировать. При этомъ представляется уму очевиднымъ, что тѣ силы, которыя заставляютъ S^2 связываться съ Cl^2 или C^2H^4 съ Cl^2 и т. п., связываютъ и однородныя частицы между собою; при этомъ полимеризація перестаетъ быть отдѣльнымъ, отрывочнымъ явленіемъ, химическія соединенія „по сходству“ получаютъ особый и важный интересъ. Сообразно съ такимъ представленіемъ, можно сдѣлать такое заключеніе о соединеніяхъ алюминія: типъ ихъ—въ предѣлѣ AlX^3 , какъ и BX^3 , но эти предѣльныя формы способны еще соединиться, образовать AlX^3RZ , и при низкихъ температурахъ хлористый алюминій есть тѣло подобное этому, т. е. $(AlX^3)_2$. Въ борѣ, въ

хлористыя соединенія представляютъ всегда не полимеризованныя частицы BCl^3 , AsCl^3 , SbCl^3 [31]. Подобное усложненіе (полимеризація) формы AlX^3 , вѣроятно, находится въ связи съ легкою способностію солей алюминія соединяться съ другими солями для образованія двойныхъ солей и съ самимъ гидратомъ глинозема для образованія основныхъ солей.

Сѣрноглиноземная соль $\text{Al}^2(\text{SO}^4)^3$, получающаяся въ растворѣ при обработкѣ глины или гидратовъ глинозема сѣрною кислотою, кристаллизуется на холоду съ $27\text{H}^2\text{O}$, а при обыкн. темпер. въ перламутровыхъ кристаллахъ, жирныхъ на ощупь и содержащихъ $16\text{H}^2\text{O}$

BCl^3 , эта способность давать дальнѣйшія соединенія менѣе развита. Оттого то и является BCl^3 , а не $(\text{BCl}^3)^2$. Полимеризація возможна не только тогда, когда тѣло не достигло предѣла (хотя при этомъ она вѣроятно), но и тогда, когда образовалась предѣльная форма. Если только въ послѣдней есть способность соединяться съ другими тѣльными частицами. Поэтому можно заключить, что алюминій, какъ и боръ, трех-эквивалентенъ, если Li, Na одно, Mg двѣ, C—четыре-эквивалентенъ. Словомъ, нѣтъ никакого повода считать, что алюминій способенъ образовывать соединенія AlX^4 и этимъ способомъ объяснять существованіе частицы Al^3Cl^6 . При этомъ есть много поводовъ думать, что AlF^3 , Al^2O^3 и т. п. эмпирическія формулы не выражаютъ частичнаго вѣса этихъ соединеній, а онѣ гораздо выше: Al^3F^9 , Al^3O^9 . Послѣ того, какъ я еще въ 70-хъ годахъ проводилъ такое возрѣніе, получились очевидныя доказательства справедливости вышеизложеннаго, т. е. независимаго существованія въ парахъ AlX^3 , потому что Комбъ (1889) опредѣлилъ плотность пара летучей (плавится 193° , кипитъ 315° , перегоняется безъ слѣда разложенія) ацетиль уксусной соли алюминія $\text{Al}(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^3$ и нашелъ ее точно отвѣчающею указанному частичному составу. Съ другой стороны Луизъ и Ру (1889), пользуясь способомъ депрессій растворовъ (гл. 1, вын. 49), нашли, что частицы $\text{Al}^2(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^6$, $\text{Al}^3(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^9$ и т. п. отвѣчаютъ типу Al^3X^9 . Такимъ образомъ нѣтъ сомнѣній уже признать, что частичный составъ соединеній алюминія въ простѣйшемъ видѣ будетъ AlX^3 , но онъ можетъ полимеризоваться и давать Al^3X^9 или вообще Al^nX^{3n} .

[31] Для галлія, какъ близкаго аналога алюминія, уже Леконъ де Буабодранъ (1880) сдѣлалъ вѣроятнымъ тотъ выводъ, вытекающій изъ всѣхъ послѣдующихъ опредѣленій, что при низкихъ температурахъ и повышенныхъ давленіяхъ частица хлористаго галлія содержитъ Ga^2Cl^6 , а при высшихъ темпер. и уменьшенномъ давленіи она диссоциируетъ въ GaCl^3 . Для индія частица хлористаго соед., повидимому, прямо является въ простѣйшей формѣ InCl^3 .

[32] Ея растворы дѣйствуютъ, какъ сѣрная кислота, напр., выдѣляютъ съ Zn водородъ, причемъ образуются основныя соли, встрѣчающіяся иногда въ природѣ (алюминитъ $\text{Al}^2\text{O}^3\text{SO}^3\text{H}^2\text{O}$ и др.), могущія получаться разложеніемъ средней соли и прямымъ раствореніемъ гидрата въ средней соли и представляющія разнообразный составъ $(\text{Al}^2\text{O}^3)^m(\text{SO}^3)^n(\text{H}^2\text{O})^q$, гдѣ m/n менѣе 3. Сѣрноглиноземную соль готовятъ (чистую при помощи гидрата, получаемого изъ боксита, выноски 21) въ большихъ количествахъ (вмѣсто квасцовъ) для примѣненія при крашеніи тканей (для полученія протравы) и для полученія **квасцовъ**: обыкновенныхъ, содержащихъ $\text{KAl}(\text{SO}^4)^212\text{H}^2\text{O}$ и амміачныхъ (оставляющихъ при накаливаніи Al^2O^3), гдѣ калий замѣненъ аммоніемъ (NH^4). Квасцы оттого и употребляютъ въ значительномъ количествѣ, что хорошо и легко кристаллизуются. Въ этомъ отношеніи квасцы, образованные калиемъ и аммоніемъ, одинаково удобны для очищенія, потому что представляютъ значительныя разности въ растворимости при обыкновенной температурѣ и въ нагрѣтомъ состояніи. Если кристаллизація идетъ быстро, то соль выдѣляется въ видѣ мелкихъ кристалловъ, а при медленномъ осажденіи, въ особенности въ большихъ массахъ, на заводахъ, получаютъ иногда кристаллы въ нѣсколько сантиметровъ [33].

[32] Чистая соль ($16\text{H}^2\text{O}$) не гигроскопична. Въ присутствіи подмѣсей содержаніе воды возрастаетъ до $18\text{H}^2\text{O}$, и соль становится гигроскопическою.

[33] Нагрѣтые квасцы гораздо болѣе растворимы, труднѣе кристаллизуются и потому менѣе удобны для очищенія отъ подмѣсей; 100 частей воды растворяютъ при 0°C 3, при 30° 22 ч., при 70° 90 ч., при 100° 357 частей калийныхъ квасцовъ. Растворимость амміачныхъ квасцовъ немного менѣе. Калиевые квасцы имѣютъ удѣльный вѣсъ=1,74, амміачные=1,63, натровые=1,60. Квасцы легко теряютъ свою кристаллизаціонную воду; такъ, поташные квасцы, оставленные на воздухѣ, отчасти вывѣтриваются, а подъ колоколомъ воздушнаго насоса теряютъ $9\text{H}^2\text{O}$. При 100° сухой воздухъ, пропущенный черезъ квасцы, отнимаетъ отъ нихъ почти всю воду. Надъ квасцами, какъ мы уже говорили ранѣе (гл. 15), яснѣе, чѣмъ надъ какими-либо другими солями, проявляется изоморфизмъ, и всѣ квасцы не только содержатъ одинаковое количество кристаллизаціонной воды $\text{MR}(\text{SO}^4)^212\text{H}^2\text{O}$, гдѣ $\text{M}=\text{K}, \text{NH}^4, \text{Na}, \text{R}=\text{Al}, \text{Fe}, \text{Cr}$, и не только

Хлористый алюминий Al^3Cl^6 получается, какъ и другіе подобные хлористые металлы (напр. $MgCl^2$), или прямо изъ хлора и металла, или при прокаливаніи тѣсной смѣси аморфной безводной окиси и угля въ струѣ сухого хлора [33 bis]. Получается возгонкою, потому что весьма летучъ [34]. Онъ представляетъ кристалли-

являются въ кристаллахъ, имѣющихъ одинаковое наклоненіе плоскостей, но и даютъ всевозможныя изоморфныя смѣшенія. Окись алюминія легко замѣняется въ нихъ окислами желѣза, хрома, индія и отчасти другими, а калий замѣняется натріемъ, рубидіемъ, аммоніемъ и таліемъ, вмѣстѣ же сѣрой могутъ встать селеновая и хромовая кислоты.

Обыкновенная форма кристаллизаціи квасцовъ есть октаэдрическая, но если растворъ содержитъ нѣкоторый небольшой избытокъ глинозема противу отношенія $2Al(OH)^3$ къ K^2SO^4 и сѣрой кислоты не болѣе, какъ $3H^2SO^4$ на $2Al(OH)^3$, то легко получаютъ комбинаціи куба съ октаэдромъ и такіе красцы называются кубическими. Ихъ дѣлать красивыи по той причинѣ, что они въ растворѣ не даютъ желѣза, такъ какъ его окись осаждается ранѣе глинозема, и если послѣдній будетъ въ избыткѣ, то, значитъ, не будетъ окиси желѣза. Долго такіе красцы шли изъ Италіи, гдѣ готовились изъ алюнита (вын. 28). Калиевые красцы плавятся около 92° , амміачные 95° , натровые около 66° .

[33 bis] Онъ образуется также при дѣйствіи хлористаго водорода на металлическій алюминій (Нильсонъ и Петерсонъ), при прокаливаніи глинозема въ смѣси паровъ нафталина и HCl (Форъ 1889) и при дѣйствіи сухого HCl на сплавъ 14% или болѣе Al съ мѣдью (Меберъ).

[34] Хлористый алюминій плавится при 178° , кипитъ при 183° (давленіе 755 мм., при давленіи 250 мм.: 168° , 2278 мм. 213°), по Фриделю и Крафтсу, слѣдовательно, кипитъ тотчасъ послѣ плавленія. По Зейберту и Палларду (1892) Al^3Cl^3 плавится при 193° . Бромистый алюминій плавится около 92° , а іодистый при 185° по Веберу, при 125° по Девиллю и Тросту.

Всѣ эти галоидныя соединенія алюминія въ водѣ растворяются. Фтористый алюминій AlF^3 ($AlF^3 \cdot 3H_2O$) въ водѣ нерастворимъ, однако при раствореніи глинозема въ плавиковою кислоту (при содержаніи избытка плавиковою кислоты) образуетъ растворъ (вѣроятно гидрозоля глинозема или соединенія AlF^3 съ HF). При испареніи его получены кристаллы, содержащія $AlF^3 \cdot nHF \cdot nH_2O$. Они уже не растворимы въ водѣ. Насыщая этотъ растворъ еще большимъ количествомъ глинозема, при испареніи раствора, получили кристаллы состава $AlF^3 \cdot 7H_2O$. Быть можетъ, что растворимая форма содержитъ AlF^3 , а нерастворимая полимеръ AlF^6 . Эти соединенія при накаливаніи оставляютъ нерастворимый безводный фтористый алюминій. Онъ представляетъ безвѣстные ромбоэдры, чрезвычайно трудно летучіе, удѣльнаго вѣса 3,1, разлагающіеся водяными па-

чекую, легкоплавкую массу, расплывающуюся на воздухѣ, легко растворяющуюся въ водѣ съ отдѣленіемъ большого количества тепла [34 bis]. При испареніи такого раствора выдѣляется соляная кислота и водная окись алюминія. Но при избыткѣ крѣпкой соляной кислоты и при нагреваніи въ запаянномъ сосудѣ, послѣ охлажденія, получали кристаллы $AlCl^3 \cdot 6H_2O$, т. е. хлористый алюминій съ водою соединяется и ею разлагается. Способность же къ соединенію типа AlX^3 съ другими частицами видна въ соединеніи $AlCl^3$ со многими другими соединеніями хлора,—такъ, напр., смѣсь хлористаго алюминія съ хлористою сѣрой при дѣйствіи хлора даетъ $Al^3Cl^5SCl^4$; съ пяти-хлористымъ фосфоромъ онъ образуетъ $AlCl^3PCl^5$, также извѣстны соединенія: $AlCl^3NOCl$, $AlCl^3POCl^3$, $AlCl^3ZnH^3$, $AlCl^3KCl$, $AlCl^3NaCl$ [35].

рами на окись алюминія и плавиковую кислоту. Кислотный растворъ содержитъ, по видимому, соединеніе, которому отвѣчаютъ и соли; такъ, по прибавленіи раствора фтористаго калия получается студенистый осадокъ $AlKF^6$. Подобное же соединеніе, находимое въ природѣ, а именно, $AlNa^3F^6$ мы выше видѣли подъ именемъ ириолита, уд. в. 3,0.

[34 bis] Въ этомъ отношеніи хлористый алюминій представляетъ подобіе хлорангидридамъ кислотъ, напр., BCl^3 , и, вѣроятно, въ водномъ растворѣ элементы соляной кислоты уже отдѣлены, по крайней мѣрѣ отчасти, отъ водной окиси алюминія. Растворъ можетъ быть также полученъ дѣйствіемъ глиноземнаго гидрата на соляную кислоту.

[35] Здѣсь мы видимъ подтвержденіе того, что сказано въ вын. 30-й, т. е. дѣйствуетъ частица $AlCl^3$. Приведу еще одно наблюденіе, подтверждающее способность глинозема вступать въ сложныя соединенія. Глиноземъ, смоченный растворомъ хлористаго кальция, даетъ при накаливаніи безводное кристаллическое вещество (тетраэдръ), растворимое въ кислотахъ и содержащее $(Al^3O^3)^4(CaO)^{10}CaCl^2$. Даже глина даетъ подобное же каменное вещество, могущее имѣть практическія примѣненія.

Изъ сложныхъ соединеній глинозема нужно упомянуть еще объ ультрамаринѣ или лазуремъ нами. Онъ встрѣчается въ природѣ около Байкальскаго озера въ кристаллахъ, отчасти безвѣстныхъ, отчасти окрашенныхъ въ различныя зеленые, синіе и фіолетовые цвѣта. При накаливаніи становится матовымъ и приобретаетъ весьма яркій синій цвѣтъ. Въ этомъ видѣ онъ и употребляется для шпифовки и украшеній (подобно малахиту) и какъ яркая синія краска. Въ настоящее время ультрамаринъ — какъ краска — фабрикують искусственно въ большихъ массахъ и это производство составляетъ одно изъ весьма по-

Соединеніе хлористаго алюминія съ хлористымъ натріемъ $AlNaCl^4$ весьма легкоплавко и гораздо болѣе постоянно на воздухѣ, чѣмъ самъ хлористый алюминій. Оно, очевидно, того же типа, какъ квасцы. Это соединеніе, $AlNaCl^4$, употреблялось долгое время для добыванія металлическаго алюминія, какъ мы тотчасъ объ этомъ скажемъ. Бромистый алюминій, полученный непосредственнымъ соединеніемъ металлическаго алюминія съ бромомъ, чрезвычайно сходенъ съ хлористымъ; онъ плавится при 90° , летучъ при 270° . Йодистый алюминій полученъ при нагреваніи въ запаянной трубкѣ іода съ порошкомъ алюминія; онъ легко разлагается кислородомъ, такъ что даже пары его въ смѣси съ кислородомъ даютъ взрывъ [36].

лезныхъ завоеваній науки, потому что синее окрашиваніе ультрамарина было предметомъ многихъ научныхъ изслѣдованій, вслѣдствіе которыхъ только и получилась возможность фабрикаціи этого природнаго вещества. Самый характерный фактъ, относящійся до ультрамарина, состоитъ въ томъ, что при обливаніи кислотой онъ отдѣляетъ сѣрнистый водородъ и становится безцвѣтнымъ. Очевидно, что синій цвѣтъ ультрамарину свойственъ вслѣдствіе содержанія сѣрнистыхъ соединеній. Если прокалить глину съ сѣрионатривой солью и углемъ (образуется сѣрнистый натрій) безъ доступа воздуха, то получается бѣлая масса, которая при накалываніи на воздухѣ становится зеленою; обработанная водою, она оставляетъ безцвѣтное вещество, извѣстное подъ названіемъ бѣлаго ультрамарина. Накаленное на воздухѣ, оно поглощаетъ кислородъ и становится синимъ. Причину окрашиванія приписываютъ содержанію сѣристыхъ или многосѣристыхъ металловъ, но всего вѣроятнѣе, что здѣсь содержится сѣристый кремній или его сѣро-окисъ SiO_2S . Во всякомъ случаѣ сѣристыя соединенія здѣсь играютъ важную роль, но вопросъ еще не ясенъ. Бѣлый ультрамаринъ считаютъ содержащимъ $Na^4Al^6Si^6O^{40}S$. Зеленый, вѣроятно, содержитъ болѣе сѣры, а въ голубомъ принимаютъ еще большее количество. Считаютъ, что его составъ есть $Na^4Al^6Si^6O^{40}S^2$. Болѣе вѣроятно (по Guckelberger, 1882), что составъ синяго измѣняется отъ $Si^{12}Al^{18}Na^{20}S^{67}$ до $Si^{11}Al^{17}Na^{20}S^{60}$. Этотъ послѣдній можно выразить такъ: $(Al^{10}O^3)(SiO^2)^{10}(Na^2O)^{10}S^{30}$, что и показываетъ содержаніе въ ультрамаринѣ сѣры, но недостаточно окисленной.

[36] При обыкн. темпер. алюминій воды не разлагается, но если къ ней прибавить немного іода, или йодистаго водорода и іода, или йодистаго алюминія и іода—водородъ въ обиліи выдѣляется. Понятно, что здѣсь реакція идетъ насчетъ временнаго образованія AlI^3 , который съ водою даетъ гидратъ глинозема и

Металлическій алюминій былъ полученъ въ первый разъ Велеромъ, въ 1822 г., при дѣйствіи калия на хлористый алюминій. Велеръ получилъ этотъ металлъ сперва въ видѣ сѣраго порошка; а потомъ (въ 1845 году) и въ сплошномъ видѣ бѣлаго металла, неокисляющагося на воздухѣ и трудно дѣйствующаго на кислоты. Вслѣдствіе громаднаго распространенія соединеній алюминія, желательно было изучить въ подробности способы полученія этого металла, что и выполнилъ (1845 г.) Генр. Сентъ-Клеръ-Девилль, знаменитый своимъ ученіемъ о диссоціаціи. Его приемы примѣнены были затѣмъ въ технику и дали уже значительныя массы алюминія, но опытъ въ большомъ видѣ показалъ, что металлическій алюминій, обладая большою легкостью и прочностью и малою измѣнчивостію на воздухѣ, очень пригоденъ для нѣкоторыхъ издѣлій, однако по своимъ свойствамъ оказался не столь пригоднымъ для техническихъ потребностей, какъ то предполагали первоначально. Дѣйствительно, хотя азотная и многія др. кислоты (особенно органическія) мало дѣйствуютъ на него, но щелочи, слабый раств. NH^3 , его соли, даже влажная поваренная соль, потъ и т. п. [36 bis], растравляютъ его, и

HCl , а онъ съ Al^2 развиваетъ водородъ, вновь образуя AlI^3 . Алюминій относится къ металламъ, обладающимъ большимъ сродствомъ къ кислороду, чѣмъ къ галогидамъ (см. вын. 36 tri.).

[36 bis] Въ видѣ примѣра укажемъ на то, что если на металлъ поверхность алюминія упадетъ ртуть, особенно же, если ртуть втирать въ алюминій, смоченный слабою кислотой, то происходитъ быстрое окисленіе Al (образованіе Al^3O^3); оно сопровождается очень примѣчательнымъ появленіемъ какъ бы шерсти (или пуха) изъ вырастающихъ на металлъ нитей окисн алюминія, что было указано (1870) Кюсса, а потомъ (1892) А. Соколовымъ. Это поучительное и легко воспроизводимое явленіе, ведетъ къ образованію глинозема. Въ атмосферѣ азота оно не совершается, на воздухѣ же происходитъ въ нѣсколько минутъ.

Считаю однако необходимымъ прибавить здѣсь, что по изслѣдованіямъ Любберга и Рощера (1891) вино, кофе, молоко, масло, моча, земля и т. п. дѣятельно дѣйствуютъ на издѣлія Al не болѣе, чѣмъ на мѣдныя, оловячныя и т. п. издѣлія. Въ обыкн. укусуѣ, въ 4 мѣс. растворилось съ кажд. квадрат. сантиметра 0,35 гр., а въ 5% растворѣ поваренной соли около 0,05 гр. алюминія. Диттъ (1890) показалъ, что Al хотя медленно (по причинѣ

вслѣдствіе того предметы, сдѣланные изъ алюминія, часто страдаютъ съ поверхности, измѣняются и не могутъ замѣнить, какъ предполагалось прежде, драгоценныхъ металловъ, отъ которыхъ алюминій отличается большею легкостью. Но сплавы (особенно съ мѣдью, напр., алюминиевая бронза), образуемые алюминіемъ, оказались обладающими драгоценными свойствами и пригодными ко многимъ приложеніямъ.

Ни уголь, ни цинкъ не возстановляютъ окисленные соединенія алюминія въ жару печей, даже натрій и калий не дѣйствуютъ на глиноземъ. Металлическій же алюминій, подобно магнею, способенъ возстановлять даже щелочные металлы изъ ихъ кислородныхъ соединеній, что основывается на томъ, что данная масса кислорода, соединяясь съ Al (и Mg), развиваетъ болѣе тепла, чѣмъ соединяясь съ другими металлами, тогда какъ при соединеніи съ хлоромъ (и др. галогенидами) щелочные металлы развиваютъ наиболѣе тепла [36 tr].

Девилевскій способъ полученія алюминія основывается на разложеніи металлическимъ натріемъ вышеуказаннаго соединенія хлористаго натрія съ хлористымъ алюминіемъ. Это послѣднее получаютъ, пропуская пары хлористаго алюминія, какъ въ гл. 16, вып. 10),

но разлагаетъ азотную и сѣрную кислоты, въ пустотѣ и въ присутствіи окислителей реакція идетъ скорѣе. Даже отъ воды Al окисляется съ поверхности, но тонкій слой образующагося глинозема препятствуетъ полнотѣ измѣненій. Въ 12 часовъ съ 1 кв. метра азотная кисл. уд. вѣса 1,383 растворяетъ при 17° около 20 гр. алюминія, содержащаго лишь малую (отъ 1 до 1/4%) Si) подмѣсь кремнія (Le Ru, 1891); отъ раствора NaCl происходитъ окисленіе: $Al^3 + 6NaCl + 3H^2O = Al^2Cl^6 + 3Na^2O + 3H^2$ и затѣмъ: $Al^2Cl^6 + 3Na^2O = Al^2O^3 + 6NaCl$, т.-е. соль возобновляется. Göttig (1896) показалъ, что слабый растворъ NH^3 дѣйствуя на Al даетъ амміачное соединеніе гидрата глинозема и водородъ и что подмѣсь амміачныхъ солей содѣйствуетъ такому процессу.

[36 tr] Въ дополненіе къ тому, что дано въ гл. 11, 13 и въ гл. 15, выноски 19, приводимъ колич. тепла въ тысячахъ ед. тепла, отдѣляющееся при образованіи изъ металловъ, взятыхъ въ граммовыхъ атомн. количествахъ:

Na^2O 100; MgO 140; $1/2 Al^2O^3$ 120; $1/2 FeO^2$ 63; Na^2Cl^2 195; $MgCl^2$ 151; $1/2 Al^2Cl^6$ 107; $1/2 Fe^2Cl^6$ 64

При данныхъ для образованія окисловъ Mg, Al и Fe поставлена звѣздочка (*) по той при-

ристаго алюминія (выдѣляемые накаленной смѣсью глинозема, извлекаемаго изъ боксита или криолита, съ углемъ въ струѣ хлора) чрезъ накаленную поваренную соль, причемъ соединеніе $AlNaCl^4$ само можетъ перегоняться и получаться въ чистомъ состояніи. Смѣсь этого соединенія съ поваренною солью и плавиковымъ шпатомъ, или съ криолитомъ, нагревается съ нѣкоторымъ избыткомъ натрія, разрѣзаннаго на мелкіе куски. Это нагреваніе на заводахъ производили въ особенныхъ печахъ при маломъ доступѣ воздуха, но при возвышенной температурѣ: $NaAlCl^4 + 3Na = 4NaCl + Al$ Способъ Девиля, давшій въ 60-хъ годахъ XIX стол. первыя большія количества алюминія и позволившій испытать примѣнимость этого металла для разныхъ цѣлей, представляетъ не только сложность и дороговизну, но и трудность полученія чистаго металла, какой требуется для многихъ приложеній, напр. для замѣны мѣди въ проводникахъ, распределяющихъ токи. Поэтому съ середины 80-хъ годовъ, когда динамо-машины стали строить въ большихъ размѣрахъ, явились многіе (Héroult 1887, Borchet, Grabaу и др.) способы полученія алюминія въ электрическихъ печахъ при дѣйствіи высокой ихъ температуры, при помощи электролиза, которымъ Бунзенъ (1854) и Девиль (1854) получили уже давно металл. алюминій.

Металлургія алюминія съ конца 80-хъ годовъ приобрѣла это новое направленіе, основанное на дѣйствіи гальваническаго тока при высокой температурѣ на криолитъ [37] и растворы въ немъ окиси алюминія (изъ боксита или прямо въ видѣ ископаемаго корунда), потому что при этомъ возстановляется на отриц. полюсѣ (катодѣ) металлическій Al въ довольно чистомъ видѣ, а если катодомъ служить мѣдь, то получаютъ ея сплавы съ алюминіемъ. Таковы способы Галля,

чинѣ, что существующія свѣдѣнія касаются образованія гидратовъ названныхъ окисловъ, а изъ нихъ лишь предположительно можно судить объ образованіи безводныхъ окисловъ, п. ч. тепло гидратаціи (напр. $MgO + H^2O$) неопредѣлено до сихъ поръ.

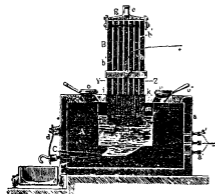
[37] Криолитъ при дѣйствіи тока около 1000° выдѣляетъ пары Na, которымъ возстановляетъ

Коульса (оба въ С. А. С. Штатахъ) и Нейгаузенскій (гдѣ токъ получается динамомашинной, приводимой въ дѣйствіе рейнскимъ водопадомъ, около Шафгаузена). Для примѣра опишемъ (со словъ проф. Д. П. Коновалова, узнаваго способъ этотъ на всемирной



Электрическая печь Cowles для получения Al.

выставкѣ въ Чикаго 1893 г.) способъ Галля, примѣняемый около Питсбурга и дающій ежедневно около 1500 кило Al (около 90 пуд.). Берется желѣзный ящикъ (длина около 1 м., ширина около 1/2 м.) съ угольной набойкой, нагружается онъ смѣсью криолита съ



Электрич. печь Heroult'a для приготова. сплавова Al.

Al_2O_3 изъ боксита и засыпается солью, а затѣмъ чрезъ смѣсь пускается токъ въ 5000 амперъ и 20 вольтъ, анодомъ служитъ угольный цилиндръ (около 9 сант. діам.), а катодомъ угольная набойка ящика. Когда отъ дѣйствія тока темпер. внутри поднимется до темно-краснаго каленія, смѣсь плавится, Al_2O_3 разлагается и выдѣляющійся Al

Al, но въ то же время соединяется опять съ освобождающимся фторомъ и вновь переходитъ въ сплавъ, способный растворять глиноземъ, дающій алюминій. Этотъ глиноземъ образуется изъ набойки печи или прибавляется въ нее по временамъ.

получается на днѣ ящика, а кислородъ сожигаетъ уголь анода. Когда разложение подходитъ къ концу и сопротивление сплава возрастаетъ, тогда прибавляютъ новое количество Al_2O_3 и такъ идуть далѣе, пока не накопится въ ваннѣ много подмѣсей, переходящихъ въ металлъ [37 bis].

Алюминію свойственъ бѣлый цвѣтъ, подобный олову, т. е. онъ болѣе сѣраго цвѣта, чѣмъ серебро; блескъ его также напоминаетъ слабый матовый блескъ олова, но сравнительно съ оловомъ и чистымъ серебромъ алюминій весьма твердъ. Плотность его равна 2,67, т. е. алюминій почти въ 4 раза легче серебра и почти въ 3 раза легче мѣди. Плавится онъ при началѣ калильнаго жара (около 657°) и при этомъ мало окисляется. На воздухѣ при обыкновенной температурѣ онъ не измѣняется и загорается при накаливаніи только съ большимъ трудомъ, если взять въ сплошныхъ массахъ, но въ тонкихъ листахъ, въ которые онъ способенъ выковываться, или въ весьма тонкой проволоцѣ, — онъ горитъ, издавая сильный бѣлый свѣтъ, потому что образуетъ неплавкую и нелетучую окись, причемъ на Al_2O_3 (102 грам.) выдѣляется около 350000 ед. тепла. Самъ онъ нелетучъ въ жару печей. Эти свойства Al дѣлаютъ его отличнмъ возстановителемъ; такъ Н. Н. Бекетовъ показалъ, что Al возстановляетъ окислы

[37 bis] Заводская стоимость алюминія по этому способу можетъ быть понижена примѣрно до 20 центовъ за англ. фунтъ, т. е. около 2 1/2 франковъ за килограммъ (около 19 р. за пудъ). Въ Англии (Каснеръ) до введенія электрическаго способа получ. Al, брали 1200 ч. двойной соли $NaAlCl_4$, 600 ч. криолита, 350 ч. Na и получали около 120 ч. Al, такъ что онъ обходился примѣрно раза въ 1 1/2 дороже.

Такъ какъ Бухнеръ нашелъ, что сѣристый алюминій Al^{2S} для получения металлич. алюминія болѣе пригоденъ, чѣмъ окись Al, при разложеніи гальв. токомъ и такъ какъ накаливаніе смѣси Al^{2O} съ углемъ въ парахъ сѣры даетъ Al^{2S} лишь съ трудомъ, то Gray (1894) предложилъ готовить Al^{2S} , накаливая смѣсь угля съ сѣрниоглиноземною солью и фтористымъ натріемъ; получающаяся сплавленная смѣсь NaF и Al^{2S} прямо даетъ алюминій при дѣйствіи тока. Для полученія 1 килограмма алюминія нынѣ расходуется количество тока, производимое 30—50 лош. силами въ часъ. При современной цѣнѣ — около 3 фр. за кило — алюминій можетъ соперничать съ мѣдью — равнаго объема.

щелочныхъ металловъ (гл. 13, вын. 42 bis).

Еще легче алюминій возстановляетъ желѣзо, хромъ и т. п. металлы изъ ихъ окисловъ, и такая реакція сопровождается, вслѣдствіе сравнительно малой теплоемкости (и малаго количества) образующихся веществъ, сильнѣйшимъ повышеніемъ температуры, достаточнымъ не только для сплавленія желѣза и окиси алюминія, но и гораздо выше, а потому „термитъ“ (Гальдсмита) или смѣсь порошкового алюминія съ измельченною окисью желѣза (см. гл. 3, вын. 42), можетъ служить средствомъ для получения высокихъ (до 3000°) температуръ и для сплавиванія желѣза. Реакція идетъ по уравненію: $Fe_2O_3 + 2Al = Al_2O_3 + 2Fe$ и отвѣчаетъ выдѣленію около 150 тысячъ единицъ тепла на 54 вѣсовыхъ единицъ взятаго алюминія. [37 tri]. Сравнительная легкость алюминія и великая способность его отнимать кислородъ даже отъ такихъ металловъ, какъ щелочные, находится повидимому въ противорѣчій съ неокисляемостію металла на воздухѣ. Объясненія должно искать, повидимому, въ томъ, что на поверхности алюминія на воздухѣ образуется тонкій прозрачный слой окиси (Диттъ), прикрывающій остальной металлъ, потому что въ тонкомъ порошокѣ металла (поверхность тогда велика) всегда содержится много окиси. Если металлическій алюминій облить (или даже просто смочить) растворомъ сулема, ртути возстановляется и даетъ амальгаму, въ видѣ которой алюминій окисляется очень легко и разлагаетъ воду при обыкновенной температурѣ, причемъ, по всей вѣроятности, свою роль играетъ не только образующаяся гальваническая пара (ртуть-алюминій), но и измѣненная свѣжая поверхность (см. вын. 36 bis) алюминія. Амальгамированный алюминій (по Вислиценусу, 1895) готовится обливая стружки или порошокъ Al, промытые щелочью,

[37 tri]. Смѣсь окисловъ Fe, Cr и др. съ порошкомъ Al зажигается, по предложенію Гальдсмита, особыми патронами (очень сильно и быстро горящими) изъ смѣси перекиси Ba и порошка металл. Al, но для зажигания „термита“ можетъ служить прямо зажиганіе проволоки магнія, воткнутой въ массу „термита“.

полупроцентнымъ растворомъ $HgCl_2$, а когда начнетъ выдѣляться водородъ, должно быстро промыть водою, крѣпкимъ спиртомъ, эфиромъ и бензиномъ, подъ которымъ и должно хранить); какъ вещество прямо разлагающее воду съ отдѣленіемъ водорода, онъ способенъ служить отличнымъ и притомъ нейтральнымъ, возстановительнымъ средствомъ, напр. для возстановленія окисловъ азота и нитросоединеній, а также и для отнятія воды, напр. изъ смѣсей ея со спиртомъ.

Слабая сѣрная к. на Al почти не дѣйствуетъ. HNO_3 — тоже, а крѣпкая H_2SO_4 растворяетъ, также какъ и растворы HCl, KNO и NH_3 . Въ этихъ случаяхъ выдѣляется водородъ [38].

Алюминій весьма легко даетъ сплавы съ различными металлами. Изъ нихъ имѣетъ техническое примѣненіе только сплавъ съ мѣдью. Его называютъ **алюминіевою бронзою**. Этотъ сплавъ получается расплавленіемъ мѣди при бѣло-калийномъ жарѣ и погруженіемъ тогда въ мѣдь 11% по вѣсу металлическаго алюминія. При этомъ выдѣляется значительное количество теплоты, такъ что сплавъ накаляется до яркочѣлаго каленія. Такой сплавъ, отвѣчающій почти $AlCu^3$ (гл. 15, вын. 19 tri), представляетъ очень однородную массу (въ особенности если мѣдь взята въ со-

[38] Алюминій, нагрѣтый въ сильномъ жарѣ электрической печи, растворяетъ уголь и образуетъ сплавъ, который при быстромъ дѣйствіи холодной соляной кислоты оставляетъ соединеніе C^3Al^4 въ видѣ желтаго кристаллическаго прозрачнаго вещества уд. вѣс. 2,36, полученнаго Муассаномъ въ электрической печи. Этотъ углеродистый алюминій C^3Al^4 отвѣчаетъ метану CH^4 , такъ какъ Al замѣняетъ H^3 , а углеродъ O^2 или H^1 , т. е. равенъ утроенной частицѣ CH^4 съ замѣною въ ней 12-ти атом. H — четырьмя Al или, что одно и то же, это есть удвоенная частица Al^2O^3 съ замѣною O^2 — C^2 . Дѣйствительно C^3Al^4 при дѣйствіи воды медленно образуетъ бототный газъ и гидратъ глинозема: $C^3Al^4 + 12H^2O = 3CH^4 + 4Al(OH)^3$. Это разложене составляетъ новый видъ синтеза углеводородовъ и совершенно согласуется съ тѣмъ, что должно было вывести о дѣйствіи воды на углеродистые металлы, какъ принято мною при объясненіи происхожденія нефти (гл. 8, вын. 57, 58 и 59). Франкъ (1894) при накаливаніи Al съ углемъ получалъ, хотя и не вполнѣ чистое такое соединеніе, которое (подобно CaC^2) съ соляною кислотою выдѣляетъ ацетиленъ, т. е. имѣетъ вѣроятн. составъ AlC^2 .

вершенно чистомъ состояніи), отличается способностью выполнять мельчайшія углубленія формъ, въ которыя его отливаютъ, необыкновенною твердостью, гибкостью и вязкостью, такъ что отлитые изъ него предметы можно ковать, вытягивать, полировать и т. п. Разрывъ проволоки изъ этого сплава при 1 кв. миллим. сѣченія происходитъ лишь отъ груза около 60 кило (почти какъ для стали, болѣе чѣмъ для мѣди и желѣза) съ вытягиваніемъ до 24%. Уд. вѣсъ 7,7. Его поверхность малоизмѣняется на воздухѣ и имѣетъ цвѣтъ и блескъ, которые можно сравнить съ лигатурнымъ золотомъ. Оттого-то алюминіевая бронза нашла примѣненіе для приготовленія различныхъ предметовъ практическаго употребленія—до ложекъ, часовъ, сосудовъ, вилочекъ, ножей, для отливки украшеній и т. п. Не менѣе важно то, что подмѣсъ тысячной доли алюминія къ стали дѣлаетъ ея отливку столь однородною (лишенною пустотъ), какою нельзя было получить иными способами, причемъ доброкачественность металла во всѣхъ отношеніяхъ выигрываетъ. Въ чистомъ видѣ алюминій идетъ только въ такія подѣлки, которыя требуютъ твердости металла и сравнительной легкости, напр., для зрительныхъ трубъ, разныхъ физическихъ приборовъ, мелкихъ подѣлокъ и т. п. Изъ сплавовъ алюминія примѣчательнѣе еще **магналій**, содержащій отъ 10 до 25% магнія, потому что онъ еще легче алюминія, уд. вѣсъ около 2,2, на воздухѣ не измѣняется, отлично отливается въ формы, твердъ, вязокъ и полируется до того хорошо, что можетъ служить для приготовленія зеркалъ (когда содержится около 20% Mg).

По періодической системѣ элементовъ, магній отвѣчаютъ во II-й группѣ сходные съ нимъ Zn, Cd и Hg. Такъ и въ III-й группѣ, куда принадлежатъ алюминій, ему соответствующій его аналогъ **галлій**, **индій** и **талій**. Всѣ три встрѣчаются въ природѣ столь малыми количествами и такъ рѣдко, что только приемами спектральныхъ изслѣдованій была возможность ихъ открыть. Это уже показываетъ, что они отчасти летучи, какъ и слѣдуетъ ждать по

свойству ихъ ближайшихъ сосѣдей, столь летучихъ Zn, Cd и Hg. Подобно имъ, въ Ga, In и Tl плотность металловъ, разлагаемость соединений и т. п. возрастаетъ по мѣрѣ увеличенія атомнаго вѣса. Но здѣсь есть особенность, во II-й группѣ не находящаяся. Тамъ съ возрастаніемъ атомнаго вѣса, Mg, Zn, Cd, Hg, легкоплавкость увеличивается, самый тяжелый металлъ — ртуть — даже жидкость. Здѣсь иначе. А чтобы понять это, достаточно обратить вниманіе на элементы дальнѣйшихъ группъ нечетныхъ рядовъ, напр., на V группу, гдѣ P, As, Sb, или на VI, гдѣ S, Se, Te, а также на VII, гдѣ знакомые намъ Cl, Br, J. У нихъ всѣхъ, съ возрастаніемъ атомнаго вѣса — легкоплавкость убываетъ; для нихъ члены высшаго ряда или простые тѣла большого атомнаго вѣса плавятся труднѣе, чѣмъ болѣе легкіе. Простыя тѣла нечетныхъ рядовъ III группы: Al, Ga, In, Tl, составляя переходъ отъ II-й группы къ слѣдующимъ, представляютъ какъ бы промежуточное явленіе. Здѣсь легкоплавче всѣхъ средней металлъ — галлій [38 bis], плавящійся отъ теплоты руки: индій и талій, не говоря уже объ алюминіи, плавятся при гораздо высшихъ температурахъ.

За цинкомъ (II группы), имѣющимъ атомный вѣсъ 65, въ III группѣ должно ждать элемента съ атомнымъ вѣсомъ около 69. Онъ будетъ въ группѣ Al и, слѣдовательно, дастъ $R^2O^3, RCl^3, R^2(SO^4)^3$, квасцы и т. п. соединения, сходныя съ глиноземными. Его окись должна легче возстановляться въ металлъ, чѣмъ глиноземъ, подобно тому, какъ ZnO возстановляется легче MgO. Окись R^2O^3 должна имѣть слабыя, но ясно выраженные основныя свойства, какъ у глинозема. Металлъ, возстановленный изъ соединений, долженъ имѣть объемъ атома большій, чѣмъ у Zn, потому что въ 5 рядѣ, идя отъ Zn къ Br, объемъ возрастаетъ. А такъ какъ объемъ Zn = 9,2,

[38 bis] То же въ IV группѣ нечетныхъ рядовъ, гдѣ Sn легкоплавче остальныхъ. Какъ отъ Sn въ обѣ стороны повышается темпер. плавленія (Si очень тугоплавокъ, Ge 900°, Sn 232°, P 328°), такъ и въ III группѣ, исходя отъ Ga, п. ч. In плавится 176° труднѣе Ga, но легче Tl (294°), также и Al плавится труднѣе Ga.

$As=18$, то для нашего металла должно ждать объема близкаго къ 12. Это видно изъ того еще, что объемъ $Al=11$, $In=14$, а нашъ металлъ въ Ш-й группѣ помѣщается между Al и In . Если объемъ $=11,5$, то при атомномъ вѣсѣ около 69 плотность будетъ близка къ 5,9. Большая летучесть Zn , чѣмъ Mg , даетъ право думать что искомый металлъ будетъ летучѣе Al , а потому можно было надѣяться открыть его путемъ спектральныхъ изслѣдованій и т. д.

Такія свойства указаны были мною для аналога алюминія въ 1871 году и я предварительно назвалъ его (см. гл. 15) **экаалюминіемъ**. Въ 1875 году Лекокъ де-Буабодранъ, много работавшій надъ спектральными изслѣдованіями, въ пиринейской цинковой обманкѣ (изъ Пьеррефита) нашелъ новый металлъ. Онъ указалъ его особенность и отличие отъ цинка, кадмія, индія и др. спутниковъ цинка при помощи спектроскопическихъ изслѣдованій и получилъ въ отдѣльности только нѣсколько долей сантиграмма. Указаны были только немногія реакціи, напр., что углекислотная соль осаждаетъ новую окись изъ солей (глиноземъ, какъ извѣстно, также осаждается). Открытый металлъ Лекокъ де-Буабодранъ назвалъ **галліемъ**. Такъ какъ отъ экаалюминія и должно было ждать такихъ же свойствъ, какія наблюдаются надъ галліемъ, то я это тогда же указалъ въ запискахъ парижской академіи наукъ. Всѣ дальнѣйшія наблюденія Лекокъ де-Буабодрана подтвердили тождество свойствъ галлія съ указанными свойствами экаалюминія. Началомъ служило то, что тотчасъ вслѣдъ затѣмъ были получены амміачно-галліевые квасцы, а наиболѣе вѣскимъ доказательствомъ послужило то обстоятельство, что плотность галлія сперва была найдена (4,7) иная, чѣмъ вышеуказанная, а потомъ, когда металлъ былъ тщательно очищенъ отъ натрія (служившаго сперва восстановителемъ), она оказалась какъ разъ такою (5,9), какую должно было ждать для аналога алюминія — экаалюминія или галлія. Всего же важнѣе было то, что эквивалентъ (23,3) и атомный вѣсъ (70,0), установленный теплоемкостью (0,08), оказались по

опыту такими, какихъ надо было ждать. Этимъ подтвердилась общность и примѣнимость періодической системы элементовъ. Должно замѣтить, что до нея не имѣлось никакихъ способовъ не только предугадывать свойства, но даже и предсказывать существованіе неоткрытыхъ элементовъ [39].

Гораздо лучше изслѣдованъ слѣдующій элементъ алюминіевой группы, **индій** In , находящійся въ малыхъ количествахъ въ нѣкоторыхъ цинковыхъ рудахъ. Открытъ онъ (1863) Рейхомъ и Рихтеромъ (изученъ подробно Винклеромъ) во фрейбергскихъ цинковыхъ рудахъ и получилъ свое наименованіе потому, что придаетъ пламени газовой горѣлки голубое окрашиваніе, зависящее отъ свойственной ему индиговосиней спектральной черты (дл. волны 451 мил. мм.). Эквивалентность (см. гл. 15, выноска 15), теплоемкость и др. свойства металла утвердили атомный вѣсъ $In=114$ и составъ окиси In_2O_3 [40].

[39] Спектръ галлія характеризуется блестящею фиолетовою линіею, имѣющею длину волны $= 417$ миллионныхъ долей миллиметра. Металлъ выделяется изъ раствора, содержащаго съѣсь многихъ металловъ, находящихся въ обманкѣ, на основаніи того, что осаждается углекислотою солью въ первыхъ порціяхъ, даетъ сѣрнистую соль, легко при кипяченіи превращающуюся въ основную соль, мало растворимую въ водѣ; и затѣмъ на основаніи того, что изъ растворовъ выделяется гальваническимъ токомъ въ видѣ металла. Плавится при $+30^\circ$ и расплавленный долго остается жидкимъ. Трудно окисляется, съ HCl и KNO_3 выделяетъ водородъ, легко даетъ, какъ слабое основаніе (какъ глиноземъ и окись индія), основныя соли, гидратъ растворимъ въ растворѣ ѣдкаго кали и немного въ ѣдкомъ амміакѣ. Галлію даетъ легучія $GaCl_3$ и $GaCl_2$ (Нильсонъ и Петерсонъ).

[40] Плотность пара $InCl_3$ (вын. 31), определенная Нильсономъ и Петерсономъ, подтверждаетъ этотъ атомный вѣсъ.

Индій отдѣляется отъ цинка и кадмія, вмѣстѣ съ которыми онъ встрѣчается, на основаніи того, что его водная окись нерастворима въ амміакѣ, что растворы его солей съ цинкомъ выделяютъ индій (оттого индій въ кислотахъ растворяется послѣ цинка), что они даютъ съ H_2S осадокъ даже въ кислой жидкости. Металлическій индій сѣраго цвѣта, имѣетъ уд. вѣсъ 7,42, плавится при 176° , на воздухѣ не окисляется, а при накаливаніи даетъ сперва черную недокись In_2O_3 , а потомъ испаряется и даетъ бурю окись In_2O_3 , соли которой InX_3 образуются и при прямомъ дѣйствіи металла на кислоты, причемъ выделяется водородъ. Ѣдкія щелочи на индій не дѣй-

Соответственно тому, что во II-й группѣ, между аналогами Mg, мы встрѣтили наиболѣе тяжелый, легче всѣхъ восстанавливаемый и дающій двѣ степени окисленія металлъ — ртуть, такъ должно для III-й группы, между аналогами Al, ждать тяжелаго, легко восстанавливаемаго и дающаго двѣ степени окисленія металла съ атомнымъ вѣсомъ болѣе 200. Таковъ и есть талій. Онъ даетъ, кромѣ высшей малопрочной формы Tl^2O^3 или TlX^3 , еще низшую TlX , какъ ртуть даетъ HgX^2 и HgX . Въ формѣ окиси Tl^2O^3 талій даетъ основаніе малоэнергическое, какъ и надо ждать по аналогіи съ Al^2O^3 , Ga^2O^3 , In^2O^3 , въ записи же талія Tl^2O основныя свойства рѣзко развиты, какъ и можно ждать по свойству формы R^2O (гл. 15). Талій открытъ въ 1861 г. Круксомъ и Лами въ нѣкоторыхъ колчеданахъ. Когда колчеданы употребляются для добыванія сѣрной кислоты, ихъ сжигаютъ и они даютъ, между прочимъ, кромѣ сѣрнистаго газа, пары различныхъ веществъ, сопровождающихъ сѣру и способныхъ улетучиваться. Въ числѣ этихъ веществъ находится мышьякъ, селенъ и между ними найдены талій. Эти вещества скопляются, въ болѣе или менѣе значительномъ количествѣ, въ тѣхъ трубахъ или въ тѣхъ камерахъ, чрезъ которыя должны проходить пары, образующіеся при горѣнн сѣры. Когда (1860) были открыты приемы спектральнаго анализа, тогда множество веществъ было подвергнуто изслѣдованію посредствомъ спектральныхъ аппаратовъ и было замѣчено, что въ тѣхъ отложеніяхъ, которыя получаютъ при сжиганн нѣкоторыхъ колчедановъ, содержится элементъ, обладающій весьма рѣзкимъ и характернымъ спектромъ, а именно— въ зеленой части спектра ему отвѣчаетъ рѣзкая зеленая черта (длина волны 535 мил. мм.), несоответство-

вующую, изъ чего очевидно, что онъ менѣе алюминія способенъ давать щелочныя соединенія, но, однако, растворы солей индія образуютъ съ KNO и $NaNO$ безцвѣтныя осадки гидрата окиси, растворимыя въ избыткѣ щелочи, какъ и гидраты алюминія и цинка. Соли его не кристаллизуются. Нильсонъ и Петерсонъ (1889) при дѣйствіи HCl на In получили кристал. летучій $InCl^2$, а при дѣйствіи на него In сверхъ того $InCl$.

вавшая ни одному изъ извѣстныхъ до тѣхъ поръ элементовъ. Изслѣдуя вещество, нашли талій, потому что именно онъ и обладаетъ этимъ спектромъ [41].

[41] Затѣмъ талій нашли въ нѣкоторыхъ слодахъ и въ рѣдкомъ минералѣ—круксезитѣ, содержащемъ Pb , Ag , Tl и Se . Отдѣленіе основывается на томъ, что въ присутствіи кислотъ талій образуетъ соединенія закиси TlX . Изъ нихъ $TlCl$ и Tl^2SO^4 мало растворимы, съ H^2S даютъ черный осадокъ Tl^2S , растворимый въ избыткѣ кислотъ, но нерастворимый въ сѣрнистомъ аммоніѣ. Лучшій способъ для полученія гидрата закиси талія $TlOH$ состоитъ въ разложенн надлежащимъ количествомъ ѣдкаго барита сѣрноталіевой соли, которая слабо растворима въ водѣ. При этомъ въ осадкѣ получается $BaSO^4$, въ растворѣ $TlOH$. Эта растворимость гидрата закиси чрезвычайно характерна и составляетъ важнѣйшую особенность талія. Эта закись образуетъ рядъ соединений типа TlX и напоминаетъ щелочные металлы. Соли TlX безцвѣтны, не даютъ осадка со щелочами и аммоніомъ, но углесаміачныя соли производятъ въ нихъ осадокъ, потому что Tl^2CO^3 трудно растворима въ водѣ. Хлористая платина образуетъ такой же осадокъ, какъ и съ солями калия $Pt(Tl^2Cl^6)$. Все это, также какъ и изоморфизмъ солей TlX съ солями калия, показываетъ вновь, какое важное значеніе имѣетъ форма соединенія для опредѣленія характера даннаго ряда тѣлъ. Хотя талій и обладаетъ большимъ атомнымъ вѣсомъ и болѣею плотностью, чѣмъ калий, и хотя имѣетъ меньшій, чѣмъ онъ, объемъ атома, тѣмъ не менѣе закись талія сходна съ окисью калия по множествѣ отношеній, потому что оба даютъ соединенія одной формы R^2O , RX . Замѣтимъ еще, что TlF легко растворимъ въ водѣ, также какъ и $SiTl^2F^6$, но $TlCN$ трудно растворимъ въ водѣ. Это, вмѣстѣ съ малою растворимостію $TlCl$ и Tl^2SO^4 , указываетъ на сходство TlX съ солями серебра AgX .

Что касается до высшей формы окисленія, или окиси талія Tl^2O^3 , то въ ней талій трехэквивалентенъ, то-есть образуетъ соединенія по типу TlX^3 . Гидратъ этой окиси $TlO(OH)$ образуется при дѣйствіи перекиси водорода на закись, а также при дѣйствіи аммоніака на растворъ $TlCl^3$, потому что этотъ гидратъ представляетъ бурый осадокъ, въ водѣ нерастворимый, но легко растворяющійся въ кислотахъ и тогда дающій соли окиси TlX^3 . Треххлористый талій $TlCl^3$, получающійся при осторожномъ нагрѣванн металла въ струѣ хлора, образуетъ бѣлую, легко-плавкую массу, растворимую въ водѣ и способную при накаливанн выдѣлять Cl^2 ; содержащагося въ ней хлора. Водной растворъ этой соли выдѣляетъ безцвѣтную, кристаллическую соль, содержащую одинъ пай воды. Понятно уже изъ предыдущаго, что всѣ соли окиси $TlCl^3$ такими восстановителями, какъ SO^2 , Zn и т. п., будутъ легко переводиться въ соли низшей степени окисленія, т.-е. въ соединенія закиси. Извѣстны сверхъ того: $Tl^2(SO^4)^3 \cdot 7H^2O$, $Tl(NO^3)^3 \cdot 4H^2O$ ит. д. Эти соли водою разлагаются, подобно тому, какъ и соли многихъ слабыхъ основаній, напр., глинозема.

Растворы солей талія, при дѣйстви гальваническаго тока, выдѣляютъ металлъ въ видѣ тяжелаго порошка. Онъ обладаетъ сѣрымъ цвѣтомъ, подобнымъ олову, мягокъ, какъ натрій, блестящъ, имѣеть удѣльный вѣсъ 11,8, плавится при 294° и въ сильномъ жару перегоняется; накаленный немного выше температуры плавленія, онъ образуетъ нерастворимую въ водѣ вышнюю окись Tl^2O^3 , въ видѣ темнаго порошка, который сопровождается, однако, обыкновенно и низшей степенью окисленія Tl^2O , которая также имѣеть черный цвѣтъ, но растворима въ водѣ и спиртѣ; такой растворъ обладаетъ рѣзкою щелочною реакціей. Эта **закись талія** Tl^2O плавится при 300° и легко получается изъ гидрата $TlHO$ при накаливаніи его безъ доступа воздуха (при доступѣ воздуха накаленная закись отчасти переходитъ въ окись). **Гидратъ** закиси $TlOH$ кристаллизуется изъ растворовъ съ содержаніемъ одного пая кристаллизационной воды и образуетъ желтыя призмы, весьма легко растворимыя въ водѣ. Для полученія такого раствора можно брать металлическій талій, потому что онъ, притягивая кислородъ воздуха въ присутствіи воды, даетъ такой гидратъ. Но металлическій талій не разлагаетъ воды, хотя и даетъ гидратъ закиси, растворимый въ водѣ. Вся совокупность другихъ свѣдѣній о химическихъ и физическихъ свойствахъ талія, двухъ его степеняхъ окисленія и соответственныхъ имъ соляхъ выражается тѣмъ мѣстомъ, которое этотъ металлъ занимаетъ по величинѣ своего атомнаго вѣса $Tl=204$ между ртутью $Hg=200$ и свинцомъ $Pb=207$.

Галлій, индій и талій принадлежатъ къ нечетнымъ рядамъ, а въ III группѣ должно ждать элементовъ четныхъ рядовъ, отвѣчающихъ Ca, Sr, Ba, изъ II-й группы. Элементы эти должны въ окислахъ R^2O^3 быть основаніями болѣе рѣзкими, чѣмъ глиноземъ, подобно тому, какъ Ca, Sr, Ba даютъ основанія болѣе энергическія, чѣмъ Mg, Zn, Cd. Такими элементами представляются **скандій, иттрий и лантанъ**, имѣющіе атомные вѣса большіе, чѣмъ Ca, Sr, и Ba:

II Ca = 40,1 Sr = 87,6 Ba = 137,4
III Sc = 44,1 Y = 89,0 La = 139,

и дающіе обычные окислы состава R^2O^3 , и во всѣхъ прочихъ отношеніяхъ подчиняющіеся періодической группировкѣ элементовъ. Однако въ природѣ они сопровождаются цѣлымъ рядомъ другихъ элементовъ, изъ которыхъ **церій** $Ce=140$ и **торій** $Th=232$ слѣдуетъ относить къ IV группѣ, но у всѣхъ нихъ столь много общихъ признаковъ, что изъ нихъ давно образовалась особая группа **элементовъ рѣдкихъ земель**, названная такъ по причинѣ сравнительной рѣдкости въ природѣ минераловъ, изъ которыхъ извлекаютъ эти элементы, и того обстоятельства, что ихъ солеобразные окислы состава R^2O^3 и RO^2 по виду сходны съ такими землями, какъ CaO и Al^2O^3 . Изъ нихъ, кромѣ 5-ти упомянутыхъ выше (Sc, Y, La, Ce и Th) элементовъ, находящихся своею соответственнымъ мѣсто въ періодич. системѣ, болѣе всего извѣстны: **иттербий** $Yb=173$, которому повидимому хорошо соответствуетъ мѣсто въ III группѣ въ 10 рядѣ, и затѣмъ **празеодимъ** $Pr=141$ и **неодимъ** $Nd=144$, одному изъ которыхъ, повидимому можно дать мѣсто въ V группѣ 8-го ряда. Прочіе же элементы, отвѣчающіе рѣдкимъ землямъ, едва-ли извѣстны въ этомъ видѣ, и если ихъ основнымъ окисламъ придать составъ R^2O^3 , то онѣ не вмѣщаются въ III группу. Мнѣ кажется, что для увѣреннаго сужденія объ этихъ элементахъ должно ждать новыхъ болѣе полныхъ изслѣдованій. Большой знатокъ этихъ элементовъ, профессоръ Пражскаго Университета **Б. Ф. Браунеръ** для этой книги, по моей личной просьбѣ, особо описалъ ихъ, и я счастливъ, имѣя возможность украсить свою книгу его краткою, но обстоятельнѣйшею статью, относящеюся къ металламъ рѣдкихъ земель, причемъ церій описанъ вмѣстѣ съ другими, хотя онъ, какъ и торій относится къ IV группѣ.

Элементы рѣдкихъ земель

проф. Богуслава Браунера.

Открытіе рѣдкихъ земель. Въ 1794 году Галлинъ открылъ въ минералѣ, называемомъ нынѣ галловитомъ и найденномъ въ Иттерби (близъ Стокгольма), новую землю или окись, которую Эккеберъ назвалъ *иттровою* (Yttria). Въ 1803 году Берцелиусъ и Гизингеръ, а одно-

временно съ ними Клапротъ, открыли въ перитѣ или „тяжеломъ камнѣ Бастенаиса“ новую окись, которую шведскіе химики назвали перивой землей. Въ 1839 году Мозанперъ открылъ въ ней лантанъ, а въ 1842 году доказалъ, что ирриный лантанъ, дающій безцвѣтные соли, содержитъ землю, дающую розовыя соли; послѣдняя названа окисью дидама. Въ 1843 году Мозандеръ дробнымъ осажденіемъ, при помощи амміака и кислой шведско-калевой соли, разложилъ иттрий на три отдѣльныя земли. Первая даетъ безцвѣтныя соли; за ней осталось названіе иттрия. Вторая давала розовыя соли и была названа окисью тербіа, а третью, которая дала темно-желтую перекисъ и безцвѣтныя соли называли эрбиемъ. Въ началѣ 60-хъ годовъ Берлинь, и нѣсколько позже Варъ и Бузенъ, нашли въ кислотной смѣси, называвшейся раньше иттриемъ, кромѣ иттрия Мозандера, еще одну землю, дающую розовыя соли; они ее назвали эрбиемъ. Когда вслѣдъ затѣмъ Деллафонтенъ нашелъ третью, желтую землю Мозандера, которую этотъ послѣдній называлъ эрбиемъ, то ей дали названіе тербіа.

При послѣднѣйшихъ изслѣдованіяхъ гадолинитовыхъ земель въ нихъ были открыты еще цѣлый рядъ окисей новыхъ элементовъ. Такъ напр., филиппъ Деллафонтена (который Роско считаетъ за смѣсь); его же дециль (1878), отчасти совпадаетъ съ самаріемъ, открытымъ въ 1879 году Лекокъ-де-Буабодраномъ въ дидаміи изъ самарскита; мозандрій же Смита совпадаетъ съ тербіемъ. Въ 1878 году Мариньякъ изслѣдовалъ окись эрбіа, найденную Баромъ и Бузеномъ, и выдѣлилъ изъ нея бѣлую землю, дающую безцвѣтныя соли; содержащаяся въ ней элементъ онъ назвалъ иттербіемъ. Соре одновременно съ нимъ нашелъ въ окиси эрбіа новый элементъ, названный имъ X. Въ 1879 году Нильсонъ подтвердилъ существованіе иттербіа, найденнаго Мариньякомъ, и разложилъ известную до тѣхъ поръ окись иттербіа на окиси дѣйствительнаго иттербіа и на новую землю, элементъ которой онъ назвалъ скандіемъ. Клеве показалъ въ 1879 году, что известная до тѣхъ поръ окись эрбіа состоитъ изъ трехъ земель. Въ одной изъ нихъ находится элементъ голмія, сходный съ X Соре, во второй—чистый эрбіи, въ третьей—тулій. Въ 1886 г. Лекокъ-де-Буабодранъ показалъ, что въ окиси голмія содержится еще окись диспродіа.

Въ 1880 году Мариньякъ изслѣдовалъ земли самарскита и открылъ въ нихъ двѣ новыя земли, окиси Y_a и Y_b. Окись Y_a въ 1886 г. была названа гадолиніемъ. Окись Y_b оказалась тождественной съ самаріемъ Лекона. Въ 1901 году Демарсей отдѣлилъ отъ самарія новый, образующій безцвѣтныя соли, элементъ, названный европиемъ.

Въ 80-хъ годахъ изслѣдованія Деллафонтена, Клеве и Браунера показали, что известныя до тѣхъ поръ дидамы представляютъ собою смѣсь нѣсколькихъ элементовъ, и что каждому изъ нихъ отвѣчаетъ часть полость поглощенія прежняго дидама: въ то же время Браунеръ и Клеве выдѣлила изъ церитоваго дидама самарій. Вмѣстѣ съ тѣмъ Браунеръ показалъ въ 1882 году, что лантанъ изъ церита пред-

ставляетъ смѣсь двухъ элементовъ. Въ 1885 г. Ауэру фонъ Вельсбахъ удалось окончательно разложить дидамы на празеодимъ, дающій зеленыя соли, и неодимъ, дающій розовыя соли. По послѣднѣйшимъ изслѣдованіямъ Крукса, Крюсса, Нильсона, Демарсея и другихъ можно предположить, что неодимъ состоитъ еще изъ смѣси нѣсколькихъ элементовъ. Далѣе Крюксъ и его ученики показали, что окиси эрбіа, голмія и тербіа состоятъ изъ нѣсколькихъ, очень сходныхъ между собою земель. Изъ изслѣдованій спектровъ фосфоресценціи, получаемыхъ отъ нѣкоторыхъ рѣдкихъ земель при дѣйствіи на нихъ электрическихъ разрядовъ въ пустотѣ (или, иначе, подъ вліяніемъ темнаго или катоднаго свѣченія), Крюксъ заключаетъ, что въ прежней окиси иттрия есть нѣсколько новыхъ элементовъ; а Лекокъ де-Буабодранъ (1885) не раздѣляетъ мнѣнія Крукса, и думаетъ, что въ голміи, тербіи и самаріи есть еще другіе, новые элементы. Одинъ изъ этихъ новыхъ элементовъ и есть европій, открытый Демарсеемъ.

Нахожденіе рѣдкихъ земель въ природѣ. Они найдены только въ соединеніяхъ, представляющихъ довольно рѣдкіе минералы. Въ нѣкоторыхъ изъ нихъ преобладаютъ церитовыя (см. ниже) земли, обозначаемыя далѣе черезъ [Ce], въ другихъ иттриевыя земли, обозначаемыя далѣе черезъ [Y]; но часто въ нихъ встрѣчаются и тѣ, и другія земли одновременно. Минераловъ, содержащихъ рѣдкіе элементы, насчитываютъ больше 50; мы перечислимъ лишь главнѣйшіе: *Симликаты*: [Ce]: церитъ, ортитъ, аланитъ; [Y]: гадолинитъ, иттриалитъ; [Ce, Y]: тритолитъ. — *Уалекисляя соли*: [Ce]: лантанитъ; содержащая фторъ: паризитъ, гамартитъ. — *Фосфорнокисляя соли*: [Ce]: монацитъ (содержитъ Th), рабдофанъ; [Y]: ксенотимъ. — *Фтористыя соединенія*: [Ce]: фтороцеритъ; [Y] иттроцеритъ. — *Кремнекислотистыя соединенія*: [Ce]: чевкинитъ, мозандритъ; [Y]: кейльгауитъ. — *Титано-ніобіевыя соединенія*: [Ce]: эшнитъ, пирохлоръ. — *Тантало-ніобіевыя соединенія*: [Y]: силпиритъ, тиритъ, иттроанталитъ, самарскитъ, эвксенитъ; [Y, Ce]: фергузонитъ (содержитъ He)—клеветитъ, бреггеритъ и нивенитъ кромѣ рѣдкихъ земель содержатъ: уранъ, торій, свинецъ и, какъ и нѣкоторые вышеназванные минералы, также гелій. Кромѣ того рѣдкія земли въ небольшихъ количествахъ встрѣчаются въ многихъ минералахъ: въ апатитѣ, стронцианитѣ и серпентинѣ, въ копролитахъ, въ золѣ табака и костей, также въ человѣческой мочѣ (Косса). Когда Ауэръ показалъ, что смѣсь окисей торія и церія выгодно примѣняется въ газокалильныхъ лампахъ для освѣщенія, стали получать и различать рѣдкія земли и для добычи ихъ нашли источникъ въ видѣ сравнительно большихъ залежей монацита, найденныхъ въ Бразиліи и Сѣверной Каролинѣ (Idaho), что послужило къ возможности за послѣднее время расширить изученіе рѣдкихъ земель. Въ спектрѣ солнца найдены линіи: Y, Eg и La, а можетъ быть и Ce.

Атомный составъ рѣдкихъ земель. До конца 60-хъ годовъ существовало мнѣніе, что рѣдкія земли, обладающія ясными основными свойствами (это относится главнымъ образомъ къ

извѣстными въ то время землямъ: окиси лантана, гидрату закиси церія, окисямъ иттрія, эрбія и дидаима), образуютъ соединенія формы RO , какъ у окисловъ щелочно-земельныхъ металловъ. Вышему окислу церія придавали при этомъ формулу SeO^4 , подобно соединеніямъ Mn^2O^4 и Fe^2O^4 . Судя по аналогіямъ и формамъ RO , элементамъ рѣдкихъ земель приписывали слѣдующіе атомные вѣса: $Y = 61.7$, $Se = 92$, $La = 90-94$, $Di = 95$, $Er = 112.7$, т. е. ихъ считали двухатомными по отношенію къ Н. Менделѣевъ (1870), послѣ установленія своей періодической системы, замѣтилъ, что элементы рѣдкихъ земель не подходятъ подъ общее начало при допущеніи вышеуказанныхъ атомныхъ вѣсовъ и что, рассматривая высшій окиселъ церія, какъ соединеніе двухъ окисей: $SeOSe^2O^2$, должно считаться съ тѣмъ, что одна изъ признаваемыхъ окисей, а именно SeO^3 , и соответствующія ей соли не получаются. Такъ какъ количество кислорода въ двухъ извѣстныхъ окислахъ церія (SeO и SeO^2 при $Se = 92$) входитъ въ отношеніи 3:4, то Менделѣевъ предложилъ для обѣихъ окисей формулы Se^2O^3 и Se^2O^4 или SeO^2 . Въ такомъ случаѣ утроенный эквивалентъ по отношенію къ Н, $46 \times 3 = 138$, долженъ составлять истинный атомный вѣсъ церія, и тогда элементъ этотъ находить мѣсто въ IV группѣ и въ 8 ряду; свойства этого элемента и его соединеній оказались отвѣчающими такому мѣсту его среди другихъ элементовъ.

Менделѣевъ даже предвидѣлъ болѣе высокой атомный вѣсъ, около 140, для частаго церія, равно какъ и существованіе SeF^4 ; подвѣдшія изслѣдованія Браунера доказали вполне эти предсказанія. Менделѣевъ опредѣлялъ при этомъ теплоемкость металлическаго церія и нашелъ, что она равна 0.05; это число, будучи умножено на новый атомный вѣсъ, равно 6.9, т. е. очень близко къ нормальной атомной теплоемкости. Гиллебрандъ (1876) сдѣлалъ новыя опредѣленія и нашелъ 0.0448, что даетъ атомную теплоемкость 6.3. Что касается дидаима и лантана, Менделѣевъ не могъ прийти къ окончательному рѣшенію объ ихъ атомныхъ вѣсахъ, такъ какъ въ его систему можно было безъ натяжки помѣстить въ III группу (окисъ состава R^2O^3) только одну элементъ съ атомнымъ вѣсомъ около 140. Поэтому онъ для состава окиси одного изъ названныхъ металловъ считалъ возможнымъ принять формулу R^2O^3 , а для другого RO^2 . Впослѣдствіи для обѣихъ металловъ Менделѣевъ принялъ составъ окиси R^2O^3 и помѣстивъ въ свою систему, рядомъ съ Се, только лантанъ. Для мало изслѣдованныхъ (въ 1870 г.) элементовъ Y и Er Менделѣевъ принялъ атомные вѣса: $Y = 88$ и $Er =$ около 178 и мѣста III—6 и III—10. Изъ работъ Клеве и Геллунда (1873) объ иттріи и эрбіи, работы Клеве (1874) объ иттріи, эрбіи, дидаимѣ и лантанѣ, Юлина (1875) о церіи и Гиллебранда (1876) о теплоемкости Се, La и Di—оказалось: для лантана атомный вѣсъ $La = 138-139$ и формула окиси La^2O^3 , а для дидаима $Di = 144$, при составѣ окиси Di^2O^3 .

Позднѣе Мариньякъ, Клеве, Нильсонъ, Крюссъ, Браунеръ и ихъ ученики, Юнесъ, фонъ Шееле, Бенедиксъ, Мутманъ и его уче-

ники, Коппель и др. изслѣдовали соединенія элементовъ рѣдкихъ земель, и ихъ изслѣдованія еще болѣе доказали правильность взгляда Менделѣева, такъ что составъ главныхъ основныхъ окисловъ или земель выражаются нынѣ всегда формулою R^2O^3 . Такимъ образомъ для элементовъ рѣдкихъ земель принята одна общая главная форма RX^3 . Для существующихъ при этомъ высшихъ окисей Се, Pr и Nd принимаютъ форму R^2O^3 , т. е. считаютъ ихъ за соединенія формы RX^4 . Хотя плотность паровъ ни одного соединенія рѣдко-земельныхъ металловъ до сихъ поръ (по нелетучести) не извѣстна, но кромѣ опредѣленія теплоемкости металлическаго церія, лантана и дидаима, или точнѣе, смѣси Pr и Nd, получены и другія физическія данныя, необходимыя для сужденія объ атомномъ составѣ соединеній описываемыхъ элементовъ.

По температурѣ кипѣнія растворовъ (гл. 7 законы Рауля и Вантъ-Гоффа) была утверждена правильность частичнаго состава $SeCl^3$ (Мутманъ), $PrCl^3$ (Браунеръ) и $NdCl^3$ (Матиньонъ), а объ атомныхъ вѣсахъ остальныхъ элементовъ рѣдкихъ земель приходилось до сихъ поръ судить только по аналогіямъ, которыя можно вывести, изучая составъ соответствующихъ солей, причемъ должно упомянуть о соляхъ хлористо-водородной, сѣрной, азотной и т. д. кислотъ—по работамъ Клеве, о двойныхъ платиновыхъ соединеніяхъ—по Нильсону, о двойныхъ сѣрнокислыхъ соляхъ церія (Браунеръ) и о подобныхъ же соединеніяхъ кислыхъ сѣрнокислыхъ солей (Браунеръ)*).

Далѣе, важнымъ доводомъ за принятіе состава окисей R^2O^3 служитъ изоморфизмъ одноклиномѣрныхъ сѣрнокислыхъ соединеній иттрія, празеодима, неодима, самарія, тербія и эрбія и иттербія, содержащихъ $R^2(SO^4)_3 \cdot 8H^2O$. При этомъ слѣдуетъ замѣтить, что соответствующая сѣрнокислая соль церія кристаллизуется въ ромбической системѣ и не изоморфна съ предыдущими, а сѣрнокислая соль скандія и лантана не даютъ гидрата съ $8H^2O$, но первая кристаллизуется съ $6H^2O$, послѣдняя же съ $9H^2O$. Упомянемъ далѣе, что числа, выражающія растворимость шавелевокислыхъ солей въ нормальномъ растворѣ (т. е. содержащемъ 49 гр. H^2SO^4 на литрѣ воды) сѣрной кислоты и въ растворѣ шавелево-амміачной соли одного и того-же порядка для описываемыхъ элементовъ, дающихъ R^2O^3 съ другими завѣдомыми соединеніями типа RX^3 , между тѣмъ какъ растворимость, соответствующая торію съ его основной формой RX^4 , совершенно иного порядка.

По мѣсту, занимаемому элементами въ періодической системѣ, можно судить о вѣрности атомныхъ вѣсовъ для скандія и иттрія (кромѣ атомныхъ вѣсовъ лантана и церія, твердо

* При такихъ выводахъ „по аналогіямъ“ слѣдуетъ соблюдать большую осторожность, такъ какъ легко сдѣлать ложный выводъ. Такъ, напр., пока атомный вѣсъ бериллія и азала съ еще сомнительныхъ, Нильсонъ и Петтерсонъ, въ доказательство того, что атомный вѣсъ $Be = 13.6$, а окисъ его имѣетъ видъ BeO^2 , приводили аналогичность состава многихъ солей окиси бериллія и глинозема. Теперь вполне извѣстно, что это кажущееся подобіе происходитъ отъ того, что бериллія образуетъ переходъ отъ II къ III группѣ.

установленныхъ на основаніи физико-химическихъ данныхъ; для остальныхъ элементовъ, для которыхъ нѣтъ физико-химическихъ данныхъ, нельзя сдѣлать такихъ выводовъ, какъ о томъ сказано въ концѣ этой статьи.

Характерныя свойства и реакціи. Элементы рѣдкихъ земель не только встрѣчаются въ природѣ совмѣстно другъ съ другомъ, но они чрезвычайно сходны между собою и въ химическомъ отношеніи. Самые металлы въ отдѣльности извѣстны лишь для Ce, La, Nd и Y и получаютъ электролитически изъ ихъ хлористыхъ соединеній; въ менѣе чистомъ видѣ они получаютъ при дѣйствіи Na на ихъ хлористыя, или Mg на ихъ кислородныя соединенія. Если выдѣленіе изъ окисей происходитъ въ струѣ водорода, то получаютъ водородистыя соединенія въ видѣ черныхъ порошковъ. Въ сухомъ воздухѣ металлы хорошо сохраняются, въ сыромъ-же, особенно при повышенной температурѣ, легко окисляются. Порошокъ ихъ сгораетъ въ пламени съ блестящимъ.—Окислы типа R^2O^3 большею частью довольно сильныя основанія, но основныя свойства La^2O^3 и Y^2O^3 (соединяются прямо съ водою и легко поглощаютъ CO^2 воздуха) значительно сильнѣе, чѣмъ Yb^2O^3 и Sc^2O^3 . Кромѣ окисей CeO^2 , Yb^2O^3 , Sc^2O^3 , они всѣ легко растворяются въ холодныхъ кислотахъ и при этомъ развиваютъ много тепла. Безводныя сѣрнокислыя соли $R^3(SO^4)^3$ легко растворяются въ холодной (какъ ледъ) водѣ и легко даютъ пересыщенные растворы. При нѣскольکو повышенной температурѣ изъ этихъ растворовъ выдѣляются водныя сѣрнокислыя соединенія, которыя съ трудомъ растворяются въ холодной водѣ, и еще труднѣе въ горячей водѣ. Ихъ хлористыя RCl^3 , бромистыя RB^3 и іодистыя RJ^3 соединенія очень гигроскопичны и легко растворяются въ водѣ; то-же самое можно сказать и объ азотнокислыхъ соляхъ $R(NO^3)^3$. Фтористыя соединенія RF^3 въ водѣ нерастворимы, равно какъ углекислыя и фосфорно-кислыя соли. Сѣрнистыя соединенія R^2S^3 , растворяясь въ водѣ, большею частью распадаются на водную окись $R(OH)^3$ и на H^2S . При магрваніи окисей вмѣстѣ съ углемъ въ электрической печи получаютъ карбиды, которые, будучи обработаны водою, даютъ смѣсь ацетилена, этилена, метана и другихъ газообразныхъ, жидкихъ и твердыхъ углеводородовъ (Муассанъ и др.).

Водные растворы солей рѣдкихъ земель не осаждаются посредствомъ H^2S . Съ амміакомъ они даютъ аморфные осадки основныхъ солей, а съ фѣдкимъ кали получаютъ осадки водныхъ окисей, которыя легко поглощаютъ CO^2 изъ воздуха и въ избыткѣ щелочи нерастворимы. Сѣрнистый аммоній дѣйствуетъ, какъ свободный амміакъ.—Углекислыя соли щелочей осаждаютъ аморфныя углекислыя соли. Сильныя основанія (какъ La^2O^3) въ избыткѣ реактива нерастворимы, но чѣмъ слабѣе основныя свойства, тѣмъ легче они растворяются въ избыткѣ углещелочной соли. Углекислый аммоній растворяетъ легче, нежели углекислый калий. Щавелевая кислота и щавелевокислыя соли осаждаютъ изъ растворовъ объемистые, позднѣе кристаллизующіеся осадки состава $R^3(C^2O^4)^3 \cdot xH^2O$. Эти осадки мало

растворимы въ минеральныхъ кислотахъ, но вообще тѣмъ болѣе растворимы, чѣмъ сильнѣе основаніе. При избыткѣ щавелево-амміачной соли они растворяются слабо, но, вообще говоря, растворимость увеличивается по мѣрѣ того, какъ основаніе слабѣетъ. Съ перекисью водорода въ присутствіи щелочей даютъ осадки водныхъ перекисей $R^3O^2 \cdot xH^2O$, которые вообще того же цвѣта, какъ и гидраты окисей. Только соли церія даютъ гидраты перекиси $CeO^3 \cdot xH^2O$ такого цвѣта, какъ водная окись желѣза. Всѣ сѣрнокислыя соли металловъ этой группы образуютъ съ сѣрнокислымъ калиемъ двойныя соли большею частью вида $3K^2SO^4 \cdot R^3(SO^4)^3$. Въ зависимости отъ растворимости или нерастворимости въ растворахъ сѣрнокислой соли элементъ дѣлится на двѣ группы. Двойныя сѣрнокислыя соединенія церитовыхъ металловъ нерастворимы вовсе или же растворяются съ трудомъ въ насыщенномъ растворѣ K^2SO^4 . Сюда относятся: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu и Sc. Двойныя сѣрнокислыя соли калия и гадолиниевыхъ металловъ легче или даже очень легко растворяются въ насыщенномъ растворѣ K^2SO^4 . Сюда относятся: Y, Gd, Tb и Yb, равно какъ и смѣси, называемыя гольміемъ, эрбіемъ и туліемъ. Муравьинокислыя соли церитовыхъ элементовъ также съ трудомъ растворяются въ водѣ, а такія же соли гадолиниевыхъ элементовъ, т. е. аналоговъ иттрія, растворяются легко. Бенедиксъ показалъ, что платиново-синеродистыя соли церитовыхъ металловъ кристаллизуются въ желтыхъ кристаллахъ съ синимъ металлическимъ блескомъ. Платиново-синеродистыя соли иттріевыхъ элементовъ вишневаго цвѣта съ зеленымъ металлическимъ блескомъ. Гадолиній по цвѣту и по формѣ своихъ платиново-синеродистыхъ соединеній принадлежитъ къ иттріевымъ элементамъ.

Церій и празеодимъ образуютъ два рода окисей. Высшія окиси по формѣ своей R^3O^3 соответствуютъ остальнымъ рѣдкимъ землямъ. Высшія окиси церія и празеодима составлены по формѣ R^3O^4 . Имъ соответствуютъ соли типа RX^4 , но соли этого состава для празеодима очень нестойчны. Окиси R^3O^4 церія и празеодима получаютъ при сплавленіи ихъ азотнокислыхъ солей съ селитрой, а окись Ce^3O^3 получается и при прокалываніи шавелевокислыхъ и сѣрнокислыхъ солей высшей окиси CeX^3 . Гидратъ высшей окиси церія $Ce(OH)^4$ гораздо болѣе слабое основаніе, нежели гидратъ окиси $Ce(OH)^3$. Первый получается при дѣйствіи хлора на $Ce(OH)^3$ въ присутствіи фѣдкаго кали. Соли высшей степени окисленія церія CeX^4 желтаго, оранжево-желтаго и буро-желтаго цвѣта, въ небольшомъ количествѣ воды растворяются съ желтой окраской, въ болѣею же количествѣ воды происходитъ гидролитическое разложеніе и выдѣляются основныя соли. Щелочи изъ растворовъ осаждаютъ гидратъ или основныя соли. Углекислыя щелочи даютъ желтый осадокъ, растворимый при большомъ избыткѣ реактива. Отъ перекиси водорода растворъ краснѣетъ и получается соответственная двойная соль калия и перекиси церія. Подобно H^2O^2 , но медленнѣе ея, дѣйствуетъ атмосферный кислородъ. Возстановители, какъ, напр., сѣр-

нистая кислота, шавелевая кислота, соли закиси желѣза, H^2O^2 —въ кислотѣ растворяется и тому подобныя, превращаютъ желтыя соли высшей окиси церія CeX^4 въ безцвѣтныя соли низкой степени его окисленія CeX^3 , а марганцово-калевая соль или надсѣрно-кислая соль калия переводитъ CeX^3 въ CeX^4 *).

Изъ всего предыдущаго слѣдуетъ, что въ отличіе отъ всѣхъ другихъ металловъ рѣдкихъ земель (не считая торія), дающихъ окислы вида R^2O^3 и соли RX^3 , только церій даетъ сверхъ того высшую окись CeO^2 и ей отвѣчающія соли CeX^4 . Къ церію въ этомъ отношеніи приближается еще мало изученный въ этомъ направленіи празеодимъ (Браунеръ).

При большомъ сходствѣ свойствъ и реакцій различіе и раздѣленіе рѣдкихъ земель представляють свои особенности. Способы для различенія применялись слѣдующіе: 1) Методъ опредѣленія атомныхъ вѣсовъ. Окислы вида R^2O^3 , полученные при прокалываніи шавелевокислыхъ солей, взвѣшиваютъ, растворяютъ въ азотной кислотѣ, смѣшиваютъ съ небольшимъ избыткомъ сѣрной кислоты, выпариваютъ и удаляютъ избытокъ сѣрной кислоты нагреваніемъ до 600° . Сѣрнокислыя соли столь сильными основаніи, какъ La^2O^3 , выносятъ эту высокую температуру, между тѣмъ какъ сѣрнокислыя соли болѣе слабыхъ основній разлагаются уже при температурѣ выше 440° , причемъ отчасти образуются основныя сѣрнокислыя соли. Въ этомъ много разъ применявшемся способѣ опредѣленія атомныхъ вѣсовъ (въ сущности эквивалентовъ) кроется источникъ ошибки, открытый Браунеромъ и Павличкомъ; онъ зависитъ отъ возможности образованія въ указанныхъ условіяхъ не только средней $\text{R}^2(\text{SO}^4)^3$, но и кислой соли состава $\text{R}^2(\text{SO}^4)^2\text{H}^2\text{SO}^4$, что понижаетъ атомный вѣсъ. Но опредѣляя (титрованіемъ) количество сѣрной кислоты или доводя накалываніемъ до начала образованія основной соли и опредѣляя (титрованіемъ) вѣсъ недостающей SO^2 , можно ввести поправку и вычислить вѣрный атомный вѣсъ (Браунеръ и Павличекъ). При болѣе слабыхъ основныхъ свойствахъ изслѣдуемой R^2O^3 можно сначала получить безводную сѣрнокислую соль нагреваніемъ до 440° , а потомъ сильнымъ накалываніемъ превратить соль въ окись R^2O^3 . Для церія (а также для торія) получаютъ, такимъ образомъ, окись R^2O^4 (Браунеръ, Нильсонъ, Крюссъ). Опредѣленіе атомнаго вѣса служитъ не только важнымъ отличительнымъ признакомъ каждаго отдѣльнаго элемента, но и средствомъ для того, чтобы чрезъ измѣненіе получаемыхъ чиселъ слѣдить за отдѣленіемъ и очищеніемъ при дробленіи смѣси двухъ или вообще смѣшанныхъ окисей.

2) Свѣтящіе спектры электрическихъ искръ. Если заставить проскакивать искры большой, соединенной съ лейденскими банками, индукціонной катушки, между угольными или платиновыми электродами, смоченными растворомъ одного изъ хлористыхъ металловъ этой группы, то при помощи спектроскопа для каждаго элемента получается характер-

ный спектръ съ большимъ числомъ линий, которыя не только даютъ возможность опредѣлять элементъ, но и указываютъ на ходъ очищенія. Спектры металловъ рѣдкихъ земель были занесены въ таблицы Таленомъ, Бузенгомъ, Лекко-де-Буабодраномъ, Браунеромъ, Ауэромъ, Гартлеемъ, Демарсеємъ, Круксомъ.

3) Спектры поглощенія. Въ 1858 г. Гладстонъ открылъ, что при пропусканіи блгаго свѣта чрезъ растворъ дидимовой соли въ спектроскопѣ наблюдается спектръ поглощенія со многими темными полосами. Позднѣ Деллафонтенъ, Баръ и Бузенъ, Таленъ, Лекко-де-Буабодранъ, Браунеръ, Крюссъ и Нильсонъ, Круксъ, Демарсей, Ауэръ фонъ Вельсбахъ, Беккерель, Урбанъ, Мутманъ, Форслингъ и другіе изслѣдовали спектры поглощенія растворовъ всѣхъ рѣдкихъ земель. Раньше было уже упомянуто, что, такимъ образомъ, удалось распознать сложный составъ прежняго дидима и зрбіи и открыты элементы празеодимъ, неодимъ, самарій и др. Соре находить, что нѣкоторыя безцвѣтныя соли, не дающія простаго спектра поглощенія, обладаютъ въ ультрафіолетовой части своего спектра характерными линиями поглощенія. Изученіе спектровъ поглощенія особенно важно и полезно при отдѣленіи и очисткѣ земель, но при этомъ не слѣдуетъ упускать изъ виду, что растворы одной и той-же земли въ зависимости отъ того, крѣпки-ли или разбавлены растворы, и въ зависимости отъ различныхъ кислотныхъ радикаловъ и различнаго количества свободной кислоты, мѣняютъ положеніе и напряженность полосъ.

4) Своеобразные линейные спектры свѣченія, иногда отличные отъ обыкновенныхъ искровыхъ спектровъ, по изслѣдованіямъ Лекко-де-Буабодрана можно получить, если положительный полюсъ Румкорфовой катушки погрузить въ растворъ хлористаго металла, а отрицательный укрѣпить непосредственно надъ поверхностью жидкости. Полученные такимъ образомъ спектры подобны спектрамъ фосфоресценціи Крукса. Этимъ путемъ были получены указанія на существованіе новыхъ элементовъ въ гольміи, тербіи и самаріи.

5) Спектры фосфоресценціи и спектры нетоднаго свѣченія. Въ 1883 году Круксъ замѣтилъ, что основныя сѣрнокислыя соли нѣкоторыхъ рѣдкихъ земель, или даже сами рѣдкія земли, фосфоресцируютъ, если ихъ подвергнуть дѣйствию электрическихъ разрядовъ въ почти безвоздушномъ пространствѣ, и что получаемый такимъ образомъ свѣтъ даетъ характерныя полосатыя спектры. Круксъ думалъ, что онъ дробнымъ разложеніемъ получилъ изъ стараго иттрія нѣсколько элементовъ и этимъ открылъ существованіе нѣсколькихъ элементовъ, которые, повидимому, были сходны съ элементами, открытыми Лекко-де-Буабодраномъ по вышеуказанному способу. Позднѣ оказалось, что эти спектры крайне чувствительны, на нихъ вліяетъ малѣйшее количество посторонняго вещества, такъ что выводы Крукса, Лекко-де-Буабодрана и другихъ химиковъ не были признаны; напр., Лекко говоритъ, что чистый иттрій не даетъ спектра фосфоресценціи. Позд-

*) Гидратъ нереиса церія CeO^2 получается не только при помощи H^2O^2 въ присутствіи щелочей, но и при помощи H^2O^2 и искусно-кислыхъ щелочей.

и въ этомъ предметѣ занялся Беттендорфъ, равно какъ и Мутманъ и Бауръ. Полученныя ими результаты вообще подтверждаютъ результаты полученные Крусомъ, но въ частности отъ нихъ отличаются. И этотъ методъ оказался важенъ для проверки постепенной очистки рѣдкихъ земель. За послѣднее время (1901) Бауръ и Маркъ нашли, что окиси или соли иттрия, гадолиния и лантана въ чистомъ видѣ не даютъ прерывистаго спектра. Наблюдавшіеся раньше спектры ихъ свѣченія происходятъ отъ нечистоты, благодаря присутствію небольшихъ количествъ эрбія, неодима и празеолита. Изъ этого видно, что въ этомъ отношеніи еще не достигнуто несомнѣнныхъ выводовъ.

6) Спектръ лучеспусканія раскаленныхъ земель. Баръ и Бунзенъ нашли, что нагрѣтая до каленія эрбіева земля испускаетъ интенсивный свѣтъ, спектръ котораго даетъ свѣтлыя линіи, и положеніе этихъ линій совпадаетъ съ положеніемъ темныхъ полосъ поглощенія. При добавленіи фосфорной кислоты напряженности свѣта увеличивается, но положеніе полосъ отъ этого мѣняется. То же явленіе замѣтно у окиси диоксида, но оно относится только къ одной его составной части: къ неодиму. Отъ прибавки окиси эрбія спектръ совершенно мѣняется, равно какъ и отъ прибавки другихъ окисей. Окись самарія и окись гольмія при каленіи также испускаютъ несплошную свѣтъ.

Обработка минераловъ для полученія рѣдкихъ земель. Для добыванія церитовыхъ земель прежде почти исключительно пользовались церитомъ изъ Бастенаиса. Мелкоистолченный его смѣшиваютъ съ крѣпкой сѣрной кислотой, при чемъ смѣсь разогрѣвается и образуетъ разсыпчатый сѣрый порошокъ. Его нагрѣваютъ до краснаго каленія для удаленія избытка сѣрной кислоты и разрушенія сѣрножелезныхъ солей. Остатокъ растворяютъ въ холодной водѣ, удаляютъ изъ раствора тяжелые металлы при помощи сѣвродорода, окисляютъ оставшееся еще желѣзо хлоромъ, прибавляютъ соляной кислоты и затѣмъ при нагрѣваніи и съ помощью шавелевой кислоты осаждаютъ земли въ видѣ шавелевокислыхъ солей. Ауэръ фонъ Вельсбахъ мельчить церитъ до величины конопляныхъ зеренъ, прокаливаетъ его, обрабатываетъ въ теплой водяной банѣ крѣпкой соляной кислотой и выпариваетъ досуха. Шавелевокислыя соли, осажденныя при 50°, хорошо промываютъ и накаливаніемъ (въ желѣзныхъ чашкахъ) переводятъ въ окиси.

Въ настоящее время при добываніи окиси торія изъ американскаго монацита, въ которомъ около 1—8 процентовъ торіевой земли (ThO_2), получаютъ до 50—60 процентовъ церитовыхъ и 1—5 процентовъ иттриевыхъ окисей; при этой обработкѣ "рѣдкихъ" земли получаютъ, какъ отбросъ или побочныя продукты. Поэтому необработанныя церитовыя окиси можно получить нынѣ изъ изслѣдованій въ любомъ количествѣ за дешевую плату.

Для добыванія смѣси гадолиниевыхъ (иттриевыхъ) земель служитъ преимущественно гадолинитъ. Мелкоистолченный минералъ обрабатываютъ соляной кислотой при нагрѣ-

ваніи и выпариваютъ. Извлекаютъ водою и осаждаютъ шавелевой кислотой, осадокъ солей промываютъ и прокалываютъ при доступѣ воздуха. Евксенитъ и фергузонитъ разлагаютъ, сливая съ KHSO_4 , и растворъ сливаютъ съ осадка танталовой и ниобіевой кислотъ. Изъ раствора осаждаютъ шавелевокислыя соли. Самарскитъ разлагаютъ плавиковою кислотой, выпариваютъ, остатокъ обрабатываютъ сѣрной кислотой и водный растворъ осаждаютъ шавелевой кислотой.

Способъ раздѣленія рѣдкихъ земель.

А. Отдѣленіе церія. При обработкѣ смѣси рѣдкихъ земель прежде всего отдѣляется церій, причемъ пользуются легкостью перехода CeX^3 въ соединенія типа CeX^4 . 1) При обработкѣ сырыхъ иттриевыхъ земель ихъ растворяютъ въ азотной кислотѣ, выпариваютъ и азотнокислыя соли плавятъ до начала разложенія. Дѣло въ томъ, что $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2$ разлагается, образуя нерастворимую въ водѣ CeO_2 , при такой температурѣ, при которой азотнокислыя соли остальныхъ рѣдкихъ земель не разлагаются, такъ что ихъ можно извлечь водою. 2) При обработкѣ сырыхъ церитовыхъ земель, прокалываютъ ихъ шавелевокислыя соли, получаютъ темный красно-коричневый порошокъ, состоящій изъ CeO_2 , La^2O_3 , изъ высшихъ окисловъ празеолита и неодима и небольшого количества другихъ окисей, и его растворяютъ въ азотной кислотѣ. Отдѣленіе церія основано на томъ свойствѣ его солей вида RX^4 , что вода разлагаетъ ихъ, образуя нерастворимыя основныя соли. Азотнокислыя соли выпариваніемъ освобождаютъ отъ излишка азотной кислоты и растворяютъ ихъ въ небольшомъ количествѣ холодной воды; растворъ выливаютъ въ большое количество кипящей воды *). При этомъ выплываетъ основная соль высшей окиси церія, однако не освобожденная еще отъ составныхъ частей диоксида, такъ какъ эти послѣднія отчасти переходятъ въ соли формы RX^4 . Для полученія чистыхъ препаратовъ церія надо растворить эту основную сѣрно-кислую соль въ сѣрной (Бунзенъ) или азотной (Браунеръ) кислотѣ и повторить осажденіе горячей водою нѣсколько разъ. Фильтраты осадковъ церія содержатъ въ себѣ, кромѣ другихъ земель вида RX^3 , еще часть возстановленной CeX^3 . Послѣдній удаляютъ осажденіемъ въ видѣ шавелевокислыхъ солей, прокалываніемъ окисей, раствореніемъ въ азотной кислотѣ и осажденіемъ соли CeX^4 кипяченіемъ съ магнетитомъ (Бунзенъ); или же, обрабатываются по описываемому далѣе способу Девре. 3) Церій можно отдѣлить отъ остальныхъ земель, получая изъ части раствора, въ который входитъ CeX^4 , окись CeO_2 изъ шавелевокислой соли и кипятя ее съ остальными растворомъ. Осаждается основная соль $\text{CeO}_2(\text{CeX}^4)_2$ (Ауэръ ф. Вельсбахъ). 4) При смѣшеніи съ азотноаммиачною солью и съ азотной кислотой церій вида CeX^4

*) По Бунзену эту воду слегка подкисляютъ сѣрной кислотой. Браунеръ не прибавляетъ сѣрной кислоты. Вырубовъ и Вернейръ прибавляютъ къ раствору азотнокислаго амміака.

кристаллизуется сначала, какъ двойная азотнокислая соль $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$. Повторяя процессъ, получаютъ чистую соль церія (Ауэръ Ф. Вельсбахъ). 5) Дёбре сплавляетъ азотнокислыя соли сырой окиси церія съ 8 частями азотвоксислаго калия при $300-350^\circ$, причемъ разлагается только азотнокислая соль церія съ образованіемъ CeO_2 . При повтореніи церій очищается еще болѣе. 6) Мозандеръ осаждаеъ смѣшанный растворъ RCl^3 избыткомъ ѣдкого кали и пропускаеъ въ растворъ хлоръ. Осаждается CeO_2 въ видѣ гидрата, но съ подмѣскою празеодима; для чистоты соед. Ce процессъ надо повторять разъ шесть. 7) Поппъ прибавляетъ къ нейтральному раствору RCl^3 уксуснокислыя натръ и хлоридъ или KOCl осаждаеъ Ce въ видѣ $\text{Ce}(\text{OH})^3$. 8) Стольба обрабатываетъ растворъ сырыхъ церитовыхъ окисей KMnO_4 въ присутствіи $\text{Zn}(\text{OH})^2$, причемъ осаждаеъ нечистая окись церія. Если при этомъ взять RCl^3 и KMnO_4 съ окисью ртути, то въ осадокъ переходятъ вмѣстѣ съ церіемъ также празеодимъ и неодимъ въ видѣ высшихъ окисей, между тѣмъ, какъ лантанъ остается въ растворѣ (Винклеръ). 9) По Gibbs'у въ смѣси азотнокислыхъ солей сначала окисляютъ церій кипяченіемъ съ PbO_2 и азотной кислотой, затѣмъ растворъ разлагаютъ водою и осаждаютъ церій. 10) Хромовокислыя соединения окисей рѣдкихъ металловъ нагреваютъ до 110° , причемъ разлагается только соль церія (Паттинсонъ и Кларкъ). 11) Вурубовъ осаждаеъ соль церія въ присутствіи азотно- или сѣрнокислаго аммонія. Изъ фильтрата осаждаютъ остатокъ церія надсѣрнокислымъ аммоніемъ и уксуснокислымъ натромъ. 12) Мейеръ и Коссъ выдѣляютъ церій перекисью водорода въ славѣ съ уксуснокислымъ магніемъ. Гидратъ перекиси церія CeO_3 переходитъ тогда при кипяченіи въ $\text{Ce}(\text{OH})^3$.

Въ предыдущихъ случаяхъ раздѣленіе основывается на качественномъ отличіи солей CeX^4 отъ солей прочихъ земель RX^3 . Принципиально это можно примѣнить еще къ празеодиму. Чтобы отдѣлить празеодимъ отъ лантана, сплавляютъ ихъ азотнокислыя соли съ селитрой при $400-430^\circ$. Разлагается только азотнокислая соль празеодима и выдѣляется въ видѣ Pr^3O_4 (Браунеръ).

В. Отдѣленіе остальныхъ рѣдкихъ земель типа RX^3 другъ отъ друга разнообразно. 1) Отдѣленіе при помощи K^2SO_4 . Церитовыя земли образуютъ съ нимъ двойныя соли, нерастворимыя въ насыщенномъ растворѣ K^2SO_4 , тогда какъ двойныя соли иттріевыхъ земель растворимы. Но этотъ классическій приемъ все же не допускаеъ рѣзкаго дѣленія обихъ группъ, т. к. въ растворимости есть лишь постепенное различіе, которое у иттріа достигаетъ наибольшей величины: 4.9 гр Y_2O_3 на 100 объемовъ насыщеннаго раствора K^2SO_4 . Если есть смѣсь земель обихъ группъ, то церитовыя земли отчасти растворяются, а часть иттріевыхъ земель остается въ осадкѣ. Легко также получаютъ пересыщенные растворы. Мариньякъ растворялъ двойныя сѣрнокислыя соли дробно въ растворѣ K^2SO_4 , и повторяя выдѣлялъ элементъ Yа (гадолиній) и Yб (самарій). Лекокъ производилъ дробленіе

осажденіемъ сѣрнокислыхъ растворовъ земель, прибавляя K^2SO_4 и спирта, и отдѣлялъ такимъ образомъ другъ отъ друга элементы Tb, Dy, Ho и Er. 2) Муравьевикислыя соли церитовыхъ земель въ водѣ съ трудомъ растворяются, соли гадолиниевыхъ (иттріевыхъ) земель растворимы легче, или даже очень легко. Этотъ приемъ тѣмъ неудобнѣе, что легко образуются пересыщенные растворы. Кристаллизація уксуснокислыхъ солей иногда приводитъ къ той же пѣли (Браунеръ). 3) Урбанъ пользуется для отдѣленія рѣдкихъ земель неодинаковой растворимостью ихъ ацетилацетоновыхъ солей и этилосульфоновыхъ соединений. 4) Двойныя азотнокислыя соли аммонія были примѣнены впервые Менделѣевымъ (1873) для отдѣленія лантана отъ дидима. Изъ смѣси обихъ кристаллизуется прежде дв. соль лантана. Ауэръ фонъ Вельсбахъ пользовался такимъ же растворомъ и разложилъ дидимъ на празеодимъ, двойная соль котораго кристаллизуется съ двойною солью лантана, и на неодимъ, двойная соль котораго остается въ маточномъ растворѣ. Кристаллизацію надо повторять нѣсколько сотъ разъ. Наконецъ неодимъ перекристаллизовываютъ въ видѣ мелкаго раствора двойной соли натрія или Na_2NH^4 . Чѣмъ слабѣ основныя свойства земли, тѣмъ легче вообще растворяются двойныя соли. Демарсей для отдѣленія европія пользовался двойными азотнокислыми солями магнія, а также перекристаллизовывалъ азотнокислыя соли изъ крѣпкой азотной кислоты. 5) Мозандеръ воспользовался различной растворимостью въ водѣ водныхъ сѣрновесныхъ солей для отдѣленія лантана отъ дидима. Изъ раствора безводныхъ солей въ 6 частяхъ холодной (какъ ледъ) воды, выдѣляется, при нагреваніи до 35° , главнымъ образомъ, соль $\text{La}^2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Процессъ часто надо повторять, но онъ не такъ хорошъ, какъ приемъ Менделѣева—Ауэра. 6) При нагреваніи окисей (гидратовъ) земель съ растворомъ NH^4NO_3 въ растворѣ переходитъ преимущественно сильнѣйшее основаніе (Мариньякъ, Браунеръ). 7) Обрабатываютъ водныя окиси нагреваніемъ съ растворомъ углекислаго аммонія и дробно осаждаютъ растворъ уксусной кислотой. 8) Для отдѣленія земель пользуются различной растворимостью ихъ хромовокислыхъ солей въ водѣ или въ растворѣ K^2CrO_4 . 9) Кристаллизація изъ раствора щавелевокислыхъ солей въ щавелевокисломъ калиѣ, причемъ соли слабѣйшихъ основаній наиболѣе растворимы. 10) Разложеніе азотнокислыхъ солей накаливаніемъ (Мариньякъ, Берлинъ, Баръ и Бунзенъ). Азотнокислыя соли слабѣйшихъ основаній — легче разлагаются, нежели болѣе сильно основныхъ, но различіе очень постепенное и приемъ надо повторять многіе сотни разъ. Такимъ образомъ, Баръ и Бунзенъ отдѣляли иттрій и эрбій, Мариньякъ установилъ тербій и иттербій, Нильсонъ выдѣлялъ изъ послѣдняго скандій, а Клеве дальше разложилъ эрбій. Чтобы отдѣлить церитовыя земли другъ отъ друга, Шютпенбергеръ сплавлялъ ихъ азотнокислыя соли съ селитрой, какъ и Дёбре (см. А 5). 11) Дробное осажденіе: а) амміакомъ. Изъ смѣси растворовъ земель амміакъ даеъ сперва осадокъ, въ которомъ преобладаютъ болѣе

слабыя основанія, между тѣмъ какъ въ растворѣ остаются болѣе сильныя основанія. Такимъ путемъ было получено нѣсколько земель въ чистомъ видѣ, или онѣ были разложены дальше. б) вмѣстѣ аміака можно брать для осажденія ѣдкое кали, окисъ магнія, иплить въ спиртовомъ растворѣ, или же пользоваться какъ осаждающимъ веществомъ частью самой смѣси земель, осажденной изъ раствора шавелевой кислотой и прокаленной. в) *Щавелевой кислотой*. Вообще при первыхъ осажденіяхъ накапливается земля со слабѣйшими основными свойствами. Видоизмѣненіе этого приема даетъ обработку шавелевокислыхъ солей минеральными кислотами. Приемы дробнаго осажденія надо продѣлывать очень много разъ. 12) Интересно также изслѣдовать примѣненіе дробнаго электролиза къ отдѣленію рѣдкихъ земель.

Что касается *систематикой элементной* рѣдкихъ земель и ихъ мѣста въ периодической системѣ, то въ настоящее время можно съ увѣренностью считать, что скандій, иттрий и лантанъ стоятъ въ четныхъ рядахъ третьей группы, какъ это и слѣдуетъ изъ ихъ атомныхъ вѣсовъ и объема ихъ окисей:

Мѣсто:	III—4	III—6	III—8
Элементъ:	Sc	Y	La
Атомный вѣсъ:	44	89	139
Объемъ R ² O ³ :	35	45	50

Прочіе элементы рѣдкихъ земель образуютъ, вѣроятно, между периодическую группу или узелъ въ системѣ, гдѣ они слѣдуютъ другъ за другомъ по величинѣ атомныхъ вѣсовъ.

Скандій. Sc = 44,1 (Нильсонъ). Открытіе этого элемента Нильсономъ въ 1879 году особенно интересно потому, что не только его существованіе, но и свойства, какъ его, такъ и его соединений, были предугаданы Менделѣевымъ въ 1871 году для знакаора, котораго не доставало въ системѣ. Это предсказаніе подтвердилось блестящимъ образомъ, такъ какъ былъ найденъ предсказанный атомный вѣсъ 44, предсказанный удѣльный вѣсъ окиси 3,5 (найденъ 3,8), составъ и слабый основной характеръ его окиси $Eb^2O^3 = Sc^2O^3$, отличное отъ квасцовъ строеніе его двойной соли съ сѣрнокислымъ калиемъ и рядъ другихъ свойствъ и реакцій, которыя относятся къ нему, какъ къ низшему атомному аналогу иттрия. Окисъ Sc^2O^3 — бѣлый, въ кислотахъ медленно растворимый порошокъ. Его соли безвѣдны, не даютъ спектра поглощенія. Щелочи осаждаютъ изъ нихъ аморфный гидратъ $Sc(OH)^3$. Безводный $ScCl^3$ еще неизвѣстенъ. Сѣрнокислая соль $Sc^2(SO^4)^3$ кристаллизуется съ $6H^2O$. Ея двойн. соль: $3K^2SO^4 \cdot Sc^2(SO^4)^3$ нерастворима въ растворѣ K^2SO^4 . Шавелевая кислота осаждаетъ изъ растворовъ шавелевокислую соль $Sc^2(C^2O^4)^3 \cdot 6H^2O$ въ видѣ бѣлаго, мелко кристаллическаго осадка. Спектръ искры хлористаго соединенія даетъ болѣе 100 линий, часть которыхъ очень блестяща. Частые препараты скандія чрезвычайно рѣдки, такъ какъ 3—4 килограмма гадолинита яля иттриогитанита даютъ только около 1 грш. окиси скандія (Клеве).

Иттрий, Y = 89,0 (Лонс). Простое тѣло было добыто въ видѣ сѣраго порошка съ $d = 3,8$ (объемъ = 23,6) дѣйствіемъ натрія на YCl^3 и путемъ электролиза. Въ нечистомъ видѣ онъ получается изъ Y^2O^3 и Mg, но если смѣсь накопится въ струѣ водорода, то происходитъ водородное соединеніе Y^2H^3 . Окисъ Y^2O^3 добывается накалываніемъ сѣрнокислыхъ, азотнокислыхъ, шавелевокислыхъ и т. п. солей; это бѣлый, въ кислотахъ легко растворимый порошокъ, $d = 5,046$ (объемъ = 45). Соли безвѣдны, не даютъ спектра поглощенія. Щелочи изъ иттриевыхъ солей осаждаютъ *водную окисъ* $Y(OH)^3$; перекисъ водорода съ аміакомъ — гидратъ высшей окиси YO^9 (гораздо вѣроятнѣе Y^2O^3). Хлористый иттрий YCl^3 можно получить, какъ и всѣ безводные хлористые металлы элементовъ этой группы, выпаривая растворъ окиси въ соляной кислотѣ съ хлористымъ аммоніемъ и прокалывая остатокъ, или же дѣйствуя хлоромъ на накаленную смѣсь окиси съ углемъ. Изъ воды кристаллизуется въ видѣ $YCl^3 \cdot 6H^2O$. Фтористый иттрий YF^3 аморфенъ, нерастворимъ въ водѣ. Y^2S^3 — желто-сѣрый порошокъ, который получается накалываніемъ окиси въ паряхъ сѣрнистаго углерода. Безводная сѣрнокислая соль $Y^2(SO^4)^3$ легко растворяется въ холодной (какъ ледъ) водѣ и изъ раствора кристаллизуется гидратъ $Y^2(SO^4)^3 \cdot 8H^2O$ въ однолинейныхъ кристаллахъ, изоморфныхъ съ солими Pr, Nd, Sm, Tb, Er, Yb. При нагрѣваніи съ сѣрною кислотой получается *кислая соль* $Y^2(SO^4)^3 \cdot 3H^2SO^4$ (Браунеръ и Рісек). Двойной соли съ K^2SO^4 растворимы въ насыщенномъ растворѣ K^2SO^4 . Азотнокислая соль $Y(NO^3)^3 \cdot 6H^2O$ образуетъ красивыя, легко расплывающіеся кристаллы. Изучены также соли: $YPO^4 \cdot 2H^2O$, $Y^2(CO^3)^3 \cdot 3H^2O$ и *двойная платиново-сигеродистанъ соль* $Y^2[Pt(CN)^4]^3 \cdot 21H^2O$. При накалываніи окиси съ углемъ въ электрической печи получается *карбидъ* YC^3 въ видѣ рассыпчатой, отчасти кристаллической массы, которая съ водой даетъ много C^2H^2 и немного CH^4 , C^2H^4 и H^2 . Спектръ искры хлористаго соединенія очень блестящъ и особенно характерны въ немъ двѣ группы многочисленныхъ линий въ красной и оранжевой частяхъ спектра.

Лантанъ. La = 139,04 (Браунеръ). Наиболее чистые препараты лантана были получены соединенными методами Менделѣева — Ауэра, Дебре — Шютценбергера и фракціонированіемъ посредствомъ ѣдкаго кали (Браунеръ и Павличекъ). Простое тѣло въ видѣ сѣраго порошка было получено Мозандеромъ при нагрѣваніи $LaCl^3$ съ калиемъ. Гиллебрандъ и Нордонъ получили его путемъ электролиза $LaCl^3$ въ видѣ плотныхъ массъ, уд. вѣсъ = 6,163, желѣзно-сѣраго цвѣта. Онъ легко вступаетъ въ реакціи съ разбавленными галоидными кислотами, но холодную воду разлагаетъ медленно, а горячую бурно. При накалываніи окиси въ струѣ водорода съ магніемъ получается водородистое соединеніе La^2H^3 (?). Окисъ La^2O^3 получается при прокалываніи шавелевокислой и другихъ солей; это бѣлый порошокъ, легко растворимый въ кислотахъ, уд. вѣсъ = 6,48. Она гасится воюю, какъ известь, при этомъ образуетъ $La(OH)^3$, которую можно осадить также изъ лантановыхъ

солей щелочами. Сь жадностью поглощает CO^2 изъ воздуха. Сь H^2O^2 въ присутствіи щелочей лантановыя соли даютъ гидратъ перекиси La^2O^3 . Соли лантана безцвѣтны и не имѣютъ спектра поглощенія. На вкусъ онѣ сладкія и вяжущія.

Хлористый лантанъ LaCl^3 получается при накалываніи его двойной соли съ нашатыремъ, при нагреваніи шавелевокислой соли съ нашатыремъ или въ струѣ хлористаго водорода, и при нагреваніи сѣрнистыхъ солей въ струѣ хлористаго водорода. Изъ солянокислаго раствора окиси кристаллизуется $2\text{LaCl}^3 \cdot 15\text{H}^2\text{O}$ ($\text{LaCl}^3 \cdot 7.5\text{H}^2\text{O}$?). *Хлорокись* LaOCl получается при нагреваніи окиси въ струѣ хлора. $\text{La}^2\text{H}^2\text{O}$ представляетъ студенистый осадокъ. La^2S^3 получаютъ при нагреваніи окиси въ парахъ CS^2 или сѣрнокислой соли въ струѣ сѣрво водорода: имѣетъ видъ желтаго порошка, легко разлагаемаго водою. Безводная сѣрнокислая соль $\text{La}^2(\text{SO}^4)^3$ легко растворяется въ холодной (какъ ледъ) водѣ. Изъ раствора кристаллизуется при обыкновенной температурѣ $\text{La}^2(\text{SO}^4)^3 \cdot 9\text{H}^2\text{O}$ въ формѣ гексагональныхъ острыхъ призмъ, которыя изоморфны съ девятиводнымъ гидратомъ церія; при 0° кристаллизуется гидратъ $\text{La}^2(\text{SO}^4)^3 \cdot 16\text{H}^2\text{O}$ (Браунеръ). Двойная соль съ сѣрнокислымъ калиемъ нерастворима въ растврѣ K^2SO^4 . Изъ раствора сѣрнокислой соли въ сѣрной кислотѣ выдѣляются блестящія иголки *кислой соли* $\text{La}^2(\text{SO}^4)^3 \cdot 3\text{H}^2\text{SO}^4$ (Браунеръ). Азотнокислая соль въ кристаллахъ содержитъ $\text{La}(\text{NO}^3)^3 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$. Ея двойная соль $\text{La}(\text{NO}^3)^3 \cdot 2\text{NH}^4\text{NO}^3 \cdot 4\text{H}^2\text{O}$ имѣетъ большое значеніе для отдѣленія лантана, образуетъ большіе безцвѣтные кристаллы. Изучены также: LaPO^4 , $\text{La}^2\text{CO}^3 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$, $\text{LaCl}^3 \cdot \text{PtCl}^4 \cdot 13\text{H}^2\text{O}$, $\text{La}^2[\text{Pt}(\text{CN})^4]_3 \cdot 18\text{H}^2\text{O}$ и др.

Карбидъ LaC^2 получается при нагреваніи окиси съ углемъ въ электрической печи Муассана въ видѣ кристаллической массы, водою разлагаемой, подобно карбиду иттрия. Спектръ искръ хлористаго лантана очень блестящъ, богатъ линиями и даетъ возможность узнать присутствіе даже очень небольшихъ количествъ лантана.

Церій. $\text{Ce} = 140.2$ (Браунеръ). Простое тѣло было получено въ металлическомъ видѣ дѣйствиемъ натрія на CeCl^3 . Мозандеръ получилъ его въ видѣ сѣраго порошка, Велеръ въ видѣ шариковъ. Не вполне чистый церій Вилкнеръ получилъ изъ Ce^2O^3 помощью магнія. Чистый металлическій церій былъ полученъ Нортонномъ и Гиллебрандомъ электролизомъ расплавленнаго CeCl^3 —въ видѣ металла желтѣно-сѣраго цвѣта, уд. вѣсъ = 6.628; плавится легче серебра, его можно ковать и прокатывать и въ нагрѣтомъ видѣ вытягивать въ проволоку. Въ сухомъ воздухѣ хорошо сохраняется, въ сырромъ поверхность окисляется, при повышенной температурѣ сгораетъ съ блескомъ. Если его царапать напильникомъ или кремнемъ, то онъ даетъ искры. Съ галоидами, кислотами и водою вступаетъ въ реакціи, какъ La . При нагреваніи окиси съ магніемъ въ струѣ водорода образуется Ce^3H^4 (?). Церій образуетъ, какъ указано выше, два основныя окисла и одну перекись. Ce^2O^3 болѣе сильное основаніе, нежели CeO^2 или CeO^4 .

а) *Соединенія титла* CeX^2 . Низшая окись

Ce^2O^3 въ свободномъ состояніи достоверно неизвестна, но при осажденіи растворовъ RX^3 ѣдкихъ кали или натромъ получается гидратъ $\text{Ce}(\text{OH})^3$ въ видѣ блага объемистаго осадка, который, окисляясь на воздухѣ, окрашивается сначала въ лиловый цвѣтъ (получается гидратъ $\text{Ce}^2\text{O}^3 \cdot \text{Ce}^2\text{O}^4$), а затѣмъ желтѣетъ при образованіи $\text{Ce}(\text{OH})^4$. Соответственныя соли RX^3 безцвѣтны, не имѣютъ спектра поглощенія и на вкусъ сладкія и вяжущія. Хлористый церій CeCl^3 получается нагреваніемъ окиси въ парахъ CCl^4 , а также въ видѣ возгона, при сжиганіи металлическаго церія въ струѣ хлора. Изъ раствора водной окиси или углекислой соли въ соляной кислотѣ кристаллизуется гидратъ $2\text{CeCl}^3 \cdot 15\text{H}^2\text{O}$, который можетъ быть тождественъ съ тѣмъ, который полученъ при дѣйствіи газообразной соляной кислоты $\text{CeCl}^3 \cdot 7\text{H}^2\text{O}$. Сѣрнистый церій Ce^2S^3 получается (какъ La^2S^3) при сжиганіи металлическаго церія въ парахъ сѣры или при нагреваніи окиси въ сѣрво водородѣ; она представляетъ собою темнокоричневую массу. При сплавленіи окиси съ пятисѣрнистымъ натріемъ и выщелачиваніи водою получаютъ золотисто-желтыя чешуйки сѣрнистаго металла. Безводная сѣрнокислая соль $\text{Ce}^2(\text{SO}^4)^3$ получается при нагреваніи гидрата до 440° . Она легко растворяется въ холодной (какъ ледъ) водѣ, и изъ раствора кристаллизуется при обыкновенной температурѣ *гидратъ* $\text{Ce}^2(\text{SO}^4)^3 \cdot 8\text{H}^2\text{O}$ въ ромбическихъ октаэдрахъ, а не въ однокилиномѣрной системѣ, какъ гидраты съ 8-ью пами воды другихъ земель. Спиртъ осаждастъ изъ водныхъ растворовъ тотъ-же гидратъ съ 8-ью пами воды. Кроме того сѣрнокислая соль церія образуетъ гидраты: съ $5\text{H}^2\text{O}$, съ $6\text{H}^2\text{O}$, съ $9\text{H}^2\text{O}$ (изоморфенъ съ солью лантана) и съ $12\text{H}^2\text{O}$. Двойная соль $3\text{K}^2\text{SO}^4 \cdot \text{Ce}^2(\text{SO}^4)^3$ нерастворима въ растврѣ K^2SO^4 . Известна также труднорастворимая двойная соль съ $\text{Na}^2 \cdot \text{SO}^4 \cdot \text{Ce}(\text{NO}^3)^3 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$, образуетъ легко расплывающіеся кристаллы. Съ NH^4NO^3 она даетъ изоморфную съ лантановой солью—двойную соль $\text{Ce}(\text{NO}^3)^3 \cdot 2\text{NH}^4\text{NO}^3 \cdot 4\text{H}^2\text{O}$. CePO^4 входитъ въ минералъ монацитъ, какъ главная его составная часть. Изучены также $\text{Ce}^2(\text{CO}^3)^3 \cdot 5\text{H}^2\text{O}$, хлороплатинатъ: $2(\text{CeCl}^3 \cdot \text{PtCl}^4) \cdot 27\text{H}^2\text{O}$ и $2(\text{CeCl}^3 \cdot 2\text{PtCl}^4) \cdot 21\text{H}^2\text{O}$; $\text{Ce}[\text{Pt}(\text{CN})^4]_3 \cdot 9\text{H}^2\text{O}$, и др. Соли *муравьиной*: $\text{Ce}(\text{CHO}^2)^3$ и *шавелевой* $\text{Ce}^2(\text{C}^2\text{O}^4)^3 \cdot 11\text{H}^2\text{O}$ кислоты трудно растворимы. *Карбидъ церія* CeC^2 получается при нагреваніи окиси Ce^2O^3 съ углемъ въ электрической печи (Муассанъ), онъ имѣетъ видъ красноватожелтаго, прозрачнаго кристаллическаго вещества. При обработкѣ водою даетъ смѣсь, въ которой 75% ацетилена и немного этилена, метана и еще небольшія количества твердыхъ и жидкихъ углеводородовъ. Если угля меньше, нежели его требуется для образованія карбида, то получается оксикарбидъ $\text{Ce}^2\text{C}^2 \cdot 2\text{CeO}^2$ въ видѣ красноватокоричневыхъ пластинокъ. Составъ карбида церія тотъ-же, какъ и Al и Th .

б) *Соединенія титла* CeX^4 . *Высшая окись* CeO^4 или Ce^2O^4 получается при прокалываніи шавелевокислыхъ, сѣрнокислыхъ, азотнокислыхъ и пр. солей въ видѣ почти блага, со слабой желтой окраской порошка, уд. вѣсъ = 6.74. Онъ нерастворимъ въ другихъ кислотахъ, кроме крѣпкой сѣрной кислоты. При спла-

вѣнии съ NaCl получаются бездѣльные правильные октаэды уд. вѣсъ = 7.3, съ бурой — уд. вѣсъ = 7.4, съ K^2SO_4 уд. вѣсъ = 8.0, нерастворимы ни въ какой кислотѣ. *Гидратъ* $2\text{CeO}^2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ получается при дѣйствіи хлора на $\text{Ce}(\text{OH})^4$, разболтаннаго въ KNO_3 . Известны также $\text{Ce}(\text{OH})^4$ и $\text{CeO}(\text{OH})^2$. Соответственные соли RX^4 , желтаго или коричневаго цвѣта, представляютъ сильно окисляющія свойства. *Четыреххлористый церій* CeCl^4 неизвѣстенъ въ чистомъ видѣ. Въ коричневомъ растворѣ, который получается при раствореніи $\text{Ce}(\text{OH})^4$ въ холодной соляной кислотѣ, очевидно содержится CeCl^4 . Болѣе постояннъ растворъ водной окиси въ метиломъ спиртѣ, содержащемъ соляную кислоту. При обработкѣ его углекислымъ калиемъ или аммоніемъ онъ даетъ очень непостоянныя двойныя соли, въ видѣ желтыхъ кристалловъ. Съ солями органическихъ основаній, напр. пиридина, хиолина и тріэтиламина, удалось получить чистыя двойныя соли состава R^2CeCl^6 (Копель). *Четырехфтористый церій* $\text{CeF}^4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ получается при обработкѣ $\text{Ce}(\text{OH})^4$ плавиковою кислотой. При нагреваніи соль теряетъ воду, а при болѣе сильномъ накаливаніи выделяется газъ, содержащій свободный фторъ. Съ фтористымъ калиемъ получена двойная соль: $3\text{KF} \cdot 2\text{CeF}^4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Браунеръ). — *Сѣрно-кислая* соль высшей степени окисленія церія: $\text{Ce}(\text{SO}_4)^2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ легко получается при раствореніи $\text{Ce}(\text{OH})^4$ въ разбавленной сѣрной кислотѣ и образуетъ желтые кристаллы. При раствореніи CeO^2 въ горячей сѣрной кислотѣ образуется вѣществъ съ нею сѣрнокислая соль трехокиси и обѣ соединяются въ двойную соль $\text{Ce}^2(\text{SO}_4)^3 \cdot \text{Ce}^2(\text{SO}_4)^4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, въ видѣ коричневыхъ гексагональныхъ кристалловъ. Эти кристаллы можно получить также изъ обѣихъ составныхъ частей синтетическимъ путемъ, и соль $\text{Ce}^2(\text{SO}_4)^3$ можно въ нихъ замѣнить солями La , Pr , Nd и др. (Браунеръ). Азотнокислая соль $\text{Ce}(\text{NO}_3)^4$ въ чистомъ видѣ неизвѣстна, и растворъ ея водою легко разлагается. Съ азотнокислыми щелочами она образуетъ двойныя соли типа $\text{R}^2\text{Ce}(\text{NO}_3)^4(\text{R} = \text{NH}^4, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs})$. Въ соляхъ Mg , Zn , Ni , Co , Mn содержится $8\text{H}_2\text{O}$.

Перекись церія CeO^2 . Ея гидратъ получается въ видѣ осадка, подобнаго $\text{Fe}(\text{OH})^2$, при прибавленіи къ солямъ низшихъ окисей церія H_2O^2 и амміака. При кипяченіи съ водою она переходитъ въ $\text{Ce}(\text{OH})^4$. Перекись растворяется въ KHCO_3 и изъ раствора кристаллизуется двойная соль: $\text{Ce}^2\text{O}^2(\text{CO}_3)^2 \cdot 4\text{K}^2\text{CO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ въ видѣ кроваво-красныхъ кристалловъ (Любъ).

Празеодимъ. $\text{Pr} = 140.95$ (Браунеръ). Простое тѣло было получено въ видѣ сѣраго порошка дѣйствіемъ магнія на окись. Съ водородомъ даетъ водородистое, съ азотомъ азотистое соединеніе (Матипонъ).

Празеодимъ даетъ двѣ степени окисленія: Pr^2O^3 и Pr^2O^4 и соединенія этихъ окисей, Pr^2O^7 и Pr^2O^{10} , и кромѣ того гидратъ перекиси Pr^2O^5 а). *Окись* Pr^2O^3 . При сильномъ прокалываніи шавелевокислой или сѣрнокислой соли получается черная промежуточная окись, какъ $\text{Pr}^{10}\text{O}^{18}$, которая при сильномъ прокалываніи въ струѣ водорода даетъ окись

Pr^2O^3 въ видѣ красиваго свѣтлозеленаго порошка уд. вѣсъ = 7.07. Pr^2O^3 легко растворяется въ кислотахъ и даетъ яркія свѣтло-зеленыя (какъ лукъ) соли, которыя даютъ характерный спектръ поглощенія. *Хлористый празеодимъ*: PrCl^3 получается при нагреваніи шавелевокислой соли въ струѣ HCl въ видѣ красивой, зеленой, кристаллической массы, которая при нагреваніи лишь слабо улетучивается (Браунеръ). Изъ раствора окиси въ соляной кислотѣ кристаллизуется *гидратъ*: $\text{PrCl}^3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ въ расплавающихся кристаллахъ. Сѣрнистый металлъ PrS^2 получается при нагреваніи сѣрнокислой соли въ сѣрноводородѣ въ видѣ массы шеколаднаго цвѣта. Безводная сѣрнокислая соль $\text{Pr}^2(\text{SO}_4)^3$ легко растворяется въ холодной (какъ ледъ) водѣ. При обыкновенной температурѣ изъ раствора кристаллизуется гидратъ $\text{Pr}^2(\text{SO}_4)^3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ въ одноосновныхъ кристаллахъ, изоморфныхъ съ сѣрнокислыми солями U , Nd , Sm , Tb и Er . Кромѣ того существуютъ гидраты съ $5\text{H}_2\text{O}$ и съ $6\text{H}_2\text{O}$. Двойная соль $\text{Pr}^2(\text{SO}_4)^2 \cdot 3\text{K}^2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ нерастворима въ растворѣ K^2SO_4 . *Кислая сѣрнокислая соль*: $3\text{H}_2\text{SO}_4$. $\text{Pr}^2(\text{SO}_4)^3$ получается при раствореніи средней сѣрнокислой соли въ теплой сѣрной кислотѣ; при охлажденіи выделяется въ видѣ зеленыхъ, блестящихъ какъ шолкъ иголъ. Азотнокислая соль: $\text{Pr}(\text{NO}_3)^3$. $6\text{H}_2\text{O}$ образуетъ расплавающихся кристаллы. Ея двойная соль $\text{Pr}(\text{NO}_3)^3 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется въ большихъ, расплавающихся въ сыромъ воздухѣ кристаллахъ; это свойство имѣетъ большое значеніе для отдѣленія празеодима отъ другихъ родственныхъ земель. Кромѣ того, слѣдуетъ упомянуть объ изученіи и вѣствованіи: $\text{Pr}^2(\text{CO}_3)^3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; PrCl^3 . PrCl^4 . $12\text{H}_2\text{O}$. $\text{Pr}^2[\text{Pr}(\text{CN})_4]^3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, обѣ *уксуснокислой соли*: $\text{Pr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)^3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и о шавелевокислой соли $\text{Pr}^2(\text{C}_2\text{O}_4)^3$. $11\text{H}_2\text{O}$. *Карбидъ празеодима* PrC^2 полученъ Муассаномъ въ электрической печи изъ окиси и угля въ видѣ желтыхъ гексагональныхъ пластинокъ. Съ водою даетъ преимущественно ацетиленъ б). *Двуокись* PrO^2 представляетъ коричневаточерный или черный порошокъ. Въ нечистомъ видѣ она получается при сжиганіи шавелевокислой соли въ кислородѣ или на воздухѣ при красномъ каленіи (Шееле). Въ чистомъ видѣ ее получаютъ сплавленіемъ азотнокислой соли съ селитрой при 430° (Браунеръ). Уд. вѣсъ = 5.98. При сильномъ жарѣ она переходитъ въ $\text{Pr}^{10}\text{O}^{18}$ (= $2\text{Pr}^2\text{O}^3$. $3\text{Pr}^2\text{O}^4$). Хотя высшей окиси празеодима PrO^2 , какъ CeO^2 , отвѣчаютъ солеобразныя соединенія типа PrX^4 , но это „озонный окисель“, т. е. одинъ изъ его кислородныхъ атомовъ дѣйствуетъ, какъ кислородъ перекисей. Соли типа PrX^4 очень непостоянны, напр. растворъ PrCl^4 быстро разлагается на PrCl^3 и свободный хлоръ. Это непостоянство объясняется молекулярными объемами, т. е. объемъ Pr^2O^4 = 57.9, объемъ Pr^2O^3 = 46.7, слѣдовательно разность = +11.2, число очень большое для 1 атома кислорода. Поэтому соли PrX^4 разлагаются съ выдѣленіемъ кислорода и озона. Pr^2O^4 переводитъ CeX^3 въ соли CeX^4 , соли закиси марганца въ двуокиси марганца, съ сѣрнокислымъ стрихниномъ даютъ лиловую окраску, а съ перекисью водорода происходить

каталитическое⁴ восстановление: $\text{Pr}^{2+} + 3\text{H}^+\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{Pr}^{3+}(\text{SO}_4)_3 + \text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ (Браунеръ)с). Гидратъ перекиси Pr^{3+} осаждается изъ солей PrX^3 перекисью водорода и щелочами. Это студенистый, свѣтлозеленый осадокъ, который быстро разлагается, теряя кислородъ.

Неодимъ. $\text{Nd} = 143.8$ (Браунеръ). Празеодимъ и неодимъ столь сходны, что отличаются почти только цвѣтомъ солей и немногими другими физическими свойствами. Кромѣ того Pr^{2+} нѣсколько болѣе сильное основание, чѣмъ Nd^{2+} . Ихъ смѣсь, состоящая приблизительно изъ $\frac{1}{3}$ Pr и $\frac{2}{3}$ Nd, долго считали за элементъ лидимъ, пока Ауаръ 1885 г. не разбилъ ее на двѣ составныя части. Известны лишь немногія чистыя соединенія неодима. Соответствующее неодиму простое тѣло было получено въ видѣ сѣраго порошка дѣйствіемъ магнія на Nd^{2+} . Неодимъ образуетъ три окиси, изъ которыхъ только низшая окись Nd^{2+} даетъ соли. а) Окись Nd^{2+} — голубой порошокъ, получается при прокаливаніи щавелевокислой соли. Она легко растворится въ кислотахъ и даетъ соли красно-окрашенныя въ красновато-лиловый или рубиново-красный цвѣтъ, спектръ поглощенія которыхъ имѣетъ болѣе 20 полосъ. Хлористый неодимъ NdCl_2 , получаемый при прокаливаніи гидрата въ струѣ HCl представляетъ розовую кристаллическую массу. Изъ растворовъ кристаллизуется гидратъ $\text{NdCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ въ расплавленныхъ кристаллахъ. Nd^{2+} (получ., какъ Pr^{2+}) оливкового цвѣта. *Строчно-кислая* соль довольно легко растворится въ холодной (какъ ледъ) водѣ и изъ раствора кристаллизуется гидратъ $\text{Nd}^{2+}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ въ рубиново-красныхъ однолинзообразныхъ кристаллахъ, взморфныхъ съ кристаллами сѣрнокислыхъ солей Y, Pr, Sm, Tb, Er и Yb. Съ K_2SO_4 и Na_2SO_4 она образуетъ трудно растворимыя двойныя соли. Съ избыткомъ сѣрной кислоты даетъ *кислую* соль $\text{Nd}^{2+}(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4$, въ видѣ розовыхъ, блестящихъ, какъ шпатель, иголь. *Азотнокислая соль:* $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ даетъ съ NH_4NO_3 двойную соль: $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, которая въ водѣ растворяется легче, нежели соответствующая ей соль празеодима. *Карбидъ неодима* NdC_2 даетъ желтыя гексагональныя пластинки. При разложеніи водою оа образуетъ тѣ же углеводороды, что PrC_2 . б) *Двуокись* NdO_2 образуется въ видѣ свѣтло-коричневаго порошка при нагреваніи щавелево — или азотнокислой соли въ кислородѣ. Она въ образуетъ солей и съ кислотами освобождаетъ кислородъ, образуя соли NdX^3 . в) *Перекись* Nd^{3+} получается въ видѣ гидрата при дѣйствіи на растворы солей неодима перекиси водорода и щелочей. Она (какъ Pr) даетъ основную уксуснокислую соль: $\text{Nd}^{3+}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 (\text{OH})\text{H}_2\text{O}$.

Самарій $\text{Sm} = 148$ (приблизительно). Тѣ соединенія открытыя Леккокомъ въ 1879 году самарія, которые были исследованы, не очищались до сихъ поръ отъ соединеній европія, а потому окись давала нѣсколько большой атомный вѣсъ $\text{Sm} = 150.3$. Металлъ неизвѣстенъ, окись Sm^{2+} бѣлаго цвѣта, уд вѣсъ = 8.35; она образуетъ желтыя, какъ тонавъ соли, растворы которыхъ даютъ характерный спектръ поглощенія. Хлористый самарій $\text{SmCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ легко расплавляется, сѣрнокислая соль

$\text{Sm}^{2+}(\text{SO}_4)_2$ представляетъ желтоватобѣлый порошокъ, гидратъ ея кристаллизуется въ видѣ $\text{Sm}^{2+}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Съ K_2SO_4 и Na_2SO_4 она образуетъ трудно растворимыя двойныя соли. *Кислая строчнокислая соль:* $\text{Sm}^{2+}(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4$ образуетъ золотистожелтыя иголь. *Азотнокислая соль:* $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Клеве получилъ рядъ другихъ солей самарія, какъ напр. $2\text{SmCl}_2 \cdot 2\text{PtCl}_4 \cdot 21\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sm}[\text{Pt}(\text{CN})_3] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ — желтыя призмы съ синимъ отблескомъ и т. д. *Карбидъ* SmC_2 образуетъ гексагональныя, прозрачныя желтыя кристаллы, которые разлагаются водою, причемъ выдѣляется смѣсь углеводородовъ, богатая ацетиленомъ. — Окись самарія болѣе слабое основание, нежели Nd^{2+} .

Европіій. $\text{Eu} = 151$ (приблизительно). Соли этого элемента были получены Демарсеемъ изъ прежняго самарія путемъ кристаллизаціи азотнокислыхъ солей изъ концентрированной азотной кислоты, равно какъ и изъ двойныхъ солей $2\text{R}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. Для этого элемента (европія) установлены, какъ характерныя признаки: его атомный вѣсъ и спектръ искры хлористаго металла. Указаніе на этотъ элементъ получали уже раньше Круксъ и Лекко-де-Буабодранъ.

Гадолиній. $\text{Gd} = 156.4$, былъ открытъ Мариньякомъ въ 1880 году, какъ Yd. Для отдѣленія его особенно удобно пользоваться, на ряду съ другими методами фракціонированія, растворимостью его азотнокислой соли въ концентрированной азотной кислотѣ. Гадолиній образуетъ лишь одну окись Gd^{3+} . Это бѣлый легко растворимый въ кислотахъ порошокъ, уд. вѣсъ = 7.41, объемъ = 49. Соли вида GdX^3 безцвѣтны и не даютъ спектра поглощенія. Бенедиктъ изслѣдовалъ $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, кристаллы квадратной системы, $\text{GdBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\frac{1}{2}$ и $5\text{H}_2\text{O}$. Двойная азотнокислая соль съ NH_4NO_3 образуетъ, какъ и элементы иттріевой группы, расплавыющіяся иголь. *Строчно-кислая соль:* $\text{Gd}^{3+}(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ изоморфна съ $\text{Y}^{3+}(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и даетъ при нагреваніи до 130° безводную соль $\text{Gd}^{3+}(\text{SO}_4)_3$. Двойная сѣрнокислая соль съ K_2SO_4 растворяется въ растворѣ K_2SO_4 . Кромѣ того известны $\text{GdCl}_3 \cdot \text{PtCl}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, красновато-зеленая $2\text{Gd}(\text{CN})_3 \cdot 3\text{Pt}(\text{CN})_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ и *щавелевая соль:* $\text{Gd}^{3+}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Тербій. $\text{Tb} = 148 - 159 - 163$? По изслѣдованіямъ Мозандера, Деллафонтена, Мариньяка, Роско, Лекко-де-Буабодрана, Клеве и др. существуетъ земля, которая будучи получена при умѣренномъ прокаливаніи щавелевокислой соли, окрашивается отъ присутствія высшей окиси въ темнооранжевый цвѣтъ, при восстановленіи же водородомъ теряетъ эту окраску и бѣлѣетъ. Она образуетъ безцвѣтныя соли безъ спектра поглощенія. Сѣрнокислая соль $\text{Tb}^{3+}(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ изоморфна съ солью иттрія. *Двойная строчнокислая соль* съ K_2SO_4 по растворимости своей стоитъ между цертовыхъ и иттріевыхъ земель, точно также, какъ и муравьинокислая соль. При фракціонированіи тербійевыхъ земель Леккокъ нашелъ характерный для нихъ спектръ обращенія, а Роско и Шустеръ изслѣдовали и измѣрили спектръ искры хлористаго тербія. Но Гофманъ и Крюссъ, не смотря на тщательное фракціонированіе сырыхъ тербійевыхъ земель, не могли получить земли съ постояннымъ молекулярнымъ вѣсомъ.

Эрбий Ер, Гольмий Но, Тулий Ту, Диспрозий Ду. Ни для одного изъ нихъ не было еще получено соединений въ чистомъ видѣ, а известно только, что ихъ атомные вѣса лежатъ приблизительно между 160 и 170. Выше было уже упомянуто, что изъ прежней окиси эрбیا Бара и Бунаена выдѣляли Мариньякъ окись иттербія, дающую безвѣгивныя соли, и название эрбій было оставлено для одной изъ иттриевыхъ земель, которая даетъ розовыя соли и спектръ лучеиспусканія, равно какъ и характерный спектръ поглощенія. Клеве показалъ въ 1880, что истинный эрбій сопровождается двумя землями: гольміемъ и туліемъ, отъ которыхъ его трудно отдѣлать. Окись гольмія, или уже раньше открытій Соре элементъ X, ближе подходитъ къ иттриевой землѣ, окись-же тулія ближе къ окиси иттербія. Лекокъ де Буабодранъ показалъ, что изъ окиси гольмія можно отдѣлать еще окись *диспрозия*, но Круксъ находить, что и это еще сложное тѣло. По Клеве атомный вѣсъ эрбія $Er=166.3$, атомный вѣсъ гольмія меньше, нежели $Ho=165$, а тулія Ту около 170.7. Исслѣдованія Гофмана и Крюсса (1893), которые подвергали смѣси этихъ земель энергичному фракционированію, показали, что полученные до тѣхъ поръ существовавшими методами продукты съ эрбіемъ и гольміемъ, заключаютъ въ себѣ элементы съ приблизительно атомнымъ вѣсомъ $R=166$, а ясный спектръ эрбія и гольмія показываетъ, что фракционированіемъ этихъ земель анилинномъ ихъ можно *разложитъ на несколько очень сходныхъ другъ съ другомъ земель*. Изъ соединений той смѣси, которая называется эрбіемъ, известны окись Er_2O_3 розоваго цв., уд. в. 8.64; соль $Er^2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ образуетъ розовыя одноклиномѣрные кристаллы, изоморфныя съ солью иттрія. Съ K_2SO_4 она даетъ легко растворимую двойную соль.

Извѣстны еще $Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ и $Er^2[Pt(CN)_4]_3 \cdot 12H_2O$, которая образуетъ красныя призмѣ съ лиловымъ и зеленымъ отблескомъ. Съ перекисью водорода и со щелочами получаютъ гидратъ перекиси Er_2O_6 .

Иттербій. $Yb=173$, (Нильсонъ и А. Клеве). Окись открытаго Мариньякомъ въ 1878 году прежняго иттербія была разложена Нильсономъ (1880) на болѣе слабую основную окись скандія и на болѣе сильную основную окись чистаго иттербія. Эта окись наиболѣе слабое основаніе изъ всѣхъ иттриевыхъ земель. Единственная известная окись Yb^2O_3 бѣлый

порошокъ, медленно растворяющійся въ холодныхъ кислотахъ, уд. вѣсъ 9.18. Соли иттербія безвѣгивны и не имѣютъ спектра поглощенія, щелочи осаждаютъ изъ нихъ безвѣгидратъ окиси. Водныя ея растворы въ соляной кислотѣ даютъ при испареніи $YbCl_6 \cdot 6H_2O$, а при накаливаніи въ струѣ HCl получается $YbOCl$, а не $YbCl_3$, какъ для болѣе сильныхъ основныхъ рѣдкихъ земель. $Yb^2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ сравнительно хорошо растворима въ холодной водѣ и кристаллизуется въ большихъ, прозрачныхъ призмахъ, подобныхъ соли иттрія; въ слабомъ растворѣ отчасти разлагается водою, какъ соль слабого основанія. $Yb(NO_3)_3$ кристаллизуется съ 3 и $4H_2O$. Нильсонъ и А. Клеве (1902) описали еще многія другія сред. и основныя соли, напр. угольной, фосфорной и др. кислотъ. Шавелевая соль $Yb^2(C^2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ легче всѣхъ другихъ сходныхъ солей рѣдкихъ металловъ растворяется въ растворѣ шавелевоаміачной соли и въ разбавленной сѣрной кислотѣ. Спектръ искры очень богатъ линиями (Таленъ).

Какъ было уже упомянуто въ первоначальномъ историческомъ обзорѣ, нѣкоторые химики, особенно Круксъ, Лекокъ де Буабодранъ и Демарсей, на основаніи спектральныхъ наблюденій, пришли къ заключенію, что существуетъ еще нѣсколько новыхъ элементовъ рѣдкихъ земель. Можно однако сильно сомнѣваться въ самостоятельномъ существованіи *децимія* Делавфотена и *викторія* Крюсса. Последний я и считаю за смѣсь, главнымъ образомъ изъ иттрія и тербія, т. е. для элемента съ атомнымъ вѣсомъ $R=117$ въ періодической системѣ нѣтъ мѣста.

Что касается мѣста группы элементовъ рѣдкихъ земель, которая начинается съ $Ce=140$ и кончается $Yb=173$, въ періодической системѣ, то элементы эти, кромѣ періа, трудно помѣстить въ періодическую систему въ томъ видѣ, какъ она до сихъ поръ существовала. Браунеръ (Журн. Русск. Физ. Хим. Общества 1902. XXXIV. 142—153) 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 оліягъ церій; поэтому Браунеръ предлагаетъ въ періодической системѣ элементовъ: прямо переходить въ 8-мъ рядѣ отъ Ce etc. къ Ta , а именно 8-й рядъ считать:

Группы:	0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
Рядъ 8	Xe 128	Cs 133	Ba 137	La 139	Ce etc. 140—178	Ta 182	W 184	190	Os 191	Ir 193	Pt 195
гдѣ:	Ce etc = Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Ho	Er	Tu	Yb
„	140—178 = 140	141	144	148	151	156	163?	165?	166?	171?	173

Техническое примѣненіе рѣдкихъ земель еще очень незначительно. Двоукиси церія прижигиваютъ къ окиси торія ($1\% CeO_2$ на $99\% ThO_2$), чтобы придать ей въ Ауаровыхъ кадильныхъ лампахъ сильное лучеиспусканіе. Кромѣ того CeO_2 прижигивается для окрашиванія стекла въ желтый пѣвъ, и при печатаніи черной анилиновой краскою. Шавелевокислую соль высшей окиси церія начали употреблять

въ медицинѣ. Дидимъ служитъ для обезцвѣчиванія стеколъ. Наконецъ сырая смѣсь церитовыхъ земель (получаемая изъ моначита въ видѣ побочнаго продукта при изготовленіи азотнокислаго торія) употребляется для приготовленія легкоплавкихъ, сопротивляющихся измѣненіямъ температуры стеколъ, а также въ производствѣ глиняныхъ издѣлій.

ВОСЕМНАДЦАТАЯ ГЛАВА.

Кремний и другие элементы IV группы.

Къ элементамъ IV-й группы относится углеродъ, дающій CH_4 и CO_2 . Съ нимъ наиболѣе сходенъ кремній, дающій SiH_4 и SiO_2 . Его отношеніе къ углероду таково же, какъ Al къ B, или какъ P къ N. Какъ углеродъ составляетъ главную и чрезвычайно существенную часть животныхъ и растительныхъ веществъ, такъ кремній составляетъ существенную составную часть земляныхъ, въ особенности горныхъ, то есть каменныхъ образований земной коры. Кремневодородъ SiH_4 , какъ и CH_4 , не имѣетъ кислотныхъ свойствъ, а двуокись кремнія SiO_2 обладаетъ слабыми кислотными свойствами, какъ и CO_2 . Въ свободномъ состояніи кремній — такой же не летучій, малоэнергическій металлоидъ, какъ и уголь. Слѣдовательно, формы и качество соединений C и Si очень сходственны. При этомъ сходствѣ кремній представляетъ слѣдующее чрезвычайно важное отличіе отъ углерода: высшая степень окисленія, то есть **кремнеземъ** или двуокись кремнія, или кремневый ангидридъ SiO_2 , есть тѣло твердое, нелетучее и чрезвычайно трудноплавкое, не такъ, какъ угольный ангидридъ, CO_2 , который есть тѣло газообразное. Въ этомъ различіи выражается существенная и явная особенность кремнія. Причину этого различія вѣроятнѣе всего искать въ полимерномъ составѣ кремнезема, сравнительно съ углекислымъ газомъ. Частицы углекислага газа содержатъ CO_2 , какъ видно изъ плотности этого газа. Въсь частицы и плотность паровъ кремнезема, если бы онъ испарялся, должно думать, отвѣчали бы полимерному типу Si^nO^{2n} , преимущественно на основаніи того, что SiH_4 есть также газъ, какъ и CH_4 ; SiCl_4 есть также тѣло жидкое и летучее, кипящее при 59° , т. е. даже ниже, чѣмъ CCl_4 , который кипитъ при 76° . Вообще аналогическія соединенія кремнія и углерода имѣютъ близкія температуры кипѣнія, если они жидки

и летучи [1]. Потому можно было бы ожидать кремневого ангидрида SiO_2 , какъ тѣла газообразнаго, подобнаго угольному ангидриду, между тѣмъ кремнеземъ есть тѣло твердое и нелетучее [1 bis], а потому съ большою увѣренностію можно думать, что въ этомъ состояніи кремнеземъ полимеренъ съ SiO_2 , такъ какъ при полимеризаціи, напр., при переходѣ синерода въ парацанъ или синеродистой кислоты въ циануровую (гл. 9), очень часто изъ газообразныхъ веществъ или легколетучихъ жидкостей получаютъ вещества твердыя, нелетучія, физически болѣе прочныя и сложныя [2]. Мы

[1] Хлороформъ CHCl_3 кипитъ около 60° , а кремне-хлороформъ SiHCl_3 кипитъ при 36° ; кремне-этилъ $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ кипитъ около 150° , а соответственное ему углеродистое соединеніе $\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 = \text{C}_2\text{H}_6$ кипитъ около 120° ; кремне-этиловый эфиръ $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ кипитъ при 160° , а аналогическій ему $\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (эфиръ Бассета) кипитъ при 158° . Удельный объемъ соединений Si въ жидкомъ состояніи чаще немного больше, чѣмъ для углеродистыхъ соединений, напр., объемы $\text{CCl}_4 = 94$, $\text{SiCl}_4 = 112$; $\text{CHCl}_3 = 81$, $\text{SiHCl}_3 = 82$, эфиръ Бассета = 186, а кремнево-этиловый эфиръ = 201. Въ соответственныхъ соляхъ также удѣльные объемы близки, напр., CaCO_3 37, CaSiO_3 41. Сравнивать же SiO_2 съ CO_2 нельзя, потому что физическія состоянія ихъ очень далеки.

[1 bis] Но въ жару электр. печи, около 3000° , кремнеземъ плавится и улетучивается (Муассанъ). Въ жару, достигаемомъ гремучимъ газомъ, SiO_2 также отчасти улетучивается (Креммеръ, 1892 г.).

[2] Въ атомахъ углерода замѣчается способность къ взаимному соединенію, а въ частицахъ непредѣльныхъ углеводородовъ и вообще углеродистыхъ соединений способность къ взаимному соединенію или полимеризаціи. Въ кремніи способность этого рода проявляется особенно развито въ кремнеземѣ, SiO_2 , чего нѣтъ въ CO_2 . Способность въ частицахъ SiO_2 къ соединеніямъ какъ съ другими частицами, такъ и между собою, выражается въ образованіи разнообразнѣйшихъ соединений съ основаніями, въ образованіи гидратовъ, постепенно теряющихъ воду до образованія безводнаго кремнезема, въ коллоидальности гидрата (частицы коллоидовъ всегда сложны), въ образованіи поликремневыхъ эфировъ и во многихъ другихъ отношеніяхъ, часть которыхъ далѣе рассматривается.

познакомимся сперва съ свободнымъ кремнiемъ и его летучими соединенiями, какъ веществами, въ которыхъ аналогiя кремнiя съ углеродомъ выражена не только въ химическомъ [3], но и въ физическомъ смыслѣ.

Придя еще въ 50-хъ годахъ къ заключенiю о полимерномъ состоянiи кремнезема, я находилъ подтвержденiе этому во всѣхъ позднѣйшихъ изслѣдованiяхъ соединенiй кремнезема, и нынѣ это вѣрнѣе, если не ошибаюсь, уже находить много единомышленниковъ.

[3] Только послѣ Жерара и вообще послѣ установленiя истинныхъ атомныхъ вѣсовъ (гл. 7), судя по тому, что частицы $SiCl_4$, SiF_4 , $Si(C^2H_5O)_4$ и т. п. содержатъ всегда не менѣе 28 ч. кремнiя, утвердилось истинное понятiе объ атомномъ вѣсѣ кремнiя и о составѣ кремнезема SiO_2 . Тогда подобiе Si съ углеродомъ стало несомнѣннымъ. Въ исторiи же науки вопросъ о составѣ кремнезема былъ долгое время предметомъ самыхъ разнорѣчныхъ толкованiй. Поттъ, Бергманнъ и Шеде, въ прошломъ столѣтiи, отличали кремнеземъ отъ глинозема и извести. Смитсонъ, въ началѣ нашего столѣтiя, въ первый разъ выразилъ то мнѣнiе, что кремнеземъ есть кислота и что природные минералы суть соли этой кислоты. Берцелиусъ опредѣлялъ, что въ кремнеземѣ содержитсяъ кислорода, а именно, на 8 ч. кислорода 7 ч. кремнiя. Составъ кремнезема сперва выражали формулою SiO (а для краткости писали вмѣсто этого часто одно S). Изслѣдованiе содержанiя кремнезема въ природныхъ кристаллическихъ соединенiяхъ показало, что количество кислорода въ основанiяхъ относится къ количеству кислорода въ кремнеземѣ весьма разнообразно, а именно, это отношенiе измѣняется отъ 2:1 до отношенiя 1:3. Отношенiе 1:1 встрѣчается, но такіе минералы рѣдки въ природѣ. Другіе, болѣе часто встрѣчающіеся минералы, содержатъ большее количество кремнезема; для нихъ отношенiе кислорода въ основанiяхъ къ кислороду въ кремнеземѣ равно 1:2 или около того; таковы, напр., авгиты, лабрадоры, олигоклазы, талькъ и т. п. Высшее отношенiе, известное для широко распространенныхъ природныхъ кремнеземистыхъ минераловъ, есть 1:3, напр., въ полевоомъ шпатѣ. Тѣ изъ кремнеземистыхъ минераловъ, въ которыхъ количество кислорода въ основанiяхъ равно количеству кислорода въ кремнеземѣ, называются **одно- или моносиликатами**; ихъ общая формула будетъ: $(RO)^2SiO_2$ или $(R^2O)^2(SiO_2)^2$. Тѣ, въ которыхъ отношенiе кислорода равно 1:2, называются **дву- или би-силикатами**, общая формула ихъ будетъ: $ROSiO_3$ или $R^2O^2(SiO_2)^2$. Тѣ, для которыхъ отношенiе — 1:3, будутъ **три-силикатами**; общая ихъ формула $(RO)^3(SiO_2)^3$ или $(R^2O)^3(SiO_2)^3$. Эти формулы мы приведемъ, употребляя нынѣ установленный составъ кремнезема SiO_2 , то-есть пай Si = 28. Берцелиусъ, сдѣлавши точное изслѣдованiе состава полевого шпата и узнавши, что онъ есть три-силикатъ, образованный окисью калия и глиноземомъ съ кремнеземомъ, совершенно точно

Свободный кремнiй получается въ аморфномъ и кристаллическомъ состоянiи

такъ, какъ квасцы образованы сѣрной кислотой, принявъ для кремнезема такую же формулу, какъ и для ангидрида сѣрной кислоты, то-есть SiO_2 . При этомъ формула полевого шпата оказалась одинаковою съ формулою квасцовъ, т. е. $KAl(SiO_4)^2$ подобно квасцамъ $KAl(SO_4)^2$. Если изобразить составъ кремнезема SiO_2 , то, значитъ, должно признать пай кремнiя равнымъ 42 (если O = 16; если же O = 8, какъ принимали прежде, то Si при этомъ = 21). Прежнія формулы кремнезема SiO (Si = 14) и SiO^3 (Si = 42) замѣнены были въ нынѣшнюю формулу SiO^2 (Si = 28) въ первый разъ на основанiи слѣдующаго соображенiя: въ природѣ находится избытокъ кремнезема; въ кристаллическихъ породахъ обыкновенно рядомъ съ кремнеземистыми солями находится свободный кремнеземъ, а потому надо ждать, что онъ образовалъ кислоты соли. Поэтому вѣрно считать за среднiя соли кремнезема три-силикаты, ибо въ нихъ содержитсяъ наибольшее количество кремнезема; гораздо вѣрнѣе допустить для кремнезема другую формулу, съ меньшимъ содержанiемъ кислорода, и тогда окажется, что большинство минераловъ суть соли среднiя или мало-основныя, а нѣкоторыя, въ природѣ избыточныя, содержатъ избытокъ кремнезема, то-есть относятся къ разряду кислотъ. Въ настоящее время, когда для опредѣленiя вѣса атома существуетъ общій путь (гл. 7), по объему летучихъ соединенiй кремнiя, слѣдуетъ принять его атомный вѣсъ Si = 28, а тогда кремнеземъ есть SiO_2 . Такъ, напр., плотность паровъ хлористаго кремнiя по отношенiю къ воздуху равна 5,94, какъ показало Дюма (въ 1862 г.), слѣдовательно, по отношенiю къ водороду эта плотность равна 85,5, слѣдовательно, вѣсъ частицы его будетъ 171 (вмѣсто теоретическаго 170). Въ этомъ вѣсѣ находится 28 частей кремнiя и 142 части хлора, значитъ, частица хлористаго кремнiя содержитъ $SiCl_4$. Такъ какъ два ая хлора эквивалентны съ 1 аемъ кислорода, то составъ кремнезема будетъ SiO_2 , то-есть такой же, какъ и для окиси олова SnO_2 , или для окиси титана TiO_2 и тому подобныхъ, и такой же, какъ для CO_2 , SO_2 . Но съ этими послѣдними кремнеземъ имѣетъ мало физическаго сходства, тогда какъ окислы олова SnO_2 и титана TiO_2 подобны кремнезему, какъ въ химическомъ, такъ и въ физическомъ отношенiи. Они нелетучи, кристалличны, прямо нерастворимы, суть коллоиды, образуютъ также слабыя кислоты, какъ SiO_2 и т. п., и потому для нихъ можно ждать образованiя аналогическихъ соединенiй и слить ихъ по изоморфизму, что и было сдѣлано (1859 г.) Мариньякомъ. Онъ получилъ, соответственно давно известнымъ кремнефтористымъ металламъ $MSiF_6$, точно такія же оловяннофтористыя, напр., легко растворимую стронциевую соль $SrSnF_6 \cdot 2H_2O$, соответствующую $SrSiF_6 \cdot 2H_2O$. Обѣ оказались близкими по кристаллической формѣ (одно-клиномерной системы, уголъ призма у первой 83° , у второй 84° , наклоненiе конечной

нияхъ. Аморфный кремній получается, подобно алюминію, при разложеніи натріемъ кремнефтористаго натрія: $\text{Na}^2\text{SiF}^6 + 4\text{Na} = 6\text{NaF} + \text{Si}$. Обрабатывая полученную массу водою, извлекаютъ фтористый натрій, а въ остаткѣ получается бурый, порошкообразный кремній, который, для освобожденія отъ могущаго образоваться кремнезема, обрабатываютъ плавиковою кислотою. Порошокъ аморфнаго кремнія неблестящъ, при накаливаніи легко воспламеняется, но сгораетъ не вполне; онъ плавится при очень сильномъ накаливаніи и напоминаетъ уголь [4]. Кристаллическій кремній получается, подобно аморфному, но только при замѣнѣ натрія алюминіемъ: $3\text{Na}^2\text{SiF}^6 + 4\text{Al} = 6\text{NaF} + 4\text{AlF}^3 + 3\text{Si}$. Другая часть алюминія, оставаясь въ металлическомъ состояніи, растворяетъ кремній и выдѣляетъ его при охлажденіи въ кристаллическомъ видѣ. Избытокъ алюминія послѣ сплавленія удаляется посредствомъ соляной кислоты передъ обработкою плавиковою кислотою. Кремнеземъ SiO^2 въ жару электрической печи легко восстанавливается карбидомъ кальція CaC^2 и тогда кремній получается въ сплавленномъ состояніи. Въ жару доменныхъ печей, гдѣ получается чугуны, кремній восстанавливается и входитъ въ составъ чугуна, потому что способенъ давать съ желѣзомъ сплавы, подобные чугуну. Наилучшіе кристаллы кремнія получаютъ при раствореніи его въ расплавленномъ цинкѣ. Смѣшиваютъ 15 частей кремнефтористаго натрія, 20 частей цинка и 4 части натрія и эту смѣсь бросаютъ въ сильно накаленный тигель, а поверхъ смѣси всыпаютъ прокаленной поваренной соли; когда масса расплавится, ее перемѣшиваютъ, охлаждаютъ, обрабатываютъ соляною кисло-

плоскости у первой $103^{\circ}46'$, у второй $103^{\circ}30'$, то-есть онѣ изоморфны. Упомянемъ и объ томъ, что въ твердомъ видѣ уд. объемъ $\text{SiO}^2 = 22,6$, $\text{SnO}^2 = 21,5$.

[4] Такой же кремній получается при накаливаніи кремнезема SiO^2 съ магніемъ, причемъ образуется и сплавъ Si съ Mg (Гаттерманнъ). Waggen (1888), накаливая магній въ струѣ SiF^4 , получалъ кремній и его сплавъ съ магніемъ. Винклеръ (1890) нашелъ, что при накаливаніи SiO^2 съ Mg при низкихъ темпер. происходятъ Mg^2Si^3 и Mg^2Si , а при сильномъ жарѣ исключительно Si .

тою и потомъ промываютъ азотной. Кремній, въ особенности кристаллическій, какъ графитъ и уголь, нисколько не дѣйствуетъ на упомянутыя кислоты. Онъ образуетъ черные, сильно блестящіе, правильные октаэдры, удѣльнаго вѣса 2,49, плохо проводящіе электричество и неспособные загораться даже въ чистомъ кислородѣ (но горящіе въ газообраз. фторѣ). Изъ кислотъ на него дѣйствуетъ только смѣсь плавиковою кислоты съ азотной; но ѣдкія щелочи растворяютъ кремній, какъ и алюминій, выдѣляя при этомъ водородъ, что показываетъ кислотный характеръ кремнія. Вообще же кремній сильно сопротивляется дѣйствию реагентовъ, подобно бору и углю. Кристаллическій кремній былъ полученъ въ 1855 году Девиаллемъ, а аморфный— въ 1826 году Берцелиусомъ [4 bis].

Водородистый кремній, SiH^4 , аналогъ болотнаго газа, полученъ былъ первоначально не чистый, въ смѣси съ водородомъ, двумя способами: дѣйствию сплава кремнія съ магніемъ на соляную кислоту [5] и дѣйствию гальва-

[4 bis] Весьма замѣчательно, что кремній при бѣлокальдномъ жарѣ разлагаетъ CO^2 , образуя бѣлую массу, отъ которой послѣ обработки KHO и HF остается зеленое вещество SiCO , образующееся по уравненію: $3\text{Si} + 2\text{CO}^2 = \text{SiO}^2 + 2\text{SiCO}$ и обладающее большимъ постоянствомъ. Оно же медленно происходитъ, при накаливаніи, изъ $\text{CO} + \text{Si}$. Въ кислородѣ при накаливаніи оно не окисляется. Смѣсь Si съ C при накаливаніи въ азотѣ даетъ $\text{Si}^2\text{C}^2\text{N}$, тоже очень прочное тѣло. На основаніи этого Шютценбергеръ признаетъ группу C^2Si^2 за способную, какъ C , соединяться съ O^2 и N . Замѣтимъ еще, что Тростъ и Гоффель, накаливая аморфный кремній въ парѣхъ SiCl^4 , получили кристаллическій кремній, причемъ, вѣроятно, именно происходила низшая степени соедин. Si съ Cl . Въ парѣхъ TiCl^4 при этомъ происходитъ кристаллитанъ (Левя, 1892). При накаливаніи сплавленного поташа съ кремніемъ выдѣляется уголь.

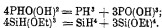
[5] Такой сплавъ, какъ показали Бекетовъ и Чириковъ, получается легко, прямо накаливая мелкій порошокъ кремнезема (опытъ можно вести въ пробирномъ цилиндрѣ) съ порошкомъ магнія (см. гл. 14, вын. 17 и 18). Полученное вещество, брошенное въ растворъ HCl , выдѣляетъ прямо воспламеняющійся на воздухѣ нечистый кремневодородъ, такъ что этимъ путемъ легко показать самовоспламеняемость SiH^4 .

Велеръ и Буффъ въ 50-хъ годахъ получили сплавъ кремнія съ магніемъ дѣйствию натрія на расплавленную смѣсь хлористаго магнія,

ническаго тока на слабую сѣрную кислоту, употребляя при этомъ электроды изъ алюминія, содержащаго кремній. Въ этихъ случаяхъ водородистый кремній освобождается вмѣстѣ съ водородомъ, и присутствіе SiH^4 замѣчается потому, что выдѣляющійся водородъ, приходя въ соприкосновеніе съ воздухомъ, самъ собою воспламеняется, образуя при этомъ воду и кремнеземъ. Образование кремневодорода при дѣйствіи HCl на кремнистый магній совершенно сходно съ образованіемъ фосфористаго водорода при дѣйствіи соляной кислоты на фосфористый кальцій, съ

кремнефтористаго натрія и поваренной соли, причемъ натрій воанновляетъ одновременно и кремній, и магній.

Ватъмъ Фридель и Ладенбургъ приготовили SiH^4 въ чистомъ состояніи и показали, что чистый SiH^4 при обыкновенномъ давленіи не воспламеняется на воздухѣ, но при уменьшенномъ давленіи (какъ PH^3), также какъ и при смѣшеніи съ водородомъ, самовоспламеняется съ кислородомъ или воздухомъ точно также, какъ и та смѣсь, которая приготовлена вышеуказанными способами. Для приготовленія они употребили слѣдующій путь: Велеръ показалъ, что при пропусканіи сухого хлористаго водорода чрезъ слабо накалившую трубку, содержащую кремній, получается весьма легко летучая жидкость, безцвѣтная и сильно дымящая на воздухѣ; это есть смѣсь хлористаго кремнія SiCl^4 съ **кремне-хлороформомъ** SiHCl^3 , отвѣчающимъ обыкновенному хлороформу CHCl^3 . Эта смѣсь легко разлагается перегонкою, потому что хлористый кремній кипитъ при 57° , а кремнехлороформъ при 36° . Образование его понятно, потому что: $\text{Si} + 3\text{HCl} = \text{H}^2 + \text{SiHCl}^3$. Это есть безцвѣтная, воспламеняющаяся жидкость, удѣльнаго вѣса 1,6. SiHCl^3 составляетъ переходъ отъ SiH^4 къ SiCl^4 и можетъ быть полученъ изъ SiH^4 при дѣйствіи на него хлора и SbCl^5 , переходить въ SiCl^4 также при дѣйствіи хлора. Гаттерманъ получалъ SiHCl^3 , накаливая около 470° въ струѣ хлора (съ HCl) массу, получающуюся послѣ дѣйствія (вын. 4) Mg на SiO^2 . Дѣйствуя кремнехлороформомъ на безводный спиртъ, Фридель и Ладенбургъ получили эфирное вещество состава $\text{SiH}(\text{OC}^2\text{H}^5)^2$. Этотъ эфиръ кипитъ при 136° и при дѣйствіи натрія выдѣляетъ кремневодородъ и образуетъ обыкновенный или нормальный эфиръ кремнезема $\text{Si}(\text{OC}^2\text{H}^5)^4$, по уравненію: $4\text{SiH}(\text{OC}^2\text{H}^5)^2 = \text{SiH}^4 + 3\text{Si}(\text{OC}^2\text{H}^5)^4$ (натрій, повидимому, остается безъ дѣйствія), что совершенно подобно разложенію низшихъ степеней окисленія фосфора съ выдѣленіемъ фосфористаго водорода. Если мы обозначимъ чрезъ Et группу C^2H^5 , заключающуюся въ эфирахъ кремнія, то параллелизмъ выйдетъ весьма совершенный, а именно:



образованіемъ сѣроводорода при дѣйствіи кислотъ на многіе сѣрнистые металлы и съ образованіемъ углеводородовъ при дѣйствіи HCl на бѣлый чугунокъ. Кремневодородъ при накаливаніи, т. е. при пропусканіи чрезъ накалившую трубку, разлагается, выдѣляя кремній и водородъ, подобно тому, какъ и углеродистые водороды, но ѣдкія щелочи, не оказывающія дѣйствія на эти послѣдніе, измѣняютъ SiH^4 . Это разложеніе совершается по уравненію: $\text{SiH}^4 + 2\text{KNO} + \text{H}^2\text{O} = \text{SiK}^2\text{O}^3 + 4\text{H}^2$.

Хлористый кремній, SiCl^4 , получается изъ аморфнаго безводнаго кремнезема (получаемаго прокалываніемъ гидрата), смѣшаннаго съ углемъ [6], при накаливаніи до бѣлокалильнаго жара въ струѣ сухого хлора, т. е. тѣмъ общимъ способомъ, которымъ получаютъ и многіе другіе хлорангидриды кислотнаго свойства. Онъ образуется также при накаливаніи кремнія въ сухомъ хлорѣ. Хлористый кремній очищается отъ свободнаго хлора перегонкою надъ металлическою ртутью. Эта летучая безцвѣтная жидкость кипитъ при 59° . Удѣльный вѣсъ ея 1,52. Сильно дымитъ на воздухѣ, имѣетъ пронзительный запахъ и обладаетъ вообще свойствами ясныхъ кислотныхъ хлорангидридовъ. Съ водою онъ разлагается вполне, образуя хлористый водородъ

[6] Аморфный SiO^2 смѣшиваютъ съ крахмаломъ, сушатъ и потомъ смѣсь обугливаютъ, накаливая въ закрытомъ тиглѣ, чрезъ что получается тѣсная смѣсь SiO^2 съ углемъ. Въ гл. 11-й, вын. 13, видно, что элементы, подобныя Si, отдѣляютъ больше тепла съ O, чѣмъ съ Cl, а потому кислородныя ихъ соед. прямо не разлагаются хлоромъ, а это достигается при содѣйствіи угля, средство котораго къ кислороду присовокупляетъ свое дѣйствіе. Накаленная въ струѣ хлора при 300° масса, получающаяся при дѣйствіи Mg на SiO^2 , легко образуетъ SiCl^4 (Гаттерманъ), причемъ происходятъ сверхъ того два другихъ соед., отвѣчающія SiCl^4 , а именно: Si^2Cl^6 , кипящій при 145° , застывающій при -1° , полученный Тростомъ и Фриделемъ, и Si^3Cl^8 , кипящій около 212° . Вещества эти, отвѣчая соответственнымъ соед. углерода (C^2H^6 и C^4H^{10}), дѣйствуютъ на воду, образуя соответственные кислоты, напр. $\text{Si}^2\text{Cl}^6 + 4\text{H}^2\text{O} = (\text{SiO}^2\text{H}^2)^2 + 6\text{HCl}$ даетъ аналогъ щавелевой к. (CO^2H^2). Вещество это нерастворимо въ водѣ, разлагается отъ тренія и нагреванія со взрывомъ и должно быть названо **кремнещавелевою кислотой** $\text{Si}^2\text{H}^2\text{O}^4$ (см. выноски 11 bis).

и гидрат кремнезема, по уравнению:
 $\text{SiCl}_4 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Si}(\text{OH})_4 + 4\text{HCl}$ [7].

[7] Подобное этому действию оказывает хлористый кремний и на спирт, причем замечается очень характерное явление: в момент приливания хлористого кремния к безводному спирту развивается тепло, вследствие реакции двойного разложения, но тотчас затѣм происходит сильное охлаждение, зависящее от развития огромного количества хлористоводородного газа, т. е. происходит при этом поглощение тепла от газообразования HCl. Это очень поучительный примѣръ въ томъ отношеніи, что здѣсь временемъ раздѣляющихся между собою два одновременно развивающихся процесса — химической и физической; послѣдній процессъ оказывается въ видѣ яснаго пониженія температуры. Во множествѣ другихъ случаевъ оба процесса идутъ одновременно и мы ощущаемъ только разность тепла, выделяемаго и поглощаемаго. Дѣйствуя на спиртъ, хлористый кремній даетъ кремневый эфиръ: $\text{SiCl}_4 + 4\text{HOC}^2\text{H}^5 = 4\text{HCl} + \text{Si}(\text{OC}^2\text{H}^5)_4$. Это вещество кипитъ при 160°, имѣетъ удѣльный вѣсъ 0,94. Кромѣ этого эфира, при дѣйствіи хлористаго кремнія на безводный спиртъ, образуется еще и другой эфиръ, а именно, перегоняющійся выше 300°; удѣльный вѣсъ его 1,08; онъ имѣетъ составъ $\text{SiO}(\text{OC}^2\text{H}^5)_3$. Это чрезвычайно важно въ томъ отношеніи, что и этотъ эфиръ есть тѣло летучее и отвѣчаетъ тому же самому кремнезему SiO_2 , а именно, первый эфиръ отвѣчаетъ гидрату $\text{Si}(\text{OH})_4$, а второй — гидрату $\text{SiO}(\text{OH})_2$. Какъ есть возможность судить по солямъ о гидратахъ, такъ точно и еще съ большимъ правомъ это можно дѣлать съ эфирами. Составъ эфира соответствуетъ составу кислоты, въ которой водородъ замѣненъ углеводороднымъ остаткомъ спирта, напр., C^2H^5 . А потому можно съ увѣренностью утверждать, что существуетъ по крайней мѣрѣ два вышеупомянутые гидрата кремнезема. Впослѣдствіи мы увидимъ, что такихъ гидратовъ есть въ дѣйствительности нѣсколько, а въ томъ, что эти эфиры дѣйствительно соответствуютъ кремневымъ гидратамъ, убѣждаетъ и сама дѣйствительность, потому что эти эфиры водой разлагаются, во влажномъ воздухѣ они даютъ спиртъ и соответственный гидратъ, но, впрочемъ, гидратъ, получающійся въ остатокъ, всегда соответствуетъ только второму эфиру, т. е. имѣетъ составъ $\text{SiO}(\text{OH})_2$: это форма, отвѣчающая углекислотѣ въ ея обыкновенныхъ соляхъ. Такой гидратъ кремнезема остается въ видѣ стеклообразной массы при сохраненія на воздухѣ кремневыхъ эфировъ, потому что влажность воздуха уже дѣйствуетъ на эти эфиры. Уд. вѣсъ этого гидрата 1,77.

Бромистый кремній SiBr_4 , также какъ и кремнебромформъ SiHBr_3 , представляютъ вещества, чрезвычайно сходныя по реакціямъ съ хлористыми соединениями, и получаютъ они, какъ послѣднія. Кремнеіодоформъ SiH_3I кипитъ около 220°, имѣетъ удѣльный вѣсъ 3,4, реагируетъ, какъ и кремнехлороформъ, и происходитъ вмѣстѣ съ іодистымъ кремніемъ SiI_4 при дѣйствіи смѣси водорода съ іодистымъ

Изъ галлоидныхъ соединений кремнія особо примѣчателенъ фтористый кремній SiF_4 , какъ потому, что прямо получается (гл. 11-я) при дѣйствіи плавикової кислоты на кремнеземъ и его соединения ($\text{SiO}_2 + 4\text{HF} = 2\text{H}_2\text{O} + \text{SiF}_4$) и образуется при накаливаніи плавиковаго шпата съ кремнеземомъ ($2\text{CaF}_2 + 3\text{SiO}_2 = 2\text{CaSiO}_3 + \text{SiF}_4$) [8], такъ и потому, что представляетъ газообразное вещество, сжигающееся лишь при сильномъ охлажденіи до -100° . Для приготовления фтористаго кремнія прямо смѣшиваютъ песокъ или толченое стекло съ равнымъ вѣсомъ плавиковаго шпата и съ 6-ю частями по вѣсу крѣпкой сѣрной кислоты и смѣсь слабо нагрѣваютъ. Фтористый кремній сильно дымитъ на воздухѣ, реагируя съ водяными парами, хотя происходитъ изъ кремнезема и плавикової кислоты съ выдѣленіемъ воды. Очевидно, что здѣсь идетъ обратная реакція, то есть вода съ фтористымъ кремніемъ реагируетъ, но не до конца, и такое явленіе совершенно подобно, напр., тому, что вода разлагаетъ хлористый алюминій, а между тѣмъ хлористый водородъ растворяетъ гидратъ глинозема и образуетъ тотъ же самый хлористый алюминій. Относительное содержаніе воды (и температура) опредѣляетъ предѣлъ и направленіе реакціи. Способность фтористаго кремнія реагировать съ водою столь велика, что онъ отни-

вородомъ на накаленный кремній. Самъ іодистый кремній представляетъ тѣло твердое при обыкновенной температурѣ, плавящееся около 120°; онъ перегоняется въ струѣ CO_2 на воздухѣ легко загорается, а къ водѣ и къ другимъ реагентамъ относится, какъ хлористый кремній. SiI_4 можетъ быть полученъ прямо дѣйствіемъ паровъ іода на накаленный кремній. Бессонъ (1891) получилъ также SiCl_3I (кип. 113°), SiCl_2I_2 (172°) и SiClI_3 (220°) и соотвѣтств. соед., содержащія Br. Всѣ галлоид. соед. Si способны поглощать 6NH_3 или болѣе. Кромѣ того Бессонъ, накаливая Si въ парахъ хлористой сѣры, получилъ SiSCl_2 ; плавится при 74°, кипитъ 185°, съ H_2O даетъ гидратъ SiO_2 , HCl и H_2S .

[8] Этою способностью CaF_2 переводить SiO_2 въ газъ и въ стеклообразный легкоплавкій плакатъ кремнефтористовой соли — часто пользуются какъ въ лабораторной, такъ и въ заводской практикѣ для того, чтобы удалить кремнеземъ. Тою же реакціе пользуются для полученія SiF_4 въ большемъ видѣ, когда готовить кремнефтористоводородную кислоту (см. далѣе).

масть элементы воды отъ многихъ веществъ, напр., обугливаетъ бумагу, камъ сѣрная кислота. Вода растворяетъ около 300 объемомъ этого газа, но при этомъ не происходитъ простого растворенія, а совершается особая реакція. При первомъ поглощеніи фтористаго кремнія водкою выдѣляется гидратъ кремнезема въ видѣ студенистой массы, но въ жидкости остается также нѣкоторое количество фтористаго кремнія, потому что происходящая плавиковая кислота растворяетъ другую часть кремнезема [9] и образуетъ такъ называемую **кремнефтористо-водородную кислоту**: $\text{H}^2\text{SiF}^6 = \text{SiF}^4 + 2\text{HF} = \text{SiH}^2\text{O}^3 + 6\text{HF} - 3\text{H}^2\text{O}$, т. е. это есть гидратъ кремнезема SiH^2O^3 , въ которомъ O^3 замѣнены F^6 . Такое сужденіе о составѣ кремнефтористо-водородной кислоты можно составить потому, что ей отвѣчаетъ цѣлый рядъ кристаллизующихся опредѣленныхъ солей. Въ совокупности, вся реакція дѣйствія избытка воды на фтористый кремній можетъ быть выражена уравненіемъ: $3\text{SiF}^4 + 3\text{H}^2\text{O} = \text{SiO}(\text{OH})^2 + 2\text{SiH}^2\text{F}^6$. Кремнефтористо-водородная кислота и гидратъ кремнезема настолько сходны и настолько отличаются другъ отъ друга по химическому характеру, насколько H^2O отличается отъ 2HF . Оттого SiH^2O^3 есть болѣе слабая кислота, чѣмъ SiH^2F^6 , притомъ первая нерастворима, а вторая растворима въ водѣ [10]. Если

[9] Гидратъ кремнезема $\text{SiO}^2\text{nH}^2\text{O}$, растворяясь въ водной плавиково-кислотѣ $\text{xHF}^2\text{nH}^2\text{O}$, развиваетъ тѣмъ больше тепла, чѣмъ больше x , а именно, $\text{x}6600$ ед. тепла, отъ $\text{x} = 1$ до $\text{x} = 8$. При $\text{x} = 10$ развивается, однако, максимумъ тепла = 4950 единицъ, а затѣмъ меньше (Томсенъ).

[10] Въ дѣйствительности реакція, повидимому, однако, еще сложнее, потому что изъ воднаго раствора SiF^4 выдѣляется не гидратъ кремнезема, а фторогидратъ (Шиффъ) $\text{Si}^2\text{O}^3(\text{OH})\text{F}$, отвѣчающій (пиро) гидрату $\text{Si}^2\text{O}^3(\text{OH})_2$, равному $\text{SiO}(\text{OH})^2\text{SiO}^2$, такъ что реакція фтористаго кремнія съ водкою выражается уравненіемъ: $5\text{SiF}^4 + 4\text{H}^2\text{O} = 3\text{SiH}^2\text{F}^6 + \text{Si}^2\text{O}^3(\text{OH})\text{F} + \text{HF}$. Однако, Берцелиусъ утверждаетъ, что выдѣляющійся гидратъ, хорошо промытый водою, вовсе не содержитъ фтора, что зависитъ, вѣроятно, оттого, что избытокъ воды разлагаетъ $\text{Si}^2\text{O}^3(\text{OH})\text{F}$, образуя HF и $\text{Si}^2\text{O}^3(\text{OH})^2$. Вода, насыщенная SiF^4 , съ HCl выдѣляетъ SiF^4 и HF , а потому тогда студенистый гидратъ растворяется. Замѣтимъ еще, что кремнефтористоводородную кислоту рассматривали часто какъ $\text{SiO}^2\text{6HF}$, потому

растворять гидратъ кремнезема въ растворѣ плавиково-кислоты, то также происходитъ кремнефтористо-водородная кислота. Она неспособна улетучиваться безъ разложенія и при нагреваніи сгущенной кислоты выдѣляетъ SiF^4 , оставляя водную растворъ плавиково-кислоты (растворы кремнефтористо-водородной кислоты могутъ поэтому развѣдать стекло). Такое разложеніе еще быстрѣе совершается, если будетъ прибавлена сѣрная или др. кислоты. Кремнефтористо-водородная кислота, при дѣйствіи на соли калия и барія, даетъ осадки, потому что соли этихъ послѣднихъ металловъ въ водѣ мало растворимы: $2\text{KX} + \text{H}^2\text{SiF}^6 = 2\text{HX} + \text{K}^2\text{SiF}^6$. Соль K получается въ видѣ октаэдровъ, но очень мелкихъ, и притомъ осадокъ образуется не быстро и сперва кажется студенистымъ. Тѣмъ не менѣе разложеніе полное, и этимъ пользуются для полученія изъ солей калия соответственныхъ имъ кислотъ [10 bis].

что она образуется при раствореніи кремнезема въ плавиково-кислотѣ, но изъ этихъ шести водородовъ только два замѣняются металлами. При сгущеніи раствора кислота разлагается уже тогда, когда приходится $6\text{H}^2\text{O}$ на H^2SiF^6 , а потому кислоту можно рассматривать какъ $\text{Si}(\text{OH})^2\text{H}^2\text{O}^6\text{HF}$, но въ соответственныхъ соляхъ менѣе, есть даже и безводный соли R^2SiF^6 , а потому сама кислота проще всего представляется, какъ H^2SiF^6 . Если пропускать газообразный фтористый кремній прямо въ воду, то выдѣляющійся гидратъ кремнезема засоряетъ газопроводную трубку. Для устранения этого, лучше — если эту послѣднюю погрузить въ ртуть, а потомъ на ртуть налить воды; тогда фтористый кремній пройдетъ черезъ ртуть и только на поверхности послѣдней придетъ въ соприкосновеніе съ водою, и, следовательно, газоотводная трубка останется незасоренною. Гидратъ кремнезема, полученный этимъ путемъ, легко отстаетъ, и тогда получается растворъ безвѣстный и обладающій приятнымъ, но яснымъ кислымъ вкусомъ. Mackintosh, взявъ 9% плавиковую кислоту, замѣтилъ, что въ теченіе часа ея дѣйствіе на опалъ достигаетъ 77%, возможнаго, а на кварцъ не превосходитъ 1 1/2%, въ чемъ видна степень различія сложности тѣхъ двухъ видоизмѣненныхъ SiO^2 , о которыхъ далѣе будетъ сказано подробнѣе.

[10 bis] Соль натрія гораздо болѣе растворима въ водѣ, кристаллизуется въ шестигранной системѣ. Соли магнія MgSiF^6 и кальція легко растворимы въ водѣ. Соли кремнефтористоводородной кислоты могутъ быть получены не только дѣйствіемъ кислоты на основанія, или двойными разложеніями, но также и дѣйствіемъ плавиково-кислоты на кремне-

Кремній, будучи столь сходенъ съ углеродомъ, способенъ съ нимъ и соединяться въ ожидаемой, по закону замѣщенія, пропорціи, т. е. образовывать **углеродистый кремній**, CSi , названный **карборундомъ** и полученный Муалгейзеромъ и Атчесономъ въ С. А. С. Штатахъ, Муассаномъ во Франціи и др. (въ 1891 г.) при восстановленіи кремнезема углемъ въ электрической печи при температурахъ около 2500° [11], т. е. при дѣйствіи вольтовой дуги на смѣсь угля и SiO_2 съ NaCl . Очищая полученную массу кислотами и отмучивая водою, получаютъ карборундъ въ видѣ прозрачныхъ, блестящихъ зеренъ зеленоватаго цвѣта, обладающихъ большою твердостью (болѣе, чѣмъ корундъ), а потому нашедшихъ себѣ примѣненіе для шлифовки твердѣйшихъ видовъ стали и камней. Уд. вѣсъ около 3,1. Карборундъ въ краснокалильномъ жарѣ не измѣняется и не горитъ и очевидно приближается по свойствамъ къ алмазу. (Для бора Муассанъ въ 1894 г. получилъ подобное же очень твердое углеродистое соединеніе).

По принципу замѣщенія, если кремній даетъ SiH_4 , то ему долженъ отвѣчать рядъ гидратовъ или гидроксильныхъ производныхъ. Первый гидратъ (спиртового характера) долженъ имѣть составъ $\text{SiH}_3(\text{OH})$, второй— $\text{SiH}_2(\text{OH})_2$, третій— $\text{SiH}(\text{OH})_3$ [11 bis] и послед-

земствыя соли металловъ. Сѣрная кислота разлагаетъ ихъ, выдѣляя HF и SiF_4 , а накаливая соли сами по себѣ выдѣляютъ SiF_4 , оставшая H_2F_2 .

[11] См. выноски 4 bis. Вѣроятно у Шютценбергера былъ уже CSi подъ руками въ смѣси съ др. соед. Si. вмѣстѣ съ кристалл., твердымъ CSi при его полученіи происходитъ также аморфное болѣе мягкое соединеніе того же состава.

[11 bis] Это обстоятельство чрезвычайно важно для пониманія природы низшихъ гидратовъ, которые извѣстны для кремнія. Если мы представимъ, что изъ первыхъ гидратовъ будетъ отниматься вода (такъ, муравьиная кислота есть $\text{CH}(\text{OH})_2$ безъ воды), то получимъ различныя низшіе гидраты, отвѣчающіе кремневодороду. Они, подобно фосфористой и фосфорноватистой кислотамъ, должны выдѣлять при накаливаніи кремневодородъ и оставлять кремнеземъ, т. е. окисель, соответствующій высшему гидрату, подобно тому, какъ и органическіе гидраты (напр., муравьиная кислота со щелочью) образуютъ CO_2 , какъ высшую степень кислороднаго соединенія. Такіе неполные гидраты кремнія, или, правильнѣе ска-

зывать, кремневодорода, получены первый разъ Велеромъ (1863), изучались Гейгеромъ (1865) (см. вын. 6).

Лейкономъ названъ бѣлый гидратъ, отвѣчающій составу $\text{SiH}(\text{OH})_2$. Онъ получается при посредствѣ кремнехлороформа, если пары его медленно пропускаетъ въ холодную воду: $\text{SiHCl}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{SiH}(\text{OH})_2 + 3\text{HCl}$. Но этотъ гидратъ, какъ, напр., и соответственный гидратъ фосфора или углерода, не остается въ этой степени гидратация, а теряетъ часть воды. Углеродистый гидратъ этого рода $\text{CH}(\text{OH})_2$ терять H_2O и образуетъ муравьиную кислоту $\text{CHO}(\text{OH})$, а кремневый гидратъ терять еще большее количество воды, а именно, изъ двухъ частицъ $2\text{SiH}(\text{OH})_2$ выдѣляется $3\text{H}_2\text{O}$ и, слѣдовательно, остается $\text{Si}^2\text{H}^2\text{O}_3$. Это тѣло будетъ ангидридъ: весь водородъ, бывшій въ видѣ водяныхъ остатковъ, здѣсь выдѣленъ, два оставшихся водорода остались отъ SiH^2 . Другой, подобный этому, гидратъ также бѣлаго цвѣта, имѣетъ составъ близкій къ $\text{Si}^2\text{H}^2\text{O}_3$. Его можно представить себѣ, какъ вышеупомянутый бѣлый гидратъ + SiO_2 . Желтый гидратъ, названный **силикономъ**, полученъ при дѣйствіи соляной кислоты на сплавъ кремнія съ кальціемъ и имѣетъ составъ близкій къ $\text{Si}^2\text{H}^2\text{O}_3$.

Вѣроятнѣе, однако, что силиконъ имѣетъ болѣе простой составъ и относится къ гидрату $\text{SiH}_2(\text{OH})_2$, какъ лейконъ относится къ гидрату $\text{SiH}(\text{OH})_2$, потому что это простѣйшимъ образомъ выражаетъ переходъ перваго соединенія во второе, съ потерей водорода: $\text{SiH}_2(\text{OH})_2 - \text{H}^2 + \text{H}_2\text{O} = \text{SiH}(\text{OH})_2$. Эти нѣшіе гидраты кремнія, накаливаемые безъ доступа воздуха, выдѣляютъ водородъ, кремній, кремнеземъ, т. е. можно представить себѣ, что они образуютъ кремневодородъ (разлагающійся на Si и H^2) и кремнеземъ (подобно тому, какъ фосфористая и фосфорноватистая кислоты даютъ фосфорную кислоту и фосфористый водородъ). При накаливаніи на воздухѣ они загораются, образуя кремнеземъ, и всѣ они не измѣняются кислотами, а при дѣйствіи щелочей выдѣляютъ водородъ и даютъ кремнеземъ, соединяющійся со щелочью, напр., лейконъ: $\text{SiH}^2\text{O}_3 + 4\text{KHO} = 2\text{SiK}^2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^2$. Кислотныхъ свойствъ они не имѣютъ.

соединения), а именно, изучаютъ въ минералогіи, такъ что въ дальнѣйшемъ изложеніи мы сдѣлаемъ только краткій очеркъ этихъ соединений. При этомъ первоначально обратимся къ описанію самого кремнезема, тѣмъ болѣе, что онъ въ природѣ является нерѣдко въ отдѣльности и составляетъ часто цѣлыя массы горныхъ породъ, называемыхъ кварцевыми. Въ безводномъ состояніи кремнеземъ является въ самыхъ разнообразныхъ породахъ, иногда въ отлично образованныхъ кристаллахъ — шестигранныхъ призмахъ, заостренныхъ шестигранными же пирамидами; если кристаллы безцвѣтны и прозрачны, то ихъ называютъ **горнымъ хрусталемъ**. Это есть наиболѣе чистый кремнеземъ. Призматическіе кристаллы горнаго хрустала иногда достигаютъ весьма значительныхъ размѣровъ и, такъ какъ они отличаются неизмѣняемостію, большою твердостью и значительнымъ показателемъ преломленія, то ихъ употребляютъ нерѣдко для украшеній, для вырѣзыванія печатей, для ожерельевъ, очковъ, оптическихъ приборовъ и т. п. [12]. Горный хрусталь, окрашенный органическими веществами, среди которыхъ онъ происходилъ, имѣетъ бурый или сѣроватый цвѣтъ и носить тогда названіе **дымчатого топаза**. Въ этомъ видѣ онъ имѣетъ такія же примѣненія, какъ и горный хрусталь, тѣмъ болѣе, что дымчатый топазъ иногда является весьма значительными массами. Тотъ же самый минераль, окрашенный въ

[12] Для горнаго хрустала извѣстны два видоизмѣненія, отличающіяся весьма легко по отношенію къ поляризованному свѣту: одно отклоняетъ плоскость поляризации вправо, другое — влѣво, и на первомъ появляются правыя, а на второмъ — лѣвыя гемидрическія площадки, чѣмъ и пользуются для устройства поляризационныхъ снарядовъ. Но при этомъ физическомъ различіи, обуславливаемомъ, конечно, нѣкоторымъ различіемъ въ расположеніи частицъ, не замѣчается не только никакихъ различій въ химическихъ свойствахъ, но даже нѣтъ различія ни въ показателѣ преломленія, ни въ плотности самой массы. Совершенно чистый горный хрусталь представляетъ вещество наименѣе измѣнчивое по отношенію къ удѣльному вѣсу. Многочисленныя и точныя опредѣленія, сдѣланныя для горнаго хрустала Штейнгейлемъ, показали, что удѣльный вѣсъ его (если кристаллы безъ трещинъ) весьма постояненъ. Онъ равенъ 2,86.

лилово-красный или розовый цвѣтъ посредствомъ окисловъ марганца и желѣза, является часто, въ особенности въ водныхъ образованіяхъ, и носить тогда названіе **аметиста**. При чистотѣ окрашиванія, аметистъ употребляется, какъ драгоценный камень, но аметисты чаще являются мелкими кристалликами въ пустотахъ другихъ породъ. Такой же точно безводный кремнеземъ является нерѣдко въ прозрачныхъ неокристаллизованныхъ массахъ, точно такого же удѣльнаго вѣса, какъ и горный хрусталь (2,86). Въ этомъ случаѣ онъ носитъ названіе **кварца**. Иногда онъ образуетъ цѣлыя горныя породы, а еще чаще проникаетъ или распределяется въ другихъ горныхъ породахъ между другими кремнеземистыми соединениями (напр. въ гранитахъ съ полевымъ шпатомъ и т. п.). Иногда окрашиваніе кварца столь значительно, что онъ становится едва прозрачнымъ. Незимѣняемость кварца отъ дѣйствія воды доказывается природою въ огромныхъ размѣрахъ. Когда вода разрушаетъ горныя породы, кремнеземистые минералы, находящіеся въ нихъ, переходить отчасти въ растворъ, отчасти превращаются въ глину и т. п., но кварцъ остается нетронутымъ, и въ видѣ зеренъ того же вида, въ какомъ онъ находился въ самой горной породѣ, иногда только механически раздробленный, онъ уносится водою и отлагается въ видѣ песка. Таково происхожденіе массъ **песка**. Конечно, въ пескѣ могутъ попадаться еще и другія, неизмѣняемыя водою или трудно измѣняемыя ею каменныя вещества, но такъ какъ эти послѣднія болѣе или менѣе подвергаются измѣненію при продолжительномъ дѣйствіи воды, то нерѣдки и такіе пески, въ которыхъ содержится только почти одинъ чистый кварцъ. Обыкновенный песокъ отъ подмѣсъ постороннихъ минераловъ имѣетъ желтый или красно-бурый цвѣтъ, зависящій отъ желѣзистыхъ минераловъ и желѣзистой глины. Самый чистый песокъ или, такъ-называемый, кварцевый песокъ попадаетъ, однако, довольно рѣдко и характеризуется своею безцвѣтностію и тѣмъ, что, взболтанный съ водою, не даетъ мути, которая показываетъ подмѣсъ

глины; при сплавлении съ основапіями онъ даетъ безцвѣтное стекло, отчего и составляетъ цѣнный матеріалъ для производства стекла. Пески образовывались во все время жизни земли. Древніе, сданные слоями новѣйшихъ образованій, проникнутые (изъ атмосферной воды принесенными) различными веществами, нерѣдко уплотняются, тогда получаютъ каменістыя породы, называемыя **песчаниками**; они составляютъ мѣстами цѣлые кряжи горъ и употребляются, какъ отличнѣйшій строительный матеріалъ, вслѣдствіе малой измѣчивости подъ влияніемъ атмосферныхъ дѣятелей и по той легкости, съ которою получаютъ изъ такихъ горныхъ породъ огромные камни правильныхъ формъ, происходящихъ вслѣдствіе первоначально напластаннаго образованія песка, осаждавшагося, какъ выше сказано, изъ воды. Таковы также многіе жерновые камни и точильные бруски.

Безводный кремнеземъ SiO_2 извѣстенъ не только въ состояніи горнаго хрустала и кварца, имѣющихъ уд. вѣсъ 2,6, но еще въ особой формѣ, съ нѣсколькими иными химическими и физическими свойствами. Это другое видоизмѣненіе кремнезема имѣетъ уд. вѣсъ 2,2 и получается сплавленіемъ горнаго хрустала и чрезъ прокаливаніе гидратовъ кремнезема [12 bis]. Гидраты кремнезема при слабомъ краснокалильномъ жарѣ теряютъ совершенно содержащуюся въ нихъ воду и оставляютъ чрезвычайно мелкую, совершенно аморфную массу SiO_2 (легко отмучивается водою, но трудно смачивается); она характеризуется такою рыхлостью, что отъ легкаго дуновенія огромная масса его поднимается на воздухъ въ видѣ дыма. Въ сосудѣ, наполненномъ такимъ порошкообразнымъ, безводнымъ кремнеземомъ, массу его можно переливать подобно жидкости, принимающей горизонтальную поверхность [13]. Въ жару печей этотъ без-

водный кремнеземъ, какъ и кварцъ, не плавится, но въ пламени гремучаго газа онъ сплавляется въ безцвѣтную стеклянную массу, совершенно такую, какую даетъ въ этомъ случаѣ и горный хрусталь [13 bis]; въ этомъ-то состояніи кремнеземъ представляетъ уд. вѣсъ 2,2 [13 tri]. Оба видоизмѣненія кремнезема въ обыкновенныхъ кислотахъ неразстворимы, и щелочи на нихъ, когда они взяты въ порошокъ, дѣйствуютъ въ растворахъ чрезвычайно медленно и слабо; притомъ кварцъ и горный хрусталь гораздо болѣе сопротивляется дѣйствію щелочей, чѣмъ тотъ поро-

[13]. Смачивая аморфный кремнеземъ водою, замѣчаютъ явное (до 4°) повышение температуры. Бензолъ и амилловый спиртъ даютъ также замѣтное повышение температуры. Уголь и песокъ даютъ то же явленіе, хотя и слабѣе.

[13 bis]. Сплавленный въ гремучемъ газѣ кремнеземъ можетъ вытягиваться въ тончайшія нити (Бойсь), находящія примѣненіе для подвѣшанія магнитныхъ и др. физ. приборовъ, основанныхъ на крученіи.

[13 tri] Въ природномъ кремнеземѣ также два видоизмѣненія. Опалы и трипель (инфузорная земля) имѣютъ уд. вѣсъ около 2,2 и сравнительно легко растворяются въ щелочахъ и плавиковой кислотѣ. Халцедоны и кремни (окрашенные кварцевые желваки въ водныхъ породахъ), агаты и т. п. видъ кремнезема, несомнѣнно воднаго происхожденія, даже содержащіе еще нѣкоторое количество воды, имѣютъ уд. вѣсъ 2,6 и по трудной растворимости отбѣгаютъ кварцу. Это же видоизмѣненіе кремнезема пропитываетъ иногда клѣтчатку дерева и опредѣляетъ одну изъ обычныхъ формъ окаменѣлаго дерева. Растворяя въ плавиковой кислотѣ, можно изъ него извлечь кремнеземъ, и остается клѣтчатка, явно показывающая, что кремнеземъ въ растворенномъ видѣ (см. далѣе) проникъ въ клѣтки, отложивъ гидратъ, и онъ, теряя воду, далъ кремнеземъ уд. вѣса 2,6. Кварцевые сталактиты нѣкоторыхъ пещеръ, очевидно, того же воднаго происхожденія и, однако, имѣютъ уд. вѣсъ 2,6. Такъ какъ среди халцедоновъ часто находятся кристаллы аметиста и такъ какъ Фридель и Сарразенъ (1879) получили искусственно крист. горнаго хрустала при нагрѣваніи въ замкнутомъ сосудѣ растворимаго стекла съ избыткомъ гидрата кремнезема, то несомнѣнно, что самъ горный хрусталь образуется воднымъ путемъ изъ студенистаго гидрата. Хрушовъ получилъ его прямо изъ растворимаго кремнезема. Поэтому такой гидратъ можетъ образоваться какъ видоизмѣненіе уд. вѣса 2,2, такъ и болѣе прочное, уд. вѣса 2,6, и оба существуютъ какъ съ малымъ содержаніемъ воды, такъ и безъ нея, и безводныя или аморфныя, или кристаллическія. Все это выражается, признавъ кремнеземъ диморфнымъ, а причину, повидимому, должно искать въ различной мѣрѣ полимеризаціи.

[12 bis] Извѣстенъ и нѣсколькими видоизмѣненіями, окристаллизованными въ мелкіе кристаллы. Таковы, напримеръ, особый минералъ, найденный сперва въ Штиріи и называемый **тридимитомъ**. Удельный вѣсъ 2,3 и кристаллическая форма ясно отличаютъ его отъ горнаго хрустала; твердость его та же, что и кварца, то-есть меньше твердости рубина, но болѣе чѣмъ полеваго шпата и стекла.

шокъ, который полученъ при прокаливаніи гидрата. Этотъ, хотя и медленно, но растворяется вполнѣ въ растворахъ нагрѣтыхъ щелочей. Это послѣднее свойство принадлежитъ всякому безводному кремнезему, имѣющему уд. вѣсъ 2,2, въ большей мѣрѣ, чѣмъ тому, котораго уд. вѣсъ 2,6. Плавиковая кислота легко превращаетъ первый въ SiF_4 , чѣмъ второй. При сплавленіи со щелочами, оба измѣненія кремнезема, взятая въ видѣ порошка, легко соединяются съ основаніями, образуя стеклообразный сплавъ, который есть ни что иное, какъ соль, отвѣчающая кремнезему, какъ кислотѣ. Стекло и есть подобная соль, образованная щелочными и щелочно-земельными основаніями; если этихъ послѣднихъ не будетъ въ стеклѣ, т. е. если будетъ взято одно щелочное стекло, то получается масса, могущая растворяться въ водѣ. Для полученія такого **растворимаго стекла** сплавляютъ поташъ или соду, или лучше смѣсь ихъ обоихъ (смѣсь легкоплавче), съ мелко-раздробленнымъ пескомъ; еще лучше и полнѣе насыщеніе щелочей кремнеземомъ совершается при дѣйствіи растворовъ щелочей на гидраты кремнезема, встрѣчающіеся въ природѣ, напр., часто дѣйствуютъ растворомъ щелочи на такъ-называемый **трепель** или собраніе кремнеземистыхъ панцирей низшихъ микроскопическихъ животныхъ, попадающихъ иногда въ видѣ песчанистой массы значительными слоями. Трепель или трипель употребляется для полированія не только вслѣдствіе значительной твердости кремнезема, но также, отчасти, и вслѣдствіе того, что микроскопическія формы панцирей низшихъ животныхъ представляютъ заостренныя формы, но, однако, не угловатыя и потому не царапающія металловъ, какъ то производитъ песокъ [14]: Въ щелочныхъ растворахъ кремнезема, получаемыхъ этими путями, находится различное относительное количество кремнезема и щелочей [14 bis].

[14] Вблизи Батума найдены залежи совершенно бѣлаго трепела, могущаго имѣть не малое практическое примѣненіе; такой трепель иногда носитъ названіе кизельгура.

[14 bis] Щелочные растворы, насыщенные кремнеземомъ, называемые фуксовымъ или

Чтобы получить наибольшее содержаніе кремнезема, къ такому раствору должно прибавлять при нагрѣваніи гидрата кремнезема; для того же, чтобы получить этотъ гидратъ, достаточно взять какой бы ни было растворъ, содержащій кремнеземъ и щелочь, и прибавлять къ этому раствору мало-помалу кислоты, напр., сѣрной или соляной; тогда при нѣкоторой осторожности и густотѣ раствора, вся масса застываетъ въ студень, зависящій отъ студенистаго вида **кремнеземаго гидрата**, выдѣляющагося изъ соли при дѣйствіи кислоты. Типъ разложенія этого рода можно выразить слѣдующимъ уравненіемъ: $\text{SiNa}^2\text{O}^3 + \text{H}^2\text{O} + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{Si}(\text{OH})^4$. Выдѣляющійся гидратъ $\text{Si}(\text{OH})^4$ легко теряетъ часть воды и составляетъ студень, отъ котораго застываетъ вся масса, если растворъ былъ достаточно крѣпокъ [15].

растворимымъ стекломъ, приготовляются для практики на заводахъ, сплавляя песокъ съ углещелочными солями и вываривая полученное стекло (въ измѣленномъ видѣ) въ паровомъ котлѣ съ водою, или дѣйствіемъ вѣдной щелочи въ паровомъ котлѣ на трепель или инфузурную землю, которая содержитъ въ себѣ много аморфнаго кремнезема. Растворы щелочно-кремневыхъ солей имѣютъ всѣ щелочную реакцію и разлагаются даже угольною кислотю. Они употребляются преимущественно въ красильномъ, бумажномъ и мыловаренномъ дѣлахъ, также для приданія крѣпости и лоска штукатуркѣ и разнымъ цементамъ, вообще—веществамъ, содержащимъ известь. Кусокъ мѣла, погруженный въ растворимое стекло, а еще лучше того, смачиваемый растворомъ стекла, а потомъ промываемый водою (или лучше кремнефтористоводородною кислотю, чтобы связать свободную щелочь и сдѣлать ее нерастворимой), становится чрезвычайно твердымъ, теряетъ свою хрупкость и дѣлается вязкимъ и притомъ не размывается водою. Такое превращеніе основано на томъ, что гидратъ кремнезема, находящійся въ растворѣ, дѣйствуетъ на известь, образуя кремнеизвестковую каменистую массу, а угольная кислота, бывшая въ соединеніи съ известью, вступаетъ въ соединеніе со щелочью и вымывается водою.

[15] Предыдущее уравненіе не выражаетъ дѣйствительной реакціи, по той причинѣ, во-первыхъ, что кремнеземъ въ найвысшей мѣрѣ обладаетъ способностью давать разнообразныя соединенія съ основаніями, а потому формула SiNa^2O^3 представляетъ лишь частность, отвлеченна, если можно такъ выразиться. Во-вторыхъ, потому, что кремнеземъ даетъ разнообразныя гидраты. Вслѣдствіе этого, выдѣляющійся гидратъ не получается въ дѣйствительности съ такимъ высокимъ содержаніемъ

Въ водѣ ни оба измѣненія безводнаго кремнезема, ни разные природныя студенистыя гидраты прямо не растворяются. Но, однако, извѣстно растворимое въ водѣ состоянiе кремнезема, его гидрозоль, или **растворимый кремнеземъ**. И въ этомъ видѣ кремнеземъ находится въ природѣ. Малыя количества растворимаго кремнезема встрѣчаются во всякой водѣ. Нѣкоторые минеральныя источники, а особенно горячія источники, изъ которыхъ преимущественно извѣстны гей-

воды, которое соотвѣтствуетъ формулѣ $\text{Si}(\text{OH})_4$, а всегда съ меньшимъ содержанiемъ. Выдѣляющийся нерастворимый студенистый гидратъ способенъ (до, а не послѣ высушиванiя) растворяться въ растворѣ соды. Высушенный на воздухѣ, онъ представляетъ составъ, отвѣчающій обыкновеннымъ солямъ угольной кислоты, то-есть SiH^2O^3 или $\text{SiO}(\text{OH})^2$. При послѣдовательномъ нагреванiи мало-по-малу выдѣляетъ воду и при этомъ даетъ разныя степени соединенiя съ нею. Существованiе такихъ степеней соединенiя, имѣющихъ составъ $\text{SiH}^2\text{O}^3 \cdot n\text{SiO}^2$, или вообще $n\text{SiO}^2 \cdot m\text{H}^2\text{O}$, гдѣ $m < n$, необходимо допустить, потому что извѣстны самыя разнообразныя степени соединенiя кремнезема съ основанiями. Гидратъ кремнезема, высушенный не выше 30° , представляетъ составъ близкій къ $\text{H}^4\text{Si}^2\text{O}^8 = (\text{H}^2\text{SiO}^3)^2 \cdot \text{SiO}^2$; высушенный при 60° , онъ содержитъ еще болѣе кремнезема, то-есть теряетъ еще болѣе воды, при высушиванiи до 100° получается гидратъ состава $\text{SiH}^2\text{O}^3 \cdot 2\text{SiO}^2$ и при 250° полученъ гидратъ близкій по составу къ $\text{SiH}^2\text{O}^3 \cdot 7\text{SiO}^2$. Предшествующія данныя указываютъ сложность частицы безводнаго кремнезема. Убыль воды доходитъ въ природныхъ гидратахъ совершенно послѣдовательно и, такъ сказать, незамѣтно до того, что и несравненно болѣе m , а когда отношенiе станетъ очень велико, получается безводный кремнеземъ въ двухъ видахъ: 2,6 или 2,2. Составъ $(\text{SiO}^2)^n \cdot \text{H}^2\text{O}$ соотвѣтствуетъ еще содержанiю 2,9% воды; въ природныхъ гидратахъ часто еще менѣе воды. Такъ, извѣстны опалы, содержащiе не болѣе 1% воды, тогда какъ въ другихъ 7 и даже 10% воды. Такъ какъ искусственно полученный студенистый гидратъ кремнезема при высуханiи имѣетъ видъ и многія свойства природныхъ опаловъ и такъ какъ этотъ гидратъ также послѣдовательно и легко теряетъ воду, то нѣтъ никакого сомнѣнiя, что переходъ $(\text{SiO}^2)^n \cdot (\text{H}^2\text{O})^m$ въ безводный кремнеземъ, аморфный и кристаллическій совершается постепенно. Это можетъ быть только при значительной величинѣ n , а потому въ гидратахъ несомнѣнно частица кремнезема усложнена, а потому и въ безводномъ кремнеземѣ удѣлъ 2,2 и 2,6 находится не SiO^2 , а сложная частица Si_nO^{2n} , то-есть строенiе кремнезема есть полимерное, сложное, а не простое, выражаемое формулою SiO^2 , какъ и выражено выше.

зеры Исландiи и С. Американскаго національнаго парка (Лелловстонской долины), содержатъ въ своемъ растворѣ болѣе или менѣе значительное количество кремнезема. Подобная вода, пропитывая встрѣчающiеся предметы, напр., **дерево**, проникаетъ въ нихъ и отлагаетъ внутри ихъ кремнеземъ, т. е. переводитъ ихъ въ **окаменѣлое** состоянiе. Изъ подобныхъ же растворовъ образуются кремневые сталактиты и вообще многiе виды (если не всѣ) кремнезема. Поглощенiе кремнезема растенiями при посредствѣ ихъ корней, а также и низшими животными, имѣющими кремнистый панцирь, ведетъ свое начало также отъ питанiя растворами, содержащими въ себѣ кремнеземъ и образующимися постоянно въ природѣ. Въ соломѣ злаковъ, въ твердыхъ узловатостяхъ хвощей, въ особенности въ значительныхъ количествахъ въ узлахъ бамбука и другихъ соломистыхъ растенiй, отлагается въ значительныхъ количествахъ кремнеземъ, поглощающiйся этими растенiями.

Гидратъ кремнезема есть коллоидъ. Студенистый гидратъ кремнезема есть его гидрогель, растворимый—гидрозоль (гл. 17). Изъ раствора стекла легко получить оба видоизмѣненiя. Тѣ же самыя вещества, т. е. водные растворы растворимаго стекла и кислоты, и въ той же самой пропорцiи, могутъ дать или студенистый, или растворимый гидратъ кремнезема, смотря по тому, какъ поступать при смѣшенiи этихъ растворовъ между собою. Если кислоту *прибавлять къ щелочному раствору кремнезема* мало-по-малу и при постоянномъ перемѣшиванiи, то наступаетъ моментъ полнаго застыванiя массы, выдѣляется студень, гидрогель; въ этомъ случаѣ гидратъ кремнезема образуется среди щелочнаго раствора и дѣлается нерастворимымъ. Но если смѣшенiе производится въ обратномъ порядкѣ, т. е. растворимое стекло *прибавлять къ кислотѣ*, или если много кислоты быстро приливать въ растворъ соли, то выдѣленiе кремнезема происходитъ среди кислой жидкости и освобождающiйся кремнеземъ сразу получается въ видѣ растворимаго гидрата, гидрозоля. Растворъ кремнеземаго гидрозоля, приготовленный смѣ-

шеніем избытка HCl [16] съ растворимымъ стекломъ, можетъ быть освобожденъ отъ подмѣсы какъ кислоты HCl , такъ и соли NaCl , посредствомъ **дѣлиза** [17], что показалъ **Гремъ** (въ 1861), обосновавшій понятие о коллоидахъ и сдѣлавшій много другихъ важныхъ химическихъ изслѣдованій. Въ дѣлизаторъ, т. е. въ сосудъ съ перепонкою, окруженною возобновляемою водою, наливается растворъ, въ которомъ находится кислота, соль и кремнеземъ — всѣ растворенные въ водѣ. Черезъ перепонку проникаютъ нѣкоторыя вещества легче, чѣмъ другія. Это можно представить себѣ такъ: проникновеніе идетъ черезъ перепонку по обѣимъ направлѣніямъ, и если по обѣ стороны перепонки будетъ одинаково крѣпкій растворъ, то съ одной стороны будетъ проникать въ данное время столько же частичекъ растворимаго вещества, сколько съ другой. Но если содержаніе раствореннаго вещества по обѣимъ сторонамъ перепонки неодинаково, то вся система стремится къ уравниванію, т. е. съ одной стороны, гдѣ изобилуетъ данное вещество въ растворѣ, оно проникаетъ черезъ перепонку въ ту сторону, гдѣ этого вещества нѣтъ или мало. Способность проникать черезъ перепонки, въ водѣ разбухающія, принад-



Т. Гремъ (Thomas Graham, 1805—1869).

[16] Присутствіе избытка кислоты въ этомъ случаѣ благоприятствуетъ удержанію кремнезема въ растворѣ, потому что студень кремнезема, полученная вышеописаннымъ способомъ, растворима лучше въ водѣ, содержащей кислоту, чѣмъ въ чистой водѣ. Это, повидимому, указываетъ даже на слабую способность кремнезема соединяться съ кислотами, и можно даже было бы думать, что въ подобныхъ растворахъ гидратъ кремнезема содержится въ соединеніи съ избыткомъ кислоты, если бы Гремъ не получилъ растворимый кремнеземъ, совершенно свободный отъ кислоты, и если бы въ природѣ не являлись подобные же растворы кремнезема, не содержащіе какихъ-либо кислотъ. Во всякомъ случаѣ, можно получить при посредствѣ разбавленнаго водою растворимаго стекла довольно крѣпкій

лежить всѣмъ въ водѣ растворимымъ веществамъ; но быстрота проникновенія не одинакова, и дѣлизаторъ дѣлится въ этомъ отношеніи вещества, какъ сито: одни проникаютъ быстро, другія медленно. Хлористые металлы и HCl принадлежатъ къ разряду кристаллоидовъ, легко проникающихъ черезъ перепонку, а потому изъ раствора, содержащагося въ описываемомъ случаѣ въ дѣлизаторѣ, черезъ его перепонку въ воду наружнаго сосуда будетъ проникать хлористый водородъ и хлористый натрій съ значительною быстротою. Водный растворъ коллоидальнаго кремнезема также проникаетъ черезъ перепонку, но несравненно медленнѣе, нежели хлористый натрій и соляная кислота, такъ что при перемѣнѣ наружной воды легко достигъ того, что изъ дѣлизатора извлекутся всѣ хлористыя соединенія, а въ немъ останется только одинъ растворъ кремнезема. Это извлеченіе (HCl и NaCl) можетъ быть столь полнымъ, что даже растворъ азотносеребряной соли не производитъ осадка въ жидкости, взятой изъ дѣлизатора. Такъ, Гремъ получилъ растворимый кремнеземъ, имѣющій

ясно кислую реакцію на лакмусъ. Однако, она исчезаетъ отъ прибавленія чрезвычайно малаго количества щелочей; на 10 паевъ кремнезема, находящагося въ растворѣ, достаточно взять одинъ пай щелочей, чтобы жидкость приобрѣла уже щелочную реакцію: столь мало энергичны кислотныя свойства кремнезема. Растворъ кремнезема, полученный этимъ путемъ, со време-

растворъ, содержащій свободный кремнеземъ или кремнекислоту.

[17] Гл. 1, вын. 18. Въ дѣлизаторъ вливаютъ растворъ раствор. стекла, смѣшанный съ HCl въ избыткѣ, а въ наружный сосудъ вливаютъ воду, которую (черезъ кранъ, изъ водопровода) возобновляютъ. Она-то и уноситъ NaCl и HCl , въ дѣлизаторѣ остается гидрозоль.

немъ становится студенистымъ (свертывается, или коагулируетъ); при нагрѣваніи, при испареніи подъ колоколомъ воздушнаго насоса и т. под. гидрозоль также переходитъ въ гидрогель, растворимый гидратъ — въ студенистый.

Итакъ, кромѣ студенистой формы гидратовъ кремнезема, существуетъ еще и растворимое въ водѣ видоизмѣненіе этого вещества, какъ для глиозема. Такою же измѣнчивостію въ свойствахъ и совершенно такими же отношеніями къ водѣ характеризуется и цѣлый огромный рядъ другихъ веществъ, имѣющихъ большое значеніе въ природѣ. Особенно велико число подобныхъ веществъ между органическими и преимущественно между такими классами ихъ, которые составляютъ главный матеріалъ, образующій тѣло животныхъ и растений. Достаточно упомянуть, напр., о клѣѣ, извѣстномъ каждому въ видѣ такъ называемаго столярнаго, рыбаго и тому подобнаго клея, и всякій знаетъ эти вещества также въ формѣ студени и желе. Извѣстно всѣмъ тоже вещество и въ видѣ раствора, потому что этимъ веществомъ въ растворенномъ видѣ склеиваются предметы. То же вещество, въ особомъ нерастворимомъ состояніи входитъ въ составъ кожи и костей. Эти разныя формы клея совершенно таковы же, какъ и разныя формы кремнезема. Способность давать студень совершенно такова, какъ и въ кремнеземѣ, и даже растворимый кремнеземъ также клеитъ, какъ и растворъ клея. То же самое повторяется для крахмала, камеди и бѣлка, для творожистаго вещества и для цѣлаго ряда другихъ подобныхъ веществъ. Перепонки, служащія для діализа, суть также нерастворимыя, студенистыя формы коллоидовъ. Тѣло животныхъ и растений состоитъ изъ подобной же, въ водѣ нерастворимой, массы, отвѣчающей студени или нерастворимому гидрогелю. Бѣлокъ, свернувшійся при вареніи яицъ, составляетъ типическую форму студенистаго состоянія, въ какомъ являются подобныя вещества въ массѣ тѣлъ животныхъ. Достаточно немногихъ указаній, чтобы видѣть, какъ велико значеніе тѣхъ превращеній, ка-

кія столь рѣзко наблюдаются надъ кремнеземомъ, въ общей совокупности явленій природы, и въ этомъ отношеніи факты, добытые Гремомъ въ 1861—1864 годахъ, составляютъ одно изъ существенныхъ пріобрѣтеній для исторіи образованія органическихъ формъ. Легкость перехода изъ гидрогеля въ гидрозоль есть первое условіе возможности развитія организмовъ. Въ крови находятся гидрозолы, а въ тѣлѣ, мускулахъ и тканяхъ, а особенно на поверхности тѣла—гидрогели тѣхъ же самыхъ веществъ. Изъ крови образуются всѣ ткани и въ этомъ случаѣ гидрозолы переходятъ въ гидрогели [18]. Отсутствие кристаллизаціи, способность подъ вліяніемъ, повидимому, слабыхъ дѣятелей переходить изъ растворимаго состоянія въ нерастворимое, студенистое — составляютъ основныя свойства всякихъ коллоидовъ [19].

[18] Подобное совершается и въ растенияхъ, напр., когда растеніе скопляетъ для слѣдующаго года въ своихъ отложеніяхъ, почкахъ, корняхъ и т. п. (напр., картофель въ своихъ шишкахъ), запасъ матеріаловъ, то растворы изъ листьевъ и стеблей проникаютъ въ корни и др. части въ видѣ гидрозолей, а здѣсь переходятъ въ гидрогели, въ нерастворимую форму, трудно измѣнчивую и сохраняющуюся легко до времени развитія, напр., до слѣдующей весны, когда, снова превращаясь въ гидрозолы, нерастворимое вещество вступаетъ вновь въ соки и служитъ матеріаломъ для развитія гидрогеля, находящагося въ листьяхъ и другихъ частяхъ растеній.

[19] Со стороны химическаго состава, коллоиды представляютъ большую сложность, т. е. большой вѣсъ частицы и большой частичный объемъ, отчего и не проникаютъ чрезъ перепонки и легко (отъ сложности и полимерности?) подвергаются измѣненіямъ въ физическихъ и химическихъ свойствахъ; они всѣ не обладаютъ рѣзкостію химической энергіи, а именно, чаще всего суть слабыя кислоты, если относится къ ряду окисловъ или гидратовъ, наковы напр. гидраты молибденовой и вольфрамовой кислотъ (гл. 21). Но къ числу веществъ, могущихъ, какъ коллоиды, переходить въ водные растворы и изъ нихъ легко выдѣлаться, а также являться въ нерастворимомъ видѣ, нынѣ должно причислить кромѣ того и разнообразныя другія вещества, между которыми особый интересъ представляютъ растворимые серебро и золото (гл. 24) и др. металлы, а потому нынѣ должно считать, что способность образовать коллоидные растворы не ограничивается опредѣленнымъ кругомъ соединеній, а представляетъ, если не общее, то весьма широко распространенное явленіе. Можно думать, что коллоиды составляютъ своего рода переходную форму

Кремнеземъ, по своей способности **образовать соли**, въ ряду окисловъ стоитъ какъ разъ на границѣ со стороны кислотъ въ такомъ мѣстѣ, на какомъ глиноземъ стоитъ со стороны оснований, т. е. гидратъ глинозема есть представитель слабѣйшихъ оснований, а гидратъ кремнезема—наименѣе энергическихъ кислотъ (по крайней мѣрѣ въ присутствіи воды, т. е. въ водныхъ растворахъ); но въ глиноземѣ все-таки совершенно ясно выражены основныя свойства, а въ кремнеземѣ—исключительно кислотныя. Какъ и всѣ слабыя кислотныя окислы, онъ способенъ образовывать малопрочныя, солеобразныя вещества, въ водѣ весьма легко разлагаемая другими кислотами. Главнѣйшую же особенность кремнеземныхъ солей составляетъ множество типовъ солей. Въ соляхъ, образованныхъ азотною или сѣрною кислотами, существуетъ одна, двѣ, три довольно постоянныхъ формы солей, тогда какъ для кислотъ такихъ, какъ кремневая, число этихъ формъ весьма велико, повидимому, даже безгранично. Этому доказательствомъ служатъ въ особенности природныя кремнекислые или кремнеземистые минералы, которые содержатъ различныя основанія въ соединеніи съ кремнеземомъ, и для одного и того же основанія нерѣдко существуетъ множество разнообразныхъ степеней соединенія. Какъ слабыя основанія способны давать, кромѣ среднихъ солей, еще и основныя, то есть среднія + слабое основаніе (водное или безводное), такъ слабыя кислотныя (хотя и не всякіе) окислы, кромѣ среднихъ солей, даютъ многокислотныя соли, то есть среднія соли + кислота (ангидридъ или гидратъ). Таковы борная, фосфорная, молибденовая, даже хромовая кислоты, а особенно кремневая. Чтобы объяснить себѣ такія отношенія, напомнимъ сперва существованіе различныхъ гидратовъ кремнезема [20], а затѣмъ остановимъ

между жидкимъ и твердымъ состояніями: изслѣдованія Таммана (см. физ. химія) надъ влияніемъ давленій — приводятъ къ этому же заключенію.

[20] Это согласно съ общепринятымъ представленіемъ объ отношеніи между солями и гидратами кислотъ, но приноситъ мало пользы изученію кремнеземистыхъ соединеній. Соб-

вниманіе на подобіи между кремнеземными соединеніями и металлическими сплавами. Кремнеземъ есть окисель такого же вида и такихъ же свойствъ, какъ и тѣ окислы, которые съ нимъ соединяются, и если два металла могутъ образовывать однородный сплавъ, въ которомъ могутъ существовать опредѣленные или неопредѣленные соединенія между входящими въ него металлами, то законно предположить въ окислахъ подобную же способность образовывать взаимные сплавы.

ственно говоря, является потребностью объяснить способность $(\text{SiO})_n$ соединяться съ $(\text{RO})_m$, гдѣ n можетъ быть болѣе m и гдѣ R можетъ быть $= \text{H}^+, \text{Ca}$ и т. п. Для пониманія этого полезны тѣ факты, которые добыты при изслѣдованіи соединеній гликоля. Гликолемъ называется соединеніе состава $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$, отличающееся отъ обыкновеннаго спирта $\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$ только лишнимъ паемъ кислорода. Въ атомъ гидратъ два водныхъ остатка, потому что они оба послѣдовательно могутъ замѣщаться хлоромъ и т. п. Поэтому составъ гликоля $\text{C}^2\text{H}^4(\text{OH})^2$. Для гликоля изучено образование такъ называемыхъ полигликолей. Чтобы понять ихъ происхожденіе, достаточно знать, что гликолю, какъ гидрату, соответствуетъ ангидридъ состава $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}$, называемый окисью этилена. Это будетъ C^2H^4 , въ которомъ два водорода замѣщены паемъ кислорода. Окись этилена не есть единственный ангидридъ гликоля, хотя и есть простѣйшій изъ нихъ, потому что $\text{C}^2\text{H}^4\text{O} = \text{C}^2\text{H}^4(\text{OH})^2 - \text{H}^2\text{O}$. Возможны и въ действительности получены разнообразныя другіе ангидриды гликоля, состава $n\text{C}^2\text{H}^4(\text{OH})^2 - (n-1)\text{H}^2\text{O} = (\text{C}^2\text{H}^4)_n\text{O}^{n-1}(\text{OH})^2$. Эти неполныя ангидриды гликоля или полигликоли заключаютъ водные остатки и потому обладаютъ спиртовымъ характеромъ въ той же мѣрѣ, какъ и самый гликоль. Они получаютъ различными способами и, между прочимъ, прямымъ соединеніемъ окиси этилена съ гликолемъ, потому что $\text{C}^2\text{H}^4(\text{OH})^2 + (n-1)\text{C}^2\text{H}^4\text{O} = (\text{C}^2\text{H}^4)_n\text{O}^{n-1}(\text{OH})^2$. Важнѣе же всего въ теоретическомъ отношеніи то обстоятельство, что эти полигликоли общаго перерогоняются, не распадаясь, и та общая формула, которая нами приведена выше, выражаетъ действительно ихъ частичный составъ. Значитъ, здѣсь происходитъ прямое соединеніе ангидрида съ гидратомъ и притомъ нѣсколько разъ. Формулою $\text{A}_n\text{H}^2\text{O}$ можно простѣйшимъ образомъ выразить составъ гликоля и полигликолей по отношенію къ окиси этилена, если эту послѣднюю означить A . Когда $n=1$, получ. гликоль, когда n болѣе 1—полигликоли. Таково же отношеніе солей и гидратовъ кремнезема къ кремнезему, если чрезъ A означимъ кремнеземъ и если представимъ, что и H^2O можетъ быть взята n разъ. Такое представленіе о поликремнеземныхъ кислотахъ совпадаетъ съ представленіемъ о полимерности кремнезема.

Такие сплавы в действительности мы видим в видѣ неопредѣленныхъ, аморфныхъ массъ, в формѣ стекла, лавы, шлаковъ и множества тому подоб. кремнеземистыхъ соединений, не заключающихъ въ себѣ строго опредѣленныхъ соединений, а между тѣмъ однородныхъ во всей массѣ. Изъ этой однородной массы при медленномъ охлажденіи и въ нѣкоторыхъ другихъ обстоятельствахъ могутъ выдѣляться и выдѣляются иногда, но не всегда, опредѣленные кристаллическія соединения, какъ и изъ металлическихъ сплавовъ выдѣляются иногда опредѣленные кристаллическіе сплавы металловъ. Таково отчасти было и образование кристаллическихъ минераловъ въ природѣ. Воднымъ или огненнымъ путемъ, но во всякомъ случаѣ в жидкомъ состояніи, пришли во взаимное соприкосновеніе тѣ окислы, которые образуютъ земную кору и кристаллическіе ея минералы. Первоначально они образовали безформенную массу, примѣръ которой мы видимъ в лавѣ, стеклѣ, шлакахъ и растворахъ; изъ этой массы образовались нѣкоторыя опредѣленные соединения окисловъ, которые находятся в сплавахъ или в безформенной массѣ. Такъ, два металла даютъ однородный сплавъ [21] и при

[21] Эти послѣдніе не имѣютъ для насъ солеобразнаго характера только потому, что ихъ не рассматриваемъ съ этой стороны; но сплавъ натрія съ цинкомъ есть, в обширномъ смыслѣ этого слова, по многимъ реакціямъ, соль, потому что онъ подлежитъ такимъ же двойнымъ разложеніямъ, какъ и фосфористый или сѣрнистый натрій, которые солеобразными свойствами явно обладаютъ. Нагрѣтый съ йодистымъ этиломъ, послѣдній образуетъ фосфористый этилъ, а первый, т. е. сплавъ Zn съ Na, даетъ цинкъ-этиль, то-есть тотъ элементъ (P, S, Zn), который былъ связанъ съ натріемъ, переходитъ въ соединеніе съ иодомъ: $RNa + EtI = REt + NaI$. Соединяя послѣдовательно Na съ Cl, S, P, As, Sb, Sn, Zn, мы получимъ вещества, все менѣе и менѣе имѣющія привычный видъ солей. Если сплавъ Na съ Zn нельзя назвать солью, то этого имени не заслужатъ и Na^2S , соединенія Na съ P и т. п. Замѣтимъ еще слѣдующее: Na съ Cl даетъ одну степень (съ O много-что три) соединенія, съ S—пять, съ P вѣроятно еще болѣе, съ Sb конечно, еще болѣе, и чѣмъ сходнѣе съ Na, элементъ, съ нимъ соединенный, тѣмъ разнообразнѣе пропорціи, въ которыхъ можетъ натрій съ нимъ соединиться; тѣмъ менѣе измѣненій въ свойствахъ происходитъ при такомъ соединеніи и тѣмъ ближе образующееся соеди-

извѣстныхъ обстоятельствахъ (напр., при охлажденіи сплава, а воднымъ путемъ при одновременномъ выдѣленіи изъ раствора двухъ металловъ) выдѣляютъ кристаллическія, опредѣленные соединения. Во всякомъ случаѣ несомнѣнно, что между кремнеземомъ и основапіями различіе меньше, чѣмъ между основапіями и такими ангидридами, какъ, напр., сѣрный или азот-

неніе подходит къ тому разряду соединеній, которые называютъ неопредѣленными химическими соединеніями. Въ такомъ же смыслѣ кремнеземистый сплавъ, содержащій кремнеземъ и другія окиси, есть соль. Окись занимаетъ до нѣкоторой степени ту же роль, какую занимаетъ натрій въ вышеприведенныхъ примѣрахъ, а кремнеземъ играетъ роль того кислотнаго элемента, которую въ предыдущихъ примѣрахъ занимали послѣдовательно цинкъ, фосфоръ, сѣра и т. п. Такое сравненіе кремнеземистыхъ соединеній со сплавами представляеть ту большую выгоду, что сразу въ одну категорію вводитъ опредѣленные и неопредѣленные кремнеземистыя соединенія, т. е. такія окристаллизованныя вещества, какъ нѣкоторые минералы, и такія аморфныя вещества, какія встрѣчаются нерѣдко в природѣ и приготавливаются искусственно в видѣ стекла, шлаковъ, эмалей и т. п. Если же кремнеземистыя соединенія суть вещества, подобныя металлическимъ сплавамъ, то: 1) химическая связь окисловъ, ихъ образующихъ, должна быть слабой, какъ во всѣхъ соединеніяхъ, образованныхъ сходственными веществами. Дѣйствительно, столь слабые дѣятели, какъ вода и углекислота, способны, хотя медленно, но измѣнять, разрушать большинство сложныхъ природныхъ кремнеземистыхъ соединеній, какъ мы видели это уже ранѣе. 2) При образованіи ихъ не должно совершаться, какъ при образованіи сплавовъ, значительнаго измѣненія объема. И это видимъ в дѣйствительности. Напримѣръ, полевоі шпаты представляеть удѣльный вѣсъ около 2,6, а потому, изображая его составъ формулою $K^2O \cdot Al^2O^3 \cdot 6SiO^2$, мы получимъ для него объемъ, соответствующій этой формулѣ: $556,8 : 2,6 = 214$; объемъ $K^2O = 35$, $Al^2O^3 = 26$, а объемъ $SiO^2 = 22,6$. Такимъ образомъ, сумма объемовъ входящихъ окисловъ $35 + 26 + 6 \cdot 22,6 = 196,6$, вѣдывательно, весьма близка къ объему полевоі шпаты, т. е. при его образованіи происходитъ небольшое расширеніе, а не сжатіе, какъ это замѣчается въ большинствѣ другихъ случаевъ, когда происходятъ соединенія, опредѣляемыя большими средствами: здѣсь же замѣчается то, что замѣчается при растворахъ и сплавахъ, т. е. при слабыхъ средствахъ. Точно также и удѣльный вѣсъ стекла зависитъ прямо отъ удѣльныхъ вѣсовъ и количества тѣхъ окисловъ, которые въ него входятъ. Если для SiO^2 въ предшествующемъ примѣрѣ, возьмемъ уд. вѣсъ не 2,6, а 2,2, то объемъ $SiO^2 = 27,3$, а тогда сумма объемовъ $= 224$, т. е. болѣе, чѣмъ для ортоклаза.

ный, или даже угольный, что видно из сравнения физических и химических свойств кремнезема и разных родов окисловъ. Въ особенности глиноземъ чрезвычайно близокъ къ кремнезему, не только въ состоянн гидрата, но и въ безводномъ состоянн; даже существуетъ нѣкоторая близость кристаллическихъ формъ кремнезема и глинозема, взятыхъ въ отдѣльности. Оба представляютъ тѣла большой твердости, прозрачныя, недѣятельныя, нелетучія, неплавкія, кристаллизуются оба въ шестигранной системѣ, словомъ — чрезвычайно между собою сходны; оттого-то они и способны образовывать какъ два сходныхъ металла, многія разнообразныя степени соединенія. Изоморфныя смѣшенія, т. е. замѣны окисловъ, близкихъ по свойствамъ и по химическому характеру, встрѣчаются въ минералахъ чрезвычайно часто, и изученіе этихъ послѣднихъ дало главную опору ученію объ изоморфизмѣ. Такъ, въ дѣломъ рядѣ минераловъ известъ и магнезія встрѣчаются въ разнообразныхъ, замѣщающихъ другъ друга отношеніяхъ. Точно то же должно сказать о кали и натрѣ, о глиноземѣ и окиси желѣза, о закисяхъ марганца, желѣза, магнезіи и т. п. Такія изоморфныя смѣшенія, однако, обыкновенно не простираются безъ перемѣны формъ и свойствъ за нѣкоторыя, довольно ограниченныя, предѣлы [22].

[22] Однако можно легко представить себѣ и дѣйствительность это подтверждаетъ, что въ сложномъ кремнеземистомъ соединенн, содержащемъ, напр., натрій и кальцій, можетъ быть весь натрій замѣненъ калиемъ и въ *то же время* весь кальцій замѣненъ магнезіемъ, потому что тогда отъ замѣны натрія калиемъ произойдетъ измѣненіе въ природѣ вещества, противоположное тому, которое произойдетъ отъ замѣны кальція магнезіемъ. То увеличеніе въ вѣсѣ, то уменьшеніе въ плотности, то возрастаніе въ химической энергн, которое будетъ сопровождать замѣну Na—K, такъ сказать, вознаградится въ обратную сторону замѣною Ca—Mg, потому что и по вѣсу, и по свойствамъ сумма Na + Ca очень близка къ суммѣ K + Mg. Пироксенъ или авгитъ можетъ быть взятъ, какъ примѣръ: его составъ можетъ быть представленъ формулою $\text{CaMgSi}^2\text{O}^6$, т. е. онъ есть бисиликатъ. Онъ очень сходенъ во многихъ отношеніяхъ съ другимъ минераломъ, называемымъ литинистымъ сподуменомъ (оба одноклиномерной системы). Этотъ послѣдній имѣетъ составъ $\text{Li}^2\text{Al}^2\text{Si}^2\text{O}^6$. Если приведемъ формулы обоихъ минераловъ къ одина-

Этимъ я хочу сказать слѣдующее: известъ не всегда вполне, но часто въ малыхъ количествахъ замѣщается магнезією или закисями Mn или Fe—безъ перемѣны кристаллической формы. То же самое должно замѣтить относительно калия, часть котораго можетъ замѣщаться натріемъ и литіемъ, но не вполне. При полной замѣнѣ одного металла другимъ часто (хотя и не всегда) измѣняется вся природа вещества; примѣръ: энстатитъ (или бронзитъ) есть бисиликатъ магнезіи съ малымъ изоморфнымъ замѣщеніемъ Ca—Mg; его составъ MgSiO^3 , онъ ромбической системы. При замѣнѣ кальціемъ CaSiO^3 получается волластонитъ, одноклиномерной системы, при замѣнѣ марганцемъ MnSiO^3 —родонитъ (орлецъ) триклиномерной системы, но во всѣхъ ихъ углы призма 86° — 88° [23].

ковому содержанію кремнезема, то увидимъ между ними слѣдующее различіе:

Литин. сподуменъ $(\text{Li}^2\text{O})^2(\text{Al}^2\text{O}^3)^23\text{O}^3\text{SiO}^2$.

Авгитъ $(\text{CaO})^{15}(\text{MgO})^{13}3\text{O}^3\text{SiO}^2$, т. е. все ихъ различіе состоитъ въ томъ, что сумма магнезіи и извести $(\text{MgO})^{13} + (\text{CaO})^{15}$ замѣнилась суммою окиси литія и глинозема $(\text{Li}^2\text{O})^6 + (\text{Al}^2\text{O}^3)^6$, а такія суммы близки между собою въ химическомъ отношенн, потому что магній и кальцій, какъ по формамъ окисленія, такъ и по своей энергн (какъ основанія), во всѣхъ отношеніяхъ занимаютъ среднью между литіемъ и алюминіемъ, и потому сумма первыхъ можетъ замѣниться суммою вторыхъ. Если считать составъ сподумена, какъ часто принимаютъ $\text{Li}^2\text{OAl}^2\text{O}^34\text{SiO}^2$, то соответственная формула авгита будетъ $(\text{CaO})^2(\text{MgO})^4\text{SiO}^2$, а тогда также содержаніе кислорода въ суммѣ $\text{Li}^2\text{OAl}^2\text{O}^3$ будетъ то же, какъ $(\text{CaO})^2(\text{MgO})^2$. Замѣчу для ясности, что Li изъ I-й, Al изъ III-й группы, а Ca и Mg изъ промежуточной II-й; Li, какъ и Ca, изъ четныхъ рядовъ, Mg и Al изъ нечетныхъ. Приводимое здѣсь представленіе о замѣщеніяхъ, отвѣчающихъ сходственнымъ соединеніямъ (Д. Менделѣевъ, 1856 г.) находитъ много подтвержденія. Для примѣра привожу турмалинъ. На основанн множества анализовъ (особенно Rögge) турмалина, Wulff (1888) высказалъ, что всѣ его видоизмѣненія содержатъ изоморфную смѣсь щелочнаго и магнезіальнаго турмалина; въ составъ перваго входитъ $12\text{SiO}^23\text{B}^2\text{O}^38\text{Al}^2\text{O}^32\text{Na}^2\text{O}^4\text{H}^2\text{O}$, а втораго $12\text{SiO}^23\text{B}^2\text{O}^35\text{Al}^2\text{O}^312\text{MgO}3\text{H}^2\text{O}$. Отсюда видно, что первый отличается содержаніемъ $3\text{Al}^2\text{O}^32\text{Na}^2\text{O}^4\text{OH}^2\text{O}$, а во второмъ эта сумма окисловъ замѣняется 12MgO , въ которыхъ столько же кислорода, какъ и въ комплексѣ изъ болѣе рѣзкаго основанія $2\text{Na}^2\text{O}$ и менѣе основныхъ $3\text{Al}^2\text{O}^3$ и H^2O , то-есть отношеніе здѣсь совершенно таково же, какъ между авгитомъ и сподуменомъ.

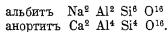
[23] Относительно кремнеземистыхъ соеди-

Между сложными кремнеземистыми соединениями особенно примѣчательны

ней разных окисловъ должно замѣтить, что только щелочныя соли извѣстны въ растворимомъ видѣ; всѣ прочія существуютъ только въ нерастворимой формѣ, такъ что растворъ щелочныхъ соединений кремнезема или растворимое стекло производятъ осадокъ въ растворѣ солей большинства другихъ металловъ, и въ этомъ осадкѣ содержатся кремнеземистыя соединения другихъ основаній. Наибольшее количество студенистаго кремневаго гидрата, растворяющагося въ фактомъ кали, отвѣчаетъ образованію соединения $2K^2O \cdot 9SiO_2$. Но это соединеніе при охлажденіи раствора отчасти разлагается, осаждавая водный кремнеземъ. Растворы, содержащія меньшее количество кремнезема, сохраняются неопредѣленно долгое время, не разлагаясь, и кремнеземъ изъ растворовъ не выдѣляется, но такія соединенія очень трудно кристаллизуются. Впрочемъ, для натрія полученъ кристаллическій двусиликатъ (съ водою) состава $Na^2O \cdot SiO_2$, т. е. отвѣчающій содѣ. При сплавленіи 3,5 частей прокаленной соды съ 2 частями кремнезема выдѣляется вся угольная кислота соды и получается такая же растворимая кремневонатровая соль. Если взять меньше кремнезема, то часть соды останется неразложеною; однако, тогда можетъ быть получено вещество, отвѣчающее нормальному гидрату состава $Si(O \cdot Na)^4$. Въ немъ находится наибольшее количество окиси натрія, могущее соединиться съ кремнеземомъ при сплавленіи. Это есть моносилкатъ натрія $(Na^2O)^2 \cdot SiO_2$.

Углекислотная соль и вообще угольные соли щелочныхъ земель при накаливаніи съ кремнеземомъ также выдѣляютъ угольную кислоту и при нѣкоторыхъ отношеніяхъ даютъ даже довольно легкоплавкіе сплавы. Известь образуетъ легкоплавкіи сплавы кремнеизвестковой соли, $CaO \cdot SiO_2$ и $2CaO \cdot SiO_2$. При большемъ содержаніи кремнезема сплавы не способны плавиться въ печахъ. Магнезіальные сплавы тугоплавче известковыхъ, а подобныя сплавы образуются часто при выплавкѣ металловъ и даютъ шлаки. Въ природѣ также встрѣчаются многія соединенія щелочноземельныхъ металловъ съ кремнеземомъ. Таковъ, напр., изъ магнезіальныхъ соединеній оливинъ $(MgO)^2 \cdot SiO_2$, встрѣчающійся въ метеорныхъ камняхъ, уд. в. 3,4, образуетъ иногда драгоценный камень (перидотъ) и находится въ шлакахъ и базальтахъ, кислотами разлагается, не плавится предъ пламенемъ паяльной трубки, принадлежитъ къ ромбической системѣ. **Змѣвину** или серпентинъ $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ образуетъ иногда цѣлыя горы и отличается большою вязкостью, отчего и примѣняется для дѣланія ступокъ. Окрашенъ чаще всего въ зеленый цвѣтъ; удѣльный вѣсъ его 2,5; онъ весьма трудно-плавокъ, даже и въ пламени паяльной трубки. Кислоты дѣйствуютъ на него. Изъ магнезіально-кремнеземистыхъ соединеній значительнымъ распространеніемъ пользуется **талънъ**, въ разныхъ горныхъ породахъ, а иногда сплошными (пшеть какъ грифель или мѣлъ) массами, жир-

полевошпатовые минералы, которые входятъ во всѣ почти первичныя горныя породы, каковы порфиры, граниты, гнейсы и т. п. Въ этихъ полевошпатовыхъ всегда содержатся кремнеземъ, глиноземъ и ясныя основанія, какъ-то: K^2O , Na^2O , CaO . Такъ, въ **ортотлазѣ** (адулярѣ) или обыкновенномъ полево-шпатѣ (одноклиномерной сист.) гранитовъ содержится: $K^2O \cdot Al^2O^3 \cdot 6SiO_2$, въ **альбитѣ** содержатся тѣ же вещества, только вмѣсто K^2O находится Na^2O (онъ уже относится къ триклиномерной сист.), въ **анортитѣ** же заключается известь и онъ содержитъ $CaO \cdot Al^2O^3 \cdot 2SiO_2$. Если составъ двухъ послѣднихъ выразить при одинаковомъ содержаніи кислорода, то получится:



Тогда очевидно, что въ альбитѣ Na^2Si^2 замѣнены, при переходѣ къ анортиту, Ca^2Al^2 , а эта сумма, какъ по химич. энергій, такъ и по формѣ окисловъ, можетъ быть считаема соответственной первой, потому что Na и Si суть элементы крайніе по химическому характеру (изъ I и IV группъ), и Ca и Al между ними средніе (изъ II и III

группъ) на ошупь, отчего и называется жировикомъ (стеатитомъ). Это есть вещество кристаллическое, принадлежащее къ ромбической системѣ и подобное во многихъ отношеніяхъ слюдѣ; какъ она, такъ дѣлится на пластинки, жирныя на ошупь, имѣющія уд. вѣсъ 2,7; онъ весьма мягки, блестящи и прозрачны, не плавятся и не растворяются въ кислотахъ, даже и послѣ сплавленія. Составъ талъна близокъ подходить къ $6MgO \cdot 5SiO_2 \cdot 2H_2O$.

Изъ кремнеизвестковыхъ солей, хорошо окристаллизованныхъ, извѣстенъ **воластонитъ** (досчатый шпатъ), являющійся въ одноклиномерной системѣ, уд. вѣса 2,8, полупрозраченъ, трудно-плавокъ, разлагается кислотами, имѣетъ составъ $CaO \cdot SiO_2$. Но въ природѣ особенно часто встрѣчаются изоморфныя смѣшенія кремнеизвестковыхъ и кремнемагнезіальныхъ солей. **Авгиты** (уд. вѣсъ 3,3), діаллаги, гиперстены, роговыя обманки (уд. вѣсъ 3,1), амфиболы, обыкновенныя асбесты и многіе съ ними сходные минералы, иногда составляющіе существенныя части цѣлыхъ горныхъ породъ, содержатъ различныя относительныя количества двусиликатовъ известки и магнезіи, отчасти смѣшанныхъ съ другими окислами, но обыкновенно безводныхъ или только съ малымъ содержаніемъ воды. Въ пироксенахъ преобладаетъ чаще известь, въ амфиболахъ (тоже одноклиномерной системы)—чаще магнезія. Подробности должно искать уже въ курсахъ минералогіи,

группы), и дѣйствительно, оба эти полевошпатовые минерала не только одной (триклиномерной) системы, но и образуютъ (Чермакъ, Шустеръ), судя по составу и всѣмъ свойствамъ, всевозможныя между собою опредѣленныя соединенія и изоморфныя смѣшенія. Такъ, олигоклазъ, андезинъ, лабрадоръ и др. (плагіоклазы) суть ничто иное, какъ взаимныя соединенія альбита и анортита. Такъ, въ лабрадоръ входитъ альбитъ съ анортитомъ. Полевошпатовымъ минераламъ соответствуетъ классъ **цеолитовъ**, представляющихъ водныя соединенія подобнаго же состава, какъ и полевыя шпаты. Такъ, натролитъ содержитъ $\text{Na}^2\text{OAl}^2\text{O}^3\text{SiO}^2\text{H}^2\text{O}$, анальцимъ представляетъ тотъ же составъ, только вмѣсто 3SiO^2 содержится 4SiO^2 . Вообще въ полевошпатовыхъ и цеолитовыхъ содержится $\text{ROAl}^2\text{O}^3\text{nSiO}^2$, гдѣ n значительно измѣняется [24].

[24] Большинство обыкновеннѣйшихъ природныхъ кремнеземистыхъ минераловъ нынѣ получено искусственно въ разнообразныхъ условияхъ. Такъ, Н. Н. Соколовъ показалъ, что въ шлакахъ очень часто содержится перидотъ. Готфейль, Хрущовъ, Фридель и Саразенъ получили полевоі шпаты, совершенно тождественныя съ природнымъ. Подробности, сюда относящіяся, должно уже искать въ специальныхъ сочиненіяхъ по минералогіи, но для примѣра приведу данныя о способѣ полученія полевого шпата Фриделемъ и Саразеномъ (1881). Изъ того, что полевоі шпаты отдаетъ водѣ даже при обыкновенной температурѣ кремнекаліевую соль (шмытъ Дѣбре), они заключили, что если полевоі шпаты въ гранитахъ произошли воднымъ путемъ (а это можно думать по суммѣ геологическихъ данныхъ), то во первыхъ, не иначе, какъ при избыткѣ раствора кремнекаліевой соли. Чтобы это соображеніе сдѣлать яснымъ, укажу примѣры: карналитъ водою разлагается на легко растворимыя MgCl^2 и KCl , а потому, если онъ произошелъ изъ воды, то не иначе, какъ изъ раствора, содержащаго избытокъ MgCl^2 , а во вторыхъ, изъ сильно нагрѣтаго раствора, потому что самъ полевоі шпаты и его спутники въ гранитахъ — безводны. Отсюда родились попытки нагрѣвать въ запертую простиратѣ водный кремнеземъ съ глиноземомъ и растворомъ кремнекаліевой соли. Для опыта смѣсь вкладывалась въ платиновую, плотно-запирающуюся трубку, эта въ стальную, а она въ чугунную массу, нагрѣваемую до краснакаліянаго жара. Когда нагрѣвалась упомянутая смѣсь при избыткѣ кремнезема, получалось много кристалловъ горнаго хрустала и пластинки тридимита, а вмѣстѣ съ ними порошокъ полевого шпата, который составлялъ главный продуктъ реакціи, когда было уменьшено количество кремнеземнаго

Подобныя сложныя кремнеземистыя соединенія обыкновенно въ водѣ неразстворимы [25] и если ею измѣняются,

гидрата и взята была смѣсь кремнекаліеваго раствора съ глиноземомъ, осажденнымъ вмѣстѣ съ кремнеземомъ при смѣшеніи растворимаго стекла съ хлористымъ алюминіемъ. Составъ, свойства и формы образовавшагося полевого шпата оказались одинаковыми съ природнымъ.

[25] На этомъ основано примѣненіе **цементовъ** или такихъ сортовъ „гидравлической“ извести, которые даютъ обыкновенно въ смѣси съ пескомъ и водою каменистую массу, твердѣющую даже подъ водою, называемую часто „бетономъ“. Гидравлическія свойства цементовъ опредѣляются тѣмъ, что въ нихъ находятся известковыя кремнеземно-глиноземныя соединенія, могущія соединяться съ водою и образовывать гидратныя, водою неизмѣняющіяся соединенія. Лучшимъ доказательствомъ тому служитъ, во-первыхъ, то, что нѣкоторые шлаки, содержащіе известь и кремнеземъ и полученные сплавленіемъ (напр., въ доменныхъ печахъ), послѣ измѣлченія и смѣшенія съ водою, застывають, какъ цементы, а во-вторыхъ, тотъ способъ, которымъ нынѣ искусственно приготавливаютъ цементы (въ прежнее время для этого брали лишь особые, сравнительно рѣдкіе, природныя продукты). Для этого берутъ известь, смѣшанную съ глиной, а именно: послѣдней прибавляется около 25%₀; такую смѣсь подвергаютъ накаливанію, до того, чтобы масса не сплавилась, однако потеряла угольную кислоту и воду, содержащуюся въ глинѣ. Такая масса, будучи измѣлчена, составляетъ (шотландскій) цементъ, который подъ водою твердѣетъ. Процессъ затвердѣванія основывается на образованіи химическихъ соединеній между известью, кремнеземомъ, глиноземомъ и водою. Эти элементы и въ природѣ соединяются въ различныя каменистыя вещества; подобныя соединенія встрѣчаются, напр., въ цеолитахъ, какъ мы видели выше. Во всякомъ случаѣ, въ затвердѣвшемъ цементѣ содержится значительное количество воды, и затвердѣваніе цемента основывается, конечно, на гидратаци, т. е. на образованіи воднаго соединенія. Правильно приготовленный и размолотый въ мельчайшій порошокъ цементъ способенъ съ 3-мя частями (и даже болѣе) крупнаго (углового) песка и съ водою сравнительно скоро (въ нѣсколько дней) твердѣть (особенно послѣ надлежащаго уплотненія, производимаго постукиваніемъ и трамбованіемъ) въ каменистую массу, не уступающую въ вязкости и вообще прочности многимъ камнямъ и превосходящую обыкновенный кирпичъ и известку. Поэтому не только всѣ водныя сооруженія (доки, порты, мосты и т. п.), но и обыкновенныя постройки, сдѣланныя изъ цементной массы, отличаются большою прочностью. Для трубъ, сводовъ, резервуаровъ и т. п. особенно пригодна комбинація изъ желѣзной основы (проволокъ, связей) и бетона (Монье). Толщина стѣны и сводовъ изъ такихъ цементныхъ массъ можетъ быть гораздо меньшею, чѣмъ изъ обыкновенной каменной кладки. Годъ отъ года поэтому

то лишь медленно и чаще лишь в присутствии углекислоты. Некоторые из нерастворимых в воде кремнеземистых соединений прямо и легко разрушаются кислотами, напр., цеолиты и т. в. сплавленные кремнеземистые соли, которые содержат много энергических оснований, напр., извести. Но многие кремнеземистые каменные вещества, как стекло [26], почти не

производство и потребление цемента быстро растут. Происхождение точных сведений о цементах обязано преимущественно наблюдениям Вика. В России много существовать распространению правильных сведений об этом предмете проф. Шуляченко.

[26] Подобный же сложный состав, как у многих природных минералов, представляет и стекло. Обыкновенные сорта бѣлаго стекла содержат на 100 ч. кремнезема (75%), около 17 ч. (13%) окиси натрия и около 16 ч. (12%)—извести; в некоторых сортах стекла заключается до 10% глинозема. Смѣшения, которые употребляются для стекла, бывают также весьма разнородны. Берут, напр., около 300 частей чистаго песка, около 100 частей соды и 50 известняка, количество котораго, однако, возвышают даже до двойной пропорции. Обыкновенное натровое стекло содержит окись натрия, известь и кремнезем, как главнѣйшія составныя части. Для получения его употребляютъ чаще всего сѣрнонатровую соль въ смѣси съ углемъ, кремнеземомъ и известью (гл. 12), причемъ при возвышенной температурѣ: $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{C} + \text{SiO}_2 = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{SO}_2 + \text{CO}$. Иногда для получения высшихъ сортовъ стекла употребляютъ поташъ, а для низшихъ сортовъ — прямо золу или горныя породы, содержащія щелочи. Изъ сортовъ поташаго стекла наибольшее извѣстностью пользуется такъ-называемый богемскій хрусталь. Въ обычныхъ сортахъ стекла заключается известь, а въ настоящемъ хрустальномъ стеклѣ, вмѣсто нея, содержится окись свинца. Такъ изготовляютъ, конечно изъ самыхъ чистыхъ материаловъ, и флинтъ-глассъ, т. е. свинцовое стекло, употребляемое для оптическихъ инструментовъ. Такой хрусталь, т. е. стекло, заключающее окись свинца, болѣе мягко, чѣмъ обыкновенное стекло, но за то легче плавится и имѣетъ большой показатель преломления. Для легкоплавкости прибавляютъ къ стеклу иногда буру, для повышения показателя преломления закиси талія (особенно въ стразы) и т. п. Когда въ материалахъ, назначенныхъ для приготовления стекла, находятся окислы желѣза, тогда выходитъ зеленое стекло; для уничтоженія этого окрашиванія прибавляютъ къ стеклянной массѣ веществъ, способныхъ окислять закись желѣза и переводить ее въ окись, напр., перекись марганца (потому что MnO^3 раскисляется въ MnO , которая образуетъ съ кремнеземомъ стекло, только слабо окрашенное въ лиловый цвѣтъ) и мышьяковистый ангидридъ, который даетъ, раскисляясь, мышьякъ,

измѣняются отъ дѣйствія кислотъ, особенно если содержатъ много кремне-

а онъ улетучивается. Самую операцію приготовления стекла производить въ печахъ, составляющихъ сильный жаръ (часто въ газовыхъ регенеративныхъ, гл. 9). Въ этихъ печахъ ставятся каменные или особые, большіе, приготовленные изъ глины горшки или тигли. Въ эти послѣдніе вводятся предварительно накалившаяся масса, назначенная для приготовления стекла, и температура постоянно повышается. При этомъ замѣчается три главныхъ момента: сперва масса прокаливается и начинаетъ реагировать, потомъ она плавится и выдѣляетъ угольную кислоту, образуется сплавъ, и наконецъ, въ самомъ сильномъ жару образовавшійся сплавъ приобретаетъ равномерность, перемѣшивается и становится жидкимъ, что необходимо для окончательнаго выдѣленія какъ CO^2 , такъ и твердыхъ веществъ, скопляющихся въ осадкѣ. Когда стекло получилось такимъ образомъ въ горшкахъ, температура нѣсколько понижается, стекло набирается на желѣзные трубки и, при посредствѣ подходящихъ формъ, выдувается въ предметы различнаго вида. Для изготовленія оконныхъ стеколъ выдуваютъ большія цилиндрическія холывы, которые потомъ обрѣзаютъ по концамъ и вдоль цилиндра, а потомъ въ жару разгибаютъ для приданія обыкновеннаго вида, который свойственъ такому стеклу. Стекланный предметъ послѣ обработки подвергается медленному охлажденію въ особыхъ печахъ, иначе стекло получается очень хрупкимъ, чему доказательствомъ служатъ такъ называемыя *баварскія слезки*, получающіяся изъ капель стекла, падающихъ въ воду; эти капли хотя очень тверды и сохраняютъ свою форму, но достаточно отломить кусочекъ такой слезки, чтобы она вся разлетѣлась въ мелкій порошокъ, показывающій напряженное состояніе внутренней массы. Для приготовления зеркалъ и многихъ массивныхъ предметовъ, стекла отливаютъ и затѣмъ шлифуютъ и полируютъ. Для окрашиванія стекла или вводятъ непосредственно въ стекло различныя окислы, способные придавать ему характерные цвѣта, или же только на поверхность накладываютъ тонкій слой окрашиваго стекла. При этомъ обыкновенно для зеленыхъ стеколъ употребляютъ окиси хрома и жѣла, для синяго стекла — окись кобальта, для фиолетоваго — окись марганца, для краснаго стекла примѣняютъ закись жѣла и такъ называемый кассіевъ пурпуръ, т. е. соединеніе золота и олова, о которомъ впоследствии мы будемъ говорить; желтый цвѣтъ получаютъ при посредствѣ окисей желѣза, серебра и сурьмы, а также и при посредствѣ угля, въ особенности для приданія коричневаго цвѣта некоторымъ сортамъ бутылочнаго стекла.

Изъ сказаннаго о стеклѣ понятно, что для него нельзя дать какой-либо опредѣленной формулы, потому что оно есть некристаллизующійся или аморфный сплавъ кремнеземистыхъ соединений; но подобный сплавъ можетъ образоваться только при извѣстныхъ предѣльныхъ отношеніяхъ между входящими

зема. Сплавленіе же со щелочами ведетъ къ образованію соединеній, богатыхъ основаніями, и послѣ него кислоты уже разлагаютъ образовавшіеся сплавы [27].

Ближайшими аналогами кремнія, по періодическому закону, должны быть элементы нечетныхъ рядовъ, потому что и Si, какъ Na, Mg, Al, находится въ нечетномъ рядѣ [28]. Непосредственно за кремніемъ слѣдуетъ тотъ окислищій или германій $Ge=72$, котораго свойства можно было предугадать (гл. 15, пунктъ 5) по періодическому закону ранѣе того (въ 1871), какъ проф. К. Винклеръ (1886) во Фрейбергѣ (Саксонія) открылъ этотъ элементъ въ особой серебряной рудѣ, названной *аргиродитомъ* [29] Ag^6GeS^5 .

окислами. При большомъ содержаніи кремнезема стекло весьма легко мутится при нагреваніи; при значительномъ содержаніи щелочей оно легко подвергается дѣйствию влажности и мутится со временемъ, оставаясь на воздухѣ; при большомъ содержаніи извести оно становится тугоплавкимъ и непрозрачнымъ, въ немъ образуются кристаллическія соединенія, словомъ—практически достигаютъ нѣкотораго отношенія между окислами, образующими стекло, при которомъ оно имѣетъ подходящія для практики свойства. Тѣмъ не менѣе полезно замѣтить, что составъ хорошихъ сортовъ стекла подходитъ къ формулѣ $Na^2O \cdot CaO \cdot 6SiO^2$. Коэффициентъ кубическаго расширенія стекла близокъ къ коэффициенту расширенія платины и желѣза, приблизительно—0,000027. Теплоемкость стекла близка къ 0,18, а удѣльный вѣсъ обыкновеннаго натроваго стекла близокъ къ 2,5, ботемскаго—къ 2,4, бутылочнаго—2,7. Хрусталь гораздо тяжелѣе обыкновеннаго стекла, потому что содержитъ болѣе тяжелую окись свинца; его удѣльный вѣсъ 2,9—3,2. Подробности въ технологіи.

[27] Упомянемъ о томъ, что кислоты, хотя, повидимому, слабо дѣйствуютъ на большинство кремнеземистыхъ соединеній, но все-таки на мелкій, отмоченный порошокъ кремнеземистыхъ соединеній крѣпкія кислоты, въ особенности при нагреваніи, дѣйствуютъ разрушительно, отнимая основные окислы и оставляя студенистый кремнеземъ. Въ этомъ отношеніи наиболѣе энергическимъ дѣйствіемъ отличается сѣрная кислота, при нагреваніи въ запаянныхъ трубкахъ до 200° порошкообразныхъ кремнеземистыхъ соединеній.

[28] Только періодическимъ закономъ объяснены между собою такіе элементы, какъ Si, Sn и Pb въ одну общую группу, хотя четырехвалентность Sn и Pb была известна гораздо ранѣе. Обыкновенно кремній относили къ металлоидамъ, а олово и свинецъ къ металламъ.

[29] Сперва (февраль 1886 г.) недостатокъ матеріала, отсутствіе спектра въ пламени горѣлки и растворимость многихъ соединеній

Легко восстанавливаемый (водородомъ и углемъ) при накаливаніи окиси и выдѣляемый изъ растворовъ цинкомъ, металлическій германій оказался сѣрвато-бѣлымъ, кристаллизующимся (въ октаэдрахъ), хрупкимъ, плавящимся (подъ слоемъ расплавленной буры) около 900°, уд. вѣса 5,469, легко окисляемымъ; вѣсъ его атома 72,3, теплоемкость 0,076 [30], какъ и слѣдовало ждать для этого элемента по періодическому закону. Соответственно ему, **двуокись германія** GeO^2 есть бѣлый порошокъ, обладающій уд. вѣсомъ 4,703; вода, особенно кипящая, растворяетъ эту двуокись (на 1 ч. GeO^2 247 ч. воды при 20°, 95 ч. при 100°), приобретаю явную кислую реакцію. Со щелочами она даетъ растворимыя соли, въ кислотахъ же мало растворима [31]. Въ струѣ хлора металлъ даетъ **хлористый германій** $GeCl^4$,

германія затрудняли изслѣдованія Винклера, который, анализируя аргиродитъ обычнымъ способомъ, получалъ постоянную потерю 7%, и тѣмъ былъ наведенъ на розысканіе новаго элемента. Присутствіе As и Sb въ сопровождающихъ минералахъ также затрудняло отдѣленіе новаго металла. Послѣ сплавленія съ S и Na^2CO^3 аргиродитъ даетъ растворъ сѣрнистаго металла, осаждающій, при избыткѣ HCl, сѣрнистый германій, растворимый въ NH^3 и тогда отъ HCl осаждающійся въ видѣ бѣлаго осадка, растворяющагося (или разлагающагося) водою. Сѣрнистый германій GeS^2 послѣ окисленія азотною кислотою, высушиванія и прокалыванія, оставляетъ окись GeO^2 , которая при накаливаніи въ струѣ водорода даетъ металлъ.

[30] G. Kobb и др. опредѣлили спектръ германія. Длины волнъ наиболѣе рѣзкихъ линій даны въ гл. 13.

[31] При накаливаніи Ge или GeS^2 въ струѣ HCl получается летучая жидкость, кипящая при 72°, которая отвѣчаетъ хлороформу германія $GeHCl^3$. Водою она разлагается, образуя основную соль гидрата закиси GeO , дѣйствующей въ соляномъ растворѣ, какъ сильное восстанавливающее средство. При продолжительномъ нагреваніи съ растворомъ $NaHO$ —въ огромномъ избыткѣ (на $GeHCl^3$ надо около 5HNaO) вся закись переходитъ въ растворъ, который съ одной стороны подобенъ щелочному раствору гидратовъ ZnO, PbO, Al^2O^3, SiO^2 , а съ другой стороны: муравьино-натровой соли $CHNaO^2$, такъ какъ она = $CO + NaHO$, а растворъ $GeO + NaHO$, и такой растворъ (Hantzsch 1902) послѣ обмыливанія уксусноэтиловымъ эфиромъ и послѣ осторожнаго дѣйствія такого количества HCl, чтобы насытить всю щелочь, даетъ кислый растворъ GeH^2O^3 , на который можно смотрѣть или какъ на германіево-муравьиновую кислоту или какъ на гидрозолю (коллоидальный растворъ) водной закиси германія $GeOH^2O$.

кипящий при 86° , уд. вѣсъ (18°) = 1,887, вода его разлагаетъ, образуя окись. Всѣ эти свойства [32] германія, показывая его аналогію съ кремніемъ и оловомъ, составляютъ прекраснѣйшее доказательство справедливости періодическаго закона [33].

Атомный вѣсъ германія на 44 болѣе атомнаго вѣса кремнія, какъ Br болѣе Cl, а слѣдующій аналогъ — олово ($\text{Sn} = 119$) на 47 болѣе Ge, т. е. почти какъ J болѣе Br.

Олово встрѣчается въ природѣ рѣдко, въ жилахъ древнихъ породъ, почти исключительно въ видѣ окиси SnO_2 , называемой оловяннымъ камнемъ. Наиболѣе извѣстныя его мѣсторожденія составляютъ Корнваллисъ и Малакка въ Индіи. У насъ найдены оловянные руды въ незначительныхъ количествахъ на берегахъ Ладожскаго озера, въ Питкарантѣ. Измельченную руду легко (промывaniemъ на наклонныхъ столахъ) отдѣлать отъ подмѣсы горныхъ породъ, такъ какъ онѣ много легче, а оловянный камень представляетъ удѣльный вѣсъ 6,9. Окись олова возстановляется весьма легко, чрезъ нагреваніе съ

Vogaben (1902) показалъ, что, прибавляя хлор. германій къ сѣрой кислотѣ, дѣйствующей на цинкъ, можно превратить (какъ As и Sb) германій отчасти въ летучій (газообразный) водородистый германій, выдѣляющій при накаливаніи металлическій германій, сходно съ мышьяковистымъ водородомъ (гл. 19) въ видѣ тонкаго зеркальнаго просвѣчивающаго слоя, сѣраго—при отраженіи и красноватаго—при просвѣчиваніи. Судя по реакціи съ сѣрою (происходить при дѣйст. свѣта) можно полагать, что составъ = GeH_4 и реакція: $\text{GeH}_4 + \text{S}^* = \text{GeS}^* + 2\text{H}_2\text{S}$.

[32] Даже то, что при извѣстныхъ условіяхъ германій даетъ синее, ультрамарину подобное, окрашиваніе, какъ показалъ Винклеръ и какъ можно было ждать на основаніи аналогіи германія съ кремніемъ.

[33] Профессоръ Винклеръ выразилъ это (Jour. f. pract. Chemie 1886 Bd. 34, pag. 182 и 183) слѣдующими словами: «... es kann keinem Zweifel mehr unterliegen, dass neue Element nichts Anderes, als das vor fünfzehn Jahren von Mendelejeff prognosticirte *Ekasilicium* ist. „Denn einen schlagenderen Beweis für die Richtigkeit der Lehre von der Periodicität der Elemente, als den, welchen die Verkörperung des bisher hypothetischen „Ekasiliciums“ in sich schliesst, kann es kann gehen, und er bildet in Wahrheit mehr, als die blosse Bestätigung einer kühn aufgestellten Theorie, er bedeutet eine eminenten Erweiterung der chemischen Gesichtsfeldes, einen mächtigen Schritt in's Reich der Erkenntniss“.

углемъ, въ металлическое олово. Оттого олово знали еще въ древности и еще финикиане везли изъ Англии. Металлическое олово отливаема или въ довольно значительныхъ тяжелыхъ болванкахъ, или, для мелкаго употребленія, куда идетъ большая часть этого металла, его отливаютъ въ длинныхъ, тонкихъ прутьяхъ, которые употребляются при пайкѣ металловъ. Олово представляетъ бѣлый, но нѣсколько болѣе тусклый и синій, чѣмъ серебро, цвѣтъ, плавится при 232°C ., при охлажденіи кристаллизуется. Уд. вѣсъ 7,2. Кристаллическое сложеніе обыкновеннаго олова даетъ знаніе о себѣ—при сгибаніи оловянныхъ прутьевъ: тогда слышенъ особенный звукъ, происходящій отъ разрыва частицъ олова по площадямъ кристаллическаго сложенія. Чистое олово при охлажденіи распадается на кристаллическія отдѣльности, связность частей теряется, олово приобретаетъ сѣрый цвѣтъ, становится не блестящимъ, словомъ—измѣняется въ своихъ свойствахъ, какъ показалъ Фричше. Это зависитъ отъ иного строенія (аллотропія, диморфизмъ) приобретаемаго тогда оловомъ, что особенно замѣчательно потому, что измѣненіе совершается на холоду съ твердымъ тѣломъ [33 bis]. Такое сѣрое олово, будучи сплавлено и даже просто нагрѣто выше 20° , постепенно становится обыкновеннымъ, но вновь охлажденіемъ измѣняется. Если олово измельчить (см. далѣе, олово становится очень хрупкимъ около 200° , тогда можно толочь въ ступкѣ) и облить растворомъ олова въ соляной кислотѣ, то переходъ изъ обыкновеннаго состоянія въ сѣрое совершается сравнительно скоро и переходной температурой должно считать 20° (Ночень и Вандейкъ), такъ что ниже 20° образуется сѣрое и выше обыкновенное олово. Однако превращеніе все же идетъ медленно, если температуры близки $+20^\circ$, но при -40° — 50° уже быстро образуется сѣрое олово, имѣющее уд. вѣсъ гораздо ниже обыкновеннаго, а именно менѣе 7,0 даже до 5,8 [34].

[33 bis] Емельяновъ (1890) сообщилъ, что на холоду нашихъ зимъ изъ 200 олов. формъ для отливки свѣчей—30 испорчены морозомъ, стали вполнѣ или отчасти хрупкими.

Олово мягче серебра и золота, и только свинецъ превосходитъ его въ этомъ отношеніи. Оно притомъ весьма тягуче, но малосвязно, такъ что проволока изъ него разрывается отъ малой тяжести. Вслѣдствіе тягучести изъ него легко готовятъся, кованіемъ и прокатываніемъ, весьма тонкіе листы (листовое олово, станіоль), которыми нерѣдко обертываютъ многіе продажные предметы для защищенія ихъ отъ доступа влаги и т. п. Впрочемъ, въ этомъ случаѣ и во многихъ другихъ, къ олову подмѣшиваютъ предварительно свинецъ, чрезъ подмѣсъ котораго тягучесть, при нѣкоторомъ содержаніи свинца, не мѣняется. Столь мягкое при обыкновенной температурѣ олово становится при температурѣ 200° хрупкимъ, прежде чѣмъ расплавится. Оловянный порошокъ весьма легко получить, если олово нагрѣтъ до плавленія и потомъ при охлажденіи переишлять. При бѣло-кальиномъ жарѣ олово перегоняется, но труднѣе, чѣмъ цинкъ. Если расплавленное олово приходитъ въ прикосновеніе съ кислородомъ, то окисляется, образуя SnO_2 , а пары его горятъ бѣлымъ пламенемъ. При обыкновенныхъ температурахъ олово не окисляется, и это весьма важное свойство олова заставляетъ примѣнять его во множествѣ случаевъ для покрытія другихъ металловъ слоемъ олова, защищающаго ихъ отъ окисленія. Это называется **луженіемъ**. Лудятъ желѣзные, мѣдные и многіе тому подобные предметы. Желѣзные и стальные листы, покрытые оловомъ, носятъ названіе (оловянной) жести, которая примѣняется во множествѣ случаевъ [34 bis].

[34] Олово, получаемое при дѣйствіи гальваническаго тока на растворы хлористаго олова, является въ кристаллахъ квадратной системы и имѣетъ уд. вѣсъ 7,18, т. е. ниже, чѣмъ обыкновенное олово; выдѣленное токомъ изъ сред. растворовъ SnCl_2 легко окисляется, покрываясь SnO (Вьяньонъ, 1889).

[34 bis] Жестъ готовятъ, погружая совершенно очищенные, посредствомъ кислоты и механическихъ средствъ, желѣзные листы въ расплавленное олово. Если послѣ того слой олова быстро охлаждать, напр., брызнувъ водою, то олово кристаллизуется разнообразными, звѣздчатыми фигурами, которыя становятся очевидными и представляютъ красивые рисунки, когда такую жестъ погружатъ сперва въ слабую парскую водку, а потомъ въ растворъ ѣдкаго натра. Покрытіе желѣза

Олово съ мѣдью даетъ **бронзу** или сплавъ, находящій огромное примѣненіе въ практикѣ. Бронза имѣетъ разныя цвѣта и различныя физическія свойства, смотря по относительному содержанию олова и мѣди. При избыткѣ мѣди сплавъ желтаго цвѣта; подмѣсъ олова придаетъ мѣди значительную твердость и упругость. Сплавъ, содержащій 78 ч. мѣди и около 22% олова, столь упругъ, что примѣняется для отливки колоколовъ, для чего нужны, конечно, весьма упругіе и твердые сплавы [35]. Для отливки статуи и

оловомъ защищаетъ первое отъ непосредственнаго доступа воздуха, но только до тѣхъ поръ предохраняетъ отъ окисленія, пока олово плотно прикрываетъ желѣзо. Если же въ нѣкоторыхъ мѣстахъ желѣзо будетъ открыто, то оно въ нихъ будетъ сильно окисляться, вслѣдствіе того, что олово относительно желѣза электро-отрицательно, и окисляющія средства обращаются, въ присутствіи олова, все на желѣзо. На томъ мѣстѣ, гдѣ олово приходитъ въ прикосновеніе съ желѣзомъ, образуется плотный мало-измѣнчивый сплавъ олова, который и скрѣпляетъ слой этого металла съ остальною массою желѣза. Олово можетъ сплавиться и съ чугуномъ. Покрытіе мѣдныхъ предметовъ оловомъ, или собственно луженіе, назначается въ большей части случаевъ для предохраненія мѣди отъ дѣйствія кислотъ жидкостей, которыя въ присутствіи воздуха окисляютъ мѣдь и переводятъ ее въ ядовитыя соли. Олово не имѣетъ свойства окисляться, а потому имъ и покрываютъ мѣдные сосуды, въ которыхъ готовится пища.

[35] Значительною звучностію и, слѣдовательно, упругостію отличаются сплавы, подвергшіеся быстрому охлажденію, содержащіе около 20% (уд. вѣсъ около 8,9) олова и фабрикуемые издавна въ Китаѣ въ значительныхъ массахъ для инструментовъ, извѣстныхъ подъ названіемъ *тамъ-тамъ*. Вслѣдствіе твердости подобныхъ сплавовъ, ихъ употребляютъ также для отливки артиллерійскихъ орудій, подшипниковъ и т. п., а потому сплавы, содержащіе въ 100 частяхъ около 11 частей олова, носятъ названіе артиллерійскаго металла. Прибавка малаго количества, до 2%, фосфора дѣлаетъ бронзу тверже и упруге, а олово и стали примѣняютъ фосфористую бронзу.

Сплавъ SnCu^3 (58,3% Cu) хрупокъ, *симею* цвѣта, не имѣетъ ничего по виду и свойствамъ общаго ни съ Cu, ни съ Sn, остается при охлажденіи совершенно однороднымъ и приобретаетъ кристаллическое строеніе (Riche). Эти признаки ясно показываютъ, что при образованіи сплава SnCu^3 произошло химическое соединеніе, что видно и по его плотности 8,91, которая больше, чѣмъ для мѣди. Если бы не произошло сжатія, то сплавъ долженъ бы имѣть плотность 8,21. Это есть самый тяжелый изъ всѣхъ сплавовъ олова съ мѣдью, потому что плотность олова

различныхъ большихъ и малыхъ предметовъ украшенія употребляются сплавы, содержащія около 2—5% олова, 10—30% цинка и 65—85% мѣди [36].

7,29, а мѣди 8,8. Подобными же свойствами (по Ришу) обладаетъ сплавъ SnCu^4 уд. вѣса 8,77. Всѣ сплавы, кромѣ SnCu^3 (и SnCu^4) при медленномъ охлажденіи, раздѣляются, часть, болѣе богатая мѣдью, застываетъ сперва (такое явленіе называется *ликвациєю* сплава), а эти сплавы при охлажденіи не разлагаются. Въ этихъ и многихъ подобныхъ фактахъ видна ясно химическая связь металловъ, дающихъ сплавы. Образование опредѣленнаго сплава SnCu^2 , установленнаго Ришемъ — на основаніи изученія плотностей (плотность даннаго сплава въ отливкѣ и въ опилкахъ представляетъ немаловажныя разности, въ жидкомъ же видѣ неопредѣлялась) подтверждается особенно ясно изслѣдованіями Лаури (Laurie) надъ электровозбудительной силой сплавовъ, такъ какъ до и послѣ Cu^2Sn она отвѣчаетъ или очень близка къ Sn или къ Cu, а при сплавѣ Cu^2Sn , — явный скачокъ. Электропроводность сплавовъ Sn с Cu приводитъ къ тому же опред. соед. Sn^2Sn , т. е. около него также замѣчается скачекъ. Изъ сплавовъ, богатыхъ мѣдью, наиболѣе низкоплавкій или евтектическій (гл. 1 вын. 58) содержитъ, повидимому, отношеніе близкое къ Cu^2Sn или около 72,7% мѣди. Сплавы олова и мѣди знали еще древніе, которые, прежде чѣмъ употребить желѣзные оружія, довольствовались бронзовыми. Сплавами, содержащими цинкъ, олово и мѣдь, нерѣдко замѣняютъ болѣе дорогую бронзу. О сплавахъ Sn с Pb см. вын. 46, а съ Cu гл. 15, вын. 19 tr.

[36] Отличнымъ доказательствомъ тому, что сплавы и растворы повинуются однимъ законамъ, служить, между прочимъ, примѣненіе способа депрессіи (гл. 1, вын. 19 и гл. 7) къ растворамъ различныхъ металловъ въ оловѣ, п. ч. Heusscock and Neville (1889) показали, что отъ подѣлки малаго количества другихъ металловъ темпер. застыванія расплавленнаго олова (226°,4) всегда понижается пропорціонально концентраціи раствора, точно также, какъ для темпер. образованія льда. Растворяя въ 11900 ч. олова атомныя количества металловъ (напр., для Zn 65 ч.) получили слѣдующія пониженія темпер. затвердванія олова: Zn 2°,53, Sn 2°,47, Ag 2°,67, Cd 2°,16, Pb 2°,22, Hg 2°,3 Sb 2°,0, Al 1°,34. Такъ какъ способъ этотъ даетъ возможность (гл. 7) опредѣлять частичный вѣсъ, то почти полная одинаковость всѣхъ полученныхъ чиселъ (кромѣ Al) показываетъ, что частицы Sn, Ag, Pb, Sb содержатъ, какъ Zn, Hg, Cd — по одному атому въ частицѣ. Тотъ же выводъ они получили (1890) для Mg, Na, Ni, Au, Pd, Bi и Jn. Здѣсь же слѣдуетъ упомянуть о томъ, что Ramsay (1889) для той же цѣли (опредѣленія частичнаго вѣса металловъ на основаніи ихъ взаимнаго растворенія) воспользовался измѣненіемъ упругости паровъ ртути (гл. 7), содержащей различныя металлы въ растворѣ, и нашелъ также, что названные металлы содержатъ въ частицѣ по одному атому.

Олово примѣняется также (чаще въ сплавѣ съ неб. колич. свинца) для полученія такъ назыв. оловянной посуды, игрушекъ и т. п.

Олово, при накаливаніи, разлагаетъ водяной паръ, выдѣляя водородъ и образуя окисъ олова. Сѣрная кислота, разведенная значительнымъ количествомъ воды, не дѣйствуетъ, или очень слабо дѣйствуетъ, на олово, но крѣпкая, при нагреваніи, восстанавливается оловомъ, причѣмъ отдѣляется не только сѣрнистый газъ, но и сѣрководородъ. Соляная кислота дѣйствуетъ весьма легко на олово, выдѣляя водородъ и образуя при томъ въ растворѣ хлористое олово SnCl^2 , которое переходитъ, при избыткѣ соляной кислоты и воздуха, въ четыреххлористое или хлорное олово: $\text{SnCl}^2 + 2\text{HCl} + \text{O} = \text{SnCl}^4 + \text{H}_2\text{O}$ [36 bis]. Азотная кислота, разбавленная значительнымъ количествомъ воды, при обыкновенной температурѣ, растворяетъ олово, причѣмъ сама восстанавливается, образуя, между прочимъ, амміакъ (и гидроксиламинъ). При этомъ олово переходитъ въ растворъ въ видѣ азотной соли закиси олова. Болѣе крѣпкая азотная кислота (также при нагреваніи и слабая) переводитъ олово въ высшую степень окисленія SnO^2 , но эта послѣдняя является тогда въ формѣ такъ называемой мета-оловянной кислоты, которая не растворяется въ азотной кислотѣ, а потому олово при этомъ въ растворъ не переходитъ. Слабая кислота, напр., CO^2 , и органическія кислоты не дѣйствуютъ на олово даже въ присутствіи кислорода, п. ч. олово не даетъ сильныхъ основаній.

Для характеристики олова важно замѣтить, что оно восстанавливается изъ своихъ растворовъ многими, легче окисляемыми, металлами, напр. цинкомъ.

Олово въ своихъ соединеніяхъ является въ двухъ формахъ SnX^4 и SnX^2 ; известны также и соединенія про-

[36 bis] Дѣйствіе соляной кислоты съ оловомъ служитъ отличнѣмъ средствомъ для восстановления, причѣмъ реагируетъ и водородъ, отдѣляемый смѣсью (въ моментъ выдѣленія), и SnCl^2 — оба какъ сильные восстановители или раскислятели. Такъ, напр., этою смѣсью нитросоединенія переводятся въ амміачныя, т. е. элементы азотной кислоты NO^2 восстанавливаются въ NH^2 .

межточного типа Sn^2X^6 , но эти послѣднія чрезвычайно легко переходятъ во множествѣ случаевъ въ соединенія высшаго и низшаго типовъ, а потому ихъ нельзя считать за самостоятельныя формы SnX^3 [37]. **Закись олова** SnO въ безводномъ состояннн получается при кипяченнн со щелочами раствора солей закисы олова, которыя, при первомъ дѣйствии щелочи, выдѣляютъ бѣлый гидратъ закисы $\text{Sn}(\text{OH})^2\text{SnO}$. Этотъ послѣднн при нагрѣванни столь же легко теряетъ воду, какъ и гидратъ окиси мѣди. Въ этомъ видѣ закись олова представляетъ черный, кристаллическнй порошокъ (уд. вѣсъ 6,7), способнн при накаливаннн окисляться въ окись. Гидратъ закисы легко растворяется въ кислотахъ, а также въ ѣдкомъ кали и ѣдкомъ натрѣ (но не въ ѣдкомъ аммонкѣ) [38]. Это свойство указываетъ слабыя основныя свойства этой низшей степени окисленнн, дѣйствующей во множествѣ случаевъ раскислительно [39]. Изъ соединеннн,

[37] Для олова извѣстно много летучихъ соединеннн, позволяющихъ установить величину частичнаго ихъ вѣса по плотности пара. Сюда относятся, напр., SnCl^4 и $\text{Sn}(\text{C}^2\text{H}^4)^2$ (кипитъ около 150°). Но В. Мейеръ для пара SnCl^2 не получилъ постоянной плотности отъ температуры кипѣнн (606°) до 1100° , п. ч. при этомъ частица, повиднмому, измѣняется отъ Sn^2Cl^4 до SnCl^2 , такъ какъ плотность паровъ оказалась менѣе, чѣмъ по первой, и болѣе, чѣмъ по второй формулѣ, хотя приближается съ повышеннемъ температуры къ послѣдней.

[38] При быстромъ кипяченнн щелочнаго раствора закисы олова выдѣляется олово, и образуется окись: $2\text{SnO} = \text{Sn} + \text{SnO}^2$, которая остается въ щелочномъ растворѣ.

[39] Веберъ (1882), осаждаа растворъ SnCl^2 съ помощью Na^2SO^3 (соль эта, какъ раскислитель, препятствуетъ окисленнн закисы) и растворяа промтый осадокъ въ HNO^3 при охлажденнн, получилъ кристаллы азотнокислой соли закисы олова $\text{Sn}(\text{NO}^3)^2 \cdot 2\text{OH}^2\text{O}$. Этотъ кристаллогидратъ легко плавится и расплывается. Кромѣ того легко образуется болѣе постоянная, безводная основная соль $\text{Sn}(\text{NO}^3)^2\text{SnO}$. Какъ слабое основаннн, закись олова вообще легко даетъ основныя соли, подобно CuO , PbO . По той же причинѣ SnX^2 легко даютъ двойныя соли, напр. соль калия $\text{SnK}^2\text{Cl}^4\text{H}^2\text{O}$ и особенно аммончанаа соль $\text{Sn}(\text{NH}^4)^2\text{Cl}^4\text{H}^2\text{O}$, называемая **роза-пинназальт**. Нѣкоторыя изъ этихъ соединеннн находятъ примѣненнн въ практикѣ, потому что болѣе постоянны, чѣмъ SnCl^2 . Бромистое и иодистое олово SnBr^2 и SnI^2 представляютъ сходство съ хлористымъ во многихъ отношенняхъ. Изъ другихъ солей закисы олова извѣстна еще

отвѣчающихъ закисы олова, особенно замѣчательно и чаще всего примѣняется **хлористое олово** SnCl^2 , называемое иногда полу-хлористымъ оловомъ (потому что заключаетъ вдвое менѣе хлора, чѣмъ SnCl^4) или „оловянню солью“. Хлористое олово есть просвѣчивающее, безцвѣтное, кристаллическое вещество, плавящееся при 250° и кипящее при 606° . Вода растворяетъ его, повиднмому, безъ измѣненнн (въ дѣйствительности, конечно, происходитъ отчасти разложеннн, какъ видно далѣе). Оно растворяется также и въ спиртѣ. Для полученнн его накаливаетъ олово въ сухомъ хлористоводородномъ газѣ, причѣмъ выдѣляется водородъ, или металлическое олово растворяютъ въ крѣпкой нагрѣтой соляной кислотѣ и потомъ быстро испаряютъ. При охлажденнн выдѣляются кристаллы одноклиномерной системы, состава $\text{SnCl}^2 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$. Водяной растворъ этого вещества поглощаетъ на воздухѣ кислородъ и выдѣляетъ осадокъ, содержащнй окись олова. Понятно, значитъ, что растворъ хлористаго олова будетъ дѣйствовать, какъ возстановляющее средство, чѣмъ и пользуются часто при химическихъ изслѣдованняхъ, напр., для возстановленнн металловъ изъ ихъ растворовъ, потому что даже ртуть изъ своихъ солей возстановляется до металла при помощи раствора хлористаго олова. Этою возстановляющею способностню пользуются также и въ практикѣ, въ особенности въ красильномъ дѣлѣ.

Окись олова SnO^2 , находящаяся (въ видѣ оловяннаго камня) въ природѣ, образуется при окисленнн или горѣнн накаленнаго олова на воздухѣ, какъ бѣлый или желтоватый, трудно-плавкнй порошокъ. Его приготавливаютъ въ большихъ количествахъ, потому что употребляютъ въ стеклообразной смѣси бѣлаго цвѣта для покрытнн обыкновенныхъ кафелей и тому подобныхъ глиняныхъ издѣлнн слоемъ легко-плавкаго

соль сѣрной кислоты SnSO^4 , образующая кристаллическнй порошокъ при испареннн раствора закисы олова съ сѣрной кислотѣю подъ колоколомъ воздушнаго насоса. Она при накаливаннн разлагается, оставляа окись олова и выдѣляа сѣрнистый газъ. $\text{SnCl}^2 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$ съ газообразнымъ HCl даетъ жидкость состава $\text{SnCl}^2 \cdot \text{HCl} \cdot 3\text{H}^2\text{O}$ (уд. вѣсъ 2,2, замерз.— 27°).

стекла или эмали. Кислотные растворы окиси олова выдѣляютъ со щелочами, а щелочные съ кислотами—осадокъ гидрата $\text{Sn}(\text{OH})^4$, который при накаливаніи отдаетъ воду и оставляетъ ангидридъ SnO^2 , нерастворимый въ кислотахъ, что уже ясно указываетъ на слабость его основнаго характера. При сплавленіи его съ ѣдкими щелочами (не съ K^2CO^3 или не съ KHSO^4) получается щелочное соединеніе, растворимое въ водѣ. Окись олова въ видѣ гидрата, подобно кремнезему, есть вещество коллоидальное и представляетъ нѣсколько разл. измѣненій; именно смотря по способу полученія, при одинаковомъ составѣ, разные гидраты имѣютъ и различный видъ, и различныя отношенія къ реагентамъ. Различаютъ, напр., обыкновенную оловянную кислоту и мета-оловянную кислоту. **Оловянная** происходитъ при осажденіи содою или амміакомъ свѣже-приготовленнаго раствора хлорнаго олова SnCl^4 въ водѣ; получающійся при этомъ осадокъ при высушиваніи образуетъ некристаллическую массу, легко растворимую въ крѣпкой соляной или азотной кислотахъ, а также и въ ѣдкомъ кали и въ ѣдкомъ натрѣ. Еще лучше такая обыкновенная оловянная кислота получается изъ оловянно-натровой соли при дѣйствіи кислотъ. **Мета-оловянная** кислота нерастворима въ сѣрной и азотной кислотахъ; она происходитъ при обработкѣ олова азотною кислотю, въ видѣ бѣлаго, тяжелаго порошка; соляная кислота его тотчасъ не растворяетъ, но настолько измѣняетъ, что послѣ сливанія кислоты вода извлекаетъ уже образовавшееся хлорное олово SnCl^4 . Слабыя щелочи не растворяютъ мета-оловянной кислоты, но также превращаютъ ее въ натровую соль, которая *въ чистой водѣ*, хотя медленно, вполнѣ растворима, но даже въ слабомъ ѣдкомъ натрѣ не растворяется. Слабая соляная кислота, особенно при кипяченіи, измѣняетъ обыкновенный гидратъ, превращаетъ его въ мета-оловянную кислоту. На этомъ основано, между прочимъ, осажденіе изъ разбавленныхъ водою растворовъ хлористаго и хлорнаго олова бѣлаго осадка гидрата окиси олова. Растворенная сперва окись олова переходитъ,

подъ вліяніемъ соляной кислоты, въ мета-оловянную кислоту, нерастворимую въ присутствіи соляной кислоты въ водѣ. Растворы мета-оловянной кислоты отличаются отъ такихъ же растворовъ обыкновенной окиси олова, а въ присутствіи щелочи переходятъ въ растворы обыкновенной оловянной кислоты такъ что мета-оловянная кислота соотвѣтствуетъ преимущественно кислотнымъ соединеніямъ окиси олова, а обыкновенная—щелочнымъ [40]. Такъ какъ Гремъ получилъ растворимый коллоидный гидратъ окиси олова, то его измѣненія отвѣчаютъ тѣмъ перемѣнамъ, какія вообще свойственны коллоидамъ.

Окись олова обладаетъ свойствами мало энергическихъ, притомъ промежуточныхъ, окисловъ (какъ вода, глиноземъ и др.), то есть даетъ солеобразныя соединенія, какъ съ основаніями, такъ и съ кислотами: тѣ и другія однако легко разлагаются, мало прочны; но все же кислотный характеръ развитъ яснѣе, чѣмъ основнои, какъ въ SiO^2 , GeO^2 и PbO^2 . Этимъ опредѣляется характеръ соединеній SnX^4 , отвѣчающихъ окиси олова. Изъ нихъ особенно характерно

[40] Фреми приписываетъ причину различія полимерности и считаетъ, что если обыкновенная кислота отвѣчаетъ SnO^2 , то мета- Sn^4O^{10} , вѣроятнѣе же допустить, что обѣ полимерны, но въ различной мѣрѣ. Оловянная кислота съ натромъ даетъ соль состава Na^2SnO^3 ; та же соль получается и при сплавленіи метаоловянной кислоты съ ѣдкимъ натромъ, а при дѣйствіи слабаго раствора щелочи метаоловянная кислота даетъ соль, содержащую Na^2SnO^3 и SnO^2 (Фреми); впрочемъ, и оловянная кислота растворяется въ обыкновенной соли Na^2SnO^3 (Беберъ), такъ что обѣ (какъ и оба вида кремнезема) оловянные кислоты способны полимеризовать и, вѣроятно, различаются только степенью полимерности. Вообще, здѣсь много сходства съ кремнеземомъ, и Гремъ получилъ растворъ оловянной кислоты, диализировавъ прямо щелочной ея растворъ. Главное различіе оловянныхъ кислотъ состоитъ въ томъ, что метакислота, растворимая въ HCl , даетъ осадокъ съ H^2SO^4 и съ SnCl^2 , которые не осаждаютъ обыкновенной кислоты. Виньонъ (1889) нашелъ, что при раствореніи въ KNO оловянная кислота развѣиваетъ болѣе тепла, чѣмъ метаоловянная. Полимеризацію многихъ окисловъ, напр., ZnO , CaO , Bi^2O^3 и др. надо признать уже на основаніи образованія гидратовъ $(\text{RO})^2\text{H}^2\text{O}$, и вообще вѣроятно это явленіе весьма распространенное, но для окиси олова ее надо было принять ранѣе, чѣмъ въ какихъ либо другихъ случаяхъ.

хлорное олово SnCl_4 (или четырехлористое). Въ безводномъ состояніи получается прямымъ дѣйствіемъ хлора на олово и потомъ легко очищается, потому что представляетъ жидкость, кипящую при 114° . Удѣльный вѣсъ (при 0°) 2,28, дымитъ на воздухѣ (*Spiritus fumans Libavii*), реагируя съ влагою, что показывается хлорангидридными свойствами SnCl_4 . Однако, вода первоначально не разлагаетъ его, а переводитъ въ растворъ, выдѣляющій кристаллогидратъ $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Если же воды взято мало, то образуются кристаллы, содержащіе $\text{SnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, которые теряютъ подъ колоколомъ воздушнаго насоса $\frac{1}{3}$ воды. Большое количество воды, въ особенности при нагреваніи, измѣняетъ этотъ гидратъ такъ, что осаждается мета-оловянная кислота [41] и образуется HCl .

[41] При образованіи соединенія $\text{SnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ происходитъ столь большое сжатіе, что кристаллы эти, хотя заключаютъ воду, тяжелѣе SnCl_4 . Пятиводный кристаллогидратъ поглощаетъ сухой HCl и даетъ жидкость уд. вѣса 1,971, которая при 0° выдѣляетъ кристаллы $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{HCl} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (отвѣчаютъ такому же платиновому соединенію), плавящіеся при 20° въ жидкость уд. вѣса 1,925 (Engel). Хлорное олово даетъ соединеніе съ амміакомъ $\text{SnCl}_4 \cdot \text{NH}_3$, также съ синильною кислотою, съ фосфористымъ водородомъ, съ пятихлористымъ фосфоромъ $\text{SnCl}_4 \cdot \text{PCl}_5$; съ азотистымъ ангидридомъ и его хлорангидридомъ $\text{SnCl}_4 \cdot \text{N}_2\text{O}_3$ и $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{NOCl}$, хлористыми металлами, напр., $\text{K}^+\text{SnCl}_6^-$, $(\text{NH}_4)^+\text{SnCl}_6^-$ и т. п. Вообще, въ хлорномъ оловѣ замѣчается чрезвычайно развитая способность къ соединеніямъ.

Съ іодомъ олово прямо не соединяется, но если въ запаянной трубкѣ нагревать оловянные опилки съ растворомъ іода въ сѣрнистомъ углеродѣ, то образуется SnI_4 въ видѣ красныхъ октаэдровъ, плавящихся при 142° и улетучивающихся при 295° . Особенно интересны для исторіи химіи были фтористыя соединенія олова, потому что они даютъ рядъ двойныхъ солей, изоморфныхъ съ солями кремнефтористоводородной кислоты SiR_2F_6 , а это и служило для утвержденія формулы SiO_2 , такъ какъ формула SnO_2 была несомнѣнна. Однако, фторное олово SnF_4 само по себѣ въ отдѣльности почти неизвѣстно, а двойныя соединенія, отвѣчающія ему, образуются весьма легко при дѣйствіи плавиковой кислоты на щелочные растворы окиси олова; такъ, напр., растворяя окись олова въ ѣдкомъ кали и прибавляя потомъ къ раствору плавиковой кислоты, получаютъ кристаллическую соль состава $\text{SnK}_2\text{F}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Баритовая соль $\text{SnBaF}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ трудно растворима, какъ соответствующая ей соль кремнефтористоводородной кислоты. Особенно хорошо кристаллизуется, и потому болѣе важна для изслѣдованія, легче раствори-

Щелочныя соединенія окиси олова, т. е. соединенія, въ которыхъ SnO_2 играетъ кислотную роль, соответствующія соединеніямъ кремнезема, образуются весьма легко и употребляются въ практикѣ. Составъ ихъ въ большей части случаевъ отвѣчаетъ формулѣ SnM^2O^3 , т. е. $\text{SnO}(\text{MO})^2$, подобно $\text{CO}(\text{MO})^2$, гдѣ $\text{M} = \text{K}, \text{Na}$. Кислоты, даже слабыя, такія, какъ углекислота, разлагаютъ эти соли, подобно соответственнымъ соединеніямъ глинозема или кремнезема. Для полученія оловянно-калиевой соли, кристаллизующейся въ ромбоэдрахъ, состава $\text{SnK}^2\text{O}^3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, сплавляютъ 8 частей ѣдкаго кали и постепенно прибавляютъ 3 части мета-оловянной кислоты. **Оловяннонатровую соль** Na^2SnO^3 приготавливаютъ въ большихъ количествахъ въ практикѣ, чрезъ нагреваніе раствора ѣдкаго натра съ окисью свинца и металлическимъ оловомъ. Въ этомъ послѣднемъ случаѣ получается щелочной растворъ окиси свинца въ ѣдкомъ натрѣ, а на этотъ растворъ олово дѣйствуетъ такимъ образомъ, что восстанавливаетъ свинецъ и само переходитъ въ растворъ. Это весьма замѣчательно въ томъ отношеніи, что свинецъ вытѣсняетъ олово изъ соединеній его съ кислотами въ видѣ окиси олова, а олово, напротивъ того, вытѣсняетъ свинецъ изъ его щелочныхъ соединеній. Растворяя полученную массу въ водѣ и прибавляя

мая соль стронція $\text{SnSrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; она изоморфна соответственной соли кремнія (и титана); соль магнія содержитъ $6\text{H}_2\text{O}$.

Двуокисное олово SnS^2 образуется въ видѣ темнобураго осадка, при дѣйствіи сѣроводорода на кислые растворы оловянной кислоты; оно легко растворимо въ сѣрнистомъ аммоніѣ и въ сѣрнистомъ калиѣ, потому что обладаетъ кислотнымъ характеромъ и образуетъ тогда тиоловянныя соли (см. гл. 20). Въ безводномъ состояніи оно имѣетъ видъ золотистожелтыхъ, блестящихъ пластинокъ, которыя можно получить при продолжительномъ нагреваніи смѣси мелкоиздробленнаго олова, сѣры и нашатыря. Въ этомъ состояніи оно употребляется иногда подъ названіемъ *сухого золота* для дешевой золоты деревянныхъ надѣлій. При накалываніи это вещество теряетъ понемногу сѣру и превращается въ SnS . Ёдкія щелочи растворяютъ его. Соляная кислота не растворяетъ безводное, прокаленное, кристаллическое соединеніе, но осажденное, порошкообразное, при кипяченіи съ крѣпкою соляною кислотою, разлагается съ отдѣленіемъ сѣроводорода.

потомъ спирта, осаждаютъ оловянно-натровую соль, которую потомъ можно растворить въ водѣ и очистить перекристаллизациею. Кристаллы представляютъ составъ $\text{SnNa}^2\text{O}^3\text{H}_2\text{O}$ — если выдѣляются изъ нагрѣтыхъ крѣпкихъ растворовъ, и $10\text{H}_2\text{O}$ — если кристаллизуются при низкой температурѣ. Эта соль употребляется для програвы въ красильномъ дѣлѣ. Метаоловянная кислота съ холоднымъ растворомъ NaHO даетъ соль состава $(\text{NaHO})^5\text{SnO}^3\text{H}_2\text{O}$, откуда Фреми и заключаетъ о полимерности метаоловянной кислоты.

Олово, подобно другимъ металламъ и многимъ металлоидамъ, даетъ свою перекисную форму или **надь-оловянную окись**, полученную Спрингомъ (1889) въ видѣ гидрата $\text{H}^2\text{Sn}^2\text{O}^7 = 2(\text{SnO}^3)\text{H}_2\text{O}$ при смѣшеніи раствора SnCl_2 , содержащаго избытокъ HCl , съ свѣже полученною водною перекисью барія. Получаемую мутную жидкость подвергаютъ діализу, и послѣ него остается въ діализаторѣ студенистая масса, при высушиваніи оставляющая $\text{Sn}^2\text{H}_2\text{O}^7$, которая выше 100° выдѣляетъ кислородъ, оставляя SnO^2 . Очевидно, что SnO^3 также относится къ SnO^2 , какъ H^2O^2 къ H^2O или ZnO^2 къ ZnO и т. п.

Между аналогами Si олово занимаетъ то же мѣсто, какъ Cd и In между аналогами Mg и Al, и какъ для этихъ послѣднихъ извѣстны, сверхъ того, тяжелѣйшіе аналоги, съ высокимъ атомнымъ вѣсомъ и съ особою совокупностью свойствъ, именно Hg и Tl, такъ точно и для кремнія извѣстенъ **свинецъ**, какъ тяжелѣйшій аналогъ ($\text{Pb} = 207$), съ рядомъ какъ сходственныхъ, такъ и своеобразныхъ свойствъ. Высшія формы свинцовыхъ соединений PbX^4 , напр., PbO^2 и PbCl^4 , гораздо менѣе прочны въ химическомъ смыслѣ, чѣмъ низшія соединения: PbX^2 , PbO , PbCl^2 и т. п. Они отвѣчаютъ обычнымъ соединениямъ свинца и притомъ PbO есть, хотя и не особо энергическое, но явное основаніе, дающее легко основныя соли $\text{PbX}^2(\text{PbO})^n$. Но хотя соединения PbX^4 мало прочны, они все же представляютъ много сходства съ соответственными соединениями олова SnO^2 , какъ видно, напр., изъ того, что PbO^2 есть слабая кислота,

дающая соль PbK^2O^3 , PbCl^4 — жидкость, какъ SnCl^4 , неизмѣняемая сѣрною кислотой, PbF^4 даетъ двойныя соли, какъ SnF^4 или SiF^4 (Браунеръ 1894, см. гл. 11, выноска 49 bis), $\text{Pb}(\text{C}^2\text{H}^3)^4$ сходно съ $\text{Sn}(\text{C}^2\text{H}^3)^4$ и т. д. Все показываетъ, что свинецъ есть истинный аналогъ олова, какъ Hg кадмія [41 bis].

Свинецъ, хотя и рѣдко, но зато значительными массами, встрѣчается въ природѣ въ видѣ **свинцоваго блеска** PbS , т. е. сѣрнистаго свинца [42]. Уд. вѣсъ PbS 7,58, онъ сѣраго цвѣта, кристаллы правильной системы, съ сильнымъ металлическимъ блескомъ, въ кислотахъ ни природный, ни искусственный (черный осадокъ отъ H^2S въ соляхъ PbX^2) нерастворимъ [42 bis], плавится въ жару, на воздухѣ и многими окислителями (H^2O^2 , KNO^3) можетъ быть вполне или отчасти переведенъ въ нерастворимую бѣлую сѣрно-свинцовую соль PbSO^4 . Въ этой послѣдней соли, также въ водѣ нерастворимой [43], свинецъ рѣдко встрѣчается въ природѣ. Также довольно рѣдка и хромовая, ванадіевая, фосфорная и т. п. соли свинца. Только угольная соль, PbCO^3 , встрѣчается иногда большими массами, особенно на Алтаѣ. Обработка сѣрнистаго свинца ведется

[41 bis] Хотя въ общежитіи, судя по сходству металловъ, давно признавалась аналогія Pb и Sn, но съ химической точки зрѣнія она узана лишь съ помощію періодической системы элементовъ.

[42] Въ древнѣйшихъ первичныхъ породахъ часто встрѣчаются смѣшанныя руды, содержащія мѣдныя соединения и смѣси PbS и ZnS . Такъ какъ раздѣленіе самыхъ металловъ трудно, то дѣлать руды примѣная или отборку, или механич. сортированіе. Въ Россіи во многихъ мѣстахъ на Кавказѣ и въ Донецкой области (Нагольчикъ) найдена такая комбинація рудъ.

[42 bis] Сѣрнистый свинецъ въ присутствіи цинка и соляной кислоты вполне восстанавливается въ металлическій свинецъ, выдѣляя почти всю сѣру въ видѣ сѣроводорода.

[43] PbSO^4 встрѣчается въ природѣ (англентитъ) въ прозрачныхъ и блестящихъ кристаллахъ, изоморфныхъ съ BaSO^4 , уд. вѣсъ 6,3. Та же соль образуется при смѣшеніи сѣрной кислоты и растворимыхъ ея солей съ растворами солей свинца въ видѣ тяжелаго бѣлаго осадка, почти нерастворимаго въ водѣ и кислотахъ, но растворяющагося въ растврѣ винно-амміачной соли въ присутствіи избытка амміака, а также въ вѣдомъ амміакѣ, что позволяетъ отличить эту соль отъ подобныхъ же солей стронція и барія.

нерѣдко для добычи содержащагося въ немъ серебра, но, однако, и самъ свинецъ имѣетъ обширное приложеніе въ практикѣ, а потому эта добыча идетъ въ огромныхъ размѣрахъ. Для этого употребляются многіе способы. Иногда разлагаютъ сѣрнистый свинецъ, при накаиваніи, чугуномъ. При этомъ желѣзо отнимаетъ сѣру отъ свинца и даетъ легкоплавкое сѣрнистое желѣзо, несмѣшивающееся съ болѣе тяжелымъ восстановленнымъ свинцомъ. Чаше употребляется способъ, состоящій въ томъ, что руду свинца (она должна быть чиста, т. е. съ малою подмѣсю горныхъ породъ, которыя легко отдѣлать промывкою) накаиваютъ въ окислительномъ пламени отражательной печи при избыткѣ воздуха. При этомъ часть сѣрнистаго свинца образуетъ сѣрносвинцовую соль $PbSO_4$ и окись свинца. Когда окисленіе части свинца произошло, необходимо прекратить доступъ воздуха, и тогда окисленные соединения свинца съ оставшимся сѣрнистымъ свинцомъ при переѣшиваніи вступаютъ въ реакцію, дающую сѣристый газъ и металлическій свинецъ. Сперва изъ $PbS + O_3$ происходитъ $PbO + SO_2$, а также изъ $PbS + O_4$ образуется сѣрносвинцовая соль $PbSO_4$, а потомъ PbO и $PbSO_4$ реагируетъ съ остальнымъ PbS , а именно: $2PbO + PbS = 3Pb + SO_2$, а также $PbSO_4 + PbS = 2Pb + 2SO_2$ [44].

[44] Последнее изъ указанныхъ разложеній $PbS + PbSO_4 = 2Pb + 2SO_2$ по I. В. Наппау (1894) идетъ въ дѣйствительности гораздо сложнѣе, а именно часть PbS растворяется въ Pb и образуетъ шлакъ, содержащій PbO , PbS и $PbSO_4$, а съ SO_2 улетучивается часть свинца въ видѣ соединенія PbS^2O_2 , которое происходитъ и въ другихъ случаяхъ, но до сихъ поръ подробнѣе не изслѣдовано.

Кромѣ указанныхъ способовъ для извлеченія свинца изъ PbS , смѣшаннаго съ горными породами, принимаютъ обжиганіе (удаленіе S въ видѣ SO_2) и выплавку въ шахтенныхъ печахъ съ плавнями, углемъ и вдуваніемъ воздуха, подобно тому, какъ получаютъ чугунъ (гл. 22).

Такъ какъ свинецъ легко восстанавливается изъ своей руды, а самая его руда представляетъ уже металлическій видъ, то не мудрено, что его знали еще въ древности, и свѣдѣнія о его свойствахъ были хорошо извѣстны алхимикамъ, называвшимъ его сатурномъ, откуда перешло это названіе въ медницу. Оттого называютъ искусно-свинцовую соль, имѣющую сладковатый вкусъ, сахаромъ-са-

вѣшній видъ свинца, конечно, извѣстенъ каждому; удѣльный вѣсъ его равенъ 11,3; синеватый цвѣтъ и металлическій блескъ свѣжаго разрѣза свинца быстро исчезаютъ при сохраненіи на воздухѣ, потому что онъ покрывается слоємъ, правда весьма небольшимъ, окиси и солей, получающихся при доступѣ влаги и кислотъ воздуха. Плавится при 320° , изъ расплавленнаго состоянія кристаллизуется октаэдрами. Его мягкость проявляется въ той гибкости, которую имѣютъ свинцовыя трубы и листы, въ томъ, что свинецъ рѣжется ножомъ, и въ томъ, что онъ пишеть, оставляя сѣрную черту. Будучи столь мягкимъ, свинецъ, конечно, не можетъ имѣть многихъ изъ тѣхъ примѣненій, какія свойственны большинству другихъ металловъ, но за то, представляя металлъ, трудно измѣняющійся отъ химическихъ дѣятелей, и будучи способенъ сплавляться и выгибаться въ листы, трубы и т. п., свинецъ весьма драгоцененъ для многихъ другихъ техническихъ примѣненій. Его трубы употребляются для проведенія воды [45] и многихъ другихъ жидкостей, а листы для обкладки разныхъ сосудовъ, вмѣщающихъ жидкости, дѣйствующія на прочіе металлы, напр., многія кислоты. Это особенно касается до сѣрной и соляной кислотъ, потому что онѣ не дѣйствуютъ при обык. температурѣ на сплошной свинецъ и если образуютъ $PbSO_4$ и $PbCl_2$, то эти соли, какъ нерастворимыя ни въ водѣ, ни въ кислотахъ, прикрываютъ остальную массу металла отъ дальнѣйшаго измѣненія [46]. Всѣ растворимыя препа-

турномъ, металлическій свинецъ, восстановленный изъ раствора свинцовыхъ солей цинкомъ и имѣющій видъ вѣтвистой массы сросшихся кристалловъ, называютъ *сатурновымъ деревомъ* и т. п.

[45] Свѣжій, новыя свинцовыя трубы сообщаютъ водѣ нѣкоторое количество свинцовыхъ соединений, происходящихъ отъ содержанія въ водѣ хлорола, углекислоты и пр. Но скоро свинцовыя трубы, отъ дѣйствія протекающей воды, покрываются слоємъ солей $PbSO_4$, $PbCO_3$ и $PbCl_2$, которыя въ водѣ не растворяются, и тогда свинцовыя водопроводы становятся безвредными для потребителей.

[46] Свинецъ находитъ примѣненіе въ практикѣ и также, вслѣдствіе своего значительнаго относительнаго вѣса, для отливки, въ

раты свинца ядовиты. Свинецъ при бѣлокалильномъ жарѣ отчасти возгоняется, причѣмъ пары его окисляются, горятъ. Окисленіе свинца производится весьма легко также и при низшихъ температурахъ. Свинецъ разлагаетъ воду только при бѣлокалильномъ жарѣ, а изъ кислотъ, раскисляя ихъ, не выдѣляетъ водорода, за исключеніемъ развѣ одной очень крѣпкой соляной кислоты и притомъ кипящей. Сѣрная кислота, разбавленная водою, не дѣйствуетъ на него или дѣйствуетъ весьма слабо съ поверхности, но крѣпкая, при нагрѣваніи, разлагается имъ съ выдѣленіемъ SO^2 . Лучшимъ растворителемъ для свинца служить азотная кислота, которая переводитъ его въ растворимую соль $Pb(NO^3)^2$. Хотя кислоты такимъ образомъ непосредственно съ трудомъ дѣйствуютъ на свинецъ, что и составляетъ важное свойство металла для пракческаго примѣненія, но при доступѣ воздуха свинецъ (какъ мѣдь) чрезвычайно легко реагируетъ со многими кислотами, даже сравнительно мало энергичными. Въ особенности ясно и часто примѣняется въ практикѣ дѣйствіе уксусной кислоты на свинецъ. Если погрузить свинецъ въ уксусную кислоту, то онъ не измѣнится вовсе

смѣшеніи съ небольшимъ количествомъ другихъ металловъ, пуль и дроби. Значительное количество его употребляется для извлеченія серебра и золота изъ бѣдныхъ рудъ (вмѣсто ртути) и для химическихъ препаратовъ, изъ него приготовляемыхъ, въ особенности бѣлѣтъ и желатино-кромъ или хромовосвинцовой соли $PbCrO^4$, отличающейся рѣзкимъ желтымъ окрашиваніемъ, вслѣдствіе котораго она и употребляется въ значительномъ количествѣ въ красильномъ искусствѣ, преимущественно для окраски бумажныхъ тканей въ желтый цвѣтъ. Ее образуютъ на ткани, заставляя реагировать растворимую соль свинца на хромовокалиевую соль. Такая хромовосвинцовая соль встрѣчается также въ природѣ подъ именемъ красной свинцовой руды. Она нерастворима ни въ водѣ, ни въ уксусной кислотѣ, но растворяется въ ѣдкомъ налѣ. Для такъ называемой оловянной посуды идетъ сплавъ 5 ч. Sn и 1 ч. Pb, для припоя сплавъ съ $\frac{1}{2}$, съ 1 и съ 2 ч. Sn. По отношенію къ сплавамъ Pb и Sn очень ясно, по наблюденію Купфера, Рудберга, можно отличить сплавъ $PbSn^2$, п. ч. при остываніи сплавовъ Pb и Sn паденіе температуры останавливается на 187° , когда застываетъ именно сплавъ такого состава. Все прочіе сплавы имѣютъ высшую темп. плавленія. Очевидно, что здѣсь лежитъ евтектическая точка (Гл. 1, вын. 58).

и не переходитъ въ растворъ, но если часть свинца погрузить въ кислоту, а другую оставить въ прикосновеніи съ воздухомъ или просто облить свинецъ тонкимъ слоемъ уксусной кислоты, такъ, чтобы воздухъ имѣлъ прикосновеніе къ металлу, то свинецъ образуетъ съ кислородомъ воздуха окись, соединяющуюся съ уксусной кислотой и даетъ растворимую въ водѣ уксусно-свинцовую соль. При этомъ происходитъ не только средняя соль, но и основныя соли [47].

Окисляясь въ присутствіи воздуха [48], при накаливаніи или въ присут-

[47] Средняя уксусно-свинцовая соль, называемая въ практикѣ свинцовымъ сахаромъ, вслѣдствіе того, что имѣетъ сладковатый вкусъ, содержитъ $Pb(C^2H^3O^2)^2 \cdot 3H^2O$. Эта соль получается въ кристаллахъ только изъ кислыхъ растворовъ. Она способна растворять еще окись свинца и металлическій свинецъ въ присутствіи воздуха. При этомъ образуется растворимая въ водѣ и спиртѣ основная соль состава $Pb(C^2H^3O^2)^2 \cdot PbH^2O^2$. Такъ какъ число паевъ здѣсь четное и таково же, какъ и въ гидратѣ уксусной кислоты $C^2H^4O^2 \cdot H^2O = C^2H^3(OH)$, то эту соль можно представить какъ зтогъ гидратъ, въ которомъ два водорода замѣнены свинцомъ, т. е. $C^2H^3(OH)(O^2Pb)$. Эта основная соль употребляется въ медицинѣ, какъ наружное средство для прикладыванія къ ранамъ (свинцовая примочка) и т. д., а также и въ техникѣ, какъ средство для полученія свинцовыхъ бѣлѣтъ. Известны и другія основныя уксусно-свинцовыя соли, содержащія еще большее количество окиси свинца. По вышеуказанному представленію о составѣ основ. уксусно-свинцовой соли возможна еще соль состава $(C^2H^3)^2(O^2Pb)^2$, но, повидимому, известны и болѣе основныя соли. Такъ какъ характеръ солей зависитъ также и отъ свойства того основанія, которое ихъ даетъ, то должно видѣть, что свинецъ образуетъ гидратъ состава HO^2PbON , заключающій два водяныхъ остатка, потому или одинъ, или оба они могутъ замѣняться остатками кислоты. Если замѣнены оба водяные остатка, получается средняя соль $XPbX$, если же замѣна произошла только съ однимъ водянымъ остаткомъ, то получается основная соль $XPbON$. Но свинецъ даетъ не только такой нормальный гидратъ, но еще и полигидраты $Pb(OH)^2 \cdot nPbO$, и если представимъ, что въ такихъ полигидратахъ происходитъ замѣна обоихъ водяныхъ остатковъ кислотными остатками, то способность образовать основныя соли объясняется изъ свойствъ того основанія, которое въ нихъ входитъ.

[48] Немногія соединенія известны для низшаго типа PbX и еще менѣе для промежуточнаго PbX^2 . Къ первому относится такъ называемая недокись свинца Pb^2O , получающаяся при прокалываніи шавелево-свинцовой соли C^2PbO^4 безъ доступа воздуха. Это есть

ствіи кислотъ свинець даетъ соединенія — типа PbX^2 . Окись свинца PbO известна въ практикѣ подъ именемъ **глета** или **зильберглета** (такое названіе происходитъ отъ того, что этотъ глетъ получается при добычѣ серебра — Silber — изъ свинцовыхъ рудъ) и **маскикота**. Если температура при окисленіи накаленного свинца на воздухѣ была высока, то образующаяся окись плавится и при охлажденіи легко получается въ сплавленныхъ массахъ, разбивающихся на чешуйки сѣрожелтоватаго цвѣта, удѣльнаго вѣса 9,3; въ этомъ видѣ она носитъ названіе глета. Глетъ примѣняется преимущественно для полученія свинцовыхъ солей и для извлеченія самого свинца, а также и при варкѣ высыхающихъ маслъ, напр., льняного масла, т. е. при изготовленіи олифы [49]. При осторожномъ же окисленіи и слабomъ накаливаніи свинець даетъ порошкообразную (несплавленную) окись, известную подъ названіемъ **маскикота**. Легче всего въ лабораторіяхъ онъ получается при накаливаніи азотносвинцовой соли или гидрата окиси свинца. Онъ имѣетъ желтый цвѣтъ и смоченный водою труднѣе чѣмъ глетъ притягиваетъ угольную кислоту воздуха, причина чего зависитъ вѣроятно отъ образованія на поверхности части двуокиси свинца, на которую кислоты не дѣйствуютъ. Во всякомъ случаѣ, окись свинца сравнительно легко раство-

черный порошокъ, легко распадающійся при дѣйствіи кислотъ и даже при простомъ накаленіи на металлической свинець и окись свинца. Такой характеръ всѣхъ недокисей. Ихъ трудно считать самостоятельными солеобразными окислами, п. ч. имъ не отвѣчаетъ цвѣтъ солей. Такойъ же сурикъ (см. далѣе).

[49] При варкѣ высыхающихъ маслъ (льняное, маковое и т. п.), окись свинца отчасти переходитъ въ растворъ, образуя мылообразное соединеніе, способное притягивать кислородъ и твердѣть въ смолоподобную массу, которая и образуетъ засохшую масляную краску. Быть можетъ, здѣсь, однако, дѣйствуетъ отчасти и глицеринъ. Осовецкій, насыщая олифу солями нѣкоторыхъ металловъ, придавъ маслянымъ краскамъ, составляемымъ на такой олифѣ, особую прочность.

Смѣшавъ очень мелко истертый глетъ съ глицериномъ (на 50 гр. глета 5 куб. с. безводн. глицерина), получаютъ очень быстро (2 минуты) твердую *свицую-глицериновую замазку*, нерастворимую ни въ водѣ, ни въ маслахъ и пригодную при составленіи приборовъ.

рняется въ азотной и уксусной кислотахъ. Она въ водѣ мало растворима, но сообщаетъ ей щелочную реакцію, образуя, конечно, первоначально гидратъ. Такой **гидратъ** получается въ видѣ бѣлаго осадка при дѣйствіи небольшого количества щелочи на растворъ солей свинца. Избытокъ щелочи растворяетъ выдѣляющійся гидратъ, что показываетъ сравнительно нѣрѣзкія основныя свойства окиси свинца. Нормальный гидратъ свинца, который соответствовалъ бы составу среднихъ солей этого металла, $Pb(OH)^2$, въ отдѣльности неизвѣстенъ, а известно полимерное соединеніе этого гидрата съ окисью свинца $Pb(OH)^2 \cdot 2PbO$ или $Pb^3O^2(OH)^2$. Этотъ послѣдній получается въ видѣ бѣлыхъ, блестящихъ, октаэдрическихъ кристалловъ при смѣшеніи основной уксусно-свинцовой соли съ амміакомъ, при слабomъ нагреваніи. Онъ притягиваетъ угольную кислоту воздуха. Щелочной растворъ гидрата при кипяченіи выдѣляетъ окись свинца въ видѣ кристаллическаго порошка. Окись свинца образуетъ только немногія растворимыя соли, напр., уксусную и азотную. Большинство ея солей ($PbSO^4$, $PbCO^3$, PbJ^2 и т. д.) нерастворимо въ водѣ. Соли эти безцвѣтны или слабо желтоваты, если кислота безцвѣтна. Въ окиси свинца **способность давать основныя соли** $PbX^2 \cdot nPbO$ или $PbX^2 \cdot nPbH^2O^2$ чрезвычайно развита. Мы видѣли уже такую же способность въ магnezіи, а также въ соляхъ окиси ртути, но окись свинца еще болѣе легко образуетъ основныя соли, хотя двойныя соли здѣсь образуются рѣже [50].

Изъ растворимыхъ минеральныхъ со-

[50] Весьма поучительно замѣтить, что свинець образуетъ легко не только основныя соли, но и такія, въ которыхъ находится нѣсколько кислотныхъ группъ. Такъ, напр., углесвинцовая соль образуетъ соединеніе съ хлористымъ свинцомъ и сѣрносвинцовою солью. Первое соединеніе, известное подъ названіемъ **рогового свинца**, имѣетъ составъ $PbCO^3 \cdot PbCl^2$, образуетъ въ природѣ блестящія квадратныя призмы и получается искусственно при простомъ кипяченіи хлористаго свинца съ углесвинцовой солью. Подобное же соединеніе среднихъ солей $PbSO^4 \cdot PbCO^3$ встрѣчается въ природѣ подъ именемъ **лапарнита**, въ одноосновныхъ кристаллахъ. **Левдгилитъ** содержитъ $PbSO^4 \cdot 3PbCO^3$ и также находится въ желтова-

лей свинца наиболѣе извѣстна и чаще всего примѣняется въ химической практикѣ **азотносвинцовая соль** $Pb(NO_3)_2$, получающаяся прямѣмъ раствореніемъ свинца или его окиси въ азотной кислотѣ, кристалл. въ октаэдрахъ, имѣетъ уд. вѣсъ 4,5. При кипяченіи раствора этой соли съ глетомъ образуется основная соль, состава $Pb(OH)(NO_3)$, въ видѣ кристаллическихъ иголъ, малорастворимыхъ въ холодной водѣ, а въ горячей водѣ довольно легко растворяющихся, а потому подобныхъ во многомъ хлористому свинцу. Накаливая азотносвинцовую соль, получаютъ или окись свинца или ея соединенія съ перекисью. **Хлористый свинецъ** $PbCl_2$ осаждается при смѣшеніи крѣпкихъ растворовъ солей Pb съ HCl или MCl . Впрочемъ, въ нагрѣтой водѣ $PbCl_2$ растворяется въ довольно значительныхъ количествахъ, а потому, если растворы слабы или нагрѣты, осадка $PbCl_2$ не происходитъ, и при охлажденіи раствора $PbCl_2$ выдѣляются блестящіе призматическіе кристаллы этой соли. Они легко плавятся при нагрѣваніи (какъ $AgCl$, но въ амміакѣ не растворяются). Иногда эта соль встрѣчается въ природѣ; при накалываніи на воздухѣ она мѣняетъ половину хлора съ

кислородомъ, чрезъ что образуется основная соль или хлорокись свинца $PbCl_2PbO$, которую можно получить сплавленіемъ между собою $PbCl_2$ съ PbO . Реакція хлористаго свинца съ водянымъ паромъ ведетъ къ тому же, что вновь подтверждаетъ слабый основной характеръ окиси свинца: $2PbCl_2 + H_2O = PbCl_2PbO + 2HCl$. Водяной растворъ хлористаго свинца отъ прибавленія амміака даетъ бѣлый осадокъ, теряющій при накалываніи воду и представляющій составъ $Pb(OH)ClPbO$. Это соединеніе происходитъ при дѣйствіи раствора хлористыхъ металловъ на другія растворимыя основныя соли свинца [51].

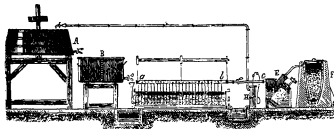
Изъ основныхъ солей окиси свинца наиболѣе распространена углекислая соль или **свинцовыя бѣлила**, имѣющія важное въ практикѣ свойство, такъ называемое, кроющей способности, какая не замѣчается въ другихъ бѣлыхъ порошковатыхъ тѣлахъ. Эта способность состоитъ въ томъ, что малое количество свинцовыхъ бѣлилъ, смѣшанное съ масломъ, распределяется равномерно, и при наложеніи такой смѣси на поверхность (напр., дерева или металла) она не просвѣчиваетъ (напр., прожилки дерева) [52]. Свинцо-

тыхъ одноключенныхъ таблицахъ. Описывая кремнеземъ, мы подробно развивали понятіе о полимеризаціи, которую необходимо допустить и въ составъ многихъ другихъ окисловъ. Такъ, можно думать, что PbO и PbO_2 представляютъ тѣла полимерныя, какъ и SiO_2 , т. е. частица двуокиси свинца будетъ Pb_nO^{2n} , а окиси Pb_nO^n . Это соображеніе о сложности частицы окиси свинца не имѣло бы реального значенія и не могло бы войти въ разрядъ допустимыхъ представленій, если бы не существовали вышеупомянутыя основныя и смѣшанныя соли свинца. Окись отвѣчаетъ, очевидно, и солямъ состава Pb_nX^{2n} , а такъ какъ по этому представленію число X овъ въ соляхъ свинца значительно, то и понятно, что онѣ могутъ быть разнообразны. Тогда, когда часть этихъ X овъ замѣнена водянымъ остаткомъ (ОН) или кислородомъ $X^2 = O$, а другая часть замѣнена кислотнымъ остаткомъ X , тогда получаются основныя соли, а когда часть X овъ замѣнена одними кислотными остатками, а другая часть другими, тогда получаются тѣ смѣшанныя соли, о которыхъ теперь зашла рѣчь. Понятіе о полимеризаціи окисловъ, проводимое мною съ 1-го изданія этого сочиненія (1869 г.), нынѣ начинается распространяться въ общемъ сознаніи и прилагается многими при изслѣдованіи гидратовъ и основныя солей разныхъ металловъ.

[51] При смѣшеніи раствора основной углекислосвинцовой соли съ растворомъ хлористаго свинца также получается подобная основная соль, которая имѣетъ бѣлый цвѣтъ, отчего и употребляется наместо свинцовыхъ бѣлилъ. Образование ея: $2PbX(OH)PbO + PbCl_2 = 2Pb(OH)ClPbO + PbX_2$. Въ природѣ встрѣчаются подобныя основныя соединенія свинца, напр., таковъ менидицитъ $PbCl_2PbO$, являющійся въ видѣ блестящихъ желтовато-бѣлыхъ массъ. При прокалываніи сурьки съ напатыремъ происходитъ подобныя же многочисленныя соединенія хлористаго свинца, образуя употребляемую въ практикѣ *кассельскую* или минеральную *желтую краску* состава $PbCl_2PbO$. **Лодыстый свинецъ** Pb_3 еще менѣе растворимъ, чѣмъ хлористый свинецъ, а потому получается при смѣшеніи KJ съ растворомъ свинцовыхъ солей. Выдѣляется въ видѣ желтаго порошка, который можетъ быть растворенъ въ кипящей водѣ и при охлажденіи выдѣляется въ видѣ сильно блестящихъ, кристаллическихъ чешуекъ желтаго цвѣта. Соли $PbBr_2$, PbF_2 , $Pb(CN)_2$, $Pb^2Fe(CN)_6$ также нерастворимы въ водѣ и образуютъ бѣлые осадки. Онѣ также способны давать двойныя соли.

[52] Замѣчательно, что между варенымъ льнянымъ масломъ и свинцовыми бѣлилами существуетъ родъ особаго притяженія, которое видно изъ слѣдующаго опыта. Въ водѣ

вья бѣлила или **основная угле-свинцовая соль**, послѣ высушиванія до 120° , имѣетъ составъ $Pb(OH)^2PbCO_3$ [53]. Она можетъ быть получена прибавленіемъ раствора соды къ раствору другихъ основныхъ солей свинца, напр., основной уксусной соли, а также и при дѣйствіи на растворъ этой послѣдней угольной кислоты. Для этого въ сосудъ CD наливается растворъ основной уксусносвинцовой соли, приготовляемой въ чанѣ А, куда кладется



Заводскій способъ приготовленія свинцовыхъ бѣлилъ. 1. со.

глетъ и накачивается насосомъ Н растворъ уксусносвинцовой соли, которая остается отъ дѣйствія CO_2 на основную соль. Въ А образуется основная соль состава, близкаго къ $Pb^4(OH)^6(C^2H^3O^2)^2$, а растворъ этой соли съ $2CO_2$ даетъ въ осадкѣ $Pb^3(OH)^2(CO^3)^2$; въ растворѣ

растираютъ свинцовыя бѣлила. Хотя они и тяжелѣе воды, но могутъ нѣкоторое время висѣть въ ней и размачиваются водою хорошо, такъ что размельченіе производится полное: тогда прибавляютъ варенаго масла и взбалтываютъ. При этомъ отстаивается на днѣ сосуда смѣсь масла съ свинцовыми бѣлилами. Хотя масло легче воды, оно не всплываетъ, а удерживается бѣлилами и съ ними тонетъ подъ водою. При этомъ, однако, нѣтъ никакого болѣе полного соединенія и даже нѣтъ никакого растворенія. Если полученную смѣсь облить потомъ эфиромъ или какою-либо другою жидкостью, которую растворитъ масло, оно переходитъ въ растворъ и оставляетъ неизмѣненныя бѣлила.

[53] Свинецъ бѣлила можно разсматривать какъ соль, отнѣчающую нормальному гидрату угольной кислоты $C(OH)^4$, въ которомъ $\frac{3}{4}$ водорода замѣнены свинцомъ. Известна и соль такого состава, гдѣ весь водородъ этого гидрата угольной кислоты замѣненъ свинцомъ, т. е. CO^4Pb^2 . Она получается въ видѣ кристаллическаго, бѣлаго вещества при дѣйствіи воды и угольной кислоты на свинецъ. Средняя же соль, $PbCO_3$, встрѣчается въ природѣ подъ названіемъ кристалловъ свинцовой руды (уд. вѣсъ 6.47), въ кристаллахъ, изоморфныхъ съ арагонитомъ, и образуется двойнымъ разложениемъ азотно-свинцовой соли съ содою въ видѣ бѣлаго, тяжелаго осадка.

же остается средняя уксусная соль $Pb(C^2H^3O^2)^2$, которую насосомъ и накачиваютъ обратно въ чанъ А, гдѣ лежитъ PbO и гдѣ средняя соль опять даетъ (при взбалтываніи) основную. Она спускается въ сосудъ В, а оттуда въ CD. Въ этотъ послѣдній пропускаютъ CO_2 (изъ генератора F), причѣмъ получаютъ въ осадкѣ бѣлила [53 bis].

Для того, чтобы видѣть переходъ отъ окиси свинца PbO къ двуокиси или свинцовому ангидриду PbO_2 , должно обратить вниманіе на промежуточную окись или **сурикъ** Pb^3O^4 [54]. Онъ употребляется въ значительномъ количествѣ въ практикѣ, потому что представляетъ довольно прочную желтовато-красную краску, употребляемую для окраски смолъ (шеллака, канифоли и др.), составляющихъ сургучъ, и для состава очень прочной масляной краски,

[53 bis] Одинъ изъ многихъ способовъ, которыми приготовляютъ бѣлила, состоитъ въ смѣшеніи масскота съ уксусною кислотою или свинцовымъ сахаромъ и въ оставленіи этой смѣси (по временамъ вновь пережминаяемой) въ воздухѣ, содержащемъ угольную кислоту, которая съ поверхности поглощается образовавшеюся основною солью. Послѣ повторенныхъ пережмиваній (съ добавленіемъ воды) вся масса превращается въ бѣлила, зерно которыхъ тогда получается очень мелкимъ.

[54] Если гидратъ окиси свинца растворить въ рѣдкомъ кали и къ такому щелочному раствору прибавить хлорноватистоазотную соли, то кислородъ этой послѣдней дѣйствуетъ на растворенную окись свинца и превращаетъ часть ея въ двуокись, такъ что получается такъ называемая **полтурная окись свинца**; эмпирической составъ ея Pb^2O^3 . Вѣроятно, она есть ничто иное, какъ свинцово-свинцовая соль, т. е. представляетъ гидратъ двуокиси $PbO(OH)^2$, въ которомъ два водорода замѣнены свинцомъ $PbO(O^2Pb)$. Образующееся въ осадкѣ бурое соединеніе, при дѣйствіи слабыхъ кислотъ, напр., азотной, даже при обыкновенной температурѣ, распадается на нерастворимую двуокись свинца и растворъ соли окиси свинца. При накаиваніи это соединеніе выделяетъ кислородъ. Это вещество растворяется въ соляной кислотѣ, образуя желтую жидкость, въ которой содержится $PbCl^2$ и $PbCl^4$, но послѣднее даже при обыкновенной температурѣ въ скоромъ времени выделяетъ избытокъ хлора, и въ немъ тогда остается только $PbCl^2$. Чтобы видѣть отношеніе сурика Pb^3O^4 къ полтур-

употребляемой въ особенности для окраски металловъ, преимущественно потому, что высыхающія масла, какъ, напр., льняное, конопляное, съ сурикомъ, какъ и со многими свинцовыми солями, скоро сохнутъ. Приготовляется сурикъ слабымъ нагрѣваніемъ на воздухѣ массикота, для чего употребляются печи въ два этажа. Въ нижнемъ этажѣ свинецъ превращается въ массикотъ, а въ верхнемъ, имѣющемъ низшую температуру (около 300°), массикотъ превращается въ сурикъ. Фреми и др. доказали непостоянство состава сурика при разныхъ способахъ приготовления и разлагаемость его кислотами съ образованіемъ раствора солей окиси свинца и двуокиси свинца, нерастворимой въ кислотахъ. Особенно важно было искусственное полученіе (синтезъ) сурика чрезъ двойное разложеніе. Для этого Фреми смѣшавъ щелочный растворъ свинцовокаліевой соли K^2PbO^3 (приготовляемой раствореніемъ PbO^2 въ сплавленномъ ѣдкомъ кали) [54 bis] со щелочнымъ же растворомъ окиси свинца. При этомъ получается желтый осадокъ гидрата сурика, который при слабомъ прокалываніи теряетъ воду и превращается въ яркочерный безводный сурикъ, — Pb^3O^4 . Сурикъ доставляетъ самое обыкновенное средство для полученія двуокиси свинца или свинцоваго ангидрида PbO^2 [55], по-

ной окиси свинца, должно замѣтить, что они отличаются только лишнимъ количествомъ окиси свинца, т. е. сурикъ есть основная соль предыдущаго соединенія.

[54 bis] Для полученія свинцовокаліевой соли Фреми поступалъ такимъ образомъ: въ серебряный тигель помѣщается чистая двуокись свинца PbO^2 и наливается крѣпкій растворъ чистаго ѣдкаго кали. Смѣсь нагрѣвается и изъ нея по временамъ отнимается порція для пробы, которая состоитъ въ раствореніи небольшого количествомъ воды и разложеніи полученнаго раствора азотной кислотой. Настаетъ моментъ, когда отъ прилитія азотной кислоты выдѣляется значительное количество нерастворимаго осадка PbO^2 ; тогда въ растворѣ содержится названная соль, и въ это время нужно прекратить нагрѣваніе и прилить небольшое количество воды для того, чтобы растворить образующуюся свинцовокаліевую соль. Соль выдѣляется при охлажденіи въ довольно большихъ кристаллахъ, которые имѣютъ составъ такой же, какъ и оловяннокаліевая соль, т. е. $PbO(KO)^23H^2O$.

[55] Двуокись свинца нерѣдко называютъ перекисью свинца, но такое названіе вводитъ

тому что сурикъ, будучи обработанъ слабою азотной кислотой, отдаетъ ей окись свинца, оставляя PbO^2 , на которую слабая азотная кислота не дѣйствуетъ. Составъ сурика есть Pb^3O^4 , а потому дѣйствіе на него азотной кислоты выражается уравненіемъ: $Pb^3O^4 + 4HNO^3 = PbO^2 + 2Pb(NO^3)^2 + 2H^2O$. Ту же самую двуокись получаютъ, обрабатывая струею хлора гидратъ окиси свинца, разболтанный въ водѣ. При этомъ хлоръ отнимаетъ отъ воды водородъ, а кислородъ переходитъ къ окиси свинца [56]. Разлагая крѣпкій растворъ азотно-свинцовой соли гальваническимъ токомъ, также замѣтили появленіе на положитель-

въ заблужденіе, п. ч. PbO^2 не обладаетъ свойствами настоящихъ перекисей, какъ H^2O^2 или BaO^2 и ихъ не даетъ, а ей свойственны явныя кислотныя реакціи, т. е. способность образовывать съ основаніями настоящія соли. Двуокись свинца есть нормальное, солеобразное соединеніе свинца, какъ Bi^2O^3 для висмута, SeO^2 для селена, TeO^2 для теллура и т. п. Все они съ HCl даютъ хлоръ, а настоящія перекиси тогда образуютъ H^2O^2 . Истинная перекись свинца, если будетъ получена, вѣроятно, представить составъ Pb^2O^3 или, въ соед. съ перекисью водорода, $H^2Pb^2O^7 = H^2O^2 + Pb^2O^5$; судя по примѣру перекисей, отнѣсаящихся къ сѣрной, хромовой и др. кислотамъ, какъ далѣе будетъ разсмотрѣно.

Для доказательства того, что форма PbO^2 или PbX^4 есть высшая нормальная форма соединенія свинца, важнѣе всего замѣтить, что при дѣйствіи на хлористый свинецъ $PbCl^2$ цинкъ-этила, $ZnEt^2$, можно было бы ожидать образованія хлористаго цинка $ZnCl^2$ и этилстаго свинца $PbEt^2$, но въ дѣйствительности реакція идетъ иначе. Половина свинца при этомъ выдѣляется и образуется четырехэтильный свинецъ $PbEt^4$ въ видѣ безцвѣтной жидкости, кипящей при 200° (Бутлеровъ, Франкландъ, Buckton, Calours и др.). Типъ PbX^4 выраженъ не только въ $PbEt^4$, $PbCl^4$ и PbO^4 , но еще и въ PbF^4 , полученномъ Браунеромъ (гл. 11, выш. 49 bis).

[56] При этомъ получается (Carnelley and Walker) гидратъ $(PbO^2)^2H^2O$, онъ теряетъ воду при 230°. Безводная двуокись не измѣняется до 280°, а тогда даетъ Pb^3O^4 , которая, теряя вновь кислородъ около 400°, образуетъ Pb^3O^4 . Сурикъ около 550° также теряетъ кислородъ, образуя PbO , плавящуюся безъ измѣненія около 600° и постоянную до предѣла сдѣланныхъ наблюденій (около 800°). Лучшій способъ для приготовленія чистой двуокиси свинца состоитъ въ смѣшеніи нагрѣтаго раствора $PbCl^2$ съ растворомъ бѣлыиной извести (Ферманъ). При дѣйствіи гал. тока свинцовыя соли могутъ давать не только PbO^2 , но и ея соединенія, напр. $Pb(SO^4)^2$, котор. можно разсматривать, какъ соль надсѣрной кислоты и PbO .

номъ полюсъ кристаллической двуокиси свинца; ее нашли даже въ природѣ въ видѣ чернаго кристаллическаго вещества, имѣющаго уд. вѣсъ 9,4. Полученная искусственно, она представляетъ темнубурый мелкій порошокъ, сопротивляющийся дѣйствию кислотъ, но, однако, съ крѣпкой H^2SO^4 выделяющій O и образующій PbSO^4 , а съ HCl развивающій хлоръ. Окислительная способность PbO^2 зависитъ, конечно, отъ легкости перехода въ болѣе постоянную окись свинца, которая понятна изъ всей исторіи свинцовыхъ соединений. Въ присутствіи щелочей PbO^2 переводитъ окись хрома Cr^2O^3 въ хромовую кислоту CrO^3 , причемъ образуется хромосвинцовая соль PbCrO^4 , остающаяся, однако, въ растворѣ, вслѣдствіе того, что растворяется въ тѣхъ щелочахъ. Въ особенности рѣзко окислительное дѣйствіе PbO^2 на сѣрнистый газъ SO^2 . Онъ поглощается двуокисью свинца вполне, съ образованіемъ сѣрносвинцовой соли. Это сопровождается переменною въ цвѣтѣ и нагрѣваніемъ: $\text{PbO}^2 + \text{SO}^2 = \text{PbSO}^4$. Въ смѣси съ сѣрою двуокись свинца, при растираніи, даетъ вспышку, потому что сѣра горитъ.

Къ тому же разряду соединеній свинца, къ которому относится PbO^2 , принадлежитъ **четыреххлористый свинецъ** PbCl^4 , образующійся при дѣйствіи крѣпкой соляной кислоты на PbO^2 —на холоду и при пропусканіи хлора въ воду, въ которой взболтанъ PbCl^2 . Получающійся желтый растворъ выделяетъ при нагрѣваніи хлоръ, но съ растворомъ нашатыря (Николюкинъ, 1885) даетъ въ осадкѣ двойную соль $(\text{NH}^4)^2\text{PbCl}^6$ (мало растворимую въ растворѣ нашатыря), которая при дѣйствіи крѣпкой сѣрной кислоты (Фридрихъ, 1890) даетъ PbCl^4 въ видѣ желтой жидкости, уд. вѣсъ 3,18, застывающей при -18° , при нагрѣваніи дающей $\text{PbCl}^2 + \text{Cl}^2$, а отъ H^2SO^4 неизмѣняющейся, какъ и SnCl^4 . Сюда же относится и **четырехфтористый свинецъ** Браунера, легко дающій двойныя соли и разлагающійся съ выдѣленіемъ фтора (гл. 11 вын. 49 bis) [56 bis].

[56 bis] Къ формѣ PbX^4 относятся также свинцовокислыя соли Ca и т. п. металловъ, указанныя въ гл. 3, вын. 7.

Между элементами II-й и III-й группъ мы видѣли въ четныхъ рядахъ болѣе основныя, чѣмъ въ нечетныхъ. Достаточно припомнить Ca , Sr , Ba изъ четныхъ и Mg , Zn , Cd изъ нечетныхъ. Притомъ, въ четныхъ рядахъ, по мѣрѣ увеличенія атомнаго вѣса при той же формѣ окисленія, основныя свойства возрастаютъ (кислотныя убываютъ), напр., во II-й группѣ Ca , Sr , Ba . Все то же проявляется въ IV-й и во всѣхъ слѣдующихъ группахъ. Въ четныхъ рядахъ IV-й группы находятся: Ti , Zr , Ce и Th . Ихъ высшіе окислы RO^2 , всѣ, даже самый легкій TiO^2 , имѣютъ болѣе развитыя основныя свойства, чѣмъ въ SiO^2 , и притомъ въ ZrO^2 основныя свойства видны яснѣе, чѣмъ въ TiO^2 , хотя еще остались и кислотныя способности соединяться съ основаніями. У тяжелѣйшихъ же окисловъ, CeO^2 и ThO^2 , кислотныхъ свойствъ уже и не видно. ThO^2 есть чисто основной окиселъ, какъ и CeO^2 . Эта высшая окись церія описана уже въ прошлой главѣ стр. 527, а такъ какъ титанъ и цирконій довольно рѣдки въ природѣ, имѣютъ мало практическаго примѣненія и не представляютъ новыхъ формъ соединеній, то мы надѣяны не можемъ подробно останавливаться въ этомъ сочиненіи.

Титанъ встрѣчается въ природѣ въ видѣ своего ангидрида или двуокиси TiO^2 , какъ подмѣсь кремнезема во многихъ кремнеземистыхъ минералахъ (даже въ глинѣ и бокситѣ), но находится также и отдѣльно въ видѣ полуметаллическаго **рутила** (удѣльный вѣсъ 4,2) TiO^2 (также въ диморфныхъ съ нимъ анатаза и брукита). Другой титанист. минераль, встрѣчаемый иногда въ средѣ другихъ рудъ, извѣстенъ подъ названіемъ **титанистаго желѣзняка** (въ Ильменскихъ горахъ южн. Урала, называемый ильменитомъ) FeTiO^3 . Это есть соль закиси желѣза и титановаго ангидрида. Онъ кристаллизуется въ ромбоэдрической системѣ, имѣетъ металлическій блескъ, сѣраго цвѣта, уд. вѣсъ 4,5. Третій минераль, въ которомъ титанъ въ значительномъ колич. встрѣчается въ природѣ, состоитъ изъ $\text{CaTiSiO}^5 = \text{CaOSiO}^2\text{TiO}^2$, называется **сфеномъ** или титанитъ, удѣльный вѣсъ 3,5, желтаго, зеленаго и т. п. цвѣтовъ,

кристаллизуется въ таблицахъ. Четвертый, но рѣдкій (на Уралѣ и въ немногихъ другихъ мѣстахъ), титановый минералъ состоитъ изъ титаново-известковой соли CaTiO_3 , въ видѣ черно-сѣрыхъ или буроватыхъ куб. кристалловъ, удѣльный вѣсъ 4,02, и известенъ подъ именемъ *перовскита*. Его можно получить искусственно, сплавляя сфенъ въ атмосферѣ паровъ воды и углекислоты. Кларотъ въ концѣ прошлаго столѣтія указалъ отличіе титановыхъ соединенийъ отъ всѣхъ другихъ, тогда извѣстныхъ [57].

[57] Для получения титановыхъ соединенийъ чаще всего употребляютъ рутилъ: мелко измельченный его сплавляютъ съ значительнымъ количествомъ кислой сѣрнокислой соли, до тѣхъ поръ, пока титановая окись, какъ слабое основаніе, переходитъ въ растворъ. Полученная масса послѣ охлажденія измельчается, растворяется въ холодной водѣ и осаждается NH_4HS , получается черный осадокъ, который отдѣляютъ отъ жидкости. Въ этомъ осадкѣ заключаются TiO^2 (въ видѣ гидрата) и различные сѣрнистые металлы, напр., желѣзо. Осадокъ промываютъ сперва водою, а потомъ растворомъ SO^2 , пока осадокъ не сдѣлается безцвѣтнымъ. Это послѣднее зависитъ оттого, что сѣрнистое желѣзо, заключающееся въ осадкѣ и придающее ему черный цвѣтъ, переходитъ при дѣйствіи сѣрнистой кислоты въ дитионовую соль. Остающійся гидратъ окиси титана при этомъ довольно чистъ. Для получения титановыхъ соединенийъ изъ рутила можно пользоваться также значительною летучестью хлористаго титана, образующагося при сильномъ прокалываніи въ сухомъ хлорѣ смѣси TiO^2 съ углемъ. Въ дистиллатѣ получается хлористый титанъ TiCl^4 . Онъ легко очищается, потому что имѣетъ постоянную температуру кипѣнія 136° . Уд. вѣсъ $\text{TiCl}^4=1,76$; это есть безцвѣтная жидкость, дымящая на воздухѣ и растворяющаяся вполнѣ въ водѣ, если при смѣшеніи избѣгать нагреванія. Если дѣйствіе TiCl^4 на воду будетъ сопровождаться нагреваніемъ, то большая часть TiO^2 выдѣляется изъ раствора, переходя въ метатитановую кислоту. Такое разложеніе кислыхъ растворовъ титановой кислоты совершается вслѣдствіе того, когда она нагревается, и особенно легко при употребленіи сѣрной кислоты, какъ и у металлозвѣтной, которую титановая напоминаетъ во многихъ отношеніяхъ. Прокаливая гидратъ окиси титана, получаютъ безцвѣтный порошокъ ангидрида TiO^2 ; въ этомъ видѣ онъ уже нерастворимъ ни въ кислотахъ, ни въ щелочахъ, плавится только въ пламени гремучаго газа и, подобно кремнезему, растворяется при сплавленіи со щелочами и ихъ углекислыми солями. Но, какъ видно было уже выше, онъ растворяется также при сплавленіи и съ значительнымъ избыткомъ кислой сѣрнокислой соли, то-есть при этомъ реагируетъ, какъ сла-

съ титаномъ очень сходенъ, но обладаетъ уже болѣе явнымъ основнымъ

бое основаніе. Это и составляетъ основной характеръ титановой двуокиси; въ ней замѣтны, хотя еще все-таки очень слабо развиты, и основныя свойства вмѣстѣ съ кислотными. Славъ, полученный изъ титановаго ангидрида и щелочи, при обработкѣ водою, отдаетъ ей щелочи, а въ остаткѣ получается труднорастворимая многотитановая соль $\text{K}^2\text{TiO}^2\cdot n\text{TiO}^2$. Тотъ гидратъ, который осаждается амміакомъ изъ растворовъ, полученныхъ изъ сплава TiO^2 съ кислотою сѣрнокислѣвою солью, при высушиваніи представляетъ аморфную массу, состава $\text{Ti}(\text{OH})^4$. Но этотъ гидратъ уже надъ сѣркою кислотото теряетъ воду и постепенно переходитъ въ гидратъ состава $\text{Ti}(\text{OH})^3$; а при нагреваніи онъ отдѣляетъ еще большее количество воды: при 100° получается $\text{Ti}^3\text{O}^3(\text{OH})^3$, при 300° же — ангидридъ. Высшій гидратъ $\text{Ti}(\text{OH})^4$ растворяется въ слабыхъ кислотахъ, и такой растворъ можетъ быть разбавленъ водою; но при кипяченіи сѣрнокислаго раствора (но не раствора въ HCl) онъ выдѣляетъ всю титановую кислоту въ измѣненномъ видѣ, неспособную уже растворяться не только въ разбавленныхъ кислотахъ, но даже и въ крѣпкой сѣрной кислотѣ. Этотъ гидратъ имѣетъ составъ $\text{Ti}^3\text{O}^3(\text{OH})^3$, но иныя свойства, чѣмъ вышеприведенный гидратъ того же состава, а потому этотъ измѣненный гидратъ называютъ метатитановою кислотото. Важнѣе всего замѣтить свойство обыкновеннаго (осажденнаго изъ кислыхъ растворовъ амміакомъ), студенистаго гидрата растворяться въ кислотахъ, тѣмъ болѣе, что кремнеземъ не имѣетъ этого характера. Въ этомъ свойствѣ, повидимому, является переходъ отъ случаевъ обыкновеннаго растворенія (осажденнаго на способности къ непрочнымъ соединеніямъ) къ случаю образования гидрозоль (растворимости GeO^2 быть можетъ представляетъ другой подобный же примѣръ). При накалываніи въ водородѣ TiO^2 даетъ полуторную окись Ti^3O^3 , способную какъ Al^3O^3 давать квасцы. Если TiCl^4 при бавлять по каплямъ къ слабому раствору спирта и къ полученному раствору прибавить перекиси водорода, а потомъ амміака, то выдѣляется желтый осадокъ водной *трехокиси титана* $\text{Ti}^3\text{O}^3\cdot n\text{H}_2\text{O}$, какъ показали Пиччини, Веллеръ, Класенъ и Левъ. Получаемое вещество, очевидно, относится къ числу перекисныхъ соединеній.

Хлористый титанъ поглощаетъ амміакъ и образуетъ соединеніе $\text{TiCl}^4\cdot 4\text{NH}^3$, въ видѣ краснобураго порошка, притягивающаго на воздухѣ влагу, а при накалываніи образующаго азотистый титанъ Ti^3N^4 . Фосфористый и цианистый водородъ и многія тому подобныя соединенія также поглощаются хлористымъ титаномъ, причѣмъ отдѣляется значительное количество тепла. Такъ, напр., пропуская пары безводнаго снѣрнородистаго водорода въ охлажденный хлористый титанъ, получаютъ желтый, кристаллическій порошокъ состава $\text{TiCl}^4\cdot 2\text{HCN}$. Металлическій титанъ, получаемый въ видѣ сѣраго порошка (уд. вѣсъ 3,55

характеромъ, довольно рѣдкій цирконій $Zr=90$. Онъ встрѣчается въ природѣ

К. Гофманъ, 1893), восстанавливъ въ угольномъ типлѣ желѣзомъ титанофористый калий K^2TiF_6 , прямо соединяется при накаливании съ азотомъ. Если титановый ангидридъ прокаливать въ струѣ амміака, то весь кислородъ окиси титана выдѣляется и происходитъ соединеніе TiN^3 , въ видѣ темнофіолетоваго вещества, обладающаго мѣднокраснымъ отливомъ. Известно также соединеніе Ti^2N^6 ; оно получается изъ Ti^3N^4 при прокаливании его въ струѣ водорода и имѣетъ золотисто-желтый цвѣтъ и металлическій блескъ. Къ подобному же разряду соединеній относится весьма известное въ исторіи химіи соединеніе, носящее названіе азотисто-синеродистаго титана; составъ его Ti^2CN^4 . Это вещество является въ видѣ неплывающихъ, иногда отличнo образованныхъ кубическихъ кристалловъ, удѣльнаго вѣса 4,3, имѣющихъ мѣднокрасный цвѣтъ, металлическій блескъ и образующихся въ шлакахъ доменныхъ печей. Это соединеніе не растворяется въ кислотахъ, а при обработкѣ хлоромъ, при накаливании, даетъ хлористый титанъ. Его считали первоначально за металлическій титанъ; образуется оно въ доменныхъ печахъ на счетъ тѣхъ синеродистыхъ соединеній (синеродистаго калия и другихъ), которыя тамъ всегда встрѣчаются, и на счетъ титановыхъ соединеній, сопровождающихъ руды желѣза. Веллеръ, изслѣдовавшій это соединеніе, получилъ его искусственно, накаливая титановую окись въ смѣси съ небольшимъ количествомъ угля въ струѣ азота, чѣмъ и доказалъ прямую способность соединенія азота съ титаномъ. Всѣ азотистыя соединенія титана при сплавленіи съ жѣзкимъ кали отдѣляютъ амміакъ и образуютъ титанокалиевую соль. Они, какъ металлы, способны восстанавливать многіе окислы, напр., при накаливании, окись вѣдья. Между сплавами титана примѣчательно кристаллическое соединеніе Al^3Ti , получающееся прямо, растворенія Ti въ сплавленномъ Al . Уд. вѣсъ 3,11. Кристаллы очень прочны, и только царская водка и щелочи ихъ растворяютъ.

[58] Окиси цирконія, какъ основаніи, придавали формулу ZrO , причемъ $Zr=45,3$, тогда какъ нынѣ $Zr=90,6$, то-есть приписывается окиси цирконія формула ZrO^2 . Основаніемъ для такого заключенія о формулѣ цирконіевыхъ соединеній служитъ, во-первыхъ, изслѣдованіе кристаллическихъ формъ цирконіофтористыхъ соединеній, напр., $K^2ZrF^6, MgZrF^6 \cdot 5H^2O$, которыя оказались сходными по составу и по кристаллической формѣ съ соответственными соединеніями титана, олова и кремнія. Другую причину составляетъ теплоемкость Zr , которая = 0,067, что и отвѣчаетъ паю = 90. Третью, наиболѣе важную причину, заставляющую удвоить пай цирконія, составляетъ опредѣленная Девиалемъ плотность паровъ хлористаго цирконія $ZrCl^4$. Это вещество получается при накаливании окиси цирконія, смѣшанной съ углемъ въ струѣ сухого хлора и представляетъ бесцвѣтное, солеобразное тѣло, перегоняющееся при 440° . Его плотность пара,

рѣже титана и преимущественно въ минералѣ, назыв. циркономъ $ZrSiO^4 = ZrO^2SiO^2$, кристаллизующемся въ квадратныхъ призмахъ (уд. вѣсъ 4,5), представляющихъ значительную твердость и характеристическій буро-желтый цвѣтъ, рѣдко въ видѣ прозрачныхъ

по отнош. къ воздуху, найдена 8,16, то-есть по отношенію къ водороду 117, какъ и слѣдуетъ по вышеприведенной частичной формулѣ этого вещества. Оно представляетъ, однако, во многихъ отношеніяхъ солеобразный характеръ, а не характеръ кислотныхъ хлорангидридовъ, потому что и въ самой окиси цирконія весьма мало развиты кислотныя свойства, а основныя свойства выказываются весьма ясно. Такъ, хлористый цирконій растворяется въ водѣ, и этотъ растворъ при выпаривании долго отчасти выдѣляетъ соляную кислоту, подобно, напр., хлористому магнеію. Открытъ цирконій Клапротомъ и характеризуемъ, какъ отдѣльный элементъ. Для полученія чистыхъ цирконіевыхъ соединеній обыкновенно берутъ цирконъ, его первоначально измельчаютъ, но такъ какъ онъ очень твердъ, то прежде, чѣмъ его толочь, его накачиваютъ и бросаютъ въ холодную воду, причемъ онъ растрескивается. Цирконъ разлагается или растворяется при сплавленіи съ $KHSO^4$, еще легче — при сплавленіи съ KHF^2 (тогда происходитъ растворимая двойная соль K^2ZrF^6); но чаще для полученія цирконіевыхъ препаратовъ порошокъ циркона смѣшиваютъ съ содой и накачиваютъ до сплавленія, а потомъ кипятятъ съ водою, причемъ остается соединеніе окиси натрія съ окисью цирконія въ видѣ нерастворимой бѣлой массы, которую обрабатываютъ соляною кислотою, и такой растворъ выпариваютъ досуха. При этомъ кремнеземъ переходитъ въ нерастворимое состояніе, а хлористый цирконій получается въ растворѣ. Изъ такого раствора амміакъ выдѣляетъ водную окись цирконія, въ видѣ студенистаго, бѣлаго осадка, $ZrO(OH)^2$. Этотъ гидратъ, при накаливании, теряетъ воду, причемъ подвергается самопроизвольному раскалиенію и оставляетъ бѣлую, неплывающую (въ электр. печи ZrO^2 плавится и улетучивается, какъ SiO^2 , Муассанъ) и чрезвычайно твердую массу окиси цирконія ZrO^2 , имѣющую удѣльный вѣсъ 5,4. Вслѣдствіе неплывкости, окись цирконія примѣняется для замѣны CaO и MgO при производствѣ друмлиндова сѣта. Эта окись, въ отличіе отъ окиси титана, растворяется даже послѣ значительнаго прокаливанія въ крѣпкой сѣрной кислотѣ при нагреваніи. Гидратъ же окиси цирконія растворяется въ кислотахъ легко. Составъ солей есть ZrX^2 , или $ZrOX^2, ZrOX^2 \cdot ZrO^2$, какъ у аналоговъ. Но окись цирконія, хотя образуетъ такимъ образомъ соли съ кислотами, въ то же время даетъ и соли съ основаніями. Такъ при сплавленіи съ содой она выдѣляетъ угольную кислоту, образуя $Zr(NaO)^4, ZrO(NaO)^2$ и т. п. Однако, вода разрушаетъ эти соли и извлекаетъ натръ.

кристалловъ и тогда составляетъ драгоценный камень, называемый гиадинтомъ [58]. Металлическій цирконій полученъ Берцеліусомъ и Тростомъ изъ соответственнаго фтористаго соединенія при дѣйствіи алюминія, совершенно такъ же, какъ кремній, и представляетъ кристаллическій порошокъ, подобный по виду графиту и сурьмѣ, но весьма значительной твердости, мало блестящъ, удѣльнаго вѣса 4,15. Во многомъ онъ сходенъ съ кремніемъ, въ жару не плавится и даже трудно окисляется, а съ ѣдимымъ кали, при сплавленіи, выделяетъ водородъ; сплавленный съ кремнеземомъ, онъ выделяетъ кремній; съ углемъ въ электрич. печи даетъ ZrC^2 ; съ водородомъ даетъ ZrH^2 (Винклеръ), кислоты соляная и азотная слабо дѣйствуютъ на него, но царская водка легко растворяетъ. Отличіемъ его отъ кремнія служитъ то, что на него дѣйствуетъ плавиковая кислота чрезвычайно легко, даже въ разведенномъ состояніи и на холоду, тогда какъ на кремній она не дѣйствуетъ.

Берцеліусъ (1828) отличилъ отъ цирконія очень сходный съ нимъ торій ($Th=232$). Онъ встрѣчается въ очень рѣдкихъ торитѣ и оранжитѣ, содержащихъ $ThSiO^2 \cdot 2H^2O$ (уд. вѣсъ 4,8), и какъ подмѣсъ къ церитовымъ и гадолиниевымъ землямъ, особенно въ монацитѣ, представляющемъ фосфорно-церіевую соль $CePO^4$, въ которой часть окиси церія замѣнена окисями другихъ рѣдкихъ металловъ и частью торія (см. гл. 17, статья Браунера). Въ монацитѣ Каролины содержаніе ThO^2 достигаетъ до 4% [59]. Окись торія, будучи

[59] Для полученія ThO^2 измельченный торитъ нагреваютъ съ сѣрной к., а полученный растворъ сѣрнокислыхъ солей, послѣ обработки H^2S , осаждаютъ щелочью, полученный осадокъ гидрата $Th(OH)^4$ растворяютъ въ кислотѣ, осаждаютъ шавелевою к., прокаливаютъ, получаютъ опять ThO^2 и очищаютъ, переводя въ сѣрнокислую соль, которая въ безводномъ состояніи (послѣ прокалыванія до 450°) растворяется въ ледяной водѣ, а такой растворъ, какъ для всѣхъ сѣрнокислыхъ солей металловъ „рѣдкихъ земель“, при нагреваніи выделяетъ часть соли въ кристаллахъ $Th(SO^4)^2 \cdot 9H^2O$. Чѣмъ и пользуются, повторяя операцію, для очищеній. При обработкѣ монацита подмѣсъ большинства церитовыхъ земель выделяется или на основаніи того, что осадокъ шавелевоторіевой соли хорошо растворимъ въ растворѣ шавелево-

по всѣмъ главнымъ реакціямъ сходною съ окислами R^2O^3 „рѣдкихъ металловъ“ (церитовыхъ и гадолиниевыхъ) [60] и представляя слабыя основныя свойства, тѣмъ не менѣе несомнѣнно относится къ числу окисловъ RO^2 , не только судя по изоморфизму съ соед. Ti и Zr (Делафонтенъ, 1863) и по величинѣ атомнаго вѣса (около) 232—233,

аміачной соли (подобно соли иттербія), но осаждается изъ растворовъ сильно подкисленныхъ сѣрной кислотой (тогда соль Yb^2O^3 остается въ растворѣ) или двойную шавелево-аміачную соль обрабатываютъ азотной кис. въ избыткѣ, причѣмъ соль торія осаждается, подмѣсы растворяются (Браунеръ), или прибѣгаютъ къ другимъ болѣе сложнымъ способамъ, иногда основываемымъ на томъ, что торіевая соль азотисто-водородной кислоты HN^3 нерастворима. Обработку торита и особенно монацита ведутъ и на заводахъ для полученія азотно-торіевой соли $Th(NO^3)^4$ (кристаллизуется съ 12 или 6 или $5H^2O$), употребляемой для пропитыванія сѣтокъ Ауэра фонъ-Вельсбаха, употребляемыхъ для газо-, а также керасино- и спирто-кальильныхъ лампъ, нынѣ находящихся болѣе распространеніе для полученія сильнаго свѣта отъ накалыванія. Исходомъ служили наблюденія Бунзена надъ тѣмъ, что накаленные „рѣдкія земли“, особенно окись ербія, испускаютъ много свѣта. Примѣняется нынѣ смѣсь ThO^2 съ 1^0 , CeO^2 . Сплетенную изъ нитей сѣтку пропитываютъ растворомъ азотно-кислыхъ солей этихъ металловъ и выжигаютъ, причѣмъ остается скелетъ окисловъ, накаливаемыхъ при пользованіи кальильнымъ свѣтомъ—не коптящимъ пламенемъ (какъ въ газовой горѣлкѣ Бунзена) газа, керасина или спирта, что не только даетъ очень яркій свѣтъ, но и ведетъ къ уменьшенію расхода горючаго, такъ какъ при этомъ теплота даетъ свѣтъ.

[60] Какъ окислы R^2O^3 рѣдкихъ металловъ, окись торія ThO^2 въ своихъ соляхъ ThX^4 со щелочами даетъ осадокъ безцвѣтнаго гидрата $Th(OH)^4$, со шавелевой кислотой осадокъ не растворимый въ слабыхъ кислотахъ, какъ для церитовыхъ окисей, двойная сѣрнокислая соль не растворима въ насыщенномъ растворѣ K^2SO^4 . Но осадокъ церитовыхъ солей отъ Na^2CO^3 не растворяется въ избыткѣ реактива, а для ThX^4 растворяется. Осадокъ отъ шавелевой кис. растворимъ въ растворѣ шавелево-аміачной соли. Переносъ водорода (въ сред. раств. при 60°), KN^3 и Na^2SO^3 осаждаютъ соли ThO^2 очень легко, какъ сообщалъ мнѣ проф. Браунеръ, много занимавшійся торіемъ и показавшій, что въ немъ обыкновенно содержится небольшая подмѣсъ иного металла, еще не уединеннаго, но несомнѣнно понижающая его атомный вѣсъ, что согласно и съ другими новѣйшими, но еще не законченными изслѣдованіями, особенно возбужденными по поводу радиоактивности природныхъ соединеній торія (см. гл. 21, вын. 13 bis).

если окиси придать составъ ThO^2 , что несомнѣнно, но и по плотности паровъ трудно-летучаго хлористаго торія ThCl^4 (получается прокаливая смѣсь ThO^2 съ углемъ въ струѣ хлора и др. способами), равно какъ и по теплоемкости металла (0,028), получаемаго на-

каливаніемъ двойной соли KCl и ThCl^4 съ натріемъ и имѣющаго уд. вѣсъ около 11,1, какъ показали Клеве, Нильсонъ и Крюссъ [61]. Соли окиси торія ThX^4 безцвѣтны, спектра поглощенія не даютъ и какъ соли слабыхъ основаній легко даютъ ThOX^2 .

ДЕВЯТНАДЦАТАЯ ГЛАВА.

Фосфоръ и другіе элементы V группы.

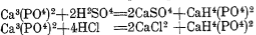
Азотъ есть легчайшій, типическій и наиболѣе распространенный представитель элементовъ V-й группы, образующихъ высшій солеобразный окисель формы R^2O^5 , и водородистое соединеніе вида RH^3 . Къ этой же группѣ принадлежатъ, въ нечетныхъ рядахъ, фосфоръ, мышьякъ, сурьма и висмутъ. Между ними наибольшимъ распространеніемъ отличается **фосфоръ**. Почти нѣтъ ни одного каменистаго вещества, составляющаго массу земной коры, въ составъ котораго не входило бы хотя немного солей фосфорной кислоты. Почва и вообще землястыя вещества содержатъ обыкновенно въ 1000 частяхъ отъ одной до 10 частей фосфорной кислоты. Это количество, столь малое на видъ, имѣетъ, однако, весьма важное значеніе въ природѣ. Ни одно растение не можетъ достигнуть зрѣлости, если его посадить въ искусственную почву, совершенно лишенную фосфорной кислоты. Растеніямъ равно необходимы соли K^2O , MgO , CaO и Fe^2O^3 изъ основаній и CO^2 , SO^8 , N^2O^5 и P^2O^5 изъ кислотныхъ окисловъ. Для увеличенія плодородія болѣе или менѣе тощей почвы въ нее вводятъ, посредствомъ удобрительныхъ веществъ, названныхъ питательными для растенія начала. Прямой опытъ показываетъ, что

эти вещества неизбѣжно необходимы растеніямъ, но всѣ вмѣстѣ и притомъ всѣхъ понемногу (не больше десятой доли процента противу массы воды или почвы), а при избыткѣ, какъ и при недостаткѣ одного изъ необходимыхъ—наступаетъ опять гибель или невозможность полнаго развитія, хотя и будетъ сумма всѣхъ другихъ условий (свѣтъ, тепло, вода, воздухъ). Вмѣстѣ съ растеніями, въ которыхъ скопляются фосфорныя соединенія почвы, эти послѣднія переходятъ въ организмы животныхъ, въ которыхъ отлагаются эти вещества иногда въ большихъ количествахъ. Такъ, главную составную часть остова костей составляетъ фосфорноизвестковая соль $\text{Ca}^3(\text{PO}^4)^2$, отъ которой и зависитъ ихъ твердость [1].

[61] Нильсонъ и Клеве, Браунеръ, Муассанъ и Егаръ, Крюссъ, Matthews, Haber, Вирубовъ, Писаржевскій (изучалъ перекиси, образующіяся при дѣйствіи H^2O^2) и др. получали и изслѣдовали много соединеній торія и показали большой интересъ въ нѣкоторыхъ его производныхъ, но для нашего начальнаго руководства описаніе ихъ не уместно.

[1] Въ сухихъ костяхъ около $\frac{1}{2}$ клевого вещества и около $\frac{2}{3}$ золянаго, преимущественно $\text{Ca}^3(\text{PO}^4)^2$. Соли фосфорной кислоты встрѣчаются въ массѣ земли иногда и отдѣльными минералами, таковы, напр., апатиты; они содержатъ эту же соль въ кристаллическомъ видѣ, соединенную съ CaCl^2 или CaF^2 , а именно $\text{CaX}^2\text{Ca}^3(\text{PO}^4)^2$, гдѣ $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}$, иногда—въ изоморфной смѣси. Этотъ минералъ часто отлично кристаллизуется въ гексагональныхъ призмахъ, уд. вѣса 3,17—3,22. Виванитъ есть водная фосфорнокислая соль закиси желѣза $\text{Fe}^2(\text{PO}^4)^2\text{SH}^2\text{O}$. Фосфорномѣдныя соли нерѣдки въ рудникахъ мѣди, напримѣръ, тагилитъ $\text{Cu}^2(\text{PO}^4)^2\text{Cu}(\text{HO})^2\text{SH}^2\text{O}$. Свинцевъ, алюминій образуютъ подобныя же соли. Бирюза, напр., есть водная фосфорноглиноземная соль $(\text{Al}^2\text{O}^3)^2\text{P}^2\text{O}^5\text{SH}^2\text{O}$, окрашенная солюю окиси мѣди. Всѣ онѣ въ водѣ почти нерастворимы. Въ морской и всякой другой водѣ всегда есть, но мало солей фосфорной кислот., однако зола морскихъ растеній содержатъ всегда соли фосфорной кислоты, какъ и зола сухопутныхъ. Нерѣдко встрѣчаются также скопленія

Въ первый разъ фосфоръ былъ извлеченъ Брандомъ въ 1669 г. при накаливаниі испаренной мочи. Черезъ столѣтіе Шеле узналъ, что въ костяхъ содержится болѣе обильный источникъ фосфора и указалъ способы, которыми пользуются до нынѣ для получения этого металлоида. Въ костяхъ фосфорно-известковая соль проникаетъ азотистое органическое вещество, дающее клей и называемое оссеиномъ. Въ томъ случаѣ, когда кости перерабатываютъ исключительно для получения фосфора, пренебрегая клеемъ, ихъ обжигаютъ, причемъ выгораетъ весь оссеинъ. Когда же хотятъ сохранить клей, то обливаютъ кости на холоду слабой соляной кислотой, которая растворяетъ фосфорно-известковую соль, а клей остается нетронутымъ. Въ растворѣ тогда получается CaCl^2 и кислая фосфорно-известк. соль $\text{CaH}^4(\text{PO}^4)^2$. Когда кости прямо обжигаютъ, тогда остается одна минеральная часть ихъ, содержащая около 90% фосфорно-известковой соли $\text{Ca}^3(\text{PO}^4)^2$, смѣшанной съ небольшимъ количествомъ CaCO^3 и др. солей. Эту массу обрабатываютъ сѣрной кислотой, и тогда въ растворѣ получается тоже кислая фосфорно-известковая соль, растворимая въ водѣ:

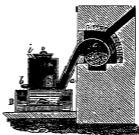


При испареніи раствора эта соль кристаллизуется. Сущность получения фосфора изъ $\text{CaH}^4(\text{PO}^4)^2$ состоитъ въ накаливаниі ея съ углемъ до бѣлокалинаго жара. При накаливаниі, изъ $\text{CaH}^4(\text{PO}^4)^2$ первоначально выдѣляется вода и образуется мета-фосфорная соль $\text{Ca}(\text{PO}^3)^2$, которую для простоты пониманія реакціи можно разсматривать состоящую изъ пирофосфорной соли и фосф. ангидрида; $2\text{Ca}(\text{PO}^3)^2 =$

фосфорно-известковой соли, называемыя фосфоритами и остеолитами — это остатки костей и др. частей когда-то жившихъ животныхъ; они разрабатываются для удобрения. Таковы цѣлые пласты въ Испаніи, Франціи, С. Штатахъ и у насъ въ Орловской, Курской и другихъ губерніяхъ. Очевидно, что въ такой почвѣ, которая назначена для воздѣлыванія растений и которая содержитъ мало фосфорной кислоты — удобрение этими минералами будетъ полезно, но, конечно, только тогда, когда другія начала, необходимыя растениямъ, будутъ въ почвѣ.

$=\text{Ca}^2\text{P}^2\text{O}^7 + \text{P}^2\text{O}^5$. Этотъ послѣдній съ углемъ даетъ фосфоръ и окись углерода: $\text{P}^2\text{O}^5 + 5\text{C} = \text{P}^2 + 5\text{CO}$. Такъ обр. здѣсь въ дѣйствительности совершается довольно сложная реакція, состоящая въ томъ, что изъ $2\text{CaH}^4(\text{PO}^4)^2 + 5\text{C}$ происходятъ $4\text{H}^2\text{O} + \text{Ca}^2\text{P}^2\text{O}^7 + \text{P}^2 + 5\text{CO}$. Изъ реторты, послѣ водяного пара, выдѣляются пары фосфора и окись углерода, а пиро-фосфорно-известковая соль остается въ ретортѣ [1 bis]. Такъ какъ для указанной реакціи требуется бѣлокалильный жаръ, то реторты быстро портятся, а потому нынѣ часто добычу фосфора ведутъ въ горнахъ, гдѣ поднимаютъ жаръ, пропускавая чрезъ угольный электродъ токъ, чтобы среди плавящейся массы проходила вольтова дуга, а массу готовятъ изъ смѣси фосфоритовъ (или сжженныхъ костей), угля и песка: $\text{Ca}^3\text{P}^2\text{O}^8 + 5\text{C} + 3\text{SiO}^2 = 3\text{CaSiO}^3 + 5\text{CO} + 2\text{P}$, причемъ си-

[1 bis] Подвергая пирофосфорную соль дѣйствию сѣрной или соляной кислот., можно получить изъ остатка опять новое количество кислой соли и такимъ образомъ извлечь весь фосфоръ. Берутъ обыкновенно ижженныя кости; ископаемые фосфориты и апатиты также даютъ матеріалъ для добыванія фосфора, назначаемого преимущественно для производства зажигательныхъ спичекъ. Для облегченія производства фосфора предложено множество способовъ, сущность которыхъ не отличается отъ обычнаго, п. ч. задача сводится къ тому, чтобы дѣйствуя кислотой, освободить фосфорную кислоту, а ее возстановить углемъ. Такъ, $\text{Ca}^3(\text{PO}^4)^2$ можно смѣшивать прямо съ углемъ и пескомъ, при накаливаниі выдѣляется фосфоръ, потому что SiO^2 вытѣсняетъ P^2O^5 , а онъ съ С даетъ СО и Р. Предложено также прямо чрезъ накаленную смѣсь $\text{Ca}^3(\text{PO}^4)^2$ и С пропу-



Полученіе фосфора. Въ ретортѣ с накаливается смѣсь, пары фосфора чрезъ а проходятъ въ воду, а не могутъ прямо выходить въ воздухъ. Въ водѣ сгущается фосфоръ, а газы, сопровождающіе его, улетучиваются чрезъ і. 1, 2.

скать HCl — здѣсь HCl на CaO дѣйствуетъ такъ же, какъ и SiO^2 , освобождая P^2O^5 , который и возстановляется углемъ. При охлажденіи паровъ фосфора, нужно избѣгать прикосновенія ихъ съ воздухомъ, потому что они воспламеняются; на этомъ основаніи заставляютъ газообразные продукты проходить чрезъ сосудъ, наполненный водою, для чего служатъ холодильники, подобные изображенному на рисункѣ.

лика въ плавится, а фосфоръ извлекается до конца [1 tri]. Такъ какъ фосфоръ уже около 40° плавится, то онъ сгущается надъ водою холодильника въ сплавленную жидкую массу, которая подъ водою же разливается въ формы, и, такимъ образомъ застывшій, онъ въ видѣ круговъ или палочекъ поступаетъ въ продажу. Это есть обыкновенный, **бѣлый** или **желтый фосфоръ**. Онъ представляетъ прозрачное, воскообразное, безвѣтное или желтоватое вещество, нехрупкое, почти нерастворимое въ водѣ, легко претерпѣвающее измѣненія въ своемъ вѣтншемъ видѣ и свойствахъ отъ свѣта, нагрѣванія и дѣйствія разныхъ веществъ: кристаллизуется (чрезъ возгонку или изъ раствора въ CS_2) въ правильной системѣ [2] и, въ отличіе отъ другихъ измѣненій, весьма легко растворяется въ сѣрнистомъ углеродѣ, а также отчасти и въ другихъ маслообразныхъ жидкостяхъ, чѣмъ напоминаетъ обыкновенную сѣру. Удѣльный вѣсъ его равенъ 1,84. Онъ плавится при 44° (при повышеніи давленія t° сильно возрастаетъ и, по Тамману, при давленіи въ 2100 атмосферъ = около 100°); при 290° кипитъ (при давленіи $\frac{1}{2}$ атм. 220° , при 360° упругость пара 3,2 атм., при 440° 7,5 атм.); весьма легко воспламеняется, а потому при обращеніи съ нимъ требуется осторожность: достаточно тренія, чтобы фосфоръ загорѣлся. На этомъ основано прилѣпаніе его для зажигательныхъ спичекъ [2 bis]. Онъ на воздухѣ свѣтитъ, оттого что медленно [3] окисляется,

[1 tri] Предложено также соединять производство фосфора въ электрическихъ печахъ съ полученіемъ углеродистаго кальция CaC_2 , что достигается прибавкою извести.

[2] Вернонъ (1891) утверждаетъ, что обыкновен. (желтый) фосфоръ диморфенъ. Если его сплавить и, осторожно охладя, довести въ жидкомъ видѣ до возможно низкихъ темпер., то образуется видоизмѣненіе, плавящееся при 45° , 3 (а обыкн. 44° , 3), имѣющее уд. вѣсъ 1,827 (а обыкн. 1,818) при 13° , кристаллизующееся въ ромбическихъ призмахъ (вмѣсто формы правильн. системы для обыкн. фосф.). Это подобно отношенію между октаэдрическою и призматическою сѣрою (гл. 20).

[2 bis] Первые фосфорныя спички стали готовитъ въ Австріи, на фабрикѣ Ремера въ 1837 г., по указанію Ирины (Irinyi), студента, венгерца.

[3] Поглощеніе кислорода воздуха при

почему хранится подъ водою (такая вода свѣтитъ въ темнотѣ, какъ самъ фосфоръ). Окисляется онъ также и разнообразными окислительными средствами чрезвычайно легко и отнимаетъ кислородъ отъ многихъ веществъ [3 bis]. Фосфоръ вступаетъ въ прямое соединеніе со многими металлами, съ сѣрою, хлоромъ и др., выдѣляя значительное количество тепла. Онъ сильно

обыкн. темп. большою поверхностью фосфора идетъ столь равномерно, правильно и быстро, что можетъ служить, какъ показалъ (1893) Икеда (въ Токио, Японія), для демонстраціи закона скоростей реакцій, рассматриваемаго въ теоретической химіи и показывающаго, что скорость реагированія пропорціональна дѣйствующей массѣ вещества, т. е. $dx/dt = k(A-x)$, гдѣ t есть время, A начальная масса реагирующаго вещества — здѣсь кислорода, а x количество его, вошедшее въ реакцію, k есть коэф. пропорціональности. Икеда бралъ пробирный цилиндръ (діам. около 10 мм.), покрывалъ часть его внѣшней поверхности слоемъ фосфора (расплавивъ его въ другомъ пробирномъ цилиндрѣ большого діаметра, погруживъ туда малый цилиндръ, и когда фосфоръ застывалъ, раздавливалъ наружный цилиндръ) и вводилъ такой пробирный цилиндръ въ опредѣленный объемъ воздуха, заключающійся въ вульфовою стеклянкѣ (помѣщенной въ ванну съ водою — для полученія постоянной темпер.), одно изъ отверстій которой сообщалось съ ртутнымъ манометромъ, дающимъ возможность слѣдить за уменьшеніемъ давленія x . Зная, что начальное парціальное давленіе кислорода (близкое въ воздухѣ къ 750.0,209) было ок. 155 мм. = A , коэффициентъ скорости k получается, по закону пропорціональности скоростей съ массою дѣйствующаго вещества, изъ уравн.: $k = \frac{1}{t} \log \frac{A}{A-x}$, гдѣ t есть время отъ начала опыта въ минутахъ. Въ опытѣ, когда поверхность фосфора была около 11 кв. сантим., получено:

$t = 10$	20	30	40	50	60 мин.
$x = 10,5$	21,5	31,1	40,7	49,1	57,3 мм.
1000 $k = 32$	32	32	33	33	33.

Откуда и видно постоянство k . Опытъ можетъ идти довольно скоро, такъ что его можно закончить въ теченіи лекціи и тѣмъ демонстрировать одинъ изъ важныхъ законовъ химической механики.

[3 bis] Не только такіе окислители, какъ азотная, хромовая и подобныя имъ кислоты, но даже и щелочи дѣйствуютъ окислительно на фосфоръ, т. е. этотъ послѣдній дѣйствуетъ восстановительно. Такъ, фосфоръ можетъ раскислять многія окиси, напр., мѣдь изъ ея солей восстанавливается фосфоромъ. Фосфоръ при накалываніи съ содою восстанавливаетъ изъ нея часть угля. Если въ воду положить фосфоръ, слабо нагрѣть и пропускать струю кислорода такъ, чтобы она касалась фосфора, то послѣдній горитъ подъ водою.

ядовитъ, хотя почти нерастворимъ въ водѣ.

Кромѣ этого видоизмѣненія фосфора существуетъ значительно отъ него отличающееся красное видоизмѣненіе. **Красный фосфоръ** (иногда называемый неправильно аморфнымъ) образуется уже отчасти тогда, когда обыкновенный фосфоръ остается долго подъ вліяніемъ свѣта. Онъ получается при многихъ реакціяхъ, напр., когда обыкновенный фосфоръ соединяется съ хлоромъ, бромомъ, кислородомъ, нѣкоторая часть его переходитъ въ красный фосфоръ. Малое количество іода (и селена) при дѣйствіи на сплавленный или растворенный (въ CS_2) фосфоръ, способно (по контакту, т. к. переходъ бѣлаго въ красный сопровождается выдѣленіемъ тепла) переводить массу обык. фосфора въ красный. Шреттеръ, въ Вѣнѣ, (1845) изслѣдовалъ это видоизмѣненіе фосфора и указалъ на тѣ способы, которыми оно можетъ быть получено въ значительныхъ количествахъ подъ 250° . Превращеніе обык. фосфора въ красный быстро еще идетъ около 500° (слѣд. при нѣк. давленіи паровъ въ замкнутомъ сосудѣ). Красный фосфоръ представляетъ порошкообразное, красно-бурое, непрозрачное вещество, удѣльнаго вѣса 2,14, съ кислородомъ и съ другими тѣлами уже не столь энергически соединяющееся и выдѣляющее съ ними менѣе тепла, чѣмъ желтый фосфоръ [4]. Обыкновенный

[4] Термохимическія опредѣленія для фосфора и его соединений ведутъ свое начало отъ прошлаго столѣтія, когда Лавуазье и Лавласъ въ ледяномъ калориметрѣ сожигали фосфоръ въ кислородѣ. Andrews, Despretz, Favre и др. изслѣдовали тотъ же предметъ. Точнѣйшія и наиболѣе полныя данныя принадлежатъ Томсену. Для опредѣленія теплоты горѣнія желтаго фосфора онъ окислялъ фосфоръ въ калориметрѣ растворомъ іодноватой кислоты HJO_3 , причѣмъ образовалась смѣсь фосфористой и фосфорной кислотъ, а HJO_3 превращалась въ HJ . Слѣдовало ввести въ полученный калориметрический результатъ, кромѣ того, поправки: на окисленіе фосфористой к. въ фосфорную, зная по анализу относительно ихъ количество, и на раскисленіе іодноватой кислоты. Полученный результатъ выражаетъ превращеніе фосфора въ водную фосфорную кислоту. Его слѣдовало исправить на теплоту растворенія гидрата въ водѣ и на теплоту соединенія ангидрида съ водою, чтобы получить въ результатѣ теплоту, отдѣляющуюся при реакціи P^3 съ

фосфоръ на воздухѣ легко окисляется, красный же не окисляется вовсе при обыкновенной температурѣ, оттого онъ не свѣтится на воздухѣ и сохраняется въ видѣ порошка очень удобно. Онъ и отъ тренія не воспламеняется. Онъ уже не плавится при 44° , а лишь около 630° . Превратившись въ паръ при 290° или 300° , онъ при скоромъ охлажденіи снова переходитъ въ обыкновенный фосфоръ. Упругость паровъ много менѣе, чѣмъ у обык. фосфора: напр., при 360° у краснаго около 0,1 атмосф., а у желтаго 3,2 атм., при 500° у краснаго около 9 атм., а у бѣлаго около 20 атм. [4 bis]. Красный фосфоръ не растворяется въ сѣрнистомъ углеродѣ и другихъ маслообразныхъ жидкостяхъ, что даетъ возможность извлечь изъ него подмѣсъ обыкновеннаго фосфора. Онъ не ядо-

о въ пропорціи образования P^3O^5 . Понятно, что при столь сложномъ пути могутъ входить многія мелкія погрѣшности, и только послѣ многократной проверки разными путями получаемыя числа представляютъ нѣкоторую точность. Такими и суть числа Томсена, которыя выражаемъ въ тысячахъ калорій: $P^3 + O^5 = 370$; $P^3 + O^5 + 3H^2O = 400$; $P^2 + O^5 + \text{масса воды} = 405$. Отсюда видно, что $P^2O^5 + 3H^2O = 30$, $2PH^2O^4 + \text{масса воды} = 5$; опытъ показываетъ затѣмъ, что кристаллизованная PH^2O^4 , растворяясь въ водѣ, развиваетъ 2,7 т. кал., а сплавленная (39°) 5,2 т. кал., слѣд., теплота плавленія $H^3PO^4 = 2,5$ т. кал. Для фосфористой кисл., H^3PO^3 , Томсенъ получилъ: $P^3 + O^3 + 3H^2O = 250$, а при раствореніи H^3PO^3 въ водѣ, когда взята кристаллич. кисл., $= -0,13$, сплавленная $+ 2,9$. Для фосфорноватистой, H^3PO^2 , теплоты растворенія почти тѣ же ($-0,17$ и $+2,1$), а теплота образованія $P^3 + O + 3H^2O = 75$, слѣд. превращеніе ея въ $2H^3PO^3$ выдѣляетъ 175 т. кал., а переходъ $2H^3PO^3$ въ $2H^3PO^4$ 150 т. кал. Соединенія хлора съ фосфоромъ, по опредѣленіямъ того же Томсена, выражаемъ для удобства сличенія на 2 атома фосфора $P^3 + 3Cl^3 = 151$, $P^3 + 5Cl^3 = 210$ т. кал. При реакціи ихъ на массу воды (съ образованіемъ раствора) для $2PCl^3$ 130, для $2PCl^5$ 247, для $2POCl^3$ 142 т. калор. Кромѣ того приводимъ по даннымъ различныхъ наблюдателей: тепло плавленія для P (т. е. для 31 вѣс. части) $= 0,15$ тыс. калорій; превращеніе желтаго фосфора въ красный, для P, отъ $+19$ до $+27$ тыс. калор.; $P + H^2 = +4,3$ т. к.; $HJ + PH^2 = 24$ т. к.; $PH^2 + HB^2 = 22$ т. к.

[4 bis] Сложныя отношенія объемовъ къ температурѣ и давленію для фосфора въ его измѣненіяхъ Вактусъ и Розебувъ, Тамманъ и др. выразили графически, что читатели найдутъ въ курсахъ физической химіи (ученіе о фазахъ).

вить и употребляется во многих случаях, в которых обыкновенный фосфор неудобоприменим или опасен, напр., зажигательные спички первоначально дѣлали при помощи обик. фосфора, распределяемого въ головки спичекъ [4 tri], и онъ тогда не только могли воспламениться отъ случайнаго тренія, но и были ядовиты, нынѣ же въ такъ назыв. безопасныхъ (шведскихъ) спичкахъ головки ихъ вовсе не содержатъ никакого фосфора, а заключаютъ лишь вещества, способныя горѣть и поддерживать горѣніе. Красный же фосфор распределяется на плоскости, треніе о которую заставляетъ такіа спички загораться, что устраняетъ какъ случайное воспламенение, такъ и ядовитость [5]. Чтобы

[4 tri] Фосфоръ обыкновенный воспламеняется при такой температурѣ (60°), при какой обикнов. горючія вещества не загораются. На этомъ основано его примѣненіе для производства спичекъ. Чтобы показать легкую воспламеняемость обыкновеннаго (желтаго) фосфора, наливаютъ на бумагу растворяющее вещество скоро испаряется и, свободный фосфоръ, распределенный на большой поверхности, воспламеняется самъ собою, не смотря на охлажденіе, происходящее отъ испаренія сѣрнистаго углерода. Масса, наносимая на головки фосфорныхъ спичекъ, зажигающихся при треніи о всякія поверхности, заключаетъ въ себѣ обыкновенный фосфоръ, смѣшанный съ окисляющими вещ., легко выделяющими кислородъ, каковы, напр.: двуокись свинца, бертолетова соль, селитра и др. Обыкновенный фосфоръ, для этой цѣли, тщательно растирается подъ теплою водою, содержащей немного камеда. Затѣмъ къ полученной эмульсии прибавляютъ PbO^2 , KNO^3 и т. п. и въ нее опускаютъ концы спичекъ, предварительно обмокнувъ ихъ въ смолыстыя вещества и т. п. Послѣ этого спички опускаютъ въ растворъ камеда и лака, для того, чтобы предохранить фосфоръ отъ дѣйствія воздуха. При треніи такою спичкою, содержащею частицы желтаго фосфора, о шероховатую поверхность, масса (въ мѣстѣ отрыва части крупной, камедистой оболочки) нѣсколько разогрѣвается, и этого достаточно, чтобъ фосфоръ воспламенялся и горѣлъ на счетъ кислорода подмѣшанныхъ веществъ.

[5] Въ такъ называемыхъ безопасныхъ или шведскихъ спичкахъ, на той поверхности, о которую производится треніе, содержится красный фосфоръ и стекло, а на концѣ самихъ спичекъ фосфора вовсе нѣтъ, а берется смѣсь Sb^2S^3 (и т. п. горючихъ веществъ, отлично дѣйств. Sb^2S^3) и $KClO^3$ и др. окислителей. Воспламенение, разъ начавшееся на счетъ прикосновенія съ краснымъ фосфоромъ (намазаннымъ на поверхности коробки), идетъ

получить такой красный фосфоръ, нужно нагревать обыкновенный фосфоръ до 230°—270°; очевидно, что это нужно производить въ атмосферѣ, не поддерживающей горѣнія, напримѣръ, въ азотѣ, углекисломъ газѣ или въ водяномъ парѣ и проч. Для фабричнаго приготовления обыкновенный фосфоръ кладутъ въ закрытый желѣзный котелокъ [5 bis] и погружаютъ его въ легкоплавкую смѣсь равныхъ частей олова и свинца, при помощи которой легко достичь необходимой для превращенія температуры около 250°. При этой температурѣ его держатъ довольно продолжительное время. При первоначальномъ осторожномъ нагреваніи воздухъ изъ котелка отчасти вытѣсняется нагреваніемъ и развитіемъ водянаго пара (фосфоръ кладется сырой), остающійся же кислородъ его поглощается фосфоромъ, а потому въ котелкѣ получается атмосфера азота. Красный фосфоръ вступаетъ во всѣ реакціи, свойственныя обыкновенному фосфору, только гораздо труднѣе и медленнѣе [6], а такъ какъ его упру-

уже само собою на счетъ содержащаго въ головкѣ спички сжигающаго и горючаго начала. Составъ массы, наносимой (при помощи затирания на растворѣ арабійскаго камеда или траганта) на головки такихъ „безопасныхъ“ спичекъ, примѣрно такой: 55—60 част. бертолетовой соли, 5—10 част. перекиси марганца (или же $K^2Cr^2O^7$), около 1 части сѣры или угля, около 1 части пятисѣрнистой сурьмы Sb^2S^5 и 30—40 час. муміи и толченаго стекла; на бумажку же, при треніи о которую загорается спичка, наносится (при помощи затирания на декстринѣ) красный фосфоръ съ трехсѣрнистою сурьюмою Sb^2S^3 .

[5 bis] Фосфоръ дѣйствуетъ на желѣзо только при калійномъ жарѣ. Котелокъ снабжается предохранительнымъ клапаномъ и газопроводной трубкой, которую погружаютъ въ ртуть или др. жидкость, чтобы воздухъ не могъ входить въ котель.

[6] Теплоемкость желтаго = 0,189, больше чѣмъ краснаго = 0,170. Уд. вѣсъ желтаго = 1,84, краснаго, приготовленнаго при 260° = 2,13, приготовленнаго же при 580° и выше (это есть металлическій, см. дальѣ) = 2,34. При 230° давление паровъ обыкновеннаго фосфора = 514 миллиметрамъ ртути, а краснаго = 0, то есть при этой температурѣ красный еще не даетъ паровъ; при 447° для обыкновеннаго фосфора давление сперва = 5500 мм., но оно постепенно уменьшается, по мѣрѣ образованія краснаго фосфора, для котор. тогда оно равно 1636 мм.

Нагревая нижнюю часть запаянной трубки содержащей красный фосфоръ, до 530°, верх-

гость паровъ (летучесть) менѣе, чѣмъ желтаго, то должно думать, что при

ную часть трубки до 447° , Гитторфъ получилъ на послѣдней кристаллы такъ называемаго металлическаго фосфора. Такъ какъ плотность, давленіе паровъ (по Гитторфу, при 530° упругость желтаго $= 8040$ мм., краснаго $= 6139$, металлическаго $= 4130$ мм.) и реакціи этихъ кристалловъ иныя, чѣмъ для краснаго фосф., то можно отличать металлическій фосфоръ, какъ особое измѣненіе. Онъ еще менѣе дѣятеленъ относительно химическихъ реакцій, чѣмъ красный фосфоръ, и онъ плотнѣе двухъ предыдущихъ видовъ фосфора: уд. вѣсъ $= 2,34$; на воздухѣ не окисляется; кристаллизуется и имѣетъ металлическій блескъ. Это, такъ сказать, фосфоръ въ состояніи металла. Онъ получается въ томъ случаѣ, когда обыкновенный фосфоръ нѣсколько часовъ нагревается до 400° въ запаянномъ сосудѣ (изъ котораго воздухъ выкачанъ) со свинцомъ. Дѣйствіе на полученную массу слабою азотною кислотою, растворяютъ сперва свинецъ (фосфоръ—электрически-отрицательный относительно свинца, сперва не дѣйствуетъ на азотную кислоту), и тогда остаются блестящіе ромбоэдры фосфора, темно-фиолетоваго цвѣта, съ слабымъ металлическимъ блескомъ, проводящіе электричество несравненно лучше, чѣмъ желтый фосфоръ, что и составляетъ признакъ металлическаго состоянія фосфора. Можно однако думать, что металлическій фосфоръ есть хорошо окристаллованный красный. Исслѣдованія Лемуана отчасти уяснили переходъ желтаго (обыкновеннаго) фосфора въ другія его измѣненія, онъ нагревалъ въ парахъ сѣры (440°) запаянные шары съ обыкновеннымъ и краснымъ фосфоромъ въ теченіи различнаго времени и опредѣлялъ потомъ количество краснаго и желтаго измѣненія, раздѣляя ихъ сѣрнистымъ углеродомъ. Оказалось, что по истеченіи нѣкотораго времени изъ обоихъ получается смѣсь опредѣленнаго состава, то есть между краснымъ и желтымъ фосфоромъ наступаетъ равновѣсіе, подобное диссоціонію или наблюдаемому при двойныхъ разложеніяхъ. Но въ то же время оказалась зависимость хода превращенія отъ относительнаго количества фосфора, взятаго на данный объемъ сосуда (т. е. отъ давленія). Оставляя въ сторонѣ эту послѣднюю, приведемъ для примѣра количества краснаго фосфора, измѣнявшагося въ обыкновенный, и обыкновеннаго, не превратившагося въ красный, при 30 гр. взятаго краснаго или желтаго фосфора на литръ емкости сосуда, нагреваемаго до 440° . Когда взять красный фосфоръ, получилось желтаго чрезъ 2 часа, 4,75 гр. чрезъ 8 часовъ 4 гр., чрезъ 24 часа 3 гр., и этотъ предѣлъ остался при дальнѣйшемъ нагреваніи. Когда взято было 30 гр. желтаго фосфора, то чрезъ 2 часа осталось неизмѣненнымъ 5 гр., чрезъ 8 часовъ 4 гр., чрезъ сутки и болѣе тѣ же 3 гр., какъ и въ предшествующемъ опытѣ. Тростъ и Готфейль показали, что жидкій фосфоръ вообще измѣняется легче въ красный, чѣмъ пары, которые, однако, способны также, хотя и медленно, осаждать

переходѣ желтаго въ красный происходитъ полимеризація, подобная той, какая совершается при переходѣ синерода въ параціанъ или ціановой кислоты въ ціануровую (гл. 9. вын. 39 bis и 48). Фосфоръ даетъ безцвѣтныя пары. Ихъ плотность отъ 300° до 1000° (Дюма 1833, Митчерлихъ, Девильтъ и Тростъ 1859 и др.) остается почти постоянною. (Немного падаетъ съ возрастаніемъ t). По отношенію къ водороду она $= 62$, а потому соответствуетъ частичному вѣсу 124, или частица паровъ фосфора содержитъ P^4 . Напомнимъ, что азотъ въ частицѣ содержитъ N^2 , сѣра S^6 и S^2 , кислородъ O^2 и O^3 .

Химическая энергія фосфора въ свободномъ состояніи ближе подходитъ къ энергіи сѣры, чѣмъ азота. Фосфоръ горючъ, воспламеняется при 60° , но, выдѣливъ часть своей энергіи, во время акта соединенія, въ видѣ тепла, фосфоръ становится сходнымъ съ азо-

красный фосфоръ, въ зависимости отъ t и v. Представляется вопросъ: фосфоръ въ парахъ составляетъ обыкновенное или какое другое измѣненіе? Гитторфъ (1865 г.) представилъ для рѣшенія этого вопроса много данныхъ, изъ которыхъ несомнѣнно (какъ показываютъ цифры опытовъ), что плотность паровъ фосфора всегда одна и та же, хотя упругость разныхъ видоизмѣненій и ихъ смѣсей весьма различна. Это показываетъ, что различныя видоизмѣненія фосфора являются только въ жидкомъ и твердомъ состояніи. Строго говоря, пары фосфора представляютъ особое состояніе этого вещества, и частичная формула P^4 относится только къ нимъ, а не къ какому-либо опредѣленному состоянію фосфора. Но способъ депрессіи растворовъ (глава 7) показалъ, что при раствореніи въ бензолѣ пониженіе температуры замерзанія и упругости пара указываетъ на частицы P^4 , для обыкновеннаго фосфора, судя по опредѣленіямъ Патерно и Назини (1888), Герца (1890) и Бекмана (1891), получившимъ этимъ путемъ для сѣры частичный вѣсъ S^8 , какъ слѣдуетъ и по плотностямъ паровъ. Дальнѣйшія изслѣдованія, направленные въ эту сторону, быть можетъ, дадутъ возможности судить и о частичномъ вѣсѣ краснаго фосфора, если найдется средство его растворить, не переводя въ желтое видоизмѣненіе.

Считаю не излишнимъ обратить при этомъ вниманіе на то, что красный фосфоръ, по малой склонности къ химическимъ реакціямъ, стоитъ ближе желтаго къ азоту, нитриды котораго N^2 , а по малой упругости паровъ его должно признавать болѣе сложнымъ, чѣмъ обыкновенный (желтый или бѣлый) фосфоръ. Здѣсь, значить, недостаточно одного понятія о полимеризаціи.

томъ, пока не идетъ рѣчи объ обратномъ возстановленіи фосфора. Азотная кислота легко возстановляется до азота, а фосфорная гораздо труднѣе. Всѣ соединенія фосфора менѣе летучи, чѣмъ соединенія азота, HNO^3 легко перегоняется; HPO^3 какъ обыкновенно говорятъ не летуча; три-этиламинъ $\text{N}(\text{C}^2\text{H}^5)^3$ кипитъ при 90° , а три-этилъ-фосфинъ $\text{P}(\text{C}^2\text{H}^5)^3$ при 127° . Фосфоръ соединяется прямо и весьма легко не только сл кислородомъ, но и съ хлоромъ, бромомъ, іодомъ, сѣрюю и со многими металлами, а нагрѣтый красный фосфоръ и съ водородомъ [6 bis]. Съ натріемъ, при сплавленіи подъ нефтью, фосфоръ легко и прямо образуетъ Na^3P^2 . Цинкъ, поглощая пары фосфора, даетъ Zn^3P^2 (уд. вѣсъ 4,76), олово— SnP , мѣдь— Cu^2P , даже платина (PtP^2 , уд. вѣсъ 8,77) соединяются съ фосфоромъ [6 tri]. Желѣзо, соединяясь даже съ малымъ колич. фосфора, становится хрупкимъ [7]. Нѣкоторые изъ такихъ соедине-

[6 bis] Это (см. далѣе) показали Retgers в 1894 г., замѣтивъ, что As также при накаливаніи соединяется съ водородомъ. Замѣтимъ, что пламя водорода въ присутствіи малѣйшаго количества слѣдовъ свободного фосфора (уносимаго съ парами воды) окрашивается въ зеленый цвѣтъ.

[6 tri] Способность ртути (гл. 16, вып. 25 bis) давать непрочное соединеніе съ азотомъ вызываетъ предположеніе о существованіи и аналогичнаго соединенія съ фосфоромъ. Подобное соединеніе получено Брангеромъ (1892) при нагрѣваніи ртути съ іодистымъ фосфоромъ до 275° — 300° въ запаянной трубкѣ. При этомъ образуется іодистая ртуть, послѣ удаленія которой остаются прекрасные ромбоэдрические кристаллы съ металлическимъ блескомъ состава Hg^2P^2 . Соединеніе это прочно, не мѣняется при обыкновенной температурѣ и разлагается лишь при накаливаніи; при нагрѣваніи же на воздухѣ оно воспламеняется. Азотная или соляная кислоты на него не дѣйствуютъ, а царская водка легко разлагаетъ.

[7] Металлическія соединенія фосфора представляютъ большой химическій интересъ, потому что въ нихъ выражается переходъ отъ металлическихъ сплавовъ къ сѣрнистымъ металламъ, галонднымъ солямъ и окисламъ, а съ другой стороны къ азотистымъ металламъ. Хотя отрывочныхъ свѣдѣній здѣсь уже много, но интересную область фосфористыхъ металловъ нынѣ нельзя считать сколько-либо обобщенною. Многообразныя приложенія (фосфористый чугунъ, фосфористая бронза и др.), которыя въ новѣйшее время стали пріобрѣтать фосфористые металлы, должны были бы подать ближайшій поводъ къ полному и под-

ній фосфора получаютъ при дѣйствіи фосфора на растворы металлическихъ солей и при накаливаніи металлическихъ окисловъ въ парахъ фосфора или при накаливаніи смѣси фосфорныхъ солей съ углемъ и металломъ. Фосфористые металлы не представляютъ внѣшнихъ свойствъ солей, какія столь рѣзко означены у хлористыхъ металловъ и еще замѣчаются у сѣрнистыхъ металловъ. **Фосфористые** щелочные и щелочно-земельные металлы разлагаются даже водою и притомъ тотчасъ и очень легко, какъ въ немногихъ только случаяхъ дѣйствуютъ сѣрнистые и еще рѣже и менѣе явственно хлористые металлы. Для примѣра упомянемъ о фосфористомъ кальціи [7 bis]. Въ глубокой тигель кладутъ фосфоръ, покрываютъ его глиняной пластинкой и сверху засыпаютъ известью. При накаливаніи, пары фосфора, соединяясь съ кислородомъ извести, даютъ фосфорный окисель, который съ другой частью извести образуетъ соль, а освободившійся кальцій образуетъ съ фосфоромъ фосфористый кальцій. Составъ его хорошо неизвѣстенъ, — можетъ быть CaP (отвѣчающій жидкому фосфористому водороду). Это вещество замѣчательно по слѣдующей реакціи: если возьмемъ воду или, лучше, слабую соляную кислоту и бросимъ въ нее полученную массу, содержащую фосфористый кальцій, то выдѣляются клубки газа, которые на воздухѣ сами собою загораются, образуя бѣлыя кольца. Это зависитъ отъ

робному изученію этого предмета. должнствующаго, по мнѣнію моему, содѣйствовать уясненію химическихъ отношеній, начиная отъ сплавовъ (растворовъ)—до солей и водородистыхъ соединеній, п. ч. фосфористые металлы, какъ показаваетъ прямой опытъ, относятся къ фосфористому водороду точно также, какъ сѣрнистые металлы къ сѣроводороду, или какъ MCl къ HCl .

[7 bis] Многія другія соединенія фосфора также способны образовывать фосфор. водородъ. Также, BP также даетъ PH^3 , см. гл. 17, вып. 12. Привожу еще способъ для легкаго полученія газообразнаго PH^3 . Въ атмосферѣ водорода или свѣтлальнаго газа (на воздухѣ загорается) накалываютъ смѣсь 1 части цинковой пыли и 2-хъ частей краснаго фосфора. Происходитъ соединеніе, сопровождающееся вспышкою.—образуется сѣрая масса Zn^3P^2 , которая съ слабою H^2SO^4 даетъ PH^3 .

того, что сперва образуется жидкий двухводородистый фосфор PH^2 , а именно: $\text{CaP} + 2\text{HCl} = \text{CaCl}^2 + \text{PH}^2$, который, по непрочности, весьма легко распадается на твердый P^2H и газообразный — трехводородистый фосфор PH^3 ; последний соответствует аммиаку: $5\text{PH}^2 = \text{P}^2\text{H} + 3\text{PH}^3$ [7 tri]. Смесь газообразного и жидкого фосфористых водородов воспламеняется на воздухъ сама собою и, сгорая, даетъ фосфорную кислоту. То же самое происходит, когда вода дѣйствуетъ на фосфористый натрій (Na^2P^2).



Фосфористый кальцій съ водою и HCl разлагаетъ воспламеняющийся фосфористый водородъ.

Накаливая (въ стекл. трубкѣ) красный фосфоръ въ струѣ сухого водорода, получаютъ такую же смѣсь газообразнаго, жидкаго и твердаго фосфористаго водорода (Редгерсъ, 1894). Изъ этого видно, что-есть три соединенія фосфора съ водородомъ: 1) твердый фосфористый водородъ, желтаго цвѣта, P^2H (вѣроятноже P^4H^2), получается при дѣйствіи крѣпкой соляной кислоты на фосфористый кальцій, загорается при ударѣ и при 175° ; 2) жидкій PH^2 или вѣроятноже (частица) P^2H^4 , безцвѣтная жидкость, само-воспламеняющаяся на воздухѣ, кипитъ при 60° , весьма непрочна и легко (свѣтомъ, HCl) разлагается на два другихъ, получается при пропусканіи газовъ, выдѣляющихся при дѣйствіи воды на CaP , чрезъ охлаждаемые сосуды [8], и наконецъ, 3) газообразный — PH^3 , отличающийся наибольшимъ постоянствомъ и отвѣчающий NH^3 . Это есть безцвѣтный газъ, не само-воспламеняющийся на воздухѣ, съ чесночнымъ запахомъ, очень ядовитъ. Онъ представляетъ по нѣкоторымъ свойствамъ сходство съ аммиа-

[7 tri] Муассанъ накаливая $\text{Ca}^2(\text{PO}^4)^2$ въ электр. печи съ углемъ получилъ фосфористый кальцій состава Ca^2P^2 , который съ водою даетъ PH^2 , не образуя PH^3 .

[8] Открыто Тенаромъ. Самовоспламеняемость PH^2 на воздухѣ весьма замѣчательна. п особенно интересно, что аналогическія ему по составу $\text{P}(\text{C}^2\text{H}^3)^2$ (формулу надо удвоить), $\text{Zn}(\text{C}^2\text{H}^3)^2$ и т. п. также загораются сами на воздухѣ.

комъ [8 bis], разлагается при накаливаніи легко, какъ аммиакъ, образуя P и H но весьма мало растворяется въ водѣ и кислотъ не насыщаетъ, съ нѣкоторыми же изъ нихъ образуетъ, однако, соединенія, сходныя по формѣ и свойствамъ съ аммоніакальными солями. Изъ нихъ замѣчательнъ **иодистый фосфоній** PH^4J , аналогичный съ іодистымъ аммоніемъ. Это соединеніе кристаллизуется при возгонкѣ отлично-образующимися блестящими кубами, какъ и нашатырь. Однако, это тѣло не вступаетъ въ такія реакціи двойныхъ разложеній, которыя свойственны нашатырю, потому что соляныя свойства въ немъ весьма слабо развиты, даже вода его разлагаетъ. Фосфористый водородъ соединяется, также какъ аммиакъ, съ нѣкоторыми хлорангидридами, но и вода ихъ разлагаетъ, выдѣляя PH^3 . Ожье (1880 г.) показалъ, что при 20 атм. давленіи и $+18^\circ$ или подъ обыкновеннымъ давленіемъ въ холоду при -35° и HCl соединяется съ PH^3 въ кристаллическое тѣло PH^4Cl , отвѣчающее нашатырю, а бромистый водородъ еще легче, всего же легче HJ , образующій PH^4J [9], дѣйствующій во многихъ случаяхъ, какъ сильный возстановитель.

[8 bis] Аналогія PH^3 съ NH^3 особенно ясна въ углеводородныхъ производныхъ. Какъ NH^3 отвѣчаютъ NH^2R , $\text{NH}(\text{R})^2$ и NR^3 , гдѣ R есть CH^3 и др. углеводородные остатки, такъ совершенно соответственныя соединенія отвѣчаютъ и PH^3 . Подобныя соединенія рассматриваются органическою химіею. При дѣйствіи PH^3 на растворъ Na или K въ жидкомъ NH^3 , происходитъ PH^2Na или PH^2K , подобные амидамъ Na и K .

[9] Периодическій законъ и прямой опытъ (частичный вѣсъ) показываютъ, что PH^3 есть нормальное соед. P съ H и что оно проше PH^2 , или P^2H^4 , какъ CH^4 проше C^2H^6 . составъ котораго есть CH^4 . Образование жидкаго фосфористаго водорода можетъ быть понято по закону замѣщенія. Одноатомный остатокъ газообразнаго PH^3 есть PH^2 и если онъ въ PH^3 соединенъ съ H , то въ ядкомъ фосфористомъ водородѣ замѣщаетъ H , что и даетъ P^2H^4 . Вещество это отвѣчаетъ свободному амиду (гидразину) N^2H^4 (гл. 6-я). Вѣроятно P^2H^4 обладаетъ способностію соединяться съ HJ , а можетъ быть и съ 2HJ или съ другими частіцами, то-есть даетъ вещество, отвѣчающее іодистому фосфонію.

Иодистый фосфоній PH^4J готовится, по Бейеру, въ большихъ количествахъ такъ: въ тубулатной ретортѣ, въ сухомъ сѣрнистомъ углеродѣ растворяютъ 100 ч. фосфора, охлаж-

Трех-водородистый фосфор PH_3 готовится обыкновенно действием щелочи на фосфор [10]. В колбу с крепким раствором едкой щелочи кладут небольшие куски фосфора и



Приготовление воспламеняющегося на воздухе фосфористого водорода действием щелочи на фосфор.

нагривают; в раствор получается фосфорноватисто калиевая соль H^2KPO_2 ,

дают и понемногу прибавляют 175 частей йода, отгоняют CS_2 , (что под конец производят в струю сухой углекислоты при слабом подогревании), сообщают шейку реторты с широкою стеклянною трубкою, а тубулус — с воронкою, имвющею кранъ и содержащую 50 частей воды. Эту воду капля-по-каплѣ приливаютъ къ йодистому фосфору, — происходитъ бурная реакція, отдѣляется HJ и PH_3 . Последний скопляется кристаллами въ самой ретортѣ и въ присоединенной стеклянной трубкѣ. Его очищаютъ новою перегонкою (кипятъ, точнѣе разлагается, при 80°) и получаютъ болѣе 100 частей. Бейеръ выражаетъ реакцію уравненіемъ: $\text{P}^2\text{J} + 2\text{H}^2\text{O} = \text{PH}^3\text{J} + \text{PO}^2$, а тѣло PO^2 можно представить, какъ фосфористо-фосфорный ангидридъ: $\text{P}^2\text{O}^5 + \text{P}^2\text{O}^5 = 4\text{PO}^2$. За лучшую пропорцію считаютъ 400 гр. P, 680 гр. J и 240 гр. H^2O , а образование выражаютъ такъ: $13\text{P} + 9\text{J} + 21\text{H}^2\text{O} = 3\text{H}^2\text{P}^2\text{O}^5 + 7\text{PH}^3\text{J} + 2\text{HJ}$ (гл. 11, вын. 77). PH^3J и даже PH^3 дѣйствуютъ восстановительно на растворы многихъ металлическихъ солей. Саваззи показалъ, что PH^3 съ растворомъ SO^2 даетъ сіру и фосфорную кислоту.

Замѣтимъ, что при накаливании пары воды дѣйствуютъ на фосфоръ по равн.: $2\text{P} + 3\text{H}^2\text{O} = \text{PH}^3\text{O}^2 + \text{PH}^3$.

[10] Предварительно слѣдуетъ вытѣснить воздухъ изъ колбы водородомъ или другимъ газомъ, горѣнія не поддерживающимъ, чтобы не произошло взрыва отъ самовоспаленія фосфористаго водорода. Горѣніе фосфористаго водорода въ кислородѣ совершается даже подъ водою, если въ ней пузырьки обѣихъ газовъ встрѣчаются, и оно очень ярко. Фосфористо-водородный газъ, полученный при дѣйствіи кислотъ на фосфористый кальцій и фосфора на едкое кали, всегда содержитъ свободный водородъ и часто даже большая часть выдѣляющагося газа состоитъ изъ водорода. Чистый (безъ подмѣсы водорода и безъ жидкаго и твердаго фосф. вод.) *трехводородистый*

газообразный трех-водородистый фосфоръ выдѣляется: $\text{P}^4 + 3\text{KHO} + 3\text{H}^2\text{O} = 3(\text{KH}^2\text{PO}^2) + \text{PH}^3$. вмѣстѣ съ PH^3 при этомъ образуется (свободный водородъ) и жидкий фосфористый водородъ, вслѣдствіе чего газообразный продуктъ, выходя изъ-подъ воды и на воздухъ, самъ собой воспламеняется, образуя красивыя бѣлыя кольца фосфорной кислоты; при этомъ, какъ и въ опытѣ съ CaP , загорается P^2H^4 , но зажженный имъ PH^3 также горитъ $\text{PH}^3 + \text{O}^4 = \text{PH}^3\text{O}^4$. Тотъ же фосфористый водородъ PH^3 , болѣе чистый и невоспламеняющійся, получается при накаливании гидратовъ фосфористой ($4\text{PH}^3\text{O}^2 = \text{PH}^3 + 3\text{PH}^3\text{O}^4$) и фосфорноватистой ($2\text{PH}^3\text{O}^2 = \text{PH}^3 + \text{PH}^3\text{O}^4$) кислотъ, а проще — чрезъ разложение CaP крепкою HCl , потому что тогда весь P^2H^4 разлагается на нелетучій P^2H и газообразный PH^3 . Чистый PH^3 сжижается отъ охлажденія до -90° , кипитъ при -85° , затвердѣваетъ при -135° (Ольшевскій).

Если фосфоръ горитъ въ избыткѣ [10 bis] *сухого* кислорода, то образуется

фосфоръ получается при дѣйствіи раствора едкаго кали на кристаллическій йодистый фосфонъ: $\text{PH}^3\text{J} + \text{KHO} = \text{PH}^3 + \text{KJ} + \text{H}^2\text{O}$ (какъ NH^3 изъ NH^4Cl). Реакція совершается легко и чистота PH^3 видна изъ того, что онъ вполнѣ поглощается растворомъ бѣлизной извести, а самъ собою не загорается, но смѣсь его съ кислородомъ при уменьшеніи давленія — взрывается (см. гл. 18, вын. 5). Пары брома, азотной кислоты и т. п., а также нагреваніе до 100° заставляютъ его пріобрѣтать способность воспламеняться на воздухѣ, т. е. отчасти разлагаютъ, образуя P^2H^4 . Оппентеймъ показалъ, что красный фосфоръ съ крепкою соляною кислотою въ запаянной трубкѣ, при 200° , образуетъ $\text{PCl}^3(\text{H}^2\text{PO}^3)$ вмѣстѣ съ PH^3 .

[10 bis] При недостаткѣ кислорода происходитъ фосфористый ангидридъ P^2O^5 . Его получили Торпе и Теттонъ (1890) и прежде всего показали, что онъ легко улетучивается, а именно въ отдѣльности плавится при 22° , кипитъ безъ измененія (въ атмосферѣ N^2 или CO^2) при 173° , а потому легко отдѣляется отъ подмѣсы P^2O^5 , который улетучивается лишь съ трудомъ. Плотность пара показываетъ, что частичный вѣсъ его удвоенъ P^2O^5 (какъ для As^2O^3). Безцвѣтный самъ по себѣ, фосфористый анг. (плотность въ расплавл. состояніи при $24^\circ = 1,936$) желтѣетъ и краснѣетъ на солнцѣ (вѣроятно выдѣляя красный фосфор?), а при 400° разлагается, образуя фосфорноватый ангидридъ P^2O^4 (вын. 11) и фосфоръ. На воздухѣ и кислородѣ P^2O^5 переходитъ въ P^2O^5 , при слабомъ нагреваніи въ кислородѣ притомъ масса свѣтится и наконецъ воспа-

только **фосфорный ангидридъ** P_2O_5 . Для его приготовления чрезъ широкую трубку, вдѣланную въ одно горло большого шаровиднаго сосуда, бросаютъ куски фосфора, которые падаютъ въ чашку, привѣшенную внутри сосуда, и эти куски зажигаютъ, прикасаясь къ нимъ нагрѣтой проволокой: фосфоръ сгораетъ въ P_2O_5 . Сухой воздухъ, необходимый для этого, вдуваютъ въ шаръ чрезъ другое его горло, и образующіеся бѣлыя клочья фосфорнаго ангидрида уносятся токомъ воздуха, чрезъ третье горло шара, въ рядъ вульфовыхъ стеклянокъ, гдѣ фосфорный ангидридъ и осаждается въ видѣ рыхлыхъ бѣлыхъ клочьевъ. Можно получить фосфорный ангидридъ также—пропуская сухой воздухъ чрезъ растворъ фосфора въ сѣрнистомъ углеродѣ. Всѣ матеріалы для приготовления этого вещества должны быть старательно высушены, потому что P_2O_5 соединяется жадно съ водою, отдѣляя при этомъ большое количество тепла и образуя мета-фосфорную кислоту HPO_3 , которая ни при какомъ накаливаніи не отдѣляетъ воды. Фосфорный ангидридъ представляетъ безцвѣтное, снѣгообразное вещество, сильно притягивающее влагу воздуха, плавящееся въ краснокальномъ жарѣ и затѣмъ **улетучивающееся** (поэтому очищается перегонкою [10 tri]). Средство его къ водѣ

меняется. Холодная вода очень медленно переводитъ P_2O_5 въ фосфористую кислоту, горячая же даетъ взрывъ и ведетъ къ образованию PH^3 ($P_2O_5 + 6H_2O = PH^3 + 3PH_3O$). Также дѣйствуютъ щелочи. Съ хлоромъ происходитъ воспламенение съ образованіемъ $POCl_3$ и PO_2Cl . Съ сѣрю соединяется при 160° , образуя $P_2S_5O_3$ (частичная формула удвоена), вещество улетучивающееся въ пустотѣ и водою разлагаемое на H_2S и фосфорную кислоту, т. е. представляющее P_2O_5 съ замѣною O^2 двумя атомами сѣры. Смѣсь P_2O_5 съ P_2O_3 , происходящая при горѣнн фосфора въ воздухѣ, судя по предшествующему, переводится избыткомъ кислорода въ P_2O_5 .

[10 tri] Фосфорный ангидридъ P_2O_5 осторожной возгонкой (въ атмосферѣ CO_2) получается кристаллическимъ и тогда кипитъ при 250° , но въ аморфномъ видоизмѣненіи (происходитъ часто и легко, особенно при 400°) упругость паровъ при 250° очень мала (Готфель) и тогда сплавленный въ краснокальномъ жару ангидридъ застываетъ въ стекловидную массу, растрескивающуюся при храненіи, а съ водою соединяющаяся медленнѣе кристаллическаго, въ который однако и

такъ велико, что онъ отнимаетъ ее отъ многихъ тѣлъ. Такъ, съ H_2SO_4 онъ даетъ SO_3 , а гидраты углерода (дерево, бумага) отъ прикосновенія съ нимъ обугливаются, отдавая ему элементы воды.

Если **влажный** фосфоръ медленно окисляется на воздухѣ, то онъ даетъ не только фосфористую и фосфорную кислоты, но особую **фосфорноватую кислоту** $H^4P^2O_6$, которая въ сухомъ видѣ при 60° легко распадается на фосфористую и метафосфорную кислоты ($H^4P^2O_6 = H^3PO_3 + HPO_3$), но отличается отъ ихъ смѣси тѣмъ, что даетъ своеобразныя соли, изъ которыхъ натровая $H^2N^2P^2O_6$ мало растворима въ водѣ (натровыя же соли фосфорной и фосфористой кислотъ растворяются легко) и не дѣйствуетъ возстановительно, какъ смѣси, содержащая фосфористую кислоту [11].

стекловидное измѣненіе переходитъ при возгонкѣ. Здѣсь, вѣроятно, проявляется полимеризація, подобная той, которую далѣе увидимъ для метафосфорной кислоты.

[11] Зальцеръ показалъ существованіе особой **фосфорноватой кислоты** (ее называютъ иногда субфосфорной или гипофосфорной), въ которой нѣкоторые сомнѣвались. Grave (1888) и Раммельсбергъ (1892) изучили соли. Способъ ея полученія въ отдѣльномъ состояніи слѣдующій. Растворъ кислотъ, происходящихъ при медленномъ окисленіи влажнаго фосфора, смѣшиваютъ съ растворомъ (25%) уксуснонатровой соли, при охлажденіи кристаллизуется $Na^2H^2P^2O_6 \cdot 6H_2O$, растворимая въ 45 ч. воды и дающая съ солями свинца осадокъ $Pb^2P^2O_6$ (съ солями серебра $Ag^4P^2O_6$), а эту соль разлагаютъ струей H_2S , осаждаютъ PbS , а растворъ, испаренный подъ колоколомъ насоса, даетъ кристаллы $H^4P^2O_6 \cdot 2H_2O$, легко теряющие воду и дающие $H^4P^2O_6$. Гидратъ этого явится при 70° , а гидратъ съ $2H_2O$ при 62° . Соли, содержащая на мѣсто H^4 или Ni^2 , или $NiNa^2$, или $CdNa^2$ и т. п., въ водѣ нерастворимы. Чтобы видѣть отношеніе между фосфорной кислотой и фосфорноватой, не заключающей элементовъ фосфористой кислоты (потому что не возстановляетъ ни Au , ни Hg изъ ихъ растворовъ), но все же способной окисляться (напр. $KMnO_4$) въ $H^4P^2O_6$, проше всего примѣнить законъ замѣненія, явно показывающій отношеніе шавелевой кислот. $(COOH)^2$ къ угольной $OH(COOH)$ Отношеніе упомянутыхъ кислотъ совершенно таково же, если выразимъ фосфорную кислоту $OH_2POO^2H^2$, потому что тогда ей должна отвѣчать $(POO^2H^2)^2$ или $P^2H^2O_6$, какъ шавелевая угольной. Точно таково же отношеніе сѣрноватой или дитионовой кислот. $(SO^2OH)^2$ къ сѣрной $OH(SO^2OH)$, какъ увидимъ въ слѣдующей главѣ. Дитионовая кислота отвѣчаетъ ангидриду S^2O_6 , про-

Въ ряду фосфора, судя по общему закону (гл. 15) образования кислотъ, должны существовать слѣдующія **орто-кислоты** и соответственные имъ ангидриды, отвѣчающіе фосфористому водороду H^3P :

H^3PO^4 фосфорная к. и P^2O^5 ангидридъ
 H^2PO^3 фосфористая к. и P^2O^3
 H^3PO^2 фосфорноватистая к. и P^2O „ [12].

Всѣ эти вещества извѣстны въ отдѣльности и ангидриды — по формамъ окисленія (но не по физич. свойствамъ, потому что полимеризованы, напр. P^2O^3 даетъ частицу P^4O^6 , выноска 10 bis)—отвѣчаютъ N^2O^5 (азотный ангидридъ), N^2O^3 (азотистый) и N^2O (закись азота или азотноватистый ангидридъ) [12 bis], а гидраты въ нормальномъ

межуточному между SO^2 и SO^3 , шавелевая — C^2O^4 промежуточному между CO и CO^2 , фосфорноватой отвѣчаетъ ангидридъ P^2O^4 , также промежуточный между P^2O^3 и P^2O^5 , аналогъ N^2O^4 .

[12] Кромѣ исчисленныхъ орто-гидратовъ, PH^3 долженъ еще отвѣчать PH^2O , аналогичный гидроксиланну; въ отдѣльности онъ не полученъ, но извѣстенъ въ видѣ $\text{P}(\text{C}^2\text{H}_5)_2\text{O}$, который получается чрезъ окисленіе $\text{P}(\text{C}^2\text{H}_5)_3$. Должно замѣтить, что PH^3 могутъ отвѣчать и низшія степени окисленія фосфора, подобныя N^2O и NO , даже есть указаніе на образованіе подобныхъ соединеній, но данныя нельзя считать прочно установленными.

Изъ низшихъ кислородныхъ соед. фосфора особенно часто образуется **недоокисъ фосфора** P^4O , полученная Михаэлисомъ (1900). Она образуется при окисленіи фосфора, но обыкновенно въ смѣси съ другими окислами. Въ чистомъ видѣ получена изъ фосфорноватистой к-ты. при дѣйствіи уксуснаго ангидрида, отнимающаго воду, причемъ происходитъ фосфористая кислота: $5\text{PH}^3\text{O} = 6\text{H}^2\text{O} + \text{PH}^2\text{O} + \text{P}^4\text{O}$. Та же P^4O происходитъ, если обыкновенный фосфоръ облить смѣсью $10\%_{10}$ раствора NaHO съ двойнымъ объемомъ спирта, при этомъ выделяется водородъ, и фосфоръ даетъ темнокрасный растворъ, который отъ кислотъ осаждастъ P^4O въ видѣ желтаго порошка, уд. вѣсѣ 1,3, распадающагося при нагреваніи (въ высушенномъ видѣ) на P^2O^3 и фосфоръ, въ спиртовомъ растворѣ NaHO опять растворяемо и дающаго красный растворъ, постепенно обезцвѣчивающійся съ образованіемъ водорода и фосфорноватистой к-ты: $\text{P}^4\text{O} + 7\text{H}^2\text{O} = 4\text{PH}^2\text{O} + \text{H}^2$, что указываетъ на связь P^4O съ P^2O (выноска 12 bis). Притомъ недоокисъ P^4O соответствуетъ твердому фосфористому водороду P^4H^2 .

[12 bis] Соединеніе P^2O , отвѣчающее фосфорноватистой к-ты и N^2O , или **закись фосфора** получено Бессономъ (1897), нагревая смѣсь PH^2O^3 съ PCl^3 , причемъ сперва идетъ какъ бы обезвоженіе фосфористой к. и образованіе

своимъ состояніи содержатъ противу соотв. соединеній азота болѣе воды, или представляютъ орто-гидраты, въ которыхъ столько же водорода, какъ въ высшемъ водородномъ соединеніи, для азота же мета-гидраты, равные орто-гидратамъ — безъ частицы воды. Однако фосфорный ангидридъ (P^2O^3) съ большимъ количествомъ воды даетъ сперва не орто-фосфорную кислоту PH^3O^4 , а соединеніе $\text{P}^2\text{O}^5\text{H}^2\text{O}$ или PHO^3 , отвѣчающее по составу азотной кислотѣ, т. е. **мета фосфорную кислоту**. Даже и при избыткѣ воды, соединяющейся съ фосфорнымъ ангидридомъ, первоначально въ растворъ переходитъ эта мета-фосфорная кислота, а не H^3PO^4 . Только при нагреваніи раствора или съ теченіемъ времени мета-фосфорная кислота въ растворѣ переходитъ въ орто-фосфорную.

Фосфорная кислота [13] получается окисленіемъ фосфора азотною кислотою до полного перехода фосфора въ растворъ и до прекращенія выдѣленія низшихъ окисловъ азота. Берутъ обыкновенный красный фосфоръ. Съ бѣлымъ реакція лучше всего производится при нагреваніи со слабою азотною кислотою. Полученный растворъ испаряютъ до сиропообразнаго состоянія. Если для приготовления взять отвѣшенное количество сухого фосфора, то можно получить навѣрное кристаллическую массу орто-фосфорной кислоты, испаряя растворъ до того, чтобы въ немъ осталось именно [14] количество H^3PO^4 ,

P^2O^3 , а онъ распадается: $2\text{P}^2\text{O}^3 = \text{P}^2\text{O}^5 + \text{P}^2\text{O}$. То же вещество получается при нагреваніи бромистаго фосфонія (вын. 9) съ POCl^3 (вын. 26). Закись фосфора образуетъ красновато-желтый порошокъ, распадающійся уже при 130° . Вода на него не дѣйствуетъ.

[13] Фосфорную кислоту, какъ вещество растворимое и почти нелетучее, нельзя приготовить какъ HCl и HNO^3 , дѣйствуя сѣрною кислотою на щелочныя соли фосфорной кислоты, хотя при этомъ и освобождается фосфорная кислота. Для этого можно брать фосфорныя соли Ва, Рв, потому что съ сѣрною кислотою онѣ даютъ нерастворимые осадки, напр.: $\text{Ba}^3(\text{PO}^4)^2 + 3\text{H}^2\text{SO}^4 = 3\text{BaSO}^4 + 2\text{H}^3\text{PO}^4$. Костяная зола содержитъ, кромѣ фосфорной соли Са, еще соли Na и Mg и, кромѣ фосфорныхъ солей, фтористые и др. металлы, а потому не даетъ прямо сколько-либо чистой фосфорной кислоты.

[14] Если этого не сдѣлать, PH^3O^4 теряетъ часть воды, и тогда, равно какъ и при избыткѣ воды — не кристаллизуется.

соответствующее взятому количеству фосфора (изъ 31 гр. P—98 гр.) Плавится при +39°, уд. вѣсъ жидкости 1,88. Пятихлористый фосфор PCl_5 и хлорокись фосфора $POCl_3$ (см. далѣе) съ водою также даютъ исключительно одну орто-фосфорную кислоту и HCl . Два другіе вида фосфорной кислоты, съ которыми мы далѣе познакомимся, въ присутствіи кислотъ даютъ ту же орто-кислоту, особенно легко при кипяченіи, а на холоду медленно. Сама по себѣ (какъ сухая, такъ и въ растворахъ) орто-фосфорная кислота при обыкн. темп. не переходитъ въ другія измѣненія, а потому составляетъ предѣльную и постояннѣйшую форму. При нагрѣваніи же до 200° она превращается, теряя воду, въ пиро-фосфорную кислоту: $2H^3PO^4 = H^2O + H^4P^2O^7$, а при началѣ краснокальянаго жара (около 350°) обращается въ мета-фосфорную, теряя при этомъ вдвое болѣе воды: $H^3PO^4 = H^2O + HPO^3$. Въ водяномъ растворѣ орто-фосфорная кислота ясно отличается отъ пиро- или мета-фосфорной кислотъ по реакціямъ, а именно: H^3PO^4 не осаждаетъ бѣлка, не даетъ прямо осадка съ $BaCl^2$, съ $AgNO^3$ даетъ послѣ насыщенія щелочью желтый осадокъ Ag^3PO^4 ; растворъ пиро-фосфорной кислоты $H^4P^2O^7$ хотя не осаждаетъ бѣлка и $BaCl^2$, но съ $AgNO^3$ даетъ бѣлый осадокъ $Ag^4P^2O^7$, а растворъ мета-фосфорной кислоты HPO^3 осаждаетъ и бѣлокъ, и $BaCl^2$, а съ ляписомъ даетъ бѣлый осадокъ $AgPO^3$. Эти различія, особенно очевидны по составу серебряныхъ солей, изучены Гремомъ и чрезвычайно поучительны. Они показываютъ, что переходъ въ растворъ еще не опредѣляетъ наибольшаго химическаго соединенія съ водою, что въ растворахъ могутъ содержаться разныя степени соединенія съ водою,

Въ фосфорѣ, а потому и въ препаратахъ изъ него получаемыхъ, обыкновенно содержится мышьякъ. Изъ раствора фосфорной к. его можно удалить свѣводородомъ. Эта подмѣсь служила поводомъ къ тому, что Фиттинъ въ 1900 г. сталъ утверждать, что ему удалось фосфоръ превратить отчасти въ мышьякъ. К. Винклеръ показалъ тогда, что здѣсь опять повторилась ошибка, уже немало разъ дававшая поводъ думать, что элементы способны превращаться другъ въ друга. Надо думать, что отъ неполноты изслѣдованія подобныя ошибки случаются еще не разъ.

что между водою, служащею для растворенія и для химическаго соединенія, существуетъ глубокое различіе. Опыты Грема показали также, что та вода, которой отнятіе и присоединеніе опредѣляетъ отличіе орто-, мета и пиро-фосфорныхъ кислотъ, что эта вода ясно отличается отъ кристаллизационной воды, потому что Гремъ получилъ соли орто-, пиро- и мета-фосфорной кислотъ съ кристаллизационною водою, и онѣ отличались реакціями также, какъ и самыя кислоты, хотя въ кристаллахъ ихъ содержалась кристаллизационная вода. Эта послѣдняя выдѣлялась легче, чѣмъ конституціонная вода упомянутыхъ гидратовъ [14 bis].

Орто-фосфорная кислота имѣетъ пріятный кислый вкусъ и ясную кислую реакцію, идетъ въ лекарства, не ядовита (фосфористая ядовита). Щелочи такія, какъ $NaHO$, KHO , NH^4HO , насыщаютъ кислыя свойства фосфорной кислоты, когда на H^3PO^4 приходится 2 $NaHO$ и т. п., т. е. когда образуются соли состава HNa^2PO^4 . Когда на H^3PO^4 приходится только $NaHO$ —получается соль, съ кислотою реакціею на лакмусъ, а когда на H^3PO^4 дѣйствуетъ

[14 bis] Для теоріи гидратовъ и для пониманія растворовъ, различіе реакцій растворовъ орто-мета- и пиро-фосфорныхъ кислотъ, установленное Гремомъ, имѣетъ столь большое значеніе, что, по моему мнѣнію, его вліяніе на химическое міросозерцаніе еще и понинѣ далеко не исчерпано. Нынѣ, какъ въ органической химіи (напр. различіе реакцій растворовъ нѣкоторыхъ ангидридовъ и гидратовъ кислотъ), такъ и въ минеральной (напр. различіе розо- и пурпуро-кобальткановыхъ солей, гл 22 и т. п.) извѣстны многіе подобныя случаи. Они, по существу дѣла, напоминаютъ различіе, давно указанное и обобщенное, между C^2H^4 (этиленъ), C^2H^6O (этиловый спиртъ = = этиленъ + вода) и C^2H^6O (этиловый эфиръ = = 2 этилена + вода = 2 спирта — вода).

Способность мета- и пиро-фосфорной к. постепенно въ присутствіи воды переходить въ орто-кислоту и обратный переходъ при потерѣ воды—показываетъ, что въ существѣ дѣла различія здѣсь не глубоки. Опытъ (Монтемартини) (1902) показываетъ, что слабыя растворы пиро-кислоты медленно, чѣмъ крѣпкіе, переходятъ въ орто-кислоту, а это, повидимому, указываетъ на то, что переходъ совершается между прочимъ безъ взаимодействія самихъ частицъ фосфорной к. Метафосфорная к. медленно присоединяетъ къ себѣ воду, чѣмъ пиро-кислота. Растворы натровыхъ солей гораздо постояннѣе растворовъ самихъ кислотъ

3NaHO , т. е. когда образуется Na^3PO^4 —получается щелочная реакція. Поэтому многіе (Берцелиусъ) считали даже соли состава R^2HPO^4 за среднія, а фосфорную кислоту — за двуосновную [14 tri]. Орто-фосфорная кислота потому трехосновна, что содержитъ три водорода, замѣщаемые металлами, образуя соли NaH^2PO^4 , Na^2HPO^4 и Na^3PO^4 . Она трехосновна потому еще, что растворимыя соли ея съ AgNO^3 даютъ всегда Ag^3PO^4 [15], соль съ тремя паями серебра, а двойнымъ разложениемъ съ BaCl^2 образуетъ соль состава $\text{Ba}^3(\text{PO}^4)^2$, серебро же и барій основныя соли почти не даютъ. Однометаллическія щелочоземельныя соли орто-фосфорной кислоты растворимы въ водѣ (хотя мало), а триметаллическія соли $\text{R}^3(\text{PO}^4)^2$ и даже (дву) $\text{R}^2\text{H}^2(\text{PO}^4)^2 = \text{R}^2(\text{HPO}^4)^2$ не растворимы въ водѣ, а растворяются въ кислотахъ, даже слабыхъ, какъ фосфорная и уксусная, потому что тогда образуются растворимыя кислоты или однометаллическія соли, $\text{RH}^4(\text{PO}^4)^2$ или $\text{R}(\text{H}^2\text{PO}^4)^2$ [16]. Фосфорный ангидридъ,

[14 tri] Другіе индикаторы (гл. 3, выноска 50) даютъ иныя указанія, какъ нашелъ Вертелло и др., но я считаю различія этого рода мало разъясняющими сущность предмета, а потому надъ ними не останавливаюсь.

[15] Ортофосфорносеребряная соль Ag^3PO^4 желтаго цвѣта, уд. вѣсъ 7,32; въ водѣ нерастворима. При нагреваніи плавится, но при долгомъ сплавленіи (неизвѣстно влѣдствие какаго разложенія) даетъ бѣлую пирофосфорную соль. Водяные растворы фосфорной, азотной и даже уксусной кислоты, амміака и многіхъ его солей растворяютъ Ag^3PO^4 . Если AgNO^3 дѣйствуетъ на двуметаллическую ортофосфорную соль, напр., Na^2HPO^4 , то все же даетъ Ag^3PO^4 , освобождая азотную кислоту: $\text{Na}^2\text{HPO}^4 + 3\text{AgNO}^3 = \text{Ag}^3\text{PO}^4 + 2\text{NaNO}^3 + \text{HNO}^3$. Ортофосфорносеребряная соль Ag^3PO^4 , растворенная въ сиропообразной фосфорной кислотѣ, по прибавленіи спирта, выдѣляетъ бѣлую соль (спиртъ извлекаетъ подмѣсь свободной фосфорной кислоты) состава Ag^2HPO^4 , но вода ее точнѣе разлагаетъ на среднюю соль и фосфорную кислоту.

[16] Исслѣдованія Томсена показали, что большинство одноосновныхъ кислотъ: азотная, уксусная, галлоидная и т. п. кислоты (но HF болѣе, а HCN менѣе) HX развиваютъ въ очень слабыхъ водяныхъ растворахъ съ ѣдкимъ натромъ слѣдующія примѣрные количества тепла (въ тысячахъ единицъ тепла): $\text{NaHO} + 2\text{HX} = 14$; $\text{NaHO} + \text{HX} = 14$; $2\text{NaHO} + \text{HX} = 14$, то-есть означая чрезъ ѣдкія числа: $\text{HNaHO} + \text{HX} = 14$, слѣдовательно взаимодействие происходитъ здѣсь только между одною частицею NaHO и 1 частицею кислоты; прочее ко-

или всякій его гидратъ, при прокаливаніи съ избыткомъ NaHO , Na^2CO^3 и т. п., образуетъ среднюю или ортофосфорно-тринатровую соль Na^3PO^4 , но при разложеніи раствора соды (или уксуснонатровой соли) орто-фосфорною кислотою происходитъ только соль

личество щелочи не входитъ въ реакцію. Для двуосновныхъ HR'' кислотъ (сѣрная, сѣрнистая, дитионовая, шавелевая и т. п.) $\text{NaHO} + 2\text{H}^2\text{R}'' = 14$; $\text{NaHO} + \text{H}^2\text{R}'' = 14$; $2\text{NaHO} + \text{H}^2\text{R}'' = 28$; $\text{HNaHO} + \text{H}^2\text{R}'' = 28$, то-есть при избыткѣ кислоты ($\text{NaHO} + \text{H}^2\text{R}''$) отдѣляется 14 т. единицъ тепла, а при избыткѣ щелочи 28. Когда взята фосфорная кислота (но не всякая другая трехосновная, напр., не лимонная), тогда явленіе въ общихъ чертахъ сходно съ предыдущимъ, а именно: $\text{NaHO} + 2\text{H}^3\text{PO}^4 = 14,7$; $\text{NaHO} + \text{H}^3\text{PO}^4 = 14,8$; $2\text{NaHO} + \text{H}^3\text{PO}^4 = 29,7$; $3\text{NaHO} + \text{H}^3\text{PO}^4 = 34,0$; $6\text{NaHO} + \text{H}^3\text{PO}^4 = 35,3$, или вообще $\text{NaHO} + \text{H}^3\text{PO}^4 = 14$ (приблизительно), $\text{HNaHO} + \text{H}^3\text{PO}^4 = 35$, а не 42. что и показываетъ особенность фосфорной кислоты, т. е. третій пай водорода дѣйствуетъ слабѣе, чѣмъ два первыхъ. Для энергическихъ кислотъ, когда одинъ пай (23 грамма) натрія (въ видѣ ѣдкаго натра) становится на мѣсто одного пая (1-го грамма) водорода (въ слабыхъ растворахъ) — выдѣляется 14 тыс. ед. тепла, и это справедливо для фосфорной к., когда въ H^3PO^4 одинъ или два Na становятся на мѣсто H, но когда Na^3 становятся на мѣсто H^2 — выдѣляется менѣе тепла. Это будетъ видно изъ слѣдующаго сопоставленія, ясно вынимаемаго изъ предыдущихъ чиселъ: $\text{H}^3\text{PO}^4 + \text{NaHO} = 14,8$; $\text{Na}^2\text{HPO}^4 + \text{NaHO} = 12,3$; $\text{Na}^2\text{HPO}^4 + \text{NaHO} = 6,9$; $\text{Na}^3\text{PO}^4 + \text{NaHO} = 1,3$; но, однако, тепло развивается. Должно думать, что при дѣйствіи на фосфорную кислоту нѣкоторая часть NaHO , въ присутствіи большого количества воды, остается въ видѣ щелочи, не соединенной съ кислотою (или, что тоже, вода отчасти разлагаетъ Na^3PO^4). Оттого, при увеличеніи массы щелочи, еще отдѣляется тепло, наступаетъ новое замѣщеніе Na — H. Значитъ, вода дѣйствуетъ разлагающимъ образомъ на фосфорнощелочныя соли. Исслѣдованія Бертелло и Лугинина подтвердили вышеприведенные выводы, сдѣланные мною въ первомъ изданіи (1871 г.) этого сочиненія. Нынѣ возрѣнія подобнаго рода уже довольно распространены, хотя еще недостаточно строго примѣняются въ другихъ случаяхъ. Въ отношеніи къ RH^2O^4 можно сказать еще такъ: при замѣщеніи перваго водорода — эта кислота дѣйствуетъ, какъ сильная к. (напр. HCl, HNO^3 , H^2SO^4), при замѣнѣ втораго — какъ болѣе слабая (многія органич.) кислоты, а при замѣнѣ третьяго — какъ самая слабая, напр., феноль, HCN и т. п.

Достойны примѣчанія три-металлическія соли трехэквивалентныхъ оснований (Fe^3O^3 , Al^3O^3 и т. п.), состава FePO^4 , AlPO^4 , п. ч. они отличаются сравнительною прочностію и крайнею простотою состава.

Na^2HPO_4 , при накаливании избытка NaCl съ H^3PO_4 выдѣляется только HCl и образуется кислая соль H^2NaPO_4 . Эти факты [16 bis] ясно показывают малую энергичность фосфорной кислоты относительно образования трехметаллической соли, что видно и въ томъ, что соль Na^3PO_4 , имѣя щелочную реакцію, разлагается въ присутствии воды угольною кислотою, образуя Na^2HPO_4 , раздѣдаетъ (при кипячении) стекло, какъ щелочи, выдѣляетъ NH^3 изъ NH^4Cl и т. п. Кристаллизуется она изъ растворовъ въ видѣ $\text{Na}^3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ только въ присутствии избытка щелочи. Кристаллы этой соли для растворения требуютъ при 15° 5 частей воды, они плавятся при 77° . **Орто-фосфорно-двуна-тровая соль** или обыкновенная фосфоронатровая соль Na^2HPO_4 болѣе постоянна и въ растворахъ, и въ твердомъ видѣ. Такъ какъ она употребляется въ медицинѣ, то ее готовятъ въ значительныхъ количествахъ, чаще изъ нечистой фосфорной кислоты, полученной дѣйствиемъ H^2SO_4 на костяную золу. Къ раствору, получаемому при этомъ и содержащему, кромѣ H^3PO_4 и H^2SO_4 , соли Na , Ca и Mg , прибавляютъ при нагреваніи соды, пока выдѣляется CO_2 . Происходитъ осадокъ, содержащій нерастворимыя соли Ca и Mg , и въ растворѣ образуется Na^2HPO_4 съ небольшою подмѣсью другихъ солей, отъ которыхъ легко очистить описываемую соль кристаллизаціею. Дѣйствительно, растворы ея при обыкновенной температурѣ, особенно въ присутствии небольшого количества соды, легко даютъ отлично образованные, косые, призматическіе кристаллы $\text{Na}^2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; при кристаллизаціи выше 30° они содержатъ только $7\text{H}_2\text{O}$. Часть кристаллизационной воды первые кристаллы (обыкновенные) теряютъ даже при обыкн. темп. (соль вывѣтривается), образуя вторую соль съ $7\text{H}_2\text{O}$, а подъ колоколомъ насоса, надъ сѣрною кисл. теряется и эта вода [17]. При прокаливании соль эта даетъ пиро-фосфорную соль $\text{Na}^4\text{P}_2\text{O}_7$, выдѣливъ и послед-

нюю — конституционную воду. **Орто-фосфорно-одинатровая соль** NaH_2PO_4 кристаллизуется съ однимъ паемъ воды, растворъ имѣетъ кислую реакцію. Соль теряетъ при 100° лишь эту кристалл. воду, а около 220° образуетъ метафосфорную соль NaPO_3 . Для получения прибавляютъ къ Na^2HPO_4 столько H^3PO_4 , чтобы растворъ не давалъ съ BaCl_2 осадка, и потомъ испаряютъ и кристаллизуютъ. Растворъ этой соли уже не поглощаетъ CO_2 , и не даетъ осадка съ солями Ca , Ba и т. п. [18].

воды какъ 1) безводной ортосоли Na^2HPO_4 , такъ и 2) соответствующей пиросоли $\text{Na}^4\text{P}_2\text{O}_7$:

	0°	20°	40°	80°	100°
1)	1,5	11,1	30,9	81	108
2)	3,2	6,2	13,5	30	40.

При температурахъ 20° — 100° ортосоль значительно болѣе растворима. Уже это одно различіе явно указываетъ на глубокое измѣненіе конституцій при переходѣ изъ ортосолей въ пиросоли.

[18] **Ортоамміачнофосфорныя соли** во многомъ сходны съ натровыми, но въ нихъ еще яснѣе проявляется непостоянство двухъ- и трехметаллическихъ солей, потому что $(\text{NH}^4)^2\text{PO}_4$ и даже $(\text{NH}^4)\text{HPO}_4$ теряютъ на воздухѣ (особенно при нагреваніи, даже въ растворѣ) амміакъ; только $\text{NH}^4\text{H}_2\text{PO}_4$ не выдѣляетъ амміака и имѣетъ кислую реакцію. Кристаллы первой соли содержатъ $3\text{H}_2\text{O}$ и образуются только при избыткѣ амміака; обѣ другія безводны и получаютъ, какъ натровыя соли. При прокаливании, эти соли оставляютъ метафосфорную кислоту, напр.: $(\text{NH}^4)^2\text{HPO}_4 = 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{HPO}_3$. Амміакъ входитъ также въ составъ многихъ двойныхъ фосфорныхъ солей. Ортонатроваамміачная, или просто **фосфорная соль** $\text{NH}^4\text{NaHPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, кристаллизуется въ большихъ прозрачныхъ призмахъ при смѣшеніи раствора Na^2HPO_4 съ NH^4Cl (примѣтъ въ маточномъ растворѣ получается NaCl) или еще лучше — изъ раствора NaH_2PO_4 , насыщеннаго амміакомъ. Она образуется также изъ фосфорныхъ солей мочи, при гніеніи ея. Соль эта часто употребляется при испытаніи металлическихъ препаратовъ паяльною трубкою, потому что при накаливании оставляетъ стеклообразную и кислую метафосфорную соль NaPO_3 , способную растворять металлическія окиси и пріобрѣтаетъ отъ того характеристическія окраиванія, какъ буро.

Если къ раствору соли Mg прибавитъ раствора Na^2PO_4 , то получается бѣлый осадокъ средней ортофосфорной соли $\text{Mg}^2(\text{PO}_4)^2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Если тринатровую соль замѣнить обыкновенною NaH_2PO_4 , то осажденіе совершается также и получается $\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Можно было бы думать, что при смѣшеніи Na^2HPO_4 съ NH_3 и солью магнія осадетъ средняя соль $\text{Mg}^2(\text{PO}_4)^2$, но въ дѣйствительности осаждается ортофосфорноамміачномагнезіальная соль $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ въ видѣ кристаллическаго порошка, который при прокаливании даетъ пи-

[16 bis] Равно какъ и реакціи на различныя индикаторы (гл. 3, вын. 50), какъ показывалъ Вертело (см. вын. 14 tri).

[17] $\text{Na}^2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ имѣетъ уд. вѣсъ 1,53. Poggiale опредѣлилъ растворимость въ 100 ч.

Орто-фосфорная кислота, какъ гидратъ, должна быть выражена, по при-

рофосфорную соль $Mg^2P^2O^7$, теряя NH^3 и H^2O . Эта соль находится въ природѣ въ видѣ поверхностнаго минерала, *струвелита*, въ мочевыхъ камняхъ и разныхъ продуктахъ измененія животныхъ веществъ. Если замѣтить, что описываемая соль трудно теряетъ NH^3 , что въ такихъ же условияхъ не образуется соответственной натровой соли ($MgNaPO^4 \cdot 9H^2O$ получается при дѣйствіи MgO на NaH^2PO^4), и обратитъ вниманіе на то, что соли Са и Ва не даютъ такъ легко подобной соли, какъ Mg, и если припомнить, что соли Mg вообще легко даютъ двойныя амміачныя соли, то можно думать, что въ указанной соли находится въ дѣйствительности не средняя соль, а кислая, отвѣчающая Na^+HPO^4 , въ которой Na^+ замѣнились группой NH^2Mg , эквивалентною двумъ натрія.

Обыкновеннѣйшая средняя фосфорнозвестковая соль $Ca^2(PO^4)^2$ находится въ природѣ, въ минералахъ, въ животныхъ, особенно въ костяхъ и, вѣроятно, въ растеніяхъ, хотя обыкновенно въ золѣ многихъ частей растеній менѣе известа, чѣмъ слѣдуетъ для образованія средней соли. Такъ, 100 частей золы (изъ пяти тысячъ частей зеренъ) ржаныхъ зеренъ содержитъ 47,5 фосфорнаго ангидрида и только 2,7 извести, и даже въ золѣ всей ржи (съ соломою) вдвое болѣе P^2O^5 , чѣмъ CaO , а въ средней соли содержится почти равныя вѣса этихъ веществъ. Только въ золѣ травъ, особенно клевера, и деревъ въ болышинствѣ случаевъ болѣе известа, чѣмъ слѣдуетъ для образованія $Ca^2P^2O^8$. Соль эта, нерастворимая въ водѣ, растворяется даже въ такихъ слабыхъ кислотахъ, какъ уксусная и сѣрнистая, даже и въ водѣ, содержащей углекислоту. Последнее имѣетъ большое значеніе въ природѣ, потому что при дѣйствіи этого дождевая вода способна перевести фосфорнозвестковыя соли почвы въ растворы, усвояемые растеніями. Раствореніе средней соли въ кислотахъ происходитъ вслѣдствіе образованія кислой соли, что опредѣляется количествомъ кислоты, потребной для растворенія, и особенно тѣмъ, что кислые растворы, при испареніи, даютъ кристаллическія чешуйки кислой фосфорнозвестковой соли $CaH^+(PO^4)^2$, растворимыя въ водѣ. Эта растворимость кислой соли видна при обработкѣ кислотами костей, фосфоритовъ, бакарскаго гуано и другихъ природныхъ продуктовъ, содержащихъ среднюю соль и употребляемыхъ для удобрения полей. Для полного разложенія потребно на $Ca^2(PO^4)^2$ взять, по крайней мѣрѣ, $2H^2SO^4$; беруть дѣйствительно гораздо менѣе и такимъ образомъ только часть средней соли переводятъ въ кислую соль. Иногда берутъ соляную кислоту. Такіе продукты обработки сред. соли кислот., примѣняемые очень часто для введенія фосфорныхъ удобрений въ почву полей, носятъ въ практикѣ названіе **суперфосфата**. Нѣкоторые опыты показываютъ, однако, что тщательное измельченіе, присутствіе органическихъ, особенно азотистыхъ, веществъ

мѣру другихъ гидратовъ, признавая въ ней три водяныхъ остатка, т. е. $PO(OH)^3$. Такое выраженіе показываетъ прежде всего, что здѣсь сохраненъ типъ PX^5 , видный въ PH^4J , съ замѣною X^2 кислородомъ и X^3 тремя гидроксильными. Тотъ же типъ проявляется въ $POCl^3$, PCl^5 , PF^5 и т. п. А признавая фосф. кислоту за $PO(OH)^3$, мы должны ждать три простѣйшихъ ангидрида, ей отвѣчающихъ: 1) $[PO(OH)^2]^2O$, въ которомъ сохранилось 2 изъ 3-хъ гидроксильныхъ. Это и есть пиро-фосфорная кислота $H^4P^2O^7$. 2) $PO(OH)O$, гдѣ сохранился только одинъ гидроксиль орто-фосфорной кислоты. Это мета-фосфорная кислота. 3) $(PO)^2O^3$ или P^2O^5 , то есть полный фосфорный ангидридъ. Поэтому **пиро и мета-фосфорныя кислоты суть неполные ангидриды (или ангидро-кислоты) орто-фосфорной кислоты [19]**.

и рыхлость сложенія фосфорнозвестковой соли (напр., какъ въ выжженной изъ костей) дѣлаютъ излишнюю обработку фосфорнаго удобрения кислотами, то-есть урожаи отъ этого не увеличиваются.

[19] Въ этомъ смыслѣ сама ортокислота могла бы рассматриваться, какъ ангидрокислота, считая $P(OH)^5$ за полный гидратъ, если бы существовалъ PH^5 , но такъ какъ вообще нормальные гидраты отвѣчаютъ существующимъ водородистымъ соединеніямъ съ прибавкою до 4-хъ атомовъ кислорода, то PH^5O^4 есть нормальная кислота, какъ SH^2O^4 и $ClHO^4$, но NHO^3 , CH^2O^3 суть метакислоты или высшія нормальныя NH^2O^4 и CH^2O^4 съ потерю частицы воды. Для того, чтобы видѣть отношеніе между орто, пиро и метафосфорными кислотами, прежде всего слѣдуетъ замѣтить, что въ нихъ ангиридъ P^2O^5 соединенъ съ 32 и 1 частинами воды. За отсутствіемъ свѣдѣній о вѣсѣ частицы орто и пиро-фосф. кислотъ, необходимо указать на то, что всѣ свѣдѣнія о метафосфорной кислотѣ показываютъ (выш. 21), что ея частица гораздо сложнѣе, чѣмъ HPO^3 , и содержитъ по крайней мѣрѣ $H^2P^2O^6$, или $H^2P^2O^8$. Разъясненія вопросовъ, здѣсь представляющихся, мнѣ кажется возможно ждать только чрезъ подробное изученіе явленія полимеризаціи минеральныхъ веществъ и тѣхъ сложныхъ (комплексныхъ) кислотъ, примѣръ которыхъ мы далѣе (гл. 21) разсмотримъ въ видѣ фосфорномолбденовой кислоты. Подобный же случай, вѣроятно, представляетъ растворимость гидрата кремнезема (приходящаго при дѣйствіи SiF^4 на воду) въ сплавленной метафосфорной кислотѣ, причемъ происходитъ, по охлажденіи, образованіе октаэдрич. кристалловъ, (уд. вѣсѣ 3,1), содержащихъ $SiO^2P^2O^6$. Нѣкоторый намѣкъ (хотя и не доказательство) на то, что обыкновенная орто-фосфорная кисл. полиме-

Пиро фосфорная кислота, $H^2P^2O^7$, образуется при нагревании до 200° ортофосфорной кислоты, теряющей при этом воду [19 bis]. Ея среднія соли происходят при накаливании думеталлических ортофосфорных солей, типа HM^2PO^4 . Такъ, изъ Na^2HPO^4 получается $Na^4P^2O^7$ (изъ воды кристаллизуется съ $10H^2O$), очень постоянна, въ жару плавится, реакція щелочная [19 tri]; а изъ $Na^2H^2PO^4$ получается кислая соль $Na^2H^2P^2O^7$ (легко растворима въ водѣ, имѣетъ кислую реакцію, при дальнѣйшемъ прокаливании даетъ мета-соль) [20].

Мета-фосфорная кислота HP^2O^3 (аналогъ азотной) образуется при прокаливании пиро- и орто-кислотъ (и ихъ амміачныхъ солей, что самое лучшее) въ видѣ стеклообразной сплавленной гигроскопической массы (стекловидная фосфорная кислота, *acidum phospho-*

ризованна, дають наблюденіи Штауденмайра (1893) надъ тѣмъ, что при дѣйствіи раствора KH^2PO^4 на K^2CO^3 онъ получилъ соль $K^2H^2P^2O^7$, отвѣчающую утренной формулѣ H^2PO^4 , а при дѣйствіи KH^2PO^4 на саму H^2PO^3 соединилъ $KH^2P^2O^6$, соответствующее удвоенной частицѣ H^2PO^4 .

[19 bis] По наблюденію Ватсона (1893) орто-кислота при 230° несовершенно переходитъ въ пиро-кислоту, а при 260° эта послѣдняя начинаетъ улетучиваться. При 300 же градусахъ образуется исключительно мета-кислота.

[19 tri] Растворъ пиро-кислоты очень медленно при обык. t переходитъ въ орто-кис. при храненіи, въ первый день примѣрно по 5% , а потомъ все медленно, такъ что въ 3 мѣсяца превращается лишь около половины. Кислоты и нагреваніе ускоряютъ переходъ. Средняя натровая соль постоянна въ кислотѣ, и ея растворъ не измѣняется при (непродолжительномъ?) кипяченіи.

[20] Способъ приготовленія самой кислоты состоитъ въ превращеніи соли $Na^4P^2O^7$ двойнымъ разложеніемъ въ водѣ съ солью свинца въ нерастворимую свинцовую соль $Pb^2P^2O^7$, а эту послѣднюю должно збоблатъ съ водою и разлагать въ ней сѣроводородомъ, осѣдаетъ $2PbS$ —въ растворѣ будетъ пиро-кислота. Растворъ испаряется подѣ колоколомъ насоса. Сгущенная сиропобразна и кристаллизуется, при накаливании даетъ, теряя воду, метафосфорную кислоту. Во многомъ сходна съ ортофосфорною, также соли щелочныхъ металловъ растворимы, прочихъ—нерастворимы въ водѣ, растворимы въ кислотахъ. При нагреваніи въ растворѣ съ кислотами даетъ ортофосфорную кислоту, также какъ и при сплавленіи съ избыткомъ щелочи. Виттъ нагревалъ NH^4Cl съ фосфорною кислотою (выдѣляется HCl) и остатокъ накаливалъ, причемъ удаляется NH^3 , и тогда получалъ пирофосфорную кислоту.

gicum glaciale), растворимой въ водѣ и при накаливании улетучивающейся безъ разложенія. Она-же образуется при первомъ медленномъ дѣйствіи холодной воды на ангидридъ, но при нагреваніи ея раствора и долгомъ его сохраненіи, особенно въ присутствіи кислотъ, мета-фосфорная кислота даетъ орто-кислоту [21].

[21] Такъ какъ метафосфорная кислота, по отношенію къ фенолфталеу, дѣйствуетъ, какъ одноосновная, а ортофосфорная какъ, двусосновная, то это различіе даетъ возможность (при помощи нейтрализаціи щелочью) слѣдить за переходомъ мета- въ орто-кислоту. Сабатье (1888 г.) произвелъ такое изслѣдованіе и показалъ, что скорость превращенія находится въ сильной зависимости отъ температуры и подходитъ подѣ общіе законы скоростей химическихъ превращеній, разсмотрѣніе которыхъ относится къ физической химіи.

Особый интересъ метафосфорная кислота имѣетъ со стороны тѣхъ измѣненій, которымъ подвергаются ея соли. Соли метафосфорной кислоты происходятъ при прокаливании кислыхъ ортосолей MH^2PO^4 или MNH^4HPO^4 , а также кислыхъ пиросолей $M^2H^2P^2O^7$ или $M^2(NH^4)^2P^2O^7$, причемъ теряется H^2O и NH^3 . Свойства солей метафосфорной кислоты, имѣющихъ составъ азотныхъ, напр., $NaPO^3$ или $Va(PO^3)^3$, различаются—смотря по продолжительности прокаливанія, какому подвергнуты орто- или пиросоли, изъ которыхъ приготовляютъ метасоли. При сильномъ прокалываніи NaN^2PO^4 или $NH^4NaN^2PO^4$ получается сплавленная соль $NaPO^3$, расплывающаяся на воздухѣ и дающая студенистые осадки съ солями щелочныхъ земель. Но при другихъ условіяхъ соли того же состава пріобрѣтаютъ другія свойства, что замѣтилъ Гремъ (въ 30-хъ годахъ) и изучали многіе, особенно Флейтманъ и Геннебергъ (въ 40-хъ годахъ) и Тамманъ въ началѣ 90-хъ. Признаютъ нѣсколько полимерныхъ формъ солей метафосфорной кислоты (HP^2O^3). Руководясь номенклатурою и опытами Флейтмана, принимаютъ, напр.: а) **Монетафосфорная кислота**. Соли ея отлчаются нерастворимостію въ водѣ, даже соли $NaPO^3$, KPO^3 нерастворимы. Получаются при накаливаніи однометаллическихъ ортосолей, напр., VH^2PO^4 до выдѣленія воды (316°), но не до плавленія, Двойныхъ солей для нихъ неизвѣстно. б) **Ди-метафосфорная кислота**, напротивъ того, легко даетъ двойныя соли, напр., $KNaP^2O^6$, а также съ мѣдью и калиемъ и т. п. Мѣдная соль получается при испареніи раствора окиси мѣди въ ортофосфорной кислотѣ. Изъ него сперва выдѣляется голубая орто-соль $CuHPO^4$, потомъ свѣтло-голубая пиро-соль $Cu^2P^2O^7$, а выше 350° , когда начнетъ улетучиваться сама мета-фосфорная к., образуется ди-метафосфорно-мѣдная соль $Cu^2P^2O^6$. Остатокъ промываетъ водою, разлагаютъ нагреваемъ растворомъ Na^2S и тогда въ растворѣ получается натровая соль $Na^2P^2O^6$, которая при испареніи и со спиртомъ даетъ кристаллы съ $2H^2O$, не измѣняющіе послѣ

Чтобы видѣть отношеніе между фосфорною к. и низшими кислотами фосфора, — проще всего представить замѣну воднаго остатка въ H^3PO^4 или $PO(OH)^3$ водородомъ, такъ какъ такое замѣщеніе составляетъ раскисленіе; тогда изъ орто-фосфорной кисл. полу-

погери воды при 100° способности легко растворяться (въ 7 ч.) въ водѣ. При сплавленіи массы получается расплывчатая (гекса-метафосфорная) соль. Растворъ соли имѣетъ среднюю реакцію, которая измѣняется въ кислоту только при долгомъ кипяченіи, когда образуется орто-соль NaH^2PO^4 . Растворимыя соли ди-метафосфорной кислоты съ $AgNO^3$ даютъ нерастворимую $Ag^2P^2O^6$, съ $BaCl^2$ — осадокъ $BaP^2O^6 \cdot 2H^2O$. в) Три-метафосфорная кислота получается въ видѣ $Na^3P^3O^9$, если всякую другую мета-фосфорноватую соль сплавить и медленно охладить, потомъ растворить въ небольшомъ избыткѣ теплой воды (взять верхній слой) и полученный растворъ испарить; кристаллы содержатъ $6H^2O$; растворяется въ четырехъ частяхъ воды. Кислая реакція получается, также какъ и для предшествующей соли, только при долгомъ кипяченіи съ водою. Это есть настоящій аналогъ азотной кислоты, потому что *вся металлическія ея соли растворимы*. г) Гексаметафосфорную кислоту Флейтманъ называетъ обыкновенную мета-фосфорную (стекловидную) кислоту, притягивающую влагу. Расплывчатая натровая соль ея получается, какъ и три-метафосфорная соль, но при *быстромъ* охлажденіи. Она же образуется при сплавленіи окиси серебра съ избыткомъ фосфорной кислоты. Натровая соль растворима въ водѣ, съ солями Ва, Са и Mg даетъ вязкіе, упругіе осадки. Любертъ (1893) получилъ соли Ag, Pb и др.

Исследуя по способу Рауля растворы натровыхъ солей мета фосфорныхъ кислотъ, Явейнъ и Тилло (1889) пришли къ тому заключенію, что соли ди- и три-мета-фосфорной кисл. относятся такъ, что ихъ частицу должно представить не полимеризованному $NaPO^3$, соли же гексаметафосфорной кислоты относятся, какъ $(NaPO^3)^6$. Въ всякомъ случаѣ тотъ разрядъ солей, который Флейтманъ, и Геннебергъ считаютъ за моно-мета-фосфорную кислоту (т. е. лишенную полимерности), всего вѣроятнѣе признать за наиболѣе полимеризованный, п. ч. соли эти нерастворимы.

По изслѣдованіямъ Таммана стекловидная метафосфорная кислота содержитъ смѣсь преимущественно двухъ видоизмѣненій, отличающихся растворимостію и степенью постоянства солей. Менѣе постоянное соответствуетъ гекса-кислотѣ Флейтмана, а она даетъ три изомерныя соли. Тамманъ пришелъ къ заключенію, что существуютъ полимеры также въ видѣ: пента-, окто-, и дека-метафосфорныхъ кислотъ. Не вдаваясь въ подробности, сюда относящіяся, считаю неизлишнимъ указать на то, что степень полимеризаціи и число полимерныхъ видоизмѣненій при современномъ состояніи свѣдѣній объ этомъ предметѣ нельзя считать окончательно выясненными.

читая фосфористая кисл. $POH(OH)^2$ и фосфорноватистая $POH^2(OH)$, и потому фосфористая должна быть двусосновною, если орто-фосфорная кислота трехосновна, а фосфорноватистая кислота должна быть одноосновною. Этотъ выводъ дѣйствительно подтверждается [21 bis] и тѣмъ указываетъ, что всѣ кислоты фосфора можно относить къ одному общему типу PX^5 , представителемъ котораго служатъ PH^4J , PCl^5 , $POCl^3$, PCl^2F^3 и т. п.

Фосфористая кислота, PH^3O^3 , получается обыкновенно изъ трех-хлористаго фосфора PCl^3 при дѣйствіи на него воды $3H^2O$, причемъ образуются $3HCl$ и PH^3O^3 ; обѣ растворимы въ водѣ, но раздѣляются легко, потому что HCl летуча, а H^3PO^3 мало летуча, и если взять мало воды, то прямо весь почти HCl удаляется. Сгущенные растворы фосфористой кислоты даютъ кристаллы H^3PO^3 , которыя плавятся при 70° , притягиваютъ изъ воздуха влагу и расплываются, при накалываніи даютъ PH^3 и фосфорную кислоту [22], а многими окислителями легко

[21 bis] Двусосновность H^3PO^3 , установленная Вюрцемъ, доказана многими прямыми опредѣленіями (см., напр., вын. 22), изъ которыхъ упомянемъ объ томъ, что Ама (1892) бралъ смѣсь водныхъ растворовъ Na^2HPO^4 и $NaNH$ и прибавлялъ къ ней абсолютнаго спирта; образовалось два слоя — верхній, спиртовой, содержалъ весь избытокъ $NaNH$, а въ нижнемъ осталась только соль Na^2HPO^4 , которая, значитъ, неспособна реагировать съ избыткомъ $NaNH$. Насыщая H^3PO^3 содой до получения нейтральнаго раствора по метилоранжевому индикатору, Ама получилъ $NaNHPO^3$. Замѣна одного атома H — натромъ, здѣсь какъ въ фосфорной к. (вын. 16), даетъ болѣе тепла, чѣмъ замѣна втораго атома, а для третьяго нѣтъ образованія соли, а потому нѣтъ и выдѣленія тепла. Однометаллическія соли, напр., $NaNHPO^3$ или аммиачныя при накалываніи до 160° даютъ, какъ ранѣе показалъ Ама, соль двусосновной шрофосфористой кисл.: $Na^2H^2PO^6$.

[22] Фосфористая кислота при дѣйствіи водорода въ моментъ выдѣленія ($Zn + H^2SO^4$) даетъ PH^3 , при кипяченіи съ избыткомъ щелочи выдѣляетъ водородъ ($PH^3O^3 + 3KHO = PK^3O^4 + 2H^2O + H^2$), вслѣдствіе же своей способности окисляться, восстанавливаетъ, напр., $CuCl^2$ въ $CuCl$, изъ $AgNO^3$ восстанавливаетъ серебро, изъ солей ртути — металлъ. Такія реакціи находятся въ связи съ тѣмъ, что одинъ атомъ водорода въ этой кислотѣ должно признать въ томъ же состояніи, какъ въ фосфористомъ водородѣ, что выражается формулою $PHO(OH)^2$, если представимъ ее, какъ

переводится в H^3PO^4 . Въ ней только два водорода замѣняются металлами (Вюрцъ), щелочныя соли растворимы, съ солями большинства другихъ металловъ онѣ даютъ осадки.

Одноосновная **фосфорноватистая кислота** PH^3O^2 даетъ соли $\text{PH}^3\text{O}^2\text{Na}$, $(\text{PH}^3\text{O}^2)^2\text{Ba}$ и имѣ подобныя, два остальныхъ водорода (находящіеся въ томъ же видѣ, какъ и въ PH^3) въ ней не замѣщаются металлами, а опредѣляютъ способность къ выдѣленію при накаливаніи фосфористаго водорода (особенно со щелочами). При дѣйствіи на вещества, способныя раскисляться, этотъ водородъ дѣйствуетъ на нихъ, напр., **возстанавливаетъ** изъ растворовъ соли золота, ртути, окись (въ растворѣ въ видѣ солей) мѣди переводить въ закись и т. п. Во всѣхъ этихъ случаяхъ фосфорноватистая превращается въ фосфорную кисл., а подъ вліяніемъ цинка и сѣрной кислоты она даетъ PH^3 . Между тѣмъ, ни сама фосфорноватистая кислота, ни сухія ея соли не поглощаютъ кислорода воздуха. Соли фосфорноватистой кислоты болѣе растворимы, чѣмъ предыдущихъ кислотъ фосфора. Такъ, PNaH^3O^2 съ BaCl^2 осадка не даетъ, соли Ca, Ba и мно-

гихъ другихъ растворимы [23]. Соли фосфорноватистой кислоты приготавливаются, кипятя щелочь съ фосфоромъ, пока не перестанетъ отдѣляться PH^3 : $\text{P}^4 + 3\text{KHO} + 3\text{H}^2\text{O} = \text{PH}^3 + 3\text{RKH}^2\text{O}^2$. Для приготовления самой кислоты получаютъ этимъ путемъ (кипятятъ P въ растворѣ BaH^2O^2) сперва баритовую соль, а потомъ растворъ соли разлагаютъ сѣрною кислотою. Растворъ фосфорноватистой кислоты при сгущеніи (нагрѣвая не выше 130° —тогда разлагается) даетъ сиропъ, способный кристаллизоваться, и въ твердомъ видѣ PH^3O^2 плавится при $+17^\circ$, имѣетъ свойства рѣзкой кислоты.

Типы PX^3 и PX^5 , очевидныя для водородистыхъ и кислородныхъ соединений фосфора, яснѣе всего выступаютъ при знакомствѣ съ галоидными соединениями фосфора [24], на которыхъ мы остановимся, особенно надъ хлористыми, какъ наиболѣе важными по ихъ историческому, теоретическому и практическому значенію.

Фосфоръ горитъ въ хлорѣ, образуя PCl^3 , а при избыткѣ хлора и PCl^5 . Орто - фосфорной $\text{PO}(\text{HO})^3$ кислотѣ, какъ гидрату, отвѣчаетъ POCl^3 , какъ простѣйшій хлорангидридъ, по типу PX^5 , какъ и PCl^5 , а фосфористой кис-

PH^3X съ замѣною двухъ водородовъ кислородомъ и HX двумя водянными остатками. Прямой переходъ PCl^3 въ фосфористую кислоту говорить, однако, за то, что въ ней всѣ три водорода находятся въ видѣ воднаго остатка одинаковаго характера, потому что для трехъ паевъ хлора PCl^3 неизвѣстно какого-либо отличія — всѣ реагируютъ обыкновенно одинаково. Однако, проф. Меншуткинъ, дѣйствуя PCl^3 на спиртъ $\text{C}^2\text{H}^5\text{OH}$, получилъ HCl и тѣло $\text{P}(\text{C}^2\text{H}^5\text{O})\text{Cl}^2$, а изъ него при дѣйствіи Br^2 получилъ $\text{C}^2\text{H}^5\text{Br}$ и PBrOCl^2 , что уже доказываетъ въ нѣкоторой мѣрѣ существованіе различія въ трехъ атомахъ водорода PH^3O^3 . Если обратимъ вниманіе на реакцію выдѣленія PH^3 при накаливаніи PH^3O^3 , то увидимъ, что $4\text{PH}^3\text{O}^3$ выдѣляютъ въ видѣ PH^3 только 3H , а потому въ остаткѣ, т. е. въ $3\text{PH}^3\text{O}^4$, содержится еще водородъ, такой, какъ въ PH^3 , потому что въ $4\text{PH}^3\text{O}^3$ должно признать 4 такихъ водорода, какъ въ PH^3 . Подобнаго же вывода достигаемъ, разсматривая разложеніе фосфорноватистой кислоты: $2\text{PH}^3\text{O}^2 = \text{PH}^3 + \text{PH}^3\text{O}^4$. Въ 2-хъ частицахъ взятой одноосновной фосфорноватистой кислоты находится всего 2 атома водорода, замѣщаемаго металлами, а въ частицѣ происходящей фосфорной кисл. ихъ три. Быть можетъ, что отношенія этого рода опредѣляютъ относительную прочность дву-металлическихъ солей ортофосфорной кислоты.

[23] Фосфорноватисто-известковая соль употребляется въ медицинѣ. Фосфорноватисто-натровая соль NaPH^3O^2 въ смѣси съ 2NaNO^3 , по наблюденію Cavazzi, даетъ сильный взрывъ.

[24] Фторъ (см. выш. 25) и бромъ даютъ PX^3 и PX^5 , но для іода PJ^5 очень мало прочно (въ химич. смыслѣ) и обыкн. получается только **трех-іодистый фосфоръ** (изъ желтаго или краснаго фосф. и іода въ надлежащей пропорціи). Онъ представляетъ тѣло твердое, краснаго цвѣта, кристаллическое, плавится при 55° , водою легко разлагается, образуя PH^3O^3 и 3HI , а при нагрѣваніи выдѣляетъ пары іода, образуя **дву-іодистый фосфоръ** PJ^2 . Это вещество можетъ быть получено, какъ и предыдущее, при уменьшеніи количества іода (на 1 ч. фосфора 8 — іода, а для PJ^3 — 12,3); образуетъ также красныя кристаллы, плавящіеся при 110° , и съ водою, разлагаясь, даетъ не только PH^3O^3 и HI , но еще отчасти PH^3 и желтое вещество (низшую окись фосфора). Дву-іодистый фосфоръ по составу отвѣчаетъ жидкому фосфористому водороду PH^2 и вѣроятно частичный вѣсъ его гораздо выше: PJ^4 или PJ^3 и т. п. Такъ какъ іодистыя соединения фосфора съ водою даютъ HI и H^3PO^3 , а эти оба вещества суть восстановители, то въ присутствіи воды (и гидратовъ) іодистый фосфоръ дѣйствуетъ восстановительно.

лотѣ и формѣ PX^3 соотвѣтствуетъ PCl^3 . Хлорокись фосфора $POCl^3$ есть безцвѣтная жидкость, кипящая при 110° . Треххлористый фосфоръ — также безцвѣтная жидкость [25], кипящая при 76° ,

[25] Въ жидкомъ видѣ плотность PCl^3 при $10^\circ = 1,597$, потому частичный объемъ $= 137,5:1,597 = 86,0$, для хлорокиси фосфора онъ равенъ $153,5:1,693 = 90,7$, то-есть прибавка кислорода здѣсь произвела незначительное увеличеніе въ объемѣ, подобно тому, какъ при переходѣ SCl^2 въ $SOCl^2$ объемъ измѣнился изъ 64 въ 71. Въ температурахъ кипѣнія разница того же свойства: PCl^3 кипитъ при 70° , $POCl^3$ при 110° , SCl^2 при 64° , а $SOCl^2$ при 78° —т. е. прибавка кислорода увеличиваетъ температуру кипѣнія.

Плотности паровъ PCl^3 и $POCl^3$ соотвѣтствуютъ ихъ формуламъ (Кагуръ, Вюрцъ), т. е. равны половинѣ вѣса частицы, если отнесены къ водороду. Не то для пятихлористаго фосфора. Кагуръ показалъ, что плотность паровъ пятихлористаго фосфора по отношенію къ воздуху $= 3,65$, то есть по водороду $= 52,6$, а по формулѣ PCl^3 она должна быть $= 104,2$. Следовательно, формула эта соотвѣтствуетъ не двумъ, а четыремъ объемамъ. Это показываетъ, что въ паряхъ PCl^3 находится не одна, а двѣ частицы, т. е. что въ паряхъ PCl^3 распадается, какъ нашатырь, сѣрная кислота и т. п. Продуктами распадація здѣсь должны быть PCl^3 и Cl^2 , тѣла, при охлажденіи легко возобновляющія PCl^3 . Такое разложеніе PCl^3 при переходѣ въ паръ удостоверяется тѣмъ, что пары этого почти безцвѣтнаго тѣла окрашены въ зелено-желтый цвѣтъ, свойственный хлору. Это распаденіе PCl^3 считалось одно время за признакъ того, что фосфоръ, какъ и азотъ, не даетъ летучихъ тѣлъ типа PX^3 , а такіа получаются только въ видѣ мало прочныхъ, молекулярныхъ соединений, распадающихся при перегонкѣ какъ PH^3 , PCl^3 , NH^3 , HCl и т. п. Но для убѣжденія въ величинѣ частицъ PCl^3 , Вюрцъ (1870) наблюдалъ, что при смѣшеніи паровъ PCl^3 съ парами PCl^3 , когда PCl^3 уже возгоняется (отъ 160° до 190°), пары его безцвѣтны и имѣютъ плотность дѣйствительно близкую къ формулѣ, то есть къ 104; такая же плотность пара PCl^3 опредѣлена въ атмосферѣ хлора. Следовательно, при низкихъ температурахъ и въ смѣси съ однимъ изъ продуктовъ распадація еще нѣтъ того разложенія, которое наступаетъ при высшихъ температурахъ, то есть здѣсь мы встречаемся съ явленіемъ диссоціаціи, идущей при невысокихъ температурахъ. Особую же важность и доказательность въ пользу существованія паровъ типа PX^3 представляетъ пятифтористый фосфоръ PF^5 , полученный Торпе, какъ безцвѣтный газъ, только современемъ разлѣдающій стекло, могущій сохраняться надъ грунтою и представляющій нормальную плотность. Онъ получается, когда при охлажденному PCl^3 прибавляется жидкій трехфтористый мышьякъ AsF^3 , по уравненію: $3PCl^3 + 5AsF^3 = 3PF^5 + 5AsCl^3$. Вообще, фторъ съ фосфоромъ легко даетъ прочныя соединенія: PF^5 , POF^3 и PF^5 , что и

а пяти-хлористый фосфоръ есть твердое, слегка желтоватое тѣло, несплавляющееся, а прямо возгоняющееся около 168° . Всѣ они тяжелѣе воды, ею разлагаются и составляютъ типы хлор-агидридовъ или хлористыхъ соединений неметаллическихъ элементовъ, гидраты которыхъ суть кислоты, какъ $NaCl$ или $BaCl^2$ суть типы галондныхъ металлическихъ солей.

Если въ стеклянку съ хлоромъ опустить кусокъ фосфора и прикоснуться къ нему раскаленнымъ желѣзомъ, то онъ загорится, соединяясь съ хлоромъ. При этомъ, если есть избытокъ фосфора, образуется только жидкій треххлористый фосфоръ PCl^3 , если же будетъ избытокъ хлора, то происходитъ твердый пяти-хлористый фосфоръ. Для приготовленія поступаютъ такъ: сухой (пропущенный чрезъ рядъ вульфовыхъ стеклянокъ съ сѣрной кислотой) хлоръ проводить въ реторту, въ которой находится песокъ и фосфоръ. Реторту подогреваютъ, фосфоръ, расплавившійся въ жидкость, распредѣляется въ песокъ и постепенно образуетъ PCl^3 , который перегоняется и сгущается въ приемникѣ. Пяти-хлористый фосфоръ PCl^5 получаютъ, пропуская сухой хлоръ въ сосудъ съ очищеннымъ (перегонкою) треххлористымъ фосфоромъ. Треххлористый фосфоръ прямо съ кисло-

должно было ожидать на основаніи того, что при переходѣ отъ F къ J (т. е. по мѣрѣ возрастанія атомнаго вѣса галоида) прочность соединеній съ P и склонность давать PX^3 (вын. 24) уменьшается. Трехфтористый фосфоръ полученъ при накалываніи смѣси ZnF^2 съ PbF^2 при дѣйствіи AsF^3 на PCl^3 , при накалываніи фосфористой мѣди съ PbF^2 и т. п. Это есть сильно пахучій газъ, сжимающійся при -10° и давленіи 40 атм. въ безцв. жидкость. Онъ легко растворяется (поглощается, реагируя) водою, дѣйствуетъ на стекло; при смѣшеніи PF^5 съ Cl^2 происходитъ между ними соединеніе (Пуленъ, 1891), PCl^3PF^5 — безцвѣтный газъ нормальной плотности, при 8° онъ превращается въ жидкость, при 250° , разлагаясь на $PF^5 + Cl^2$, съ малымъ колич. воды даетъ фторо-окись фосфора POF^3 (съ большимъ колич. воды — PH^3O^4), которую Муассанъ (1891) получилъ при дѣйствіи сухого HF на P^2O^5 , а Торпе и Теттонъ (1890), нагревая смѣсь криолита съ P^2O^5 . Это есть газъ съ нормальною плотностью, какъ и PF^5 , который Муассанъ получилъ прямымъ дѣйствіемъ фтора на PF^5 . Такимъ образомъ формы PX^3 и PX^5 существуютъ не только во множествѣ твердыхъ и летучихъ веществъ, но и въ видѣ паровъ (PSF^3 см. главу 20, вын. 20).

родомъ, но скорѣе съ озономъ или съ бертолетовой солью ($3\text{PCl}^3 + \text{KClO}^3 = 3\text{POCl} + \text{KCl}$), соединяется, образуя **хлорокись фосфора** POCl^3 (Брода). Это соединеніе получается также при первомъ дѣйстви воды на пяти-хлористый фосфоръ, напр., если помѣстить подъ колоколъ два сосуда: одинъ съ PCl^5 , другой съ H^2O . Кристаллы PCl^5 чрезъ нѣкоторое время исчезаютъ, а въ воду переходить HCl . Пары воды дѣйствуютъ на PCl^5 , а именно: $\text{PCl}^5 + \text{H}^2\text{O} = \text{POCl}^3 + 2\text{HCl}$. Въ результатѣ получаются въ одномъ сосудѣ жидкая хлорокись фосфора, а въ другомъ — растворъ хлористаго водорода. Однако, избытокъ воды превращаетъ PCl^5 прямо въ орто-фосфорную кислоту: $\text{PCl}^5 + 4\text{H}^2\text{O} = \text{P}^3\text{O}^4 + 5\text{HCl}$ [26], п. ч. POCl^3 съ водою $+ 3\text{H}^2\text{O}$ реагируетъ, образуя 3HCl и фосфорную к. $\text{PO}(\text{OH})^3$.

Описанныя хлористыя соединенія служатъ не только типомъ хлорангидридовъ, но и средствомъ для получения другихъ **кислотныхъ хлорангидридовъ**. Такъ, превращеніе кислотъ XHO въ хлорангидриды XCl совершается, обыкновенно, посредствомъ пяти-хлористаго фосфора. Это открыто

[26] Образуется хлорокись фосфора — дѣйствуя PCl^5 на гидраты кислотъ (щелочи разлагаютъ хлорокись фосфора) по типу: $\text{PCl}^5 + \text{RHO} = \text{POCl}^3 + \text{RCl} + \text{HCl}$, гдѣ RHO есть кислота. Реакція идетъ по этому равенству съ одноосновными кислотами, но тогда RCl летуча и потому получается смѣсь RCl съ POCl^3 — двухъ летучихъ тѣлъ, иногда нераздѣляемыхъ перегонкою. Если же кислота многоосновна, то реакція часто направляется такъ, что получается ангидридъ $\text{RH}^2\text{O}^3 + \text{PCl}^3 = \text{RO} + \text{POCl}^3 + 2\text{HCl}$. Если ангидридъ нелетучъ (какъ борный) или легко разлагается (какъ шавелевый), то легко получается чистая POCl^3 . Такъ, дѣйствуя PCl^5 на борную или шавелевую кислоту, и приготовляютъ хлорокись фосфора.

Хлорокись фосфора образуется также при пропускании паровъ PCl^5 чрезъ фосфорный ангидридъ: $\text{P}^2\text{O}^5 + 3\text{PCl}^5 = 3\text{POCl}^3$. Это составляетъ отличный примѣръ для показанія того, что образование одного тѣла изъ двухъ не показываетъ еще, что происходящее тѣло содержитъ въ своей частицѣ — частицы этихъ тѣлъ. Но при дѣйстви P^2O^5 на PCl^5 происходятъ и другія хлорокиси фосфора. Такъ, при нагреваніи до 200° POCl^3 съ P^2O^5 происходитъ PO^2Cl , или хлорангидридъ метафосфорной кислоты (Густавсонъ). Хлорангидридъ пирофосфорной кисл. $\text{P}^2\text{O}^4\text{Cl}^2$ полученъ (Гейтеръ и Михаелисъ) вѣзетъ съ NOCl и др. при дѣйстви NO на охлажденный PCl^5 въ видѣ дымящей жидкости, кип. при 210° .

было Шанселемъ и примѣнено Жерамомъ, какъ важное средство для изученія органическихъ кислотъ. Этимъ путемъ изъ органическихъ кислотъ, содержащихъ, какъ мы знаемъ, RCOOH (гдѣ R есть углеводородная группа и гдѣ карбоксиль можетъ входить нѣсколько разъ, замѣняя водородъ углеводородныхъ соединеній), получены ихъ хлорангидриды RCOCl . Они съ водою опять обратно даютъ кислоту, а по общимъ своимъ свойствамъ напоминаютъ хлорангидриды минеральныхъ кислотъ.

Такъ какъ углекислота $\text{CO}(\text{OH})^2$ содержитъ 2 гидроксила, то полный хлорангидридъ ея COCl^2 **хлорокись углерода** или **фосгенъ**, содержитъ 2 атома хлора и тѣмъ отличается отъ хлорангидридовъ органическихъ кислотъ, что въ нихъ одинъ атомъ хлора замѣненъ углеводороднымъ остаткомъ RCOCl , если R есть одноатомный остатокъ, дающій углеводородъ RH . Очевидно, съ одной стороны, что въ RCOCl водородъ замѣненъ одноатомнымъ остаткомъ COCl , который можетъ замѣнять и нѣсколько атомовъ водорода (напр., $\text{C}^2\text{H}^4(\text{COCl})^2$ отвѣчаетъ двусосновой янтарной кислотѣ), а съ другой стороны, что реакція хлорангидридовъ органическихъ кислотъ будутъ отвѣчать реакціямъ хлорокиси углерода, какъ реакція самыхъ органическихъ кислотъ отвѣчаютъ углекислотѣ. Хлорокись углерода получается прямо изъ сухой окиси углерода и хлора [27] при

[27] Для начала реакціи между CO и Cl^2 необходимо дѣйствіе прямыхъ солнечныхъ лучей или свѣта магнія, но затѣмъ реакція идетъ и при разсѣянномъ свѣтѣ быстро. Избытокъ хлора (придающій свое окрашивание безцвѣтному фосгену) благоприятствуетъ полнотѣ реакціи и можетъ быть затѣмъ удаленъ металлич. сурьмою. Пористыя тѣла, какъ уголь, благоприятствуютъ соединенію. Можно готовить фосгенъ, пропуская смѣсь CO и хлора чрезъ накаленный уголь. PbCl^2 и AgCl , накаленные въ струѣ CO , даютъ также отчасти COCl^2 . Четыреххлористый углеродъ CCl^4 даетъ его при накаливаніи съ CO^2 (при 400°), съ P^2O^5 (200°), а легче всего съ $\text{SO}^2: 2\text{SO}^2 + \text{CCl}^4 = \text{COCl}^2 + \text{S}^2\text{O}^4\text{Cl}^2$ (это хлористый пиросульфуриль). Хлороформъ CHCl^3 превращается въ COCl^2 при нагреваніи съ $\text{SO}^2(\text{OH})\text{Cl}$ (перый хлорангидридъ серни. кислоты): $\text{CHCl}^3 + \text{SO}^2\text{HCl} = \text{COCl}^2 + \text{SO}^2 + 2\text{HCl}$ (Дьюаръ) и окисленіи хромовою кислотою. Между реакціями фосгена упомянемъ образование съ NH^3 моче-

дѣйствіи свѣта и образуетъ безцвѣтный газъ, легко сжижаемый охлажденіемъ въ жидкость, кипящую при $+8^{\circ}$, уд. вѣса 1,43, обладающую удушливымъ запахомъ, свойственнымъ всѣмъ летучимъ хлорангидридамъ. Отъ воды, какъ и всѣ они, онъ тотчасъ разлагается, образуя CO^2 , по уравненію: $\text{COCl}^2 + \text{H}^2\text{O} = \text{CO}^2 + 2\text{HCl}$ и этимъ выражаетъ типъ, свойственный всѣмъ хлорангидридамъ какъ минеральныхъ [28], такъ и органическихъ кислотъ.

Чтобы видѣть общій приемъ полученія кислотныхъ хлорангидридовъ, возьмемъ, для примѣра, уксусную кислоту CH^3COOH . Въ стеклянную реторту кладутъ пяти-хлористый фосфоръ и приливаютъ къ нему понемногу уксусной кислоты: выдѣляется хлористый водородъ, и первое перегоняющееся затѣмъ вещество есть весьма летучая жидкость, кипящая при 50° и обладающая всѣми хлорангидридными свойствами, съ водою она даетъ HCl и уксусную кислоту; образовавшаяся хлорокись фосфора кипитъ при 110° , а потому легко отдѣляется. Общая схема реакціи пяти-хлористаго фосфора съ гидратами RON совершенно та же,

какъ и при накаливаніи съ металлами окиси углерода.

[28] Изъ хлорангидридовъ минеральныхъ кислотъ, намъ уже извѣстны нѣкоторые, напр., BCl^3 , SiCl^4 , въ слѣдующей же главѣ будутъ описаны хлорангидриды стѣнной кислоты, а теперь упомянемъ о томъ, что при дѣйствіи HCl на HNO^3 (дарская вода, гл. 11) кромѣ хлора происходитъ NOCl и NO^2Cl , которые можно рассматривать, какъ хлорангидриды азотистой и азотной кислотъ. Первый кипитъ при -5° , второй при $+5^{\circ}$, уд. вѣсъ первого при $-12^{\circ} = 1,416$, при $-18^{\circ} = 1,433$ (Geuther), второго 1,3, первый получается изъ NO и хлора, второй изъ NO^2 и хлора, а также при дѣйствіи PCl^3 на HNO^3 . Если газы, выдѣляемые царскою водою, пропускать въ холодную H^2SO^4 , то образуются кристаллы NHSO^5 (подобные камернымъ), плавящіяся при 86° , которые съ NaCl даютъ NaNHSO^5 и NOCl . Этотъ хлорангидридъ азотистой кислоты называютъ хлористымъ нитрозоломъ.

Хлористый синеродъ CNCI есть газообразный хлорангидридъ циановой кислоты, получается при дѣйствіи хлора на синеродистую ртуть: $\text{Hg}(\text{CN})^2 + 2\text{Cl}^2 = \text{HgCl}^2 + 2\text{CNCI}$. При дѣйствіи хлора на синильную кислоту происходитъ не только этотъ хлористый синеродъ, но и его полимеры: жидкія, кипящія при 18° , и твердыя, кипящія при 190° . Этотъ послѣдній отвѣчаетъ циануровой кислотѣ и, слѣдовательно, содержитъ $\text{C}^3\text{N}^3\text{Cl}^3$. Подробности должно искать въ органической химіи.

что съ водою; а именно, RON съ PCl^5 даетъ $\text{POCl}^3 + \text{HCl} + \text{RCI}$, т. е. хлорангидридъ, здѣсь CH^3COCl [28 bis].

Содержа хлоръ, легко реагирующій съ водородомъ, PCl^5 , PCl^3 и POCl^3 вступаютъ въ реакцію съ амміакомъ и даютъ рядъ амидныхъ и нитрильныхъ соединенийъ фосфора. Изъ нихъ моно-амидо-ортофосфорная кислота $\text{PO}(\text{NH}^2)(\text{OH})^2$ получена Стоксомъ чрезъ обмыливаніе фенолового эфира $\text{PO}(\text{NH}^2)(\text{OC}^6\text{H}^5)^2$, образующагося изъ POCl^3 и $\text{C}^6\text{H}^5\text{OH}$ послѣ обработки амміакомъ первоначально происходящаго $\text{POCl}(\text{OC}^6\text{H}^5)^2$. При обмыливаніи образуется щелочная соль, она превращается въ свинцовую, а эта послѣдняя въ амидо-ортофосф. кис. Она растворяется въ водѣ, но не въ спиртѣ, и даетъ, какъ и можно ждать, кислыя и среднія, т. е. одно- и дву-металлическія соли, но первыя на лакмусъ даютъ среднюю реакцію, какъ можно было ждать, судя по самой орто-фосфорной кислотѣ. При дѣйствіи NH^3 на POCl^3 Шиферъ получилъ (нашатырь удаляется затѣмъ водою) ортофосфорный амидъ $\text{PO}(\text{NH}^2)^3$ въ видѣ нерастворимаго, бѣлаго порошка, на который слабыя кислоты и щелочи не дѣйствуютъ, при сплавленіи съ ZKNO получается K^3PO^4 и ZNH^3 , какъ то бываетъ и съ другими амидами. При прокаливаніи по-

[28 bis] Эта реакція идетъ дѣйствительно со множествомъ гидратовъ очень легко и чисто, если гидратъ RHO не реагируетъ съ HCl и POCl^3 , а это случается тогда, когда этотъ гидратъ имѣетъ щелочныя свойства. Когда гидратъ двусосновенъ и взять въ избыткѣ, тогда твердко происходитъ отнятіе элементовъ воды: $\text{R}(\text{HO})^2 + \text{PCl}^5 = \text{RO} + 2\text{HCl} + \text{POCl}^3$. Пятихлористый фосфоръ можетъ затѣмъ превращать и ангидридъ RO въ хлорангидридъ: $\text{RO} + \text{PCl}^5 = \text{RCI}^2 + \text{POCl}^3$. Подобно PCl^3 дѣйствуютъ и треххлористый фосфоръ, и хлорокись фосфора. Когда дѣйствуетъ треххлористый фосфоръ на кислоту, то: $3\text{RHO} + \text{PCl}^3 = 3\text{RCI} + \text{P}(\text{HO})^3$. Въ томъ случаѣ, когда берется соль, то при дѣйствіи хлорокиси фосфора также легко образуются соответственный хлорангидридъ и соль ортофосфорной кислоты: $3\text{R}(\text{KO}) + \text{POCl}^3 = 3\text{RCI} + \text{PO}(\text{KO})^3$. Хлорангидридъ RCI всегда болѣе летучъ, чѣмъ отвѣчающая ему кислота, раньше перегоняется, чѣмъ гидратъ RHO . Такъ, уксусная кислота кипитъ при 117° , а ея хлорангидридъ—при 50° . Хлорангидриды RCI служатъ часто для полученія другихъ соединений даннаго остатка R , напр., при дѣйствіи NH^3 образуются амиды RNH^2 , при дѣйствіи соли ROK происходитъ ангидридъ R^2O и т. д.

лученнаго вещества $\text{PO}(\text{NH}^2)^3$ (его получение при указанной реакціи неоднократно отвергалось) выдѣляется 2NH^3 и образуется нитрилъ PON , подобно тому, какъ изъ мочевины $\text{CO}(\text{NH}^2)^2$ выдѣляется NH^3 и происходитъ CONH . Этотъ нитрилъ называется иногда **монофосфамидомъ**, хотя это есть несомнѣнно **нитрилъ** мета-фосф. кислоты. PON соответствуетъ мета-фосфорной кислотѣ, а именно, амміачной ея соли: $\text{NH}^4\text{PO}^3 - 2\text{H}^2\text{O} = \text{PNO}$. Такое отношеніе дѣйствительно подтверждается тѣмъ, что PON , смоченный водою, при прокаливаніи даетъ метафосфорную кислоту, а при плавленіи съ KNO даетъ K^3PO^4 . Это аналогъ закисы азота NON . Тѣло очень прочное, безцвѣтный порошокъ, вѣроятно полимерное [29].

[29] Реакція амміака на пятихлористый фосфоръ сложнѣе предыдущей. Оно и понятно: POCl^3 соответствуетъ и гидратъ $\text{PO}(\text{HO})^3$ и соль $\text{PO}(\text{NH}^4\text{O})^3$ и, следовательно, амидъ $\text{PO}(\text{NH}^2)^3$, а PCl^5 нѣтъ отвѣчающаго гидрата $\text{P}(\text{OH})^5$, потому нѣтъ и амида $\text{P}(\text{NH}^2)^5$. Реакція съ амміакомъ будетъ двойкою: или вмѣсто 5NH^3 подѣйствуютъ только 3NH^3 , или еще менѣе, т. е. произойдетъ $\text{PCl}^2(\text{NH}^2)^3$, $\text{PCl}^3(\text{NH}^2)^3$ и т. п., или PCl^5 дѣйствуетъ, какъ смѣсь Cl^2 съ PCl^3 , и тогда въ результатѣ получатся продукты дѣйствія хлора на тѣ амиды, которые происходятъ изъ PCl^3 и NH^3 . Оба возможныхъ рода реакціи идутъ, повидимому, сразу, но оба рода продуктовъ непрочно, во всякомъ случаѣ сложны, въ результатѣ получается смѣсь, содержащая нашатырь и т. п. Продукты перваго рода должны измѣняться водою и мы получимъ напр., изъ $\text{PCl}^3(\text{NH}^2)^3$ съ водою $2\text{H}^2\text{O}$, кромѣ 3HCl , еще $\text{PO}(\text{HO})(\text{NH}^2)^3$. Такое тѣло въ дѣйствительности получено въ крист. видѣ однако непрямо въ растворахъ, но известно оно по выдѣленію воды, т. е. состава $\text{PONH}(\text{NH}^2)$. Называютъ его **двухфосфамидомъ**, но это скорѣе—нитриловое тѣло, чѣмъ амидное, ибо въ амидѣ содержится только NH^2 . Это есть также безцвѣтный, прочный, нерастворимый въ водѣ порошокъ, отвѣчающій, быть можетъ, пирофосфорной кислотѣ, тѣмъ болѣе, что, накаленный, онъ выдѣляетъ NH^3 и даетъ PON , т. е. нитрилъ метафосфорной кислоты. Пирофосфорной соли $\text{P}^2\text{O}^4(\text{NH}^4\text{O})^4$ долженъ отвѣчать амидъ $\text{P}^2\text{O}^4(\text{NH}^2)^4$, а этому послѣднему—нитрилъ: $\text{P}^2\text{O}^4\text{N}(\text{NH}^2)^3$, $\text{P}^2\text{O}^4\text{N}^2(\text{NH}^2)^2$ и $\text{P}^2\text{N}^3(\text{NH}^2)$. Первый равенъ составу съ указаннымъ выше двухфосфамидомъ. Третій пирофосфорный нитрилъ будетъ имѣть формулу $\text{P}^2\text{N}^3\text{H}^2$, а это есть составъ тѣла, известнаго подъ названіемъ **фосфамъ** PHN^2 (это въ нѣкоторомъ смыслѣ аналогъ N^3H , гл. 6, полимеризованный). При накальваніи продукта дѣйствія NH^3 на PCl^5 дѣйствительно получили фосфамъ въ видѣ нерастворимаго въ водѣ и щелочахъ порошка, способнаго съ водою давать

Ближайшій аналогъ фосфора есть **мышьякъ**, металлическимъ видомъ и,

NH^3 и фосфорную кислоту. То же вещество получено при дѣйствіи NH^4Cl на PCl^5 (сперва образуется PNCI^2 , а онъ съ NH^3 даетъ фосфамъ) и при прокаливаніи той массы, которая происходитъ отъ дѣйствія NH^3 на PCl^5 . Сперва фосфаму приписывался составъ PN^2 , въ настоящее время есть поводъ думать, что его частичный вѣсъ есть $\text{P}^2\text{H}^2\text{N}^2$. Предшествоващія вещества отвѣчаютъ, какъ видно, среднимъ солямъ; но возможны нитрилы и амиды, отвѣчающіе кислотнымъ солямъ, и они должны быть кислотами: напр., $\text{PO}(\text{HO})^2(\text{NH}^2)$ будетъ амидъ, а нитрилъ $\text{PO}(\text{HO})^2$ или $\text{PO}(\text{HO})(\text{NH})$, во всякомъ случаѣ состава PNH^2O^2 и кислотъ свойствъ. Амміачная соль этой **фосфонитриловой кислоты** (называютъ фосфамидной) состава $\text{PNH}(\text{NH}^4\text{O})^2$ получается при дѣйствіи амміака на фосфорный ангидридъ: $\text{P}^2\text{O}^6 + 4\text{NH}^3 = \text{H}^2\text{O} + 2\text{PNH}(\text{NH}^4\text{O})^2$. Получается масса некристаллическая, растворимая въ водѣ, ее растворяютъ въ слабомъ растворѣ NH^3 и осаждаютъ BaCl^2 , а полученную бариевую соль разлагаютъ H^2SO^4 , причемъ кислота приведеннаго выше состава переходитъ въ растворъ.

Изъ теоріи образованія амидовъ и нитриловъ (гл. 9) очевидно, что кислотамъ фосфора могутъ отвѣчать очень многія соединенія этого рода, а по настоящему время извѣстны изъ нихъ только нѣкоторые. Легкіе переходы орто, мета- и пирокислоты, а также высшихъ степеней окисленія фосфора при содѣйствіи водорода амміака въ низшія, и обратно, должны усложнять изученіе этого обширнаго класса соединеній, и рѣдко по составу можно будетъ судить о природѣ полученнаго продукта, тѣмъ болѣе, что здѣсь возможны случаи изомерности и полимерности и т. п. Для того, чтобы съ увѣренностію судить о составѣ и строеніи подобныхъ соединеній, нынѣ иногда недостаетъ еще многихъ свѣдѣній, хотя этимъ предметомъ много занимались Либихъ, Жераръ, Гладстонъ и многіе др. въ прежнее время, а нынѣ Торпе, Менце, Стоксъ и др. дополняютъ и исправляютъ пражнія свѣдѣнія. Какъ примѣръ трудности, здѣсь встрѣчаемыхъ, опишемъ очень интересное и лучше другихъ изслѣдованное соединеніе PNCI^2 , названное **хлорофосфамидомъ** или хлорофосфористымъ азотомъ. Образуется оно въ маломъ количествѣ, когда пары PCl^3 пропускаютъ чрезъ накаленный нашатырь. Бессонъ (1892) нагревалъ соединеніе PCl^3NH^3 (легко и прямо происходящее изъ PCl^3 и NH^3) подъ давленіемъ около 50 мм. (ртутнаго столба) до 200° и получалъ блестящіе кристаллы PNCI^2 , плавящіеся при 108° (въ остаткѣ послѣ отгонки нашатыря—фосфамъ). Въ PNCI^2 хлоръ очень проченъ, вовсе не такъ, какъ въ PCl^2 . Дѣйствительно, получающееся тѣло не только нерастворимо въ водѣ (но растворяется спиртомъ и эфиромъ), но и не смачивается ею, переносится съ ея парами—нисколько не притомъ не разлагаясь. Въ отдѣльности оно легко кристаллизуется въ безцвѣтныхъ призмахъ, плавится при 114° , кипитъ при 250° , при

что гораздо важнѣе — характеромъ своихъ соединений AsX^3 и AsX^5 уже напоминающій металлы. Гидратъ высшей степени его окисленія, ортомышьяковая кислота H^3AsO_4 есть вещество окислительное, легко отдающее многимъ другимъ часть своего кислоты, что свойственно металлическимъ кислотамъ, но тѣмъ не менѣе очень сходное съ фосфорною кислотою. Сличая ихъ соли, Митчерлихъ и установилъ понятіе объ изоморфизмѣ [30].

Мышьякъ встрѣчается въ природѣ не только въ видѣ соединений съ металлами, но также и свободный, хотя рѣдко, также соединенный съ сѣрою, образуя два минерала, — одинъ краснаго цвѣта — реальгаръ As^3S_2 , другой желтаго цвѣта — аурипигментъ As^3S_3 (гл. 20, вын. 29). Рѣже мышьякъ встрѣчается въ видѣ солей мышьяковой кислоты, напримѣръ, такъ-называемые кобальтовы и никкелевы цвѣты — два минерала, встрѣчающіеся вмѣстѣ съ другими кобальтовыми рудами, суть мышьяковыя соли этихъ металловъ. Мышьякъ попадаетъ также въ рудахъ

накаливаніи съ KNO_3 даетъ KCl и амидонитриловую фосфорную кислоту. Судя по формулѣ, простотѣ состава и реакціямъ, можно бы думать, что вѣсъ частицы этого тѣла выражается формулою PCl^2N , что оно отвѣчаетъ PO_3N , что оно соответствуетъ PCl^3 (какъ $POCl^3$) съ замѣною $Cl^3 - N$, какъ въ $POCl^3$ два хлора замѣнены кислородомъ, но вѣсъ эти сложения недостаточны, потому что плотность паровъ (по Н.—Гладсонъ, Вихельгаусъ) его = 182, т. е. частичная формула должна быть въ три раза большею, $P^2N^2Cl^6$. Полимерія (утроеніе) здѣсь совершенно того же рода, какъ у нитриловъ, у метафосф. кис. и у многихъ другихъ соединений фосфора.

[30] Необходимо замѣтить при этомъ, что мышьякъ, будучи столь сходенъ съ фосфоромъ (особенно въ высшихъ формахъ соединения RX^4 и RX^5), въ то же время представляетъ нѣкоторое подобіе и даже изоморфизмъ съ соответственными соединениями сѣры (особенно въ низшихъ, металлическихъ соединенияхъ типа MA_3 , отвѣчающихъ MS). Такъ, въ природѣ весьма часто встрѣчаются соединения, заключающія металлы, мышьякъ и сѣру. Иногда относительное количество мышьяка и сѣры мѣняется, такъ что должно признать изоморфное замѣщеніе между мышьяковистыми и сѣрнистыми соединениями. Желѣзо образуетъ, кромѣ обыкновеннаго колчедана FeS^2 и мышьяковистаго желѣза $FeAs^2$, еще и мышьяковистый колчеданъ, въ которомъ содержится сѣра и мышьякъ, и который подобенъ по составу двумъ предыдущимъ $FeAsS$ или FeS^2FeAs^2 .

желѣза, въ нѣкоторыхъ глинахъ (въ охрѣ), открытъ въ небольшихъ количествахъ въ минеральной водѣ нѣкоторыхъ источниковъ и т. д., но, вообще, въ природѣ рѣже фосфора. Для добыванія мышьяка употребляется чаще всего мышьяковистый колчеданъ $FeSAs$, который при накаливаніи безъ доступа воздуха выдѣляетъ пары мышьяка, оставляя FeS . Онъ получается также при накаливаніи мышьяковистаго ангидрида съ углемъ, причѣмъ развивается окись углерода. Окислы и др. соединения мышьяка возстановляются вообще очень легко до металла. Сгущаясь изъ паровъ въ твердое состояніе, мышьякъ образуетъ металлъ сѣростального цвѣта, хрупкій и блестящій, листоватаго сложенія, имѣющій удѣльный вѣсъ 5,7. Онъ непрозраченъ, даетъ, не подвергаясь плавленію (въ запаянномъ сосудѣ плавится около 480°), безцвѣтные или слегка желтые пары, которые при охлажденіи выдѣляютъ ромбоэдрическіе кристаллы [30 bis]. Плотность паровъ мышьяка въ 150 разъ больше, чѣмъ водорода, т. е. частица его содержитъ 4 атома, какъ и для фосфора, As^4 . Плотность

[30 bis] Мышьяковое зеркало (см. далѣе), по Retgers (1893), представляетъ непрочное видоизмѣненіе метал. As ; бурый же продуктъ, вмѣстѣ съ нимъ отчасти происходящій въ маршевомъ приборѣ, есть низшій водородистый мышьякъ AsH . Shuller и McLeod (1894), однако, признаютъ его за особое, желтое видоизмѣненіе мышьяка.

Это последнее мнѣніе нынѣ преобладаетъ, потому что желтый мышьякъ въ твердомъ видѣ подъ вліяніемъ прямыхъ солнечныхъ лучей очень быстро переходитъ въ обыкновенное, металлическое и непрозрачное состояніе (но выдѣляется ли при этомъ переходѣ водородъ или нѣтъ, сколько я знаю, не установлено съ твердостью), что — вмѣстѣ съ растворимостію въ сѣроуглеродѣ CS^2 — характеризуетъ это вещество (Ердманъ и Уиру, 1901). Оно получено нагреваніемъ до улегученія металл. мышьяка въ струѣ сухого CO^2 при быстромъ охлажденіи образовавшихся паровъ (захватывая ихъ струею охлажденной CO^2), проводя смѣсь паровъ и CO^2 въ сосуды съ CS^2 , предварительно охлажденные и защищенные отъ свѣта. Полученный растворъ въ CS^2 при его испареніи оставляетъ желтые кристаллы. Судя по повышенію температурѣ кипѣнія CS^2 , какъ сообщилъ мнѣ проф. Ердманъ, частица отвѣчаетъ As^4 , какъ и въ парахъ. Очевидно, что это видоизмѣненіе мышьяка соответствуетъ обыкновенному (желтому), P^4 но менѣе его прочно.

пара около 1700° уменьшается, достигая As^3 (В. Мейеръ 1889). При накаливаніи на воздухѣ мышьякъ весьма легко окисляется въ бѣлый мышьяковистый ангидридъ As^3O_3 ; но даже и при обыкновенной температурѣ на воздухѣ онъ теряетъ свой блескъ, становится матовымъ, покрываясь слоемъ низшей степени окисленія. Эта послѣдняя, повидимому, такъ же летуча, какъ и мышьяковистый ангидридъ и, вѣроятно, отъ ея присутствія пары мышьяковистыхъ соединеній, накаленныхъ на воздухѣ съ углемъ (напр., передъ паяльной трубкой, въ восстановительномъ пламени), имѣютъ характеристическій, чесночный запахъ, потому что самъ мышьякъ даетъ пары, повидимому не имѣющіе этого запаха. Мышьякъ соединяется легко съ бромомъ и хлоромъ [31]; азотная кислота окисляетъ

[31] Соляная кислота растворяетъ въ значительномъ количествѣ мышьяковистый ангидридъ, и это, вѣроятно, основано на образованіи мало-прочныхъ соединеній, въ которыхъ роль мышьяковистаго ангидрида подобна той, какую имѣютъ основанія. Известно даже соединеніе, называемое хлоромисью мышьяка, состава $AsOCl$. Оно получается, когда въ треххлористый мышьякъ прибавляютъ мало-по-малу при кипяченіи мышьяковистаго ангидрида: $As^3O_3 + AsCl_3 = 3AsOCl$. Это есть вещество прозрачное, дымящее на воздухѣ, соединяющееся съ водою въ кристаллическую массу, имѣющую составъ $As(OH)_2Cl$. Оно разлагается при накаливаніи на хлористый мышьякъ и новую хлоромисъ, болѣе сложнаго состава: $As^3O^3Cl^2$. Трех-хлористый мышьякъ способенъ при дѣйствіи малаго количества воды образоватъ вышеупомянутое кристаллическое соединеніе $As(NO)_2Cl$. Эти соединенія подобны основнымъ солямъ висмута и алюминія. Существованіе ихъ показываетъ въ мышьякѣ болѣе металлическій характеръ, чѣмъ въ фосфорѣ, а между тѣмъ трех-хлористый мышьякъ $AsCl_3$ во многомъ сходенъ съ треххлористымъ фосфоромъ. Онъ получается при прямомъ дѣйствіи хлора на мышьякъ и при перегонкѣ смѣси поваренной соли, сѣрной кислоты и мышьяковистаго ангидрида. Трех-хлористый мышьякъ представляетъ безцвѣтную, маслообразную жидкость, кипящую при 134°, имѣющую удѣльный вѣсъ 2,20. Онъ дымитъ на воздухѣ, какъ другіе хлорангидриды, но водою разлагается гораздо медленнѣе и слабѣе, чѣмъ трех-хлористый фосфоръ. Для полного разложенія на соляную кислоту и мышьяковистый ангидридъ требуетъ значительное количество воды. Это составляетъ примѣръ перехода отъ настоящихъ хлористыхъ металловъ къ истиннымъ кислотнымъ хлорангидридамъ. Съ хлоромъ онъ почти не соединяется, т. е. если и образуетъ $AsCl^3$, то очень непрочно. Бромистый мышьякъ $AsBr^3$

его такъ же, какъ и царская водка, переводя въ высшую степень окисленія, т. е.—въ мышьяковую кислоту [32].

образуется въ видѣ кристаллическаго вещества, плавящагося при 31° (Вальденъ 1902) и кипящаго при 221°, при прямомъ дѣйствіи на металлическій мышьякъ раствора брома въ сѣрнистомъ углеродѣ и испаряя потомъ CS_2 . Удѣльный вѣсъ бромистаго мышьяка 3,36. Подобнымъ же образомъ полученъ кристаллическій трех-йодистый мышьякъ, AsI^3 , имѣющій удѣльный вѣсъ 4,39. Этотъ послѣдній можетъ быть растворенъ въ водѣ и по испареніи раствора опять обратно выдѣляется въ безводномъ состояніи, т. е. водою не разлагается и, слѣдовательно, относится, какъ металлическія соли. Трех-фтористый мышьякъ AsF^3 полученъ при нагреваніи плавиковога шпата, мышьяковистаго ангидрида и сѣрной кислоты, въ видѣ дымящей, безцвѣтной и весьма ядовитой жидкости, кипящей при 63° и имѣющей удѣльный вѣсъ 2,73, водою разлагается. Весьма замѣчательно, что фторъ образуетъ и пяти-фтористый мышьякъ, хотя этотъ послѣдній не полученъ до сихъ поръ въ отдѣльности, а только въ соединеніи съ фтористымъ калиемъ. Такое соединеніе $K^+AsF^6^-$ происходитъ въ видѣ призматическихъ кристалловъ при раствореніи мышьяковокалиевой соли $K^+AsO_4^-$ въ плавиковую кислоту.

[32] Мышьяковая кислота $H^+AsO_4^-$, соответствующая орто-фосфорной кислотѣ, образуется при окисленіи мышьяковистаго ангидрида азотною кислотою и при испареніи полученнаго раствора до того, чтобы онъ имѣлъ удѣльный вѣсъ 2,2; при охлажденіи его выдѣляются кристаллы вышеприведеннаго состава. Такой гидратъ отвѣчаетъ нормальнымъ солямъ мышьяковой кислоты. Но при раствореніи въ водѣ (нагреванія нѣтъ) и охлажденіи крибнаго раствора выдѣляются кристаллы, содержащіе больше воды, а именно — $(AsH^+O_4)^+H^+O$; эта послѣдняя вода выдѣляется при 100°. При 120° выдѣляются кристаллы, имѣющие составъ одинаковый съ пиро-фосфорною кислотою: $As^2H^+O_7$; но вода, растворяя этотъ гидратъ съ отдѣленіемъ тепла, даетъ растворъ, ничѣмъ не отличающійся отъ раствора обыкновенной мышьяковой кислоты, такъ что здѣсь не образуется растворовъ пиромышьяковой кислоты. Нѣтъ и настоящаго аналога мета-фосфорной кислотѣ а легко происходитъ гидратъ состава $2As^2O^3 \cdot 3H^+O$, т. е. промежуточный (Auger). Мышьяковая кислота образуетъ 3 ряда солей, сходныхъ съ 3-мя рядами солей орто-фосфорной кислоты. Такъ, напр., средняя соль K^2AsO_4 происходитъ при сплавленіи другихъ мышьяковыхъ солей калия съ поташомъ; она растворима въ водѣ и кристаллизуется иглами, не содержащими воды. Двукалиевая соль K^2HAsO_4 образуется въ растворѣ при смѣшеніи поташа и мышьяковой кислоты до тѣхъ поръ, пока выдѣляется углекислый газъ; она не кристаллизуется, имѣетъ щелочную реакцію, значитъ, вполнѣ отвѣчаетъ фосфорной двунагровой соли. Мышьяковая кислота представляетъ сама по себѣ, какъ сказано выше, окислительное

Онъ не разлагаетъ водяныхъ паровъ, сколько то извѣстно до сихъ поръ, и чрезвычайно медленно дѣйствуетъ на такія кислоты, которыя неспособны окислять, напр., соляную кислоту. Примѣняется въ нѣкоторыхъ сплавахъ, напр., отъ 1 до $\frac{1}{2}\%$ мышьяка прибавляютъ къ свинцу при отливки дроби, чтобы сдѣлать сплавъ болѣе жидкимъ.

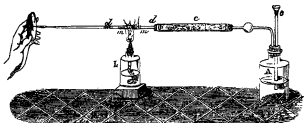
Мышьяковистый водородъ AsH^3 во многомъ подобенъ фосфористому водороду. Этотъ безцвѣтный газъ, который около -50° сгущается въ подвижную жидкость, застывающую около -110° , обладаетъ противнымъ, чесночнымъ запахомъ, мало растворимъ въ водѣ и чрезвычайно ядовитъ. Даже малое его количество производитъ сильное страданіе, сколько-либо значительная подмѣсь къ воздуху — даже и смерть. Такъ же ядовиты и другія соединенія мышьяка, кромѣ нерастворимыхъ сѣрнистыхъ [32 bis]. AsH^3 получается при дѣйствіи воды на сплавъ мышьяка съ натріемъ, причемъ образуются ѣдкій натръ и мышьяковистый водородъ, и при дѣйствіи сѣрной кислоты на сплавъ мышьяка съ цинкомъ:

средство; напр., она употребляется при фабриканіи англійскихъ красокъ — для окисленія анимана и для этого прѣговаривалась технически. Пропуская въ ея растворъ сѣрнистый газъ, получаютъ въ растворѣ сѣрную кислоту и мышьяковистый ангидридъ. При кипяченіи съ соляною кислотою, она разлагаетъ хлоръ, подобно селеновой, хромовой, марганцовой и въ которыхъ другія высшимъ металлическимъ кислотамъ.

Мышьяковидный ангидридъ As^2O^3 происходитъ при 180° изъ гидрата мышьяковой кислоты. Нагрѣваніе должно быть осторожное, потому что при накаливаніи As^2O^3 уже разлагается на кислородъ и As^2O^5 ; мышьяковидный ангидридъ представляетъ аморфную массу, удѣла 4,3, мало растворимую въ холод. водѣ; но она притягиваетъ изъ воздуха влагу и переходитъ въ гидратъ, расплывающійся на воздухѣ. Горячая вода производитъ этотъ переходъ весьма легко.

[32 bis] А. П. Вородинъ показалъ, что мышьяковая кислота (пока не раскисляется) гораздо менѣе ядовита, чѣмъ мышьяковистая. А. Готье предложилъ (1902 г.) и испыталъ противолихорадочное медицинское средство мышьяково-метилъ-натровую соль $As(CH^3)HNNaO^4$ подъ названіемъ ареналя, которая наименѣе ядовита изъ всѣхъ растворимыхъ мышьяко-

$Zn^3As^2 + 3H^2SO^4 = 2H^3As + 3ZnSO^4$ [33]. При дѣйствіи водорода, въ моментъ его выдѣленія, кислородныя соединенія мышьяка возстаиваются весьма легко, и возстановленный мышьякъ, соединяется съ водородомъ, а потому, если въ приборѣ, содержащій цинкъ и сѣрную кислоту и служащій, такимъ образомъ, для выдѣленія водорода, будетъ прибавлено нѣкоторое количество кислородныхъ соединеній мышьяка, то въ выдѣляющемся водородѣ будетъ находиться мышьяковистый водородъ. Онъ смѣшанъ тогда съ значитель-



Образованіе мышьяковистаго водорода и его разложеніе. Въ приборѣ для водорода А, когда уже выдѣляется водородъ, вливаютъ черезъ воронку О мышьяковистую кислоту. Присутствіе AsH^3 узнается наливаніемъ газопроводной трубки въ п, тогда въ d садится аркальный слѣдъ мышьяка. Если выходящій водородъ зажечь и держать передъ пламенемъ фарфоровую чашку, то на ней также образуется пятно мышьяка. Трубка С служитъ для высушиванія. Этотъ аппаратъ, употребляемый для открытія мышьяка, называется приборъ Мирца.

нымъ количествомъ газообразнаго водорода. Но малѣйшая его подмѣсь къ водороду можетъ быть узана вслѣдствіе того, что мышьяковистый водородъ при накаливаніи (до 230° , Бруннъ) легко разлагается на металлическій мышьякъ и водородъ, а потому, если пропустить такой нечистый водородъ чрезъ слабо накаленную трубку, металлическій мышьякъ отлагается въ видѣ зеркальнаго блестящаго слоя [см. вын. 30 bis] вслѣдъ за тѣмъ мѣстомъ трубки, которое было накалено. Эта реакція настолько чувствительна, что даетъ возможность открывать малѣйшее количество мышьяка, чѣмъ и пользуются въ судебно-меди-

ныхъ препаратовъ, изъ которыхъ очень многіе въ малыхъ дозахъ примѣняются въ медицинѣ.

[33] Образованіе изъ прост. тѣла AsH^3 сопровождается поглощеніемъ 37 т. ед. тепла, тогда какъ PH^3 развиваетъ 18 т. ед. тепла (Ожье), аммиакъ 27 т. ед. тепла. Амальгама Na (0,6%) съ крѣпкимъ растворомъ As^2O^3 даетъ газъ, содержащій 86 об. AsH^3 и 14 об. H^2 (Cavazzi).

цинкских излѣдованіяхъ въ случаѣ отравы мышьякомъ. Этимъ путемъ въ обыкн. цинкѣ, въ мѣди, въ обыкнов. сѣрной, фосфорной и соляной кис. и т. п. легко открыты содержаніе мышьяка. Очевидно, что для испытанія въ случаѣ отравы должно брать (приборъ Марча) цинкъ и сѣрную кислоту, совершенно очищенные отъ As. Мышьякъ, отложенный на трубкѣ, какъ металлъ летучій, можно перегонять съ одного мѣста на другое въ струѣ выдѣляющагося водорода. Это составляетъ основное отличіе мышьяковистаго водорода отъ сурьмянистаго водорода, который точно такъ же разлагается при накаливаніи, какъ и мышьяковистый водородъ, но получающееся зеркало Sb не столь летуче, какъ As. Если водородъ содержитъ AsH^3 , то зажженный, онъ также даетъ металлическій мышьякъ, потому что въ восстановительномъ пламени водорода притекающій кислородъ весь соединяется съ водородомъ, но не съ мышьякомъ, и потому, если держать въ пламени горящаго водорода холодный предметъ, напр., кусокъ фарфора, то мышьякъ осаждается на немъ въ видѣ металлическаго зеркальнаго пятна [34].

[34] Это пятно или то металлическое кольцо, которое осѣдаетъ на накаленной трубкѣ, легко можно изслѣдовать и узнать, дѣйствительно ли оно принадлежитъ мышьяку, или происходитъ отъ какого-либо другого тѣла, возобновляющагося въ пламени водорода, напр., отъ угля, или отъ сурьмы. Надобность отличить As отъ Sb тѣмъ чаще встрѣчается въ судебно-медицинской практикѣ, что препараты сурьмы очень часто служатъ для лекарствъ и сурьма въ водородномъ аппаратѣ относится такъ же, какъ мышьякъ, а потому можно при отысканіи отравы мышьякомъ легко его смѣшать съ сурьмою. Обычнымъ способомъ отличія металлическихъ пятенъ, полученныхъ отъ As и Sb, служатъ растворъ NaClO, не содержащій Cl, потому что онъ растворяетъ As, а не Sb. Такой растворъ легко получается двойнымъ разложеніемъ растворовъ соды и бѣдильной извести. Подобнымъ же образомъ, но медленнѣе, дѣйствуетъ и растворъ KClO³. Остальныя подробности должно искать въ аналитической химіи.

Мышьяковистый водородъ, какъ и фосфористый, мало растворимъ въ водѣ, но оказываетъ щелочныхъ свойствъ, т. е. не соединяется съ кислотами, и дѣйствуетъ восстановительно. Пропущенный въ растворъ азотно-серебряной соли, онъ даетъ чернобурый осадокъ металлическаго серебра, причемъ мышьякъ окисляется. При дѣйствіи на мѣдный

Обыкновенное соединеніе мышьяка есть твердый, въ жару летучій **мышьяковистый ангидридъ** As^2O^3 , соответствующій фосфористому и азотистому ангидридамъ. Это сильно—ядовитое, безцвѣтное и сладковатое вещество общезвѣстно подъ названіемъ мышьяка или **блага мышьяка**. До сихъ поръ неизвѣстно гидрата, ему соответствующаго; нагрѣтые растворы охлаждаясь выдѣляютъ непосредственно кристаллы мышьяковистаго ангидрида. Приготовляется въ технику преимущественно для примѣненія въ красильномъ дѣлѣ, потомъ какъ средство, употребляемое повсюду для отравы мышей, отчасти—какъ лекарство и какъ средство для приготовления всѣхъ другихъ мышьяковистыхъ соединеній. Онъ получается, какъ побочный продуктъ, при обжиганіи кобальтовыхъ и другихъ рудъ, содержащихъ мышьякъ. Мышьяковистый колчеданъ иногда нарочно обжигаютъ для добыванія мышьяковистаго ангидрида. Когда мышьяковистые металлы накаливаются на воздухѣ, т. е. обжигаются, то сѣра и мышьякъ переходятъ въ окислы As^2O^3 и SO^2 . Первый твердъ при обыкновенной температурѣ, послѣдній газообразенъ, а потому въ холодныхъ частяхъ трубъ, отводящихъ происходящія пары, мышьяковистый ангидридъ осаждается въ видѣ налета. Для собиранія его устраиваютъ въ вытяжныхъ трубахъ особыя ловушки (сгустительныя камеры). При перегонкѣ собраннаго въ нихъ осадка получаютъ As^2O^3 въ видѣ стекловидной некристаллической массы, составляющей одно изъ видоизмѣненій мышьяковистаго ангидрида, который извѣстенъ также въ кристаллическомъ видѣ—въ двухъ формахъ. Въ формѣ правильной системы, октаэдрами, онъ является при возгонкѣ, т. е. тогда, когда быстро переходитъ изъ парообразнаго состоянія [35] въ кристаллическое и при кри-

купоросъ и подобныя ему соли, AsH^3 даетъ иногда мышьяковистые металлы, т. е. своимъ водородомъ дѣйствуетъ восстановительно на соль металла и самъ восстанавливается до мышьяка. AsH^3 отъ сѣрной и даже соляной кислоты разлагается до мышьяка, еще легче съ $AsCl^3$, а съ PCl^3 даетъ PAs. Съ кислотъ растворомъ As^2O^3 мышьяковистый водородъ даетъ металлическій мышьякъ (Tivoli).

[35] Плотность паровъ мышьяковистаго ан-

сталлизации изъ кислыхъ растворовъ. Ихъ удѣльный вѣсъ = 3,7. Другая кристаллическая форма принадлежитъ ромбоэдрической системѣ (призмами), образуется также при возгонкѣ, когда кристаллы осаждаются на нагрѣтые поверхности и при кристаллизации изъ щелочныхъ растворовъ [36].

Растворы мышьяковистаго ангидрида имѣютъ явственный сладковатый металлическій вкусъ и оказываютъ **слабую кислую реакцію**. При подѣси кислотъ и щелочей растворимость увеличивается.

гидрида, по опредѣленіямъ Митчерлиха, = 199 (H=1), то есть отвѣчаетъ частичной формулѣ As^2O^3 . Вѣроятно, это связано съ тѣмъ, что частица свободнаго мышьяка содержитъ As^4 .

[36] Въ аморфномъ видѣ мышьяковистый ангидридъ получается при продолжительномъ нагрѣваніи его до температуръ, близкой къ температурѣ испаренія, а еще лучше — при нагрѣваніи въ запаянномъ сосудѣ. Тогда онъ сплавляется въ безвѣдную жидкость, которая при охлажденіи образуетъ прозрачную, стеклообразную массу, имѣющую удѣльный вѣсъ почти такой же (немного ниже), какъ и кристаллическій ангидридъ. Эта стеклообразная масса при охлажденіи претерпѣваетъ внутреннее измѣненіе, причѣмъ кристаллизуется, становится непрозрачной и тогда имѣетъ видъ фарфора. Весьма замѣчательно слѣдующее различіе между стекловиднымъ и фарфоровиднымъ мышьяковистымъ ангидридомъ: если въ крѣпкой и нагрѣтой соляной кислотѣ растворить стекловидное видоизмѣненіе, то при охлажденіи выдѣляются кристаллы ангидрида, и это *сопровождается выдѣленіемъ свѣта* (который виденъ въ темнотѣ), вся масса жидкости тогда блеститъ, если начинаетъ выдѣлять кристаллы ангидрида. Фарфоровидное измѣненіе, выдѣляя кристаллы изъ такого же раствора, не свѣтится. Замѣчательно также и то обстоятельство, что достаточно истолочь стекловидную форму, т. е. подвергнуть ряду толчковъ или ударовъ, и она превращается уже въ фарфоровидное измѣненіе. Такимъ образомъ, известно нѣсколько формъ мышьяковистаго ангидрида, но до сихъ поръ эти разныя формы не характеризуются какими-либо особыми химическими признаками, да и мало отличаются между собою удѣльнымъ вѣсомъ, а потому нельзя думать, чтобы указанные различія основывались на какихъ-либо изомерныхъ превращеніяхъ, т. е. на перемѣщеніяхъ атомовъ въ частицѣ, а вѣроятно зависятъ только отъ различнаго распредѣленія частицъ или, иначе сказать, составленія физическія, а не химическія измѣненія. Одна часть стекловиднаго ангидрида требуетъ для растворенія 12 частей кипящей воды, а при обыкновенной температурѣ требуется до 25 частей воды. Фарфоровидное измѣненіе менѣе растворимо, а именно, при обыкновенной температурѣ требуетъ для растворенія около 70 частей воды.

Это какъ бы показываетъ уже способность мышьяковистаго ангидрида образовывать соли съ кислотами и щелочами. И дѣйствительно, извѣстны его соединенія съ соляною кислотою (вын. 31), съ сѣрнымъ ангидридомъ (см. далѣе) и со щелочными окислами [37]. Прибавляя къ раствору мышьяковистой кислоты азотно-серебряной соли, не замѣчается никакого измѣненія, пока нѣкоторое количество мышьяковистой кислоты не будетъ насыщено щелочью, напр., амміакомъ. Тогда происходитъ осадокъ орто-мышьяковисто-серебряной соли Ag^3AsO^3 . Этотъ осадокъ желтаго цвѣта, растворимъ въ избыткѣ амміака, безводенъ и ясно показываетъ, что мышьяковистая кислота трехъ-основна, т. е. отличается въ этомъ отношеніи отъ фосфористой кислоты, въ которой только два пая водорода могутъ быть замѣщены металлами [38]. Слабый кислотный характеръ мышья-

[37] Мышьяковистый ангидридъ ни въ сухомъ видѣ, ни въ растворѣ не окисляется кислородомъ воздуха, но въ присутствіи щелочей поглощаетъ кислородъ и служитъ восстановительнымъ средствомъ. Это связано, вѣроятно, съ тѣмъ, что мышьяковая кислота гораздо болѣе энергична, чѣмъ мышьяковистая, а при окисленіи послѣдней въ присутствіи щелочей именно и образуется мышьяковая кислота. As^2O^3 легко восстанавливается до As многими металлами, даже мѣдью, а тѣмъ паче при накаливаніи съ углемъ.

[38] Степень развитія кислотныхъ свойствъ въ As^2O^3 видна изъ того, что если его растворить въ водномъ амміакѣ и потомъ прибавить къ раствору еще крѣпкаго раствора амміака, то выдѣляются призматическіе кристаллы, имѣющие составъ мета-мышьяковисто-амміачной соли NH^4AsO^2 . Эта амміачная соль на воздухѣ расплывается и совершенно теряетъ весь заключающійся въ ней амміакъ. Магнезіальная же соль трехметаллична; $Mg^3(AsO^2)^2$, нерастворима и образуется при смѣшеніи амміачнаго раствора мышьяковистаго ангидрида съ амміачнымъ же растворомъ магнезіальной соли. Она нерастворима даже въ амміакѣ, хотя растворяется въ избыткѣ кислоты. Водная окись магнія въ присутствіи мышьяковистыхъ растворовъ даетъ такую же соль, и по этой причинѣ магнезія составляетъ одно изъ первыхъ противоядій при отравѣ мышьякомъ. Въ практикѣ красильнаго и преимущественно малярнаго дѣла особенно употребительны мышьяковистыя соли мѣди, отличающіяся нерастворимостью въ водѣ и замѣчательно яркимъ зеленымъ цвѣтомъ, но въ то же время и своею ядовитостью, не только потому, что такая краска, напр., нанесенная на обои или матерію, легко отстаетъ отъ нихъ (даетъ ядов. пыль), но

ковистаго ангидрида подтверждается образованіемъ солеобразныхъ соединеній съ кислотами. Наиболѣе замѣчательный примѣръ въ этомъ отношеніи составляетъ безводное соединеніе, отвѣчающее сѣрной кислотѣ и имѣющее составъ $As^2O^3SO^3$. Оно образуется при обжиганіи мышьяковистаго колчедана въ тѣхъ пространствахъ, гдѣ сгущается мышьяковистый ангидридъ, при чемъ часть SO^2 превращается въ SO^3 на счетъ кислорода воздуха. Указанное соединеніе представляетъ безвѣтвныя таблочки, которыя при дѣйствіи воды и влажности разлагаются, выдѣляя сѣрную кислоту и образуя мышьяковистый ангидридъ [39].

Другой аналогъ фосфора есть сурьма

также и потому, что она даетъ испаренія, содержащія AsH^3 . Соли окиси мѣди CuX^2 , смѣшанныя съ щелочнымъ растворомъ мышьяковистаго ангидрида, даютъ зеленый осадокъ мѣдной соли, называемой *зеленой Шеле*. Она, вѣроятно, имѣетъ составъ $CuHAsO^4$. Амміакъ ее растворяетъ и даетъ безвѣтвныя растворы, въ которомъ содержится соль закиси мѣди мышьяковой кислоты, т. е. при этомъ окись мѣди восстанавливается, а мышьякъ подвергается окисленію. Еще болѣе употреблялась, въ особенности въ прежнее время, такъ называемая *швейнбургская* или *вѣнская зелень*, также нерастворимая въ водѣ зеленая соль окиси мѣди, очень сходная во многихъ отношеніяхъ съ предыдущею, но имѣющая другой оттѣнокъ цвѣта. Получаютъ ее при смѣшеніи кипящихъ растворовъ мышьяковистой кислоты и искусомѣдной соли. Мышьяковистая кислота образуетъ съ водною окисью желѣза нерастворимое соединеніе $FeAsO$, и это даетъ поводъ примѣнять свѣжеосажденную водную окись желѣза, какъ *противоядіе при отравленіи мышьякомъ*. Пріятная тотчасъ послѣ отравленія, свѣжеосажденная водная окись желѣза переводитъ мышьяковистую кислоту въ нерастворимое состояніе, въ которомъ желудочныя кислоты не дѣйствуютъ на получаемое соединеніе, а потому отравленія тогда не происходятъ. Замѣчательно, что жители нѣкоторыхъ горныхъ странъ приучаютъ себя къ употребленію мышьяка, какъ средства, помогающаго, по ихъ опыту, преодолѣвать трудности движенія въ горахъ.

[39] Еди (1889) получилъ прямымъ дѣйствіемъ обыкн. и нордгаузенской сѣрной к. на As^2O^3 соединенія As^2O^3 съ 1, 2, 4 и 8 SO^3 , а Веберъ ранѣе его, дѣйствуя парами SO^3 на As^2O^3 , получилъ $As^2O^3SO^3$ (выдѣляетъ SO^3 при 225°), а также $As^2O^3 \cdot nSO^3$, гдѣ $n=3, 6$ и 8. Соединеніе $As^2O^3 \cdot 8SO^3$ терять SO^3 при 100°. Окись сурьмы Sb^2O^3 — даетъ подобныя же соединенія. Еди (1891) получилъ также (дѣйствуя SO^3 на H^3PO^4) соед. $H^3PO^4 \cdot 3SO^3$ въ видѣ тягучей жидкости, разлагаемой водою.

(Stibium) (антимоній) $Sb=120$. Она, по внѣшнему виду и по свойству своихъ соединеній, еще болѣе и совершеннѣе, чѣмъ мышьякъ, подходит къ металламъ. Дѣйствительно, у сурьмы самый видъ, блескъ и многіе признаки металловъ; ея окись Sb^2O^3 уже обладаетъ землистымъ видомъ окалина или извести, ясными свойствами основанія, хотя и отвѣчаетъ азотистому и фосфористому ангидридамъ и, подобно имъ, способна давать солеобразныя соединенія съ основаніями. Въ то же время сурьма представляетъ и полную, въ большинствѣ своихъ соединеній, аналогію съ фосфоромъ и мышьякомъ. Ея соединенія относятся къ типамъ SbX^3 и SbX^5 . Встрѣчается она въ природѣ преимущественно въ видѣ сѣрнистой сурьмы Sb^2S^3 . Это вещество попадаетъ иногда большими массами въ жилахъ горъ и извѣстно въ минералогіи подъ именемъ *сурьянаго блеска* или сѣрой сурьянной руды, а въ торговлѣ подъ именемъ *антимонія* (гл. 20, вын. 29). Наиболѣе изобильны руды сурьмы въ Португаліи (близъ Опорто, на Дуро). Кромѣ того, сурьма въ нѣкоторыхъ минералахъ замѣщаетъ, частью или вполне, мышьякъ, — такъ, напр., въ красной серебряной рудѣ встрѣчается соединеніе сѣрнистой сурьмы и сѣрнистаго мышьяка съ сѣрнистымъ серебромъ. Но, во всякомъ случаѣ, сурьма есть довольно рѣдкій металлъ немногихъ мѣстностей. Въ Россіи извѣстна въ Дагестанѣ, на Кавказѣ. Сурьму извлекаютъ въ технику, преимущественно для сплавовъ со свинцомъ и оловомъ, употребляющихся въ типографіяхъ для отливки шрифта [40], а нѣкоторыя изъ соединеній Sb служатъ обыкновенными медицинскими средствами, между которыми особенно важны пяти-сѣрнистая сурьма Sb^2S^5 (*Sulfur auratum antimonii*) и рвотный камень, который есть соль винной кис-

[40] Типографскій шрифтъ отливается изъ сплава, называемаго *гартомъ* и содержащаго обыкновенно около 15 ч. сурьмы на 85 ч. Pb, иногда (напр. для отливки стереотиповъ) прибавляютъ 10—15%, Bi, или до 8% Sn и даже мѣдь. Твердость сплава, необходимая для литеръ, зависитъ, очевидно, отъ сурьмы, но при высшемъ ея содержаніи получается хрупкость, и шрифтъ послѣ нѣкотораго примѣненія легко терять четкость.

лоты, отвѣчающая калию и окиси сурьмы, и имѣть составъ $C^4H^4K(SbO)_6$. Даже сама природная сѣрнистая сурьма употребляется при леченіи лошадей и собакъ очень часто въ значительныхъ количествахъ, какъ слабительное средство. Извлеченіе металлической сурьмы изъ блеска Sb^2S^3 производится обжиганіемъ его, причемъ сѣра выгораетъ, а сурьма окисляется, образуя окисель Sb^2O^3 ; его накаливаютъ съ углемъ, и сурьма тогда выплавляется въ металлическомъ видѣ. Возстановленіе это производятъ въ лабораторіяхъ въ малыхъ количествахъ, сплавляя сѣрнистую сурьму съ желѣзомъ, отнимающимъ сѣру [40 bis]. **Металлическая сурьма** имѣетъ бѣлый цвѣтъ и сильный блескъ, сохраняющійся на воздухѣ безъ измѣненія, потому что она при обыкновенной температурѣ не окисляется. Она кристаллизуется ромбоэдрами и имѣетъ весьма явственно кристаллическое сложеніе, которое придаетъ ей совсѣмъ иной видъ, чѣмъ большинству до сихъ поръ знакомыхъ намъ металловъ. Сурьма хрупка, такъ что легко превращается въ порошокъ; удѣльный вѣсъ ея=6,7; она плавится около $629,5^\circ$, но улетучивается только при температурѣ ярко краснаго каленія. Накаленная на воздухѣ, напр., передъ паяльною трубкою, она загорается и даетъ бѣлые пары, не имѣющіе запаха и состоящіе изъ Sb^2O^3 . Этотъ окисель носитъ обыкновенно названіе **окиси сурьмы**, хотя его съ

такимъ же правомъ можно назвать и сурьмянистымъ ангидридомъ. Первое названіе придаютъ ему потому, что въ большинствѣ случаевъ употребляются соединенія его съ кислотами; но также легко получаются и щелочныя соединенія. Окись сурьмы, какъ и мышьяковистый ангидридъ, кристаллизуется или правильными октаэдрами, или ромбическими призмами; имѣетъ удѣльный вѣсъ 5,56, при накаливаніи становится желтою и потомъ плавится; при дальнѣйшемъ накаливаніи на воздухѣ она окисляется, образуя окисель состава Sb^2O^4 . Окись сурьмы нерастворима ни въ водѣ, ни въ азотной кислотѣ, но легко растворяется въ крѣпкой соляной кислотѣ и въ щелочахъ, такъ же, какъ и въ винной кислотѣ или въ растворѣ ея кислой соли. При раствореніи въ послѣдней она образуетъ рвотный камень. Изъ раствора въ щелочахъ и кислотахъ, при дѣйствіи на первыя кислотъ, а на вторыя — щелочей, выдѣляется въ осадокъ. Она встрѣчается въ природѣ, хотя рѣдко. Какъ основаніе, окись сурьмы даетъ соли вида $SbOX$ (какъ бы основныя = $SbX^3Sb^2O^3$), почти не образуя солей SbX^3 . Въ соляхъ окиси сурьмы $SbOX$ группа SbO одноатомна, какъ калий или серебро. Сама окись есть $(SbO)^2O$, гидратъ $SbO(OH)$ и т. д. Рвотный камень представляетъ такую соль, въ которой одинъ водородъ винной кислоты $C^2H^4(CO^2H)^2$ замѣненъ калиемъ, а другой — остаткомъ окиси сурьмы. Окись сурьмы изъ своихъ соед. съ кислотами, въ присутствіи винной кислоты, не выдѣляется основаніями, что основывается на способности образовывать растворимую двойную соль винной кислоты, т. е. рвотный камень [41].

[40 bis] Болѣе чистая сурьма готовится при накаливаніи съ углемъ той окиси, которая получается при дѣйствіи азотной кислоты на менѣе чистую, продажную металлическую сурьму. Это основывается на томъ, что при дѣйствіи кислоты сурьма даетъ окись Sb^2O^3 , мало растворимую въ водѣ. Мышьякъ, который почти всегда подмѣшанъ въ сурьмѣ, даетъ при этомъ растворимую мышьяковистую и мышьяковую кислоты и остается въ растворѣ. Самая же чистая сурьма получается весьма легко при посредствѣ рвотнаго камня; стоитъ только его накаливать съ небольшимъ количествомъ селитры. Въ природѣ также встрѣчается, хотя рѣдко, металлическая сурьма, и такъ какъ она получается весьма легко, то была известна алхимикамъ еще въ XV столѣтіи. Растворъ Sb^2S^3 въ Na^2S послѣ прибавки раствора $NaCl$ осаждаетъ при дѣйствіи гальваническаго тока очень чистую металлическую сурьму.

[41] Такъ какъ окись сурьмы отвѣчаетъ типу SbX^3 , то понятно, что возможно существованіе соединеній, въ которыхъ сурьма будетъ входить на мѣсто трехъ атомовъ водорода, такіа соединенія отчасти получены, но они съ водою весьма легко переходятъ въ вещества, отвѣчающія обыкновеннымъ формуламъ соединеній сурьмы. Такъ, напримѣръ, рвотный камень $C^2H^4(SbO)KO^6$ при накаливаніи теряетъ воду и образуетъ $C^2H^2SbKO^6$, т. е. винную кислоту $C^2H^2O^6$, въ которой 1 пай водорода замѣненъ калиемъ, а 3 — сурьмою. Но это вещество, при дѣйствіи воды, опять переходитъ въ рвотный камень. Подобное же соединеніе представляетъ и тотъ промежуточ-

Если металлическую сурьму или окись сурьмы окислять азотной кислотой, взятою въ избыткѣ, и полученную массу осторожно выпаривать, то получается **мета-сурьмяная кислота** $SbHO^3$. Отвѣчающая ей соль калия $2SbKO^{35}H^2O$ получается при накаливании металлической сурьмы съ четвернымъ по вѣсу количествомъ селитры и при промывании получающейся массы холодною водою. Эта калиевая соль мало растворима въ водѣ (въ 50 ч.), натровая еще менѣе. Существуетъ, повидимому, и орто-кислота SbH^3O^4 [41 bis], получающаяся при дѣйствіи воды на пяти-хлористую сурьму, но она весьма непостоянна, какъ и сама пятихлористая сурьма $SbCl^5$, легко отдающая отъ себя Cl^2 и оставляющая твердую трех-хлористую сурьму $SbCl^3$, которая водою разлагается, образуя хлорокиси, напр., $SbOCl$, мало растворимыя въ водѣ. При накаливании до начала краснаго каленія $SbHO^3$ терлетъ воду и образуетъ ангидридъ Sb^2O^5 , желтоватаго цвѣта, имѣющій удѣльный вѣсъ 6,5 [42].

нѣй окисель сурьмы, который происходитъ при накаливании окиси сурьмы на воздухъ; онъ имѣетъ составъ SbO^2 или Sb^2O^4 . Этотъ окисель можно рассматривать, какъ орто-сурьмяную кислоту $SbO(HO)^3$, въ которой три водорода замѣнены сурьмою, т. е. $SbO(SbO^3) = Sb^2O^4$. Окисель Sb^2O^4 происходитъ также при накаливании сурьмяной кислоты, которая при этомъ терлетъ воду и кислородъ и даетъ тотъ же промежуточный окисель въ видѣ бѣлаго, неплавкаго порошка, имѣющаго удѣльный вѣсъ 6,7; онъ нѣсколько растворимъ въ водѣ и даетъ растворъ, измѣняющій лакмусовую бумажку въ красный цвѣтъ.

[41 bis] Вейльштейнъ и Влезе (1889) убѣдились, получивъ многія соли сурьмяной кисл., что она одноосновна, но во всѣхъ соляхъ содержится еще вода, такъ что общій типъ ихъ чаще всего есть: $MSbO^3 \cdot 2H^2O$, напр., $M = Li, Hg$ (соль закиси), $\frac{1}{2} Pb$ и т. п. Типъ ортосолей M^2SbO^4 совершенно неизвѣстенъ, хотя въ тѣ соединенія ихъ воспроизводитъ, напр., соль Шлиппе Na^2SbS^4 , но и она содержитъ кристаллиз. воду $9H^2O$ (гл. 20, вын. 29).

[42] Изъ другихъ соединеній сурьмы **сурьмянистый водородъ** SbH^3 (изъ сплава Sb^2Mg^2 , при дѣйствіи кисл.) чрезвычайно похожъ по образованію и свойствамъ (распадъ при 150° , Брунъ, 1890) на AsH^3 (сжиженный кипитъ -17° , затвердѣваетъ -28°), а галогидныя соединенія многимъ отличаются отъ мышьяковыхъ. При пропускании хлора чрезъ избытокъ порошка сурьмы образуется трех-хлористая сурьма $SbCl^3$, а при избыткѣ хлора — пяти-хлористая $SbCl^5$. $SbCl^3$ есть кристалли-

Тяжелѣйшій аналогъ азота и фосфора есть **висмутъ** $Bi = 208$. Какъ и

ческое вещество, плавящееся при 72° и перегоняющееся при 223° , а $SbCl^3$ есть жидкость желтаго цвѣта, при нагреваніи разлагающаяся на хлоръ и трех-хлористую сурьму; при 140° она уже начинаетъ обильно выдѣлять хлоръ, уносящій съ собою и пары трех-хлористой сурьмы, а при 200° разложение совершенно полно, и тогда перегоняется чистая трех-хлористая сурьма. Это послѣднее свойство пяти-хлористой сурьмы заставляетъ примѣнять ее во многихъ случаяхъ для передачи хлора, тѣмъ болѣе, что, отдѣливши хлоръ, она оставляетъ $SbCl^3$, которая вновь можетъ поглощать хлоръ, и потому многія вещества, неспособныя прямо реагировать съ газообразнымъ хлоромъ, реагируютъ съ пяти хлористою сурьмою, и въ присутствіи небольшого ея количества хлоръ на нихъ дѣйствуетъ подобно тому, какъ въ присутствіи окиси азота кислородъ способенъ окислять и такія тѣла, которыя сами не могутъ окисляться на счетъ свободного кислорода. Такъ, напр., сѣрнистый углеродъ при низкихъ температурахъ не измѣняется хлоромъ, — для этого требуется высокая температура, тогда какъ въ присутствіи пяти-хлористой сурьмы превращеніе его въ хлористый углеродъ совершается при низкихъ температурахъ. Трех- и пяти-хлористая сурьма, имѣя хлорангидридный характеръ, дымятъ на воздухѣ, притягиваютъ влагу и водою разлагаются, образуя при этомъ сурьмянистую и сурьмяную кислоты. Но трех-хлористая сурьма при первомъ дѣйствіи воды не выдѣляетъ всего хлора въ видѣ хлористаго водорода, что и понятно изъ того, что сурьмянистый ангидридъ въ то время есть основаніе, а потому можетъ реагировать съ кислотами; и дѣйствительно, даже сѣрнистая сурьма, растворенная въ избыткѣ крѣпкой соляной кислоты (причемъ развивается H^2S), даетъ водянй растворъ треххлористой сурьмы, который, при осторожной перегонкѣ, даетъ даже безводную трех-хлористую сурьму. Только избытокъ воды ее разлагаетъ, и то не до конца, а при дѣйствіи массы воды трех-хлористая сурьма даетъ *амартозъ порошковъ*, т. е. хлорокись сурьмы. Первое дѣйствіе воды состоитъ въ образованіи хлорониси $SbOCl$, но составъ продукта измѣняется, смотря по относительному количеству воды, а именно, онъ мѣняется между предѣлами $SbOCl$ и $Sb^2O^4Cl^2$. Это послѣднее соединеніе есть какъ бы основная соль первого, п. ч. ея составъ $= 2(SbOCl)Sb^2O^4$. Сурьма образуетъ съ бромомъ и іодомъ такія же соединенія, какъ и съ хлоромъ; $SbBr^3$ кристаллизуется въ бездѣльныхъ призмахъ, плавится при 94° и кипитъ при 270° , а SbI^3 представляетъ красныя кристаллы, удѣльнаго вѣса 5,0. Трех-фтористая сурьма SbF^3 выдѣляется изъ раствора окиси сурьмы въ плавиковой кислотѣ, а при подобной же обработкѣ сурьмяной кислоты образуется SbF^5 . Последняя даетъ легко растворимыя двойныя соли съ фтористыми щелочными металлами. De-Haen (1837) получилъ очень прочныя двойныя растворимыя

въ другихъ группахъ, основныя, металлическія свойства съ возрастаніемъ атомнаго вѣса и здѣсь возросли. Висмутъ едва ли даетъ водородистое соединеніе; Bi^2O^5 уже очень слабый кислотный окисель, Bi^2O^3 уже основаніе, самъ висмутъ уже вполне металлъ. Для уясненія другихъ свойствъ висмута, должно замѣтить еще, что онъ слѣдуетъ за близкими по атомному вѣсу Hg , Tl , Pb , а потому съ ними сходенъ, особенно съ ближайшимъ къ нему свинцомъ. Хотя PbO и PbO^2 представляютъ другія формы, чѣмъ Bi^2O^3 и Bi^2O^5 , тѣмъ не менѣе они сходны во многомъ, даже во вѣншемъ видѣ; низшія степени окисленія—основанія, высшія—слабыя кислоты, легко выдѣляющія кислородъ. Но, уже судя по формѣ, Bi^2O^3 основаніе болѣе слабое, чѣмъ PbO . Оба легко даютъ основныя соли. Висмутъ какъ P , As и Pb образуетъ соединенія двухъ [43] типовъ: BiX^3 и BiX^5 . Какъ для свинца форма PbX^2 есть форма основная, постоянная, легко образующаяся и трудно переходящая въ высшую и низшую формы, которыя непостоянны, такъ точно и для висмута форма соединеній BiX^3 есть обыкновенная, основная форма соединеній, форма же BiX^5 [44] относится къ BiX^3

соли SbF^6KCl (100 воды растворяютъ 51 ч. соли), $\text{SbF}^6\text{K}^2\text{SO}^4$ и т. п., которыми предложено пользоваться въ технику, какъ отлично хорошо кристаллизующимися, растворимыми солями окиси сурьмы. Engel получалъ, пропуская въ насыщенный при 0° растворъ SbCl^3 хлористый водородъ, соединеніе $\text{HCl}2\text{SbCl}^3\text{H}^2\text{O}$; а для SbCl^3 соединеніе $\text{SbCl}^3\text{HCl}10\text{H}^2\text{O}$. Подобное же соединеніе даетъ BiCl^3 . Дитт и Мелцнеръ (1892) показали, что Sb и Bi растворяются въ соляной кисл. только отъ участія въ реакціи кислорода воздуха или раствореннаго въ кислотѣ.

[43] При возстановленіи соединеній окиси висмута сильными возстановителями, получается весьма легко металлическій висмутъ, а при дѣйствіи болѣе легкихъ возстановителей, напр., солей закиси олова, получается недокись висмута, соединеніе типа BiX^2 , состава BiO , въ видѣ чернаго кристаллическаго порошка, разлагаемаго кислотами на металлъ и окись, переходящую въ растворъ.

[44] По типу BiX^5 известны: пятиокись Bi^2O^5 , ея метагидратъ $\text{Bi}^2\text{O}^3\text{H}^2\text{O}$ или BiHO^3 , называемый висмутовою кислотою, и пирогидратъ $\text{Bi}^2\text{H}^2\text{O}^7$. Пятиокись висмута получается, когда долго пропускается хлоръ чрезъ кипящій растворъ KNO (уд. вѣсъ 1,38), въ которомъ виситъ взболтанный порошокъ окиси висмута; осадокъ промываютъ водою, кипя-

вполнѣ, какъ двуокись свинца — къ его окиси. И получается висмутовая кислота совершенно точно такъ же, дѣйствіемъ хлора на взболтанную въ водѣ окись висмута, какъ PbO^2 получается изъ PbO . Она есть такой же окислитель, какъ и PbO^2 , и даже кислотный характеръ въ висмутовой кислотѣ немногимъ только болѣе развитъ, чѣмъ въ двуокиси свинца. Здѣсь такъ же, какъ для свинца (сурикъ), легко образуются промежуточные соединенія, въ которыхъ висмутъ низшей степени окисленія занимаетъ роль основанія, соединеннаго съ кислотою, которую образуетъ высшая форма окисленія висмута.

Въ природѣ висмутъ встрѣчается въ немногихъ мѣстностяхъ и въ малыхъ количествахъ, чаще въ самородномъ состояніи, рѣже въ видѣ окиси и въ видѣ сѣрнистаго соединенія висмута съ другими сѣрными металлами, иногда въ рудахъ золота. Извлекается онъ изъ руды самороднаго металла простымъ выплавливаніемъ въ печахъ. Для этого въ печь вмазываютъ наклонную желѣзную реторту, въ верхній конецъ которой вводятъ руду, а изъ нижняго вытекаетъ расплавившійся металлъ. Для очищенія его переплавляютъ, а для полученія чистаго достаточно растворяютъ его въ азотной кислотѣ и полученную соль разложить водою, а осадокъ раскислить накаливаніемъ съ углемъ. Висмутъ представляетъ металлъ, отлично-

шею азотною кислотою (но ею недолго—иначе гидр. Bi^2O^5 разлагается), опять водою, а затѣмъ полученный ярко-красный порошокъ гидрата BiHO^3 высушивается при 125°. При долгомъ дѣйствіи азотной кислоты на Bi^2O^3 образуется $\text{Bi}^2\text{O}^3\text{H}^2\text{O}$, а это въ влажной атмосферѣ разлагается, образуя Bi^2O^5 . Плотность Bi^2O^3 5,10, Bi^2O^5 5,60, BiHO^3 5,75. Пировисмутовая кислота $\text{Bi}^2\text{H}^2\text{O}^7$ образуетъ бурый порошокъ, теряющій уже часть воды при 150°, разлагающійся при дальнѣйшемъ нагреваніи съ выдѣленіемъ воды и кислорода и получающійся при дѣйствіи избытка синеродистаго калия на растворъ азотновисмутовой соли. Изъ солей висмутовой кисл. известны мета-соли, напр., KBiO^3 , но и то обыкновенно въ соед. съ самою мета-висмутовою к: Такъ, напр., Андре (1891), взявъ растворъ двойной соли BiBr^3 и KBr и дѣйствуя на него бромомъ послѣ прибавки амміака, получилъ осадокъ краснобурого цвѣта, который послѣ промыванія (несколько недель) имѣлъ составъ $\text{KBiO}^3\text{H}^2\text{BiO}^3$. При промываніи слаб. азотной кисл. онъ даетъ висмутовую кислоту.

хорошо кристаллизующийся из расплавленного состояния, уд. вѣсъ 9,8. Онъ плавится при 269° , и если его расплавить въ тиглѣ и дать ему медленно охладиться, а потомъ пробить кору и вылить оставшійся жидкимъ металлъ, то на стѣнкахъ получаются отличные ромбоэдрическіе кристаллы висмута [44 bis]. Онъ хрупокъ, въ изломѣ сѣраго цвѣта съ красноватымъ отливомъ, твердость его незначительна, тягучесть и ковкость малы; при бѣлокальномъ жарѣ онъ улетучивается, накаленный окисляется легко, но при обсык. темп. сохраняетъ свою металлическую поверхность, не окисляясь. Во многихъ своихъ свойствахъ онъ напоминаетъ сурьму и свинецъ. При окисленіи на воздухѣ металла, а также и при прокаливаніи азотныхъ солей, висмутъ даетъ окись Bi_2O^3 въ видѣ желтаго порошка, плавящагося въ жару и напоминающаго массивотъ. Прибавляя къ раствору соли окиси висмута ѣдкаго кали въ избыткѣ, получаютъ бѣлый осадокъ гидрата $\text{BiO}(\text{OH})$, который при кипяченіи съ растворомъ ѣдкаго кали теряетъ воду и даетъ безводную окись. Какъ гидратъ, такъ и сама окись легко растворяются въ кислотахъ, образуя соли окиси висмута. **Висмутовая окись** Bi_2O^3 представляетъ основаніе слабое, мало энергическое. Орто-гидратъ $\text{Bi}(\text{OH})^3$, съ потерей воды образуетъ мета-гидратъ $\text{BiO}(\text{OH})$, и обоимъ имъ отвѣчаютъ солеобразныя тѣла состава BiX^3 и BiOX . Форма же BiOX есть ничто иное, какъ форма основной соли, потому что $3\text{ROX} = \text{RX}^3 + \text{R}_2\text{O}^3$. По типу BiOX составлены многія соли висмута. Такова напр., углевисмутовая соль $(\text{BiO})_2\text{CO}^3$, со-

отвѣтствующая другимъ солямъ угольной кислоты M^2CO^3 . Она образуетъ бѣлый осадокъ, выделяющійся при смѣшеніи раствора соды съ растворомъ висмутовыхъ солей [45]. Сложный остатокъ BiO не есть, конечно, какая нибудь особая специальная группировка, какъ то представляли въ прежнее время, говоря о сложныхъ радикалахъ; это есть просто только форма представленія состава даннаго окисла, по его отношенію къ соединеніямъ другихъ окисловъ.

Соотвѣтственно окиси висмута, извѣстны три соли азотной кислоты. Если металлическій висмутъ или его окись растворить въ азотной кислотѣ, то образуется безцвѣтный и прозрачный растворъ, содержащій соль, которая выделяется въ большихъ, прозрачныхъ кристаллахъ, содержащихъ $\text{Bi}(\text{NO}^3)_5\text{H}^2\text{O}$ [45 bis]. При нагреваніи до 72° эти кристаллы плавятся, а при 75° уже выделяютъ основную соль нерастворимую въ водѣ эмпирическаго состава $\text{Bi}^2\text{N}^2\text{H}^2\text{O}^9$. Если первая соль относится къ типу BiX^3 , то эту должно отнести къ формѣ BiOX , потому что она $= \text{BiO}(\text{NO}^3) + \text{Bi}(\text{HO})^2(\text{NO}^3)$. Эту соль можно нагревать до 150° , и она не измѣняется. Если первую, безцвѣтную, кристаллическую соль растворять въ водѣ, то она водою разлагается. Когда къ водѣ прибавленъ избытокъ азотной кислоты, то разложенія нѣтъ,

[45] Основная углевисмутовая соль употребляется, какъ бѣлила для кожи (велутинъ-фай).

[45 bis] Rutten (1902) показалъ, что окись висмута или указанная средняя соль, при дѣйствіи избытка одноводной азотной кислоты (при обыкн. т), даетъ кристаллическій порошокъ, содержащій много менше воды: $\text{Bi}^2(\text{NO}^3)_4\text{H}^2\text{O}$. Если къ крѣпкой HNO^3 прибавить столько воды, чтобы получилась кислота, растворяющая 5-ти водную соль безъ распада ея, то, прибавляя къ такому насыщенному раствору крѣпкой азотной кислоты, тотъ же изслѣдователь замѣтилъ, что весь растворъ при этомъ способенъ образовать прозрачную студенистую массу коллоидальнаго свойства, выделяющую затѣмъ вышеуказанные кристаллы менше водной соли. Система, состоящая изъ окиси висмута, азотной кислоты и воды, представляетъ вообще одинъ изъ поучительнѣйшихъ примѣровъ химическаго равновѣсія въ зависимости отъ давленія, температуры и относительныхъ количествъ входящихъ веществъ и ихъ сочетаній и состояній (фазъ).

[44 bis] Эраръ (1889), накаливая до ярко-краснаго каленія чистый кристаллическій висмутъ въ струѣ азота, получилъ висмутъ въ особомъ видоизмѣненіи. Зеленоватые пары въ холодныхъ частяхъ прибора осаждаются въ видѣ сѣрой пыли; послѣдняя представляется подъ микроскопомъ въ формѣ маленькихъ шариковъ. Для превращенія висмута, также какъ и сурьмы, необходима атмосфера азота, другіе газы, какъ напр. водородъ и окись углерода не благоприятствуютъ ходу превращенія. Полученное аморфное видоизмѣненіе висмута плавится при 410° (кристаллическое видоизмѣненіе при 269°), уд. вѣсъ равенъ 9,483. (Не содержатъ ли они азотистыхъ металловъ?)

то есть въ кислотѣ растворѣ соль можетъ держаться, не разлагаясь, не выдѣляя такъ называемой основной соли, но сама по себѣ въ растворѣ она не удерживается—вода разлагаетъ эту соль, дѣйствуетъ на нее, какъ щелочь, значитъ, основныя свойства висмутовой окиси столь слабы, что даже вода дѣйствуетъ, отнимая часть кислоты. Здѣсь мы видимъ одинъ изъ самыхъ разительныхъ и давно уже наблюденныхъ фактовъ, подтверждающихъ то дѣйствіе воды на соли, надъ которымъ особо останавливались въ гл. 10. Это дѣйствіе воды можетъ быть выражено: $\text{BiX}^3 + 2\text{H}^2\text{O} = \text{Bi}(\text{OH})^2\text{X} + 2\text{HX}$. Соль типа $\text{Bi}(\text{OH})^2\text{X}$ получается въ осадкѣ. Но если увеличить количество кислоты HX , то вновь образующаяся соль BiX^3 переходитъ въ растворъ. То количество соли висмута BiOX , которое переходитъ въ растворъ при данномъ количествѣ прибавленной кислоты, зависитъ несомнѣнно отъ относительнаго содержанія (массы) воды (Мюиръ). Такой растворъ, который еще совершенно прозраченъ при маломъ содержаніи воды, при разбавленіи мутится, выдѣляя соль типа BiOX . Бѣлый творожистый осадокъ $\text{Bi}(\text{OH})^2\text{NO}^3$, образуемый среднею солью $\text{Bi}(\text{NO}^3)^3$, при смѣшеніи съ пятью частями воды или при смѣшеніи вообще съ небольшимъ количествомъ воды, употребляется въ медицинѣ подъ именемъ *magisterium bismuthi* [46].

[46] При избыткѣ воды отдѣляется еще новое количество кислоты и получаются еще болѣе основныя соли. Окончательнымъ продуктомъ намѣненія, на который вода въ избыткѣ вовсе, повидимому, не дѣйствуетъ, служитъ вещество состава $\text{BiO}(\text{NO}^3)\text{BiO}(\text{OH})$. Относя къ формѣ BiX^3 всѣ соединенія окиси висмута, мы получимъ слѣдующее выраженіе состава азотновисмутовъ солей: средн. соль $\text{Bi}^2(\text{NO}^3)^6$, 1-я основ. соль $\text{Bi}^2\text{O}(\text{OH})^2(\text{NO}^3)^2$, *magisterium bismuthi* $\text{Bi}^2\text{O}(\text{OH})^4(\text{NO}^3)^2$, предѣльная форма $\text{Bi}^2\text{O}^2(\text{OH})(\text{NO}^3)$.

Въ примѣрѣ азотновисмутовой соли ясно опредѣляется характеръ окиси висмута въ ея соединеніяхъ, потому что, напр., **хлористый висмутъ** BiCl^3 , получающійся при нагреваніи висмута въ хлорѣ, при раствореніи его въ царской водкѣ и при перегонкѣ потомъ безъ доступа воздуха, точно также разлагается водою и даетъ также основныя соединенія, напр., первоначально BiOCl и т. д. Хлористый висмутъ кипитъ при 447° и вѣроятно, что ему принадлежитъ формула BiCl^3 . Полимеризація можетъ наступить для однихъ сое-

Металлическій висмутъ примѣняется для полученія легкоплавкихъ сплавовъ. Прибавка висмута придаетъ многимъ металламъ значительную твердость, и температура плавленія обыкновенно отъ того весьма значительно понижается. Такъ, сплавъ Вуда (Wood), содержащій 1 часть кадмія, 1 часть олова, 2 части свинца и 4 части висмута, плавится около 60° [47]; сплавъ Розе, плавящійся при 96° , содержитъ на 2 ч. Bi 1 ч. Sn и 1 ч. Pb ; вообще многіе сплавы, содержащіе Bi , Sn , Pb , Sb , плавятся раньше или около температуры кипѣнія воды.

Подобно тому, какъ во II группѣ, кромѣ элементовъ нечетныхъ рядовъ Zn , Cd и Hg , мы видѣли въ четныхъ рядахъ Ca , Sr , Ba , какъ въ IV группѣ, кромѣ Si , Ge , Sn и Pb , видѣли Ti , Zr , Ce и Th , такъ точно и въ V группѣ, кромѣ разсмотрѣнныхъ элементовъ нечетныхъ рядовъ. P , As , Sb и Bi , мы имѣемъ въ четныхъ рядахъ нѣск. аналоговъ, у которыхъ, при извѣстной степени сходства, есть и рядъ особыхъ (качественныхъ) самостоятельныхъ признаковъ. Изъ четныхъ рядовъ здѣсь извѣстны: **ванадій**, **ніобій**, и **танталъ**. Какъ Bi сходенъ во многомъ со своимъ соседомъ Pb , такъ и V , Nb , Ta сходны съ ближайшими соседями др. группъ Ti , Zr , Cr , Mo и W , даже во внѣшности, не говоря уже о качествѣ соединений и, конечно, принимая во вниманіе разность формъ, соответствующую разнымъ группамъ. Принадлеж-

диненій, тогда какъ для другихъ ея нѣтъ. Известно также и летучее соединеніе состава $\text{Bi}(\text{C}^2\text{H}^3)^3$, въ видѣ жидкости, въ водѣ нерастворимой и способной при нагреваніи до 130° разлагаться со взрывомъ. Хлористо висмуту отзвѣчаютъ двойныя соли: $2(\text{KCl})\text{BiCl}^3 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$ (изъ раствора Bi^2O^3 и KCl въ солан. к.) и $\text{KClBiCl}^3 \cdot \text{H}^2\text{O}$. Brigham (1892) получалъ также $\text{KBi}(\text{SO}^4)^2$ въ видѣ кристалл. табличекъ, обработавъ вышеуказанную двойную соль крѣпкою серною кисл. Составъ этой соли напоминаетъ квасцы.

[47] Такъ какъ сплавъ этотъ легкоплавковъ, то во многихъ физическихъ опытахъ, производимыхъ при 70° и выше, можетъ замѣнять ртуть и противу нея представляеть большое преимущество тѣмъ, что не даетъ паровъ, оказывающихъ упругость (ртуть при 100° 0,75 мм.). Висмутъ, сплавляясь, расширяется, но имѣетъ температуру наибольшей плотности. По Людекингу, средн. коэф. расширенія жидкаго 0,0000442 (отъ 270° до 303°), а твердаго 0,0000411.

ность къ V-й группѣ опредѣляетъ формы окисленія R^2O^3 и R^2O^5 и развѣтѣ въ высшихъ кислотнаго характера. Принадлежность къ четнымъ рядамъ опредѣляетъ для названныхъ металловъ отсутствие летучихъ RH^3 , болѣе основной, чѣмъ у нечетныхъ рядовъ, характеръ окисловъ даннаго состава и т. п. Такъ какъ ванадій, ніобій и танталъ принадлежатъ къ числу рѣдкихъ элементовъ, весьма трудно очищаемыхъ, въ особенности вслѣдствіе сходства и нахождения вмѣстѣ съ хромомъ, титаномъ, вольфрамомъ и друг., а также и между собою, то изученіе ихъ далеко неполно, хотя въ 60-хъ и 70-хъ годахъ изслѣдователи и посвятили изученію этихъ элементовъ не мало времени. Въ особенности обращаютъ на себя большое вниманіе изслѣдованія, произведенныя женевскимъ химикомъ Мариньякомъ, надъ ніобіемъ, и манчестерскимъ профессоромъ (нынѣ Сиромъ Генрихомъ) Роско, надъ ванадіемъ [48]. Несомнѣнное качественное сходство ванадіевыхъ соединений съ хромовыми и неполнота изученія соединений рѣдкаго ванадія заставляли долго считать его окислы аналогическими по атомному составу съ окислами, образованными хромомъ. Высшей степени окисленія ванадія придавали поэтому формулу VO^3 . Но въ томъ-то и дѣло, что химическое сходство элементовъ не идетъ въ одну сторону: ванадій въ одно и то же время близокъ къ хрому (VI-й группы), и въ то же время аналогъ фосфора, мышьяка и сурьмы, какъ Bi въ отношеніе къ Pb и Sb. Мы бы очень удлинити наше описаніе, если бы захотѣли передать всю полную исторію даже одного ванадія, не говоря уже о ніобіѣ и танталѣ, тѣмъ болѣе, что часть вопросовъ, касающихся до соединений этихъ элементовъ, еще не окончательно разъяснена. Поэтому мы и ограничимся только указаніемъ на важнѣйшіе пункты въ исторіи указанныхъ элементовъ, тѣмъ болѣе, что самые минералы, въ

которыхъ встрѣчаются V, Nb и Ta, составляютъ большую рѣдкость, доступную не многимъ только изслѣдователямъ.

Важнымъ пунктомъ въ исторіи тѣлъ этой группы должно считать то обстоятельство, что они образуютъ съ хлоромъ летучія соединенія, подобныя такимъ же соединеніямъ элементовъ фосфорной группы, а именно, типа RX^5 . Плотность паровъ этихъ соединеній была опредѣлена и послужила важнѣйшимъ основаніемъ для разъясненія частичнаго состава соед. этихъ элементовъ. Въ этомъ сила такихъ общихъ и основныхъ законовъ, каковъ законъ Авогадро-Жерара. Для ванадія извѣстна хлорокись $VOCl^3$, совершенный аналогъ хлорокиси фосфора. Ее прежде считали хлористымъ ванадіемъ, потому что надъ ванадіемъ повторилась та же самая исторія, что и надъ ураномъ (гл. 21): его низшую степень окисленія VO считали сперва за металлъ, потому что она чрезвычайно трудно возстановляется, даже калий не отнимаетъ отъ нея кислорода; но сверхъ того, она имѣетъ и металлическій видъ, и разлагаетъ кислоты, какъ металлъ, словомъ — во всѣхъ отношеніяхъ напоминаетъ металлы. Хлорокись ванадія $VOCl^3$ получена при накаливаніи въ струѣ водорода три-окиси V^2O^3 , смѣшанной съ углемъ, причемъ получаютъ низшіе окислы ванадія, которые, при прокаливаніи въ струѣ сухого хлора, даютъ хлорокись ванадія $VOCl^3$ въ видѣ красноватой жидкости, не дѣйствующей на натрій и очищаемой перегонкою надъ нимъ. Она дымитъ на воздухѣ, образуя красноватые пары, съ водою реагируетъ, образуя HCl и ванадіевую кислоту, значить, очень сходна, съ одной стороны, съ хлорокисью фосфора, а съ другой, съ хлорокисью хрома CrO^3Cl^2 (гл. 21). Она желтаго цвѣта, имѣетъ удѣльный вѣсъ 1,83, кипитъ при 120° , ея пары имѣютъ плотность по отношенію къ водороду 86, а потому вышеприведенная формула изображаетъ ея частичный вѣсъ [49].

[48] Роско показалъ именно съ очевидною количественное сходство ванадіевыхъ соединений съ фосфорными и качественное съ хромовыми, что въ свое время было неожиданно и важно. Периодическій законъ эти отношенія выяснилъ и обобщилъ.

[49] Хлорокиси ванадія, при нагрѣваніи вмѣстѣ съ цинкомъ въ запаянной трубкѣ до 400° , теряютъ часть хлора и даютъ зеленую, кристаллическую массу, удѣльнаго вѣса 2,88, расплывающуюся на воздухѣ и имѣющую со-

Ванадіевый ангидридъ V_2O_5 получается или въ маломъ количествѣ изъ нѣкоторыхъ глинь, гдѣ онъ сопровождается, вмѣстѣ съ фосфорною кислотой, окислы желѣза (вслѣдствіе этого въ нѣкоторыхъ сортахъ желѣза находится ванадій), или изъ рѣдкихъ минераловъ: фольбортита $CuHVO_4 \cdot CuO$ или основной ванадіево-мѣдной соли, ванадинита $PbCl_2 \cdot 3Pb^3(VO_4)^2$, ванадіево-свинцовой соли $Pb^3(VO_4)^2$ и т. п. [49 bis]. Эти послѣднія соли, слабо, но продолжительно, накаленные съ $\frac{1}{3}$ по вѣсу селитры, кипятятся съ водою, послѣ измельченія сплава, желтый растворъ, получаемый при этомъ, содержитъ ванадіево-каліевую соль. Его насыщаютъ кислотой и прибавляютъ хлористаго барія, причемъ осаждается мета-соль $Ba(VO_3)^2$ въ видѣ бѣлаго, въ водѣ почти нерастворимаго порошка, дающаго при кипяченіи съ сѣрною кислотой растворъ ванадіевой кислоты. (Осадокъ сперва желтаго цвѣта, пока аморфенъ, а потомъ становится кристаллическимъ и бѣлымъ). Полученный такимъ образомъ растворъ ванадіевой кислоты насыщаютъ амміакомъ и тогда образуется (мета) ванадіево-амміачная соль NH_4VO_3 , которая при испареніи даетъ безцвѣтные кристаллы, нерастворимые въ водѣ, содержащей напатырь; оттого для осажденія этой соли къ раствору и прибавляютъ куски нашатыря [49 tri]. Ванадіево-амміачная соль

ставъ $VOCl_2$. Неизвѣстна только плотность ея паровъ, и было бы чрезвычайно важно опредѣлить, каковъ ли частичный составъ этого вещества, какъ изображено здѣсь, или онъ соответствуетъ формулѣ $V_2O_2Cl_4$. Вмѣстѣ съ нею образуется менѣе летучая, другая хлорокись состава $VOCl$, въ видѣ бурого, въ водѣ нерастворимаго вещества, но растворяющагося въ азотной кислотѣ, какъ и предыдущая. Роско получилъ даже еще дальнѣйшую степень распреленія этого вещества, а именно: $(VO)_2Cl$. Но это послѣднее, можетъ быть, состоитъ только изъ смѣси VO съ $VOCl$. Во всякомъ случаѣ, здѣсь мы имѣемъ такой постепенный рядъ, какой встрѣчаемъ для немногихъ другихъ элементовъ.

[49 bis] Въ Калифорніи найденъ минераль „роскоелитъ“, содержащій много ванадія. При полученіи соды и при обработкѣ стеклосахарной патоки находили въ маточныхъ растворахъ соед. ванадія, что указываетъ на распространеніе въ природѣ малыхъ количествъ ванадія.

[49 tri] Съ перекисью водорода легко образуется NH_4VO_4 , соответствующая перекисному

при накаливаніи оставляетъ ванадіевую кислоту, въ отличіе отъ соответственной хромовой соли, которая при этомъ раскисляется въ окись хрома. Вообще въ ванадіевой кислотѣ замѣчается малая окислительная способность. Она трудно раскисляется, подобно фосфорной или сѣрной кислотамъ, и этимъ отличается отъ мышьяковой и хромовой кислотъ. Выдѣляется же ванадіевая кислота въ безводномъ V_2O_5 , а не водномъ состояніи, какъ и хромовая кислота. V_2O_5 образуетъ красно-бурую массу, легко плавящуюся и застывающую въ прозрачные кристаллы съ фиолетовымъ блескомъ (опять аналогія съ хромовой кислотой), и растворяется въ водѣ, образуя растворъ желтаго цвѣта и слабо-кислой реакціи [50].

соединенію: надванадовой кислотѣ HVO_4 , того же типа, какъ надсѣрная и надхромовая кисл. (см. слѣдующія главы).

[50] Крѣпкія кислоты и щелочи растворяютъ V_2O_5 въ значительномъ количествѣ, образуя растворы желтаго цвѣта. При накаливаніи, особенно въ струѣ водорода, изъ V_2O_5 выдѣляется кислородъ и образуются низшіе окислы: V_2O^4 (кислые растворы зеленого цвѣта, какъ у солей Cr_2O^3), V_2O^3 и, какъ нижняя степень окисленія, VO . Эта послѣдняя есть тотъ металлическій порошокъ, который получается при прокаливаніи хлорокиси ванадія въ избыткѣ водорода, и онъ то именно и считался прежде за металлическій ванадій. При обработкѣ раствора ванадіевой кислоты металлическимъ цинкомъ, образуется голубой растворъ, повидимому, содержащій эту степень окисленія. Онъ дѣйствуетъ, какъ раскислитель (и представляетъ ближайшій аналогъ CrO). Металлическій же ванадій можетъ быть полученъ изъ хлористаго ванадія, совершенно не содержащаго кислорода. Муассанъ (1893) получилъ его, возстановляя окись углемъ въ электрической печи, и считаетъ наиболее тугоплавкимъ металломъ въ рядѣ Pt, Cr, Mo, U, W и V (онъ получилъ и соед. ванадія съ углеродомъ). Металлическій ванадій имѣетъ удѣльный вѣсъ 5,5, сѣрвато-бѣлаго цвѣта, воду не разлагаетъ, на воздухѣ не окисляется, но при сильномъ накаливаніи горитъ, въ струѣ же водорода можетъ быть сплавленъ (быть можетъ образуя соед. съ водородомъ); онъ нерастворимъ въ соляной кислотѣ, но легко растворяется въ азотной, а также при сплавленіи съ ѣдкимъ натромъ даетъ ванадіевонатровую соль.

Что касается до солей ванадіевой кислоты, то изъ нихъ известны особенно три класса: однѣ отвѣчаютъ мета-ванадіевой кислотѣ $VMO^3 = M^2O \cdot V_2O_5$, другія соответствуютъ двухромовымъ солямъ, т. е. имѣютъ составъ $V^4H^2O^{11}$, который равенъ $M^2O_2 \cdot V_2O_5$, третьи отвѣчаютъ орто-ванадіевой кислотѣ: VM^2O^4

Ніобій и танталь [51] находятся въ видѣ солей кислотъ въ рѣдкихъ минера-

или $3M^2OV^2O^5$. Эти послѣднія происходятъ при сплавленіи ванадіево ангидрида съ избыткомъ углекислыхъ солей. Для ванадіевоы кислоты извѣстны, такъ наз. „комплексныя“ (сложныя) кислоты (о которыхъ подробнѣе см. въ 21 главѣ, при Mo и W), т. е. образованныя двумя кислотами, сочетанными въ одну. Такъ Фридгеймъ (1890) получилъ *фосфорно-ванадіевую*, а Дюмонъ (1890) сходную съ нею *мышьяково-ванадіевую* кислоты. Первая изъ нихъ получается прямо нагреваніемъ V^2O^5 съ сиропообразной фосфорной к. Образующіяся пластинки золоти-сто-желтаго цвѣта представляютъ составъ $H^2OV^2O^5P^2O^9NH^2O$, и имъ отвѣчаютъ соли, напр., $(NH^4)^2V^2O^5P^2O^9$ съ 3 и $7H^2O$ и др. Кристаллизациею подобныя соли не раздѣляются, такъ что въ цѣломъ рядѣ солей (а также въ природѣ) существуютъ комплексы указанныхъ кислотъ. Можно думать (Фридгеймъ), что здѣсь V^2O^5 занимаетъ какъ бы роль основанія или въ нихъ можно видѣть случай двойныхъ солей. Изъ настоящихъ двойныхъ солей ванадія (Nb и Ta) извѣстны также очень многія, особенно между фтористыми, хлорны, напримѣръ, VF^2NH^4F , VOF^2NH^4F , VOF^23NH^4F и т. п. (Петерсенъ, Пиччини и Георга, 1890—1892). V^2O^5 даетъ и двойную соль состава квасцовъ.

Ванадій открытъ въ началѣ нынѣшняго столѣтія Дель-Ріо, изслѣдованъ потомъ Зефштремомъ, но только въ 1868 году Роско установилъ вышеприведенныя формулы ванадіевыхъ соединеній.

[51] Прекраснымъ изслѣдованіемъ Роско надъ ванадіемъ предшествовали изслѣдованія, сдѣланныя Мариньякомъ въ 1865 году надъ **ніобіевыми и танталовыми соединеніями**, которыми первоначально придавали также другія формулы, чѣмъ придаютъ нынѣ. Танталь открытъ одновременно съ ванадіемъ Гатше-томъ и Эксбергомъ, изслѣдованъ затѣмъ Розе, который въ 1844 году открылъ въ немъ ніобій. Не смотря на многочисленныя изслѣдованія Германа (въ Москвѣ), Коббеля, Розе, а особенно Мариньяка, до сихъ поръ еще нельзя быть увѣреннымъ въ полной чистотѣ результатовъ, полученныхъ для соединеній этихъ элементовъ. Они раздѣляются съ трудомъ между собою, въ особенности отъ сопровождающихъ ихъ соединеній церитовъ, титана и др. До Розе относили высшую кислоту тантала къ типу TaX^6 , то-есть придавали ей составъ TaO^3 ; низшей степени окисленія придавали формулу TaO^2 . Розе приписалъ высшей степени окисленія тантала формулу TaO^4 ; а въ томъ веществѣ, которое считали низшею степенью окисленія, открылъ новый элементъ, назанный имъ ніобіемъ. Онъ допустилъ также существованіе и третьяго элемента, находящагося вмѣстѣ съ этими, который назвалъ пелопіемъ; потомъ онъ же открылъ, что пелопіева кислота есть ни что иное, какъ другая степень окисленія ніобія, и считалъ вѣроятнымъ, что высшая степень окисленія этого элемента есть NbO^3 , а низ-

шихъ и преимущественно добываются изъ танталитовъ и колумбитовъ, встрѣчающихся въ Баваріи, Финляндіи, Сѣверной Америкѣ и на Уралѣ. Эти минералы заключаютъ соли закиси желѣза, отвѣчающія ніобіевой и танталовой кислотамъ, а именно, въ нихъ находится около 15% закиси желѣза въ изоморфномъ смѣшеніи съ закисью марганца и въ соединеніи съ различнымъ относительнымъ количествомъ танталовой и ніобіевой кислотъ. Эти минералы сплавляются сперва съ значительнымъ количествомъ двусѣрнокалевой соли, и сплавъ кипитъ съ водою, извлекающею соли калия и закиси желѣза, а въ осадкѣ остаются нерастворимыя, нечистыя ніобіевыя и танталовыя кислоты. Этотъ сырой продуктъ обрабатываютъ сѣрнистымъ аммоніемъ, чтобы извлечь олово и вольфрамъ, которые тогда переходятъ въ растворъ. Остатокъ же кислотъ (по Мариньяку) обрабатывается плавиковою кислотою, въ которой онъ вполне растворяется; къ полученному, нагрѣтому раствору прибавляютъ растворъ фтористаго калия; при охлажденіи осѣдаетъ трудно растворимая, двойная фтористая соль тантала и калия въ мелкихъ кристаллахъ, а въ растворѣ остается гораздо болѣе растворимая ніобіевая соль. Разница растворимости этихъ двойныхъ солей въ водѣ, подкисленной плавиковою кислотой (въ чистой водѣ растворъ мутится по истеченіи нѣкотораго времени), такова, что для растворенія танталоваго соединенія требуется 150 частей воды, а для растворенія ніобіеваго соединенія требуется только 13 частей воды. Въ гренадскомъ колумбитѣ (удѣльный вѣсъ 5,36) найдена только ніобіевая кислота, въ колумбитѣ

шая степень есть Nb^2O^3 . Германъ нашелъ въ ніобіевой кислотѣ, считавшейся чистою, значительное количество титановой и, кромѣ того, допустилъ существованіе еще особой металлической кислоты, названной имъ ильменовою кислотою, по мѣстоименованію (Ильменскія горы Урала) минерала, изъ котораго онъ ее получилъ. Коббель призналъ еще новую кислоту, названную имъ дановой кислотой, и эти различныя показанія приведены во взаимное согласіе только Мариньякомъ въ 60-хъ годахъ. Онъ прежде всего указалъ способъ точнаго раздѣленія танталовыхъ и ніобіевыхъ соединеній, которыя получаются всегда во взаимномъ смѣшеніи.

изъ Боденманса (Баварія, уд. вѣсъ 6,06) — почти равное количество танталовой и ниобіевой кислоты. Получивши въ отдѣльности танталовыя и ниобіевыя соли, Мариньякъ нашель, что въ нихъ отношеніе между калемъ и фторомъ очень часто мѣняется, т. е., что существуютъ разныя двойныя соединенія фтористаго калия и фтористыхъ металловъ этой группы; но, при избыткѣ плавиковою кислоты, и ниобіевое, и танталовое соединенія содержатъ на два пая калия семь паевъ фтора, изъ чего и должно было заключить, что простѣйшая формула этихъ двойныхъ солей будетъ $K^2RF^7 = RF^5 \cdot 2KF$, т. е. что типъ высшихъ соединеній ниобіа и тантала есть RX^5 , слѣдовательно, такой же, какъ и для фосфорной кислоты. Изъ чистой танталовой кислоты полученъ $TaCl^5$ при прокаливаніи смѣси ея съ углемъ въ струѣ хлора. Это есть желтое, кристаллическое вещество,

плавящееся при 211° и кипящее при 241° ; его пары имѣютъ плотность по отношенію къ водороду 180, какъ и слѣдуетъ по формулѣ $TaCl^5$; съ водою онъ разлагается вполне на танталовую и соляную кислоты. Подобнымъ же образомъ полученъ **пятихлористый ниобій**, плавящійся при 194° и кипящій при 240° . Это вещество при дѣйствіи воды даетъ растворъ, содержащій въ себѣ ниобіевую кислоту, которая выдѣляется изъ него только при кипяченіи. Плотность паровъ его $= 9,3$ (воздухъ $= 1$), какъ то нашли Де-ла-Фонтенъ и Девильтъ и какъ слѣдуетъ по формулѣ $NbCl^5$ [52].

Вообще, ванадію, ниобію и танталу отвѣчаютъ, сколько извѣстно, соединенія формъ RX , RX^2 , RX^3 , RX^4 и RX^5 , и это богатство формъ, напоминающее марганецъ и азотъ, затрудняетъ изученіе этихъ все же очень рѣдкихъ элементовъ.

[52] Если ниобіевую кислоту смѣшать съ небольшимъ количествомъ угля и накалывать въ струѣ хлора, то выдѣляется трудно-плавкая и трудно-летучая хлорокись ниобіа $NbOCl^3$, которой плотность паровъ по отношенію къ воздуху равна 7,5. Вотъ эти то плотности паровъ даютъ полную увѣренность въ справедливости формулъ, данныхъ Мариньякомъ, и показываютъ количественное сходство танталовыхъ и ниобіевыхъ соединеній съ фосфоромъ и мышьякомъ, а слѣдовательно и съ ванадіемъ. Въ качественномъ отношеніи (какъ видно и по соответствію вѣсовъ атома) ниобіевыя и танталовыя соединенія представляютъ большое сходство съ соединеніями молибденовой и вольфрамовой кислоты. Такъ, напр., цинкъ, дѣйствуя на кислые растворы танталовыхъ и ниобіевыхъ соединеній, даетъ синее окрашиваніе, точно такъ же, какъ и для вольфрама и молибдена (также TiO^2). Солей образуютъ эти кислоты также же значительное количество, какъ и вольфрамъ и молибденъ. Самые ангидриды кислотъ здѣсь также нерастворимы въ водѣ, но, какъ коллоиды, иногда удерживаются въ растворахъ, какъ для титановыхъ и молибденовыхъ кислотъ. При томъ, ниобій во всѣхъ отношеніяхъ близокъ къ молибдену, а танталъ — къ вольфраму. **Ниобій**, получающійся при восстановленіи натріемъ двойной соли фтористаго ниобіа и фтористаго натрія и трудно получающійся въ чистомъ состояніи, представляетъ металлъ, на который дѣйствуютъ довольно энергически соляная кислота и смѣсь плавиковою кислоты съ азотной, такъ же, какъ и кипящій растворъ ѣдкаго кали. Танталъ, полученный такимъ же точно путемъ, представляетъ металлъ

гораздо болѣе тяжелый, неплавкій, и на него дѣйствуетъ только смѣсь плавиковою кислоты и азотной. Оба едва-ли чисты. Розе въ 1868 году, показалъ, что при восстановленіи $NbF^5 \cdot 2KF$ натріемъ, послѣ обработки водою, получается сѣроватый порошокъ удѣльнаго вѣса 6,3, который онъ считаетъ за водородистый ниобій NbH . При восстановленіи магніемъ и алюминіемъ, онъ также не получалъ металлическаго ниобіа, а сплавъ $NbAl^3$, имѣющій удѣльный вѣсъ 4,5.

Ниобій образуетъ съ кислородомъ, сколько то извѣстно, три степени окисленія: NbO , происходящую при восстановленіи $NbOF^3 \cdot 2KF$ дѣйствіемъ натрія; NbO^2 , образующуюся при накалываніи ниобіевой кислоты въ струѣ водорода, и ниобіевый ангидридъ Nb^2O^5 , въ видѣ бѣлаго, неплавкаго и нерастворимаго въ кислотахъ вещества, имѣющаго удѣльный вѣсъ 4,5. Танталовый ангидридъ, очень сходный съ ниобіевымъ, имѣетъ уд. вѣсъ 7,2. **Танталовая и ниобіевая соли** представляютъ типы ортосолей, напр., $Na^2Nb^2O^6 \cdot 6H^2O$; а также — пиросолей, напр., $K^2HNb^2O^7 \cdot 6H^2O$, и метасолей, напр., $KNbO^2 \cdot 2H^2O$, и кромѣ того, солей болѣе сложнаго типа, заключающихъ большее количество элементовъ ангидрида: такъ, напр., при сплавленіи ниобіеваго ангидрида съ ѣдкимъ кали получается соль, растворимая въ водѣ и выдѣляющаяся при кристаллизаціи въ видѣ одноклиномерныхъ призмъ, имѣющихъ составъ $K^2Nb^2O^{10} \cdot 16H^2O$. Точно такая же и ей вполне изоморфна танталовая соль. Танталитъ есть соль типа метатанталовой кислоты $Fe(TaO^3)^2$. Составъ итротанталита отвѣчаетъ, повидимому, ортотанталовой кислотѣ.

ДВАДЦАТАЯ ГЛАВА.

Сѣра, селенъ и теллуръ.

Высшіе окислы RO^3 элементовъ VI-й группы имѣютъ кислотный характеръ еще болѣе ясный, чѣмъ у высшихъ окисловъ предшествующихъ группъ, а слабыя основныя свойства проявляются въ окислахъ RO^3 развѣ у элементовъ четныхъ рядовъ и то при большомъ атомномъ вѣсѣ, т. е. въ тѣхъ двухъ условіяхъ, которыя вообще увеличиваютъ основныя свойства. Даже низшія формы RO^2 и R^2O^3 и т. п., образуемая элементами VI-й группы, у нечетныхъ элементовъ—кислотныя ангидриды, и только у элементовъ четныхъ рядовъ обладаютъ свойствами оснований. Представителемъ VI-й группы служить сѣра, какъ потому, что въ ней кислотныя свойства группы рѣзко выражены, такъ и потому, что она болѣе всѣхъ прочихъ, относящихся сюда простыхъ тѣлъ, распространена въ природѣ. Сѣра образуетъ какъ главныя свои соединенія: H^2S —сѣрководородъ, SO^3 —сѣрный и SO^2 —сѣрнистый ангидриды. И во всѣхъ ихъ видны кислотныя свойства. SO^3 и SO^2 —ангидриды кислотъ, H^2S , хотя и слабая, но все же кислота. Въ видѣ простого тѣла—сѣра, по свойствамъ, настоящий металлоидъ: не имѣетъ металлическаго блеска, не проводитъ электричества, плохой проводникъ тепла, прозрачна, прямо соединяется съ металлами—всѣ свойства металлоидовъ, какъ O, Cl. Сѣра притомъ представляетъ явное сходство съ кислородомъ, особенно потому, что, какъ онъ, соединяется съ двумя ядами водорода, съ металлами же и металлоидами образуетъ соединенія, сходныя съ кислородными. Въ этомъ смыслѣ сѣра дву-эквивалентна, если галлоиды одно-эквивалентны [1]. Химическій ха-

рактеръ сѣры выражается ясно въ томъ, что она съ водородомъ образуетъ весьма мало-прочную и мало-энергическую кислоту; соли, отвѣчающія этой кислотѣ, будутъ сѣрнистые металлы, какъ водѣ отвѣчаютъ окислы или хлористому водороду—хлористые металлы. Однако, съ первыми сѣрнистыми металлами болѣе сходны, чѣмъ вторыми, какъ далѣе мы увидимъ подробнѣе. Но соединяясь съ металлами, какъ кислородъ, сѣра въ то же время образуетъ и съ кислородомъ химически прочныя соединенія, что кладетъ на всѣ отношенія этого элемента особый отпечатокъ [2].

Сѣра принадлежитъ къ числу элементовъ, значительно распространенныхъ въ природѣ, и является какъ свободною, такъ и соединенною въ разнообразныхъ видахъ. Въ воздухѣ, однако, почти не содержится соединеній сѣры, хотя нѣкоторое количество ихъ находится всегда уже по тому одному, что при вулканическихъ изверженіяхъ выдѣляется изъ земли

$Hg(C^2H^3)^2$ кипитъ при 159° , уд. вѣсъ его 2,444, объемъ частицы=106; цинкэтиль кипитъ при 118° , уд. вѣсъ 1,882, объемъ 101, сѣрнистый этиль $S(C^2H^3)^2$ кипитъ при 90° , уд. вѣсъ 0,825, объемъ 107; эфиръ простой или кислородистый этиль $O(C^2H^3)^2$ кипитъ при 35° , уд. в. 0,736, объемъ 101; прибавимъ еще, что самый дѣталь $(C^2H^3)^2=C^4H^6$ кипитъ около 0° , уд. в. около 0,62, объемъ около 94. Такимъ образомъ, замѣна Hg, S и O почти не мѣняетъ объема, не смотря на разность вѣсовъ, физическое вліяніе, если можно такъ выразиться, этихъ столь различныхъ двуатомныхъ элементовъ, при громадной разности въ вѣсѣ атомовъ и въ ихъ свойствахъ почти одно и то же.

[2] Потому Берцеллиусъ сѣру называлъ элементомъ амфиднымъ. Хотя аналогія соед. сѣры и кислорода съ самого начала современной химіи обращала на себя вниманіе (въ природѣ изъ металлическихъ рудъ преобладаютъ окислы и сѣрнистые металлы), однако она явно выражена лишь періодическою системою элементовъ, относю оба эти элемента къ VI группѣ. При этомъ выступилъ напр. на видъ параллелизмъ между составомъ SO^2 и озона OO^3 , между K^2SO^3 и перекисью калия K^2O^3 (Волковичъ, въ 1893 г., вновь выставилъ этотъ параллелизмъ).

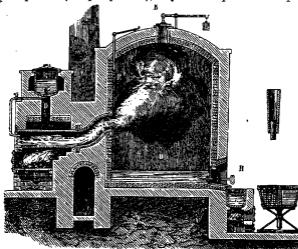
[1] Своеобразность сѣры особенно явственно проявляется въ ея металлоорганическихъ соединеніяхъ. Не останавливаясь на этомъ обширномъ предметѣ, разсматриваемомъ органическою химіею, считаемъ неизлишн. сравнить физическія свойства этиловыхъ соединеній ртути, цинка, сѣры и кислорода. Они имѣютъ общій составъ $(C^2H^3)^2R$, гдѣ R=Hg, Zn, S и O. Всѣ они летучи: меркурэтиль

сѣрнистый газъ, а въ воздухѣ городовъ, особенно тамъ, гдѣ сжигается много каменнаго угля, всегда содержащаго FeS^2 , онъ происходитъ изъ дыма печей. Вода, текучая и морская, содержитъ обыкновенно больше или меньше сѣры въ видѣ солей сѣрной кислоты. Пласты гипса, сѣрнатровой, сѣрномгнезιάльной солей и тому подобныхъ составляютъ отложенныя образования несомнѣнно морскаго происхождения. Сѣрнокислыя соли, содержащіяся въ почвѣ, даютъ начало сѣрѣ, находящейся въ растеніяхъ и для ихъ развитія вполне необходимой. Изъ растительныхъ веществъ бѣлковая содержатъ всегда около процента или двухъ сѣры. Изъ растений бѣлковыя вещества и вмѣстѣ съ ними сѣра переходятъ въ тѣло животныхъ, и потому-то при гніеніи этихъ послѣднихъ слышится запахъ, свойственный сѣрному водороду, какъ продукту, въ который переходитъ сѣра при гніеніи бѣлковыхъ веществъ. Гнилыя яйца выделяютъ сѣроводородный газъ, вслѣдствіе той же самой причины. Большое количество сѣры встрѣчается въ природѣ въ видѣ разнообразныхъ, въ водѣ нерастворимыхъ, сѣристыхъ металловъ земной коры. Желѣзо, мѣдь, цинкъ, свинецъ, сурьма, мышьякъ и т. п. находятся очень часто въ природѣ въ соединеніи съ сѣрой. Такіе **сѣристые металлы** нерѣдко обладаютъ металлическимъ блескомъ и въ большинствѣ случаевъ окристаллизованы; притомъ, очень часто нѣсколько сѣристыхъ металловъ взаимно соединены или смѣшаны въ такихъ кристаллическихъ соединеніяхъ. Такіе сѣристые металлы носятъ названіе колчедановъ, если они имѣютъ металлическій блескъ и желтый цвѣтъ. Таковы, напримѣръ, мѣдный колчеданъ $CuFeS^2$ и, въ особенности, чаще другихъ встрѣчается желѣзный колчеданъ FeS^2 . Сѣристые металлы носятъ названіе блесковъ, напр., свинцовый блескъ PbS , сурьмяной блескъ Sb^2S^3 и др., если обладаютъ сѣрымъ цвѣтомъ и металлическимъ блескомъ. Наконецъ, сѣра встрѣчается **въ свободномъ состояніи**. Она находится въ этомъ видѣ въ позднѣйшихъ геологическихъ образованияхъ въ смѣси съ известняками и гипсомъ и

чаще вблизи нынѣ дѣйствующихъ или погасшихъ вулкановъ. Такъ какъ вулканическіе газы содержатъ въ себѣ сѣристыя соединенія, а именно, сѣристый водородъ и сѣристый газъ, взаимодѣйствіемъ которыхъ можетъ образоваться сѣра, являющаяся нерѣдко въ самихъ кратерахъ вулкановъ въ видѣ налета или возгона, то можно было бы думать, что вся сѣра вулканическихъ мѣстностей произошла этимъ путемъ. Но ближайшее изученіе ея мѣстонахожденій, и особенно отношеніе къ гипсу $CaSO^4$ и известняку, составляютъ нынѣ всеобщее мнѣніе склоняться къ тому, что „самородная“ сѣра образовалась здѣсь чрезъ возстановленіе гипса, происшедшее съ помощію органическихъ веществъ и только находящееся въ связи съ вулканическою дѣятельностію. Около Тетюшъ на Волгѣ есть пласты, заключающіе прямо гипсъ, сѣру и асфальтъ (минеральная смола). Въ Европѣ главнѣйшимъ мѣстоорожденіемъ сѣры служатъ Сицилія, въ особенности югъ ея, отъ Катаніи до Джирженти [3]. Весьма богатые мѣстоорожденія сѣры въ Дагестанѣ, около Черкея и Черката въ Кхиутѣ; около горы Канабуръ-бамъ, близъ Петровска; въ Каракумской степи Закаспійскаго края и др. могутъ снабдить всю Россію этимъ ископаемымъ. Въ Камчаткѣ, около тамошнихъ вулкановъ, также найдены изобильныя залежи сѣры. Отдѣленіе сѣры отъ землистыхъ подмѣсей производится на основаніи

[3] Въ Сициліи, около Кальтаназетты, и получилъ образчикъ сѣры съ ископаемою смолою. Въ тѣхъ же мѣстахъ есть выходы нефти и грязные вулканы—ея спутники. Быть можетъ, что эти вещества отчасти служили возстановителями сѣры изъ $CaSO^4$. Главное же доказательство въ пользу происхожденія сѣры изъ гипса составляетъ то, что отношеніе между S и $CaCO^2$ при выработкѣ рудниковъ никогда не превосходитъ того, которое должно быть, если предположить, что оба эти вещества произошли изъ $CaSO^4$. Такъ какъ въ соленой водѣ открыты микроорганизмы, способные возстановлять сѣру изъ сѣрнокислыхъ солей и отлагающіе возстановленную сѣру, то имъ можно было приписывать происхожденіе залежей свободной сѣры. Давно Еренбергъ и др. открыли такіе микроорганизмы (Beggiatoa и др.), которые содержатъ внутри крупинки сѣры, и Виноградскій доказалъ, что они развиваются тамъ, гдѣ есть готовый сѣроводородъ, изъ него и получается отлагаемая сѣра, а она въ организамахъ же окисляясь даетъ сѣрную кислоту.

того, что сѣра при нагрѣваніи плавится. Выплавку производятъ способомъ, состоящимъ въ томъ, что часть сѣры сожигаютъ, чтобы осталная сѣра сплавилась и вытекла изъ массы земли. Это производится въ особыхъ печахъ, складываемыхъ около мѣста добычи, изъ дынаго камня и называемыхъ калькаронами [4]. Для очищенія сѣры ее подвергаютъ перегонкѣ въ особыхъ ретортахъ (см. рисунокъ), впуская пары



Очищеніе (литровка) сѣры перегонкою.

въ холодное пространство В, представляющее обыкновенно каменную кладку.

[4] Конечно, для прямой выплавки годятся только тѣ мѣсторожденія сѣры, которые заключаютъ значительное ея количество. При маломъ содержаніи сѣры необходимо было бы прибѣгнуть къ перегонкѣ или механическому обогащенію, чтобы выдѣлять сѣру, но цѣна ея такъ низка, что это часто невыгодно.

Полученная вышеописанными способами сѣра содержитъ еще нѣкоторые подмѣсы, но и въ этомъ состояніи она часто употребляется прямо для многихъ потребностей, въ особенности въ значительномъ количествѣ для приготовления сѣрной кислоты, для посыпки виноградниковъ и т. п. Для другихъ же потребностей, напр., для производства пороха, требуется болѣе чистая сѣра. Очищенія сѣры достигаютъ посредствомъ ея перегонки. Неочищенная сѣра носитъ названіе *комовой*, а перегнанную называютъ *литровкой*. Для литровки сѣры употребляютъ приборъ, изображеніе котораго представлено на выше приложенномъ рисунокѣ. Въ котлѣ G плавится комовая сѣра и, по мѣрѣ расплавленія, спускается особой трубкою въ чугунную реторту, помещенную въ пламени очага. Здѣсь сѣра превращается въ пары, и такіе пары по широкой трубкѣ проходятъ въ камеру В, окруженную каменными стѣнками и снабженную предохранительнымъ клапаномъ К.

Первая порція паровъ сѣры, вошедшихъ въ холодную камеру, сгущается прямо изъ парообразнаго состоянія въ твердое и образуетъ мелкій порошокъ сѣры, называемый *сѣрнымъ цвѣтомъ* [5]. Но когда приемникъ нагрѣвается до температуры плавленія сѣры, она переходитъ въ жидкое состояніе и отливается въ формы (какъ сургучъ); тогда сѣра называется *черенковой* [6].

Сѣра представляетъ въ свободномъ состояніи нѣсколько видоизмѣненій и можетъ служить хорошимъ примѣромъ той легкости, съ какою происходятъ измѣненія въ свойствахъ безъ измѣненія въ составѣ, т. е. въ матеріалѣ вещества. Обыкновенная сѣра обладаетъ желтымъ цвѣтомъ, извѣстнымъ каждому. Этотъ цвѣтъ блѣднѣетъ съ пониженіемъ температуры и при -50° сѣра почти безцвѣтна. Она весьма хрупка, такъ что легко превращается въ порошокъ, представляетъ кристаллическое сложеніе. Оно проявляется при нагрѣваніи сѣры теплотою руки, потому что тогда слышится нѣкоторый звукъ, а иногда происходитъ даже растрескиваніе куска, что зависить,

[5] Въ сѣрномъ цвѣтѣ всегда находится нѣкоторое количество окисловъ сѣры.

[6] Для полученія сѣры пользуются и различными другими способами. Ее можно извлекать изъ значительно распространеннаго въ природѣ желѣзнаго колчедана FeS^2 . Сто частей этого послѣдняго, при накаливаніи безъ доступа воздуха, выдѣляютъ около половины заключающейся въ нихъ сѣры, а именно, около 25% , оставляя болѣе прочную въ жару, низшую степень соединенія желѣза съ сѣрою. Для той же цѣли служатъ содовые остатки (гл. 12), содержащіе CaS , очистительная масса свѣтлignaго газа (гл. 8), равно и гипсъ $CaSO^4$, но самородная сѣра по цѣнѣ столь дешева, что къ этимъ источникамъ прибѣгать возможно только тогда, когда исходный продуктъ CaS является, какъ даровой отбросъ. Простѣйшій въ химическомъ отношеніи способъ извлеченія сѣры изъ содовыхъ остатковъ состоитъ въ томъ, что при дѣйствіи соляной кислоты сѣрнистый кальцій выдѣляетъ сѣроводородъ, а этотъ послѣдній при сжиганіи даетъ воду и сѣрнистый газъ. Сѣрнистый же газъ, смѣшанный съ сѣрнистымъ водородомъ, выдѣляетъ сѣру. Можно такъ вести сжиганіе сѣроводорода, что прямо будетъ получаться смѣсь $2H^2S$ и SO^2 , которая способна выдѣлять сѣру (гл. 12. вын. 14). Чансъ (Chance)

вѣроятно, также и отъ худой теплопроводности сѣры. Ее легко получить искусственно въ кристаллическомъ видѣ, потому что она хотя въ водѣ нерастворима, но растворяется какъ въ сѣрнистомъ углеродѣ, такъ и въ нѣкоторыхъ маслообразныхъ жидкостяхъ [7]. Изъ растворовъ сѣры въ сѣрнистомъ углеродѣ, испаряющемся при обыкновенной температурѣ, выдѣляются хорошо образованные, прозрачные кристаллы сѣры въ формѣ **ромбическихъ октаэдровъ**, именно такихъ, какими является сѣра въ природѣ. Удѣльный вѣсъ такихъ кристалловъ 2,045. Сплавленная сѣра, отлитая въ формы и охлажденная, послѣ долгаго лежанія, представляетъ удѣльный вѣсъ 2,06, почти такой же, какъ и кристаллическая сѣра вышеприведенной формы, что показываетъ тождество обыкновенной сѣры съ тою, которая кристаллизуется въ октаэдрахъ. Теплоемкость октаэдрической сѣры равна 0,17, она плавится при 114° и образуетъ легкоподвижную свѣтло-желтую жидкость. При дальнѣйшемъ нагреваніи сплавленной сѣры происходитъ съ нею измѣненіе, которое мы сейчасъ опишемъ, замѣтивъ предварительно, что вышеописанное октаэдрическое состояніе сѣры есть постояннѣйшая ея форма. Въ этомъ состояніи сѣра мо-

обрабатываетъ содовые остатки CO_2 и выдѣляющийся H_2S подвергаетъ неполному сжиганію (для чего лучше всего проводить смѣсь H_2S и воздуха, взятаго въ надлежащей пропорціи, чрезъ накаленную окись желѣза), при которомъ получается вода и пары сѣры: $\text{H}_2\text{S} + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{S}$. Этимъ способомъ можно возвратитъ изъ содовыхъ остатковъ до 80% сѣры, содержащейся во взятой сѣрной кислотѣ.

[7] Сто частей жидкаго сѣрнистаго углерода CS_2 растворяютъ при -11° 16,5 частей сѣры; при 0° 24 частей сѣры, при 15° 37 частей, при 22° 46 частей сѣры, при 55° 181 часть сѣры. Насыщенный растворъ въ сѣристомъ углеродѣ кипитъ при 55° , тогда какъ чистый сѣристый углеродъ кипитъ при 47° . При раствореніи сѣры въ CS_2 температура понижается подобно тому, что замѣчается при раствореніи солей въ водѣ. Такъ, 50 частей сѣрнистаго углерода, растворяя при 22° 20 частей сѣры, понижаютъ температуру на 5° . 100 частей бензола C_6H_6 при 26° растворяютъ 0,965 частей сѣры, а при 71° 4,377 частей сѣры. Хлороформъ CHCl_3 при 22° растворяетъ 1,2 части сѣры, а фенолъ $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ при 174° растворяетъ 16,35 частей сѣры.

жесть сохраняться, при обыкновенной температурѣ, неопредѣленно долгое время, и въ эту форму переходить многія другія видоизмѣненія сѣры, оставаясь нѣкоторое время при обыкновенной температурѣ. Если сѣру расплавить и потомъ постепенно охладить такъ, чтобы сверху и по стѣнкамъ сосуда образовалась кора застывшей сѣры, а внутри еще осталась жидкая масса, то затвердѣвающая сѣра является въ другой кристаллической формѣ. Это можно узнать, пробивъ въ корѣ застывающей сѣры отверстие и выливая чрезъ него оставшуюся сплавленную сѣру [8]. Тогда замѣчаются на стѣнкахъ сосуда **косые призматическіе кристаллы** одноклиномерной системы; они имѣютъ совершенно иной видъ, чѣмъ вышеописанные кристаллы ромбической сѣры. Призматическіе кристаллы имѣютъ буроватый цвѣтъ, прозрачны, мѣтѣ плотны, чѣмъ кристаллы ромбической сѣры, а именно, имѣютъ удѣльный вѣсъ 1,93, плавятся при высшей температурѣ, именно, около [8 bis] $119^{\circ},3$. Такіе кристаллы сѣры не сохраняются при обыкновенной температурѣ, что можно видѣть уже потому, что бурая масса такой сѣры при обыкновенной температурѣ современемъ желтѣетъ и перемѣняетъ удѣльный вѣсъ, вполне превращаясь въ обыкновенное видоизмѣненіе. Это сопровождается значительнымъ выдѣленіемъ тепла, такъ что температура массы можетъ возвыситься чрезъ это на 12° . Такимъ образомъ, **сѣра диморфна**, т. е. является въ двухъ кристаллическихъ формахъ и въ обихъ формахъ имѣетъ самостоятельныя физическія свойства. Однако, неизвѣстно химическихъ реакцій, отличающихъ два видоизмѣненія сѣры, какъ нѣтъ та-

[8] Октаэдрическая сѣра переходитъ въ призматическую при температурахъ выше 80° , какъ видно изъ того, что растворъ сѣры въ бензолѣ, испаряясь при нагреваніи выше 80° , даетъ призматическую сѣру, и при обыкн. темп. октаэдрическую, а октаэдрическіе кристаллы сѣры при 90° мутятся, образуя призматическое видоизмѣненіе, которое при обык. темп. даетъ октаэдрическое.

[8 bis] A. Smith and W. Holmes (1902) показали, что наблюдаемая разности въ темп. плав. сѣры определяются содержаніемъ аморфной сѣры, которая содержится въ обык. сѣрѣ въ измѣнчивыхъ пропорціяхъ.

нихъ, которыя отличали бы арагонитъ отъ известковаго шпата [9].

Если сплавленную съру нагрѣвать до 160° — 220° , то она теряетъ уже подвижность и становится густою и весьма темною, такъ что тигель, въ которомъ она нагрѣвается, можетъ быть опрокинуть и съра не выливается. Выше нагрѣтая съра опять становится болѣе жидкою, при 250° — 300° опять очень подвижна, хотя и не приобрѣтаетъ первоначальнаго цвѣта, а при 448° она кипитъ. Эти измѣненія въ свойствахъ съры зависятъ не только отъ измѣненія температуры, но и отъ измѣненія ея строенія. Если съру, нагрѣтую около 350° , вылить тонкою струей въ холодную воду, то она не застываетъ въ твердую массу, но, сохраняя бурый цвѣтъ, **остается мягкой**, тянется въ нити и обладаетъ упругостію, подобно каучуку. Но и въ этомъ мягкомъ и тягучемъ состояніи съра не остается долгое время. Спустя нѣкоторое время мягкая и прозрачная съра твердѣетъ, становится мутною и переходитъ въ обыкновенное, желтое видоизмѣненіе съры, причемъ выдѣляется тепло, какъ и при превращеніи призматической съры въ октаэдрическую. Мягкая съра характеризуется тѣмъ, что нѣкоторая часть ея не растворима въ сѣрнистомъ углеродѣ. Если такую мягкую съру облить этой жидкостью, то въ растворъ переходитъ только часть обыкновенной съры, но нѣкоторая часть съры остается не-

растворенною, и такая съра сохраняетъ свои свойства долгое время. Наибольшая пропорція нерастворимой съры получается при нагрѣваніи немного выше 170° , особенно въ присутствіи и при пропусканіи воздуха, или SO^2 или HCl [9 bis]. Она понижаетъ темп. плавл. съры. Точно такая же **нерастворимая (аморфная) съра** получается при нѣкоторыхъ реакціяхъ, происходящихъ воднымъ путемъ, когда съра выдѣляется изъ растворовъ. Такъ, напр., сѣрноватисто-натровая соль $\text{Na}^2\text{S}^{\circ}\text{O}^3$ при дѣйствіи кислотъ выдѣляетъ съру, нерастворимую въ сѣрнистомъ углеродѣ. Вода, дѣйствуя на хлористую съру, также даетъ подобное видоизмѣненіе съры. Нѣкоторые сѣрнистые металлы при дѣйствіи азотной кислоты выдѣляютъ съру въ такомъ же видоизмѣненіи [10].

[9 bis] A. Smith and W. Holmes (1902) нашли, что при пропусканіи указанныхъ газовъ въ съру нагрѣтую въ ея паряхъ (448°) получ. 34—37% аморфной съры, если нагрѣвъ длится около $1\frac{1}{2}$ часовъ. Если же нагрѣваніе ввести въ атмосферѣ NH^3 , CO^2 , H^2S или N^2 то образуется не болѣе 5%, а въ NH^3 и вообще нѣтъ аморфной съры, и даже если она образовалась—она превращается въ растворимое измѣненіе. Частицъ аморфной съры авторы приписываютъ содержаніе S^8 .

[10] Въ массѣ мягкой съры, измѣняющейся въ обыкновенную съру, остается долгое время нѣкоторое количество нерастворимой съры. Свѣже-охлажденная мягкая съра содержитъ около $\frac{1}{2}$ нерастворимой съры; по истеченіи двухъ лѣтъ остается въ ней еще около 15%, такой же съры. Сѣрный цвѣтъ, получающійся быстрымъ охлажденіемъ съры изъ парообразнаго состоянія, содержитъ также нѣкоторое количество нерастворимой съры. *Быстро перешманная и охлажденная* съра также содержитъ нѣсколько нерастворимой съры. Оттого нерѣдко и въ череновой сѣрѣ находится нѣкоторое количество нерастворимой съры. При дѣйствіи свѣта на растворъ съры часть ея также переходитъ въ нерастворимый видъ. Нерастворимая съра имѣетъ болѣе блѣдный цвѣтъ, чѣмъ обыкновенная. Лучшій способъ полученія ея состоитъ въ испареніи съры въ струѣ CO^2 , HCl и т. п. и въ собраніи паровъ въ холодную воду. Сгущенная этимъ способомъ, почти вся нерастворима въ CS^2 . Она имѣетъ тогда форму шариковъ, внутри пустыхъ, оттого легче обыкновенной, уд. вѣсъ 1,82. Объ измѣненіи, совершающемся съ сѣрою между 110° и 250° , можно судить по тому уже, что до 150° жидкая съра имѣетъ коэффициентъ расширенія около 0,0006, а отъ 150° до 250° менѣе 0,0003. Енгель (1891) чрезъ разложеніе насыщеннаго раствора сѣрноватисто-натровой соли (вып. 42) холоднымъ насыщеннымъ растворомъ HCl (тогда съра еще не

[9] Если съру очень осторожно расплавить въ трубкѣ, имѣющей видъ буквы U и погруженной въ соленую ванну, а затѣмъ медленно охладить, то можно достигъ того, что при 100° вся съра будетъ еще оставаться жидкою. Это будетъ переохлажденное состояніе (такъ, осторожнымъ охлажденіемъ можно воду довести до -10° ; кусочекъ льда заставляетъ такую воду выдѣлять ледъ и давать 0°). Если въ одну вѣтвь U — образной трубки, заключающей жидкую съру при 100° , бросить призматической кристаллъ сѣры, а въ другую вѣтвь — октаэдрической, то въ обихъ вѣтвяхъ, какъ показалъ Жернезъ, будетъ кристаллизоваться соответственная съра, а потому при одной темп. получаются обѣ формы и, слѣдовательно, не одно вліяніе температуры можетъ заставлять частицы съры располагаться въ ту или другую форму, а также вліяніе уже образовавшихся кристаллическихъ частей. Явленіе это, по существу, сходно съ явленіемъ пересыщенныхъ растворовъ.

Пары сѣры при температурахъ, начинаая отъ кипѣнія, т. е. отъ 448° до 700° , имѣютъ плотность по отношенію къ воздуху 6,6, т. е. по отношенію къ водороду — около 96 [10 bis].

выдѣляется — сразу) получилъ, при забалтываніи съ хлороформомъ, послѣ его испаренія, кристаллы сѣры (уд. вѣсъ 2,135), которые чрезъ нѣсколько часовъ переходятъ въ нерастворимое (въ CS_2) состояніе, причѣмъ мутнѣютъ и увелич. въ объемѣ. Если же смѣсь растворовъ $Na_2S_2O_3$ и HCl оставить стоять, то выдѣляется сѣра, которая послѣ надлежащей промывки способна растворяться въ водѣ (какъ коллоидальныя измѣненія сѣры: металловъ, глиноземъ, боръ и серебро), но этотъ коллоидальный *растворъ сѣры* скоро выдѣляется ее въ состояніи нерастворимомъ въ сѣроуглеродѣ.

Разлагая гальваническимъ токомъ сѣрнистой водородъ H_2S , растворенный въ водѣ, получаютъ сѣру на положительномъ полюсѣ, слѣдовательно, она имѣетъ электроотрицательный характеръ, и такая сѣра растворима въ сѣрнистомъ углеродѣ. Разлагая тѣмъ же путемъ растворъ сѣрнистой кислоты SO_2 , получаютъ сѣру на отрицательномъ полюсѣ и, слѣдовательно, она имѣетъ роль электроположительную, и выдѣляющаяся при этомъ сѣра нерастворима въ сѣрнистомъ углеродѣ. Сѣра, соединенная съ металлами, должна имѣть свойства сѣры, заключающейся въ сѣрнистомъ водородѣ, а сѣра, соединенная съ хлоромъ, представляется подобно той, которая соединена съ кислородомъ въ сѣрнистомъ газѣ. Оттого въ сѣрнистыхъ металлахъ Бертелло принимаетъ содержаніе растворимой сѣры, а въ хлористой сѣрѣ — нерастворимаго видоизмѣненія аморфной сѣры. Клоэцъ показалъ, что, при выдѣленія изъ растворовъ, сѣра является растворимомъ и нерастворимомъ, преимущественно смотря по тому, — изъ щелочнаго или кислаго раствора она выдѣляется. Если сплавляютъ сѣру съ подмѣсью малаго количества іода или брома, получается по выливаніи сплавленной массы долго сохраняющаяся аморфная сѣра, которая нерастворима или почти нерастворима въ сѣрнистомъ углеродѣ. Этимъ пользуются для отливанія изъ сѣры нѣкоторыхъ предметовъ, сохраняющихъ вязкость на долгое время, напр., круговъ для электрическихъ машинъ.

[10 bis] Влейеръ и Конъ, опредѣляя плотность паровъ сѣры подъ уменьшеннымъ давленіемъ, т. е. при еще болѣе низкихъ температурахъ, нашли, что она явно увеличивается съ понижениемъ температуры и даетъ поводъ признавать, что при низкихъ температурахъ частицы содержатъ S^8 , т. е. 8 атомовъ. Это тѣмъ примѣчательно, что криоскопическіе (по депрессіи растворовъ въ бензинѣ и сплавленномъ нафталинѣ, по Бильдтъ и Герту) опредѣленія, равно какъ и по возвышенію темп. кипѣнія (въ CS_2 — Бекманъ и CCl_4 — Оудо и Серра) показываютъ единогласно, что въ растворахъ частицы сѣры содержатся именно 8 атомовъ. Такимъ образомъ нынѣ должно признавать, что частица сѣры содер-

Слѣд., при этихъ температурахъ **частица сѣры содержитъ 6 атомовъ**, имѣетъ составъ S^6 . Согласіе наблюденій Дюма, Митчерлиха, Бино и Девиля даетъ увѣренность въ точности этого вывода. Но и въ этомъ отношеніи сѣра оказывается не съ постоянными свойствами. Нагрѣвая пары сѣры до высшихъ температуръ, а именно, **при температурахъ выше 800°** получаютъ плотность втрое меньшую, т. е. по отношенію къ водороду около 32. При этомъ **въ частицѣ сѣры**, какъ и въ частицѣ кислорода, водорода, азота и хлора, содержится лишь **два атома сѣры**, значитъ, частичная формула тогда S^2 . Такая перемѣна въ плотности паровъ сѣры, очевидно, соответствуетъ полимерному измѣненію сѣры и можетъ быть уподоблена превращенію озона O^3 въ кислородъ O^2 или, еще лучше, бензола C^6H^6 въ ацетиленъ C^2H^2 [11].

жить при низкихъ температурахъ 8 атомовъ, при 400° — 600° лишь 6 атомовъ, а выше 800° только 2 атома.

[11] Здѣсь, однако, чрезвычайно важно замѣтить, что и бензолъ, и ацетиленъ могутъ существовать при обыкновенной температурѣ, тогда какъ сѣра S^2 существуетъ только при высокой температурѣ, и если такую сѣру охлаждать, то она переходитъ сперва въ состояніе S^6 , а потомъ въ жидкую сѣру (вѣроятно S^8 , предш. выш.). Если бы можно было имѣть сѣру при обыкновенной температурѣ въ обоихъ названныхъ видоизмѣненіяхъ, то, по всей вѣроятности, сѣра въ состояніи S^2 представляла бы совершенно иные свойства, чѣмъ тѣ, которыя она имѣетъ въ состояніи S^6 , подобно тому, какъ свойства газообразнаго ацетилена далеко неодинаковы со свойствами жидкаго бензола. Сѣра въ состояніи S^2 , вѣроятно, есть тѣло гораздо ниже кипящее, чѣмъ тѣ видоизмѣненія, съ которыми мы имѣемъ дѣло.

Нельзя не обратить здѣсь вниманія на то, что сѣра, при всей аналогіи съ кислородомъ (что выражается и въ способности ея давать видоизмѣненіе S^2), можетъ давать и рядъ соединеній, заключающихъ больше сѣры, чѣмъ аналогическія соединенія кислорода. Такъ, напримѣръ, известны соединенія 5 атомовъ сѣры съ 1 паемъ барія BaS_5 , а съ кислородомъ только BaO^2 . Во всякомъ случаѣ, нельзя не видѣть въ сѣрѣ способности удерживаться въ болѣе значительномъ числѣ атомовъ, чѣмъ тѣ свойственно кислороду. Для нечуждаго состоянію озона O^3 весьма непрочно, прочная форма есть O^2 , для сѣры S^6 есть состояніе прочное, S^2 — весьма непрочно. Замѣчательно притомъ, что сѣра даетъ высшую степень окисленія H^2SO_4 , какъ бы отвѣчающую своему сложному составу, если считать, что въ S^6 четыре

По способности къ соединеніямъ сѣры ближе всего сходна съ кислородомъ и хлоромъ; подобно имъ, она соединяется со всѣми почти простыми тѣлами, отдѣляя свѣтъ и тепло, образуя сѣрнистыя соединенія, но это происходитъ обыкновенно только при высокой температурѣ. При обыкновенной же температурѣ она рѣдко вступаетъ въ дѣйствіе, между прочимъ, уже потому, что находится въ твердомъ состояніи. Сплавленная, она уже дѣйствуетъ на большинство металловъ и на галоиды; около 300° она загорается въ воздухѣ; при накаливаніи — соединяется съ углемъ, но не съ азотомъ. Въ паряхъ сѣры горятъ тонкія проволоки или порошокъ большого числа металловъ. Прямое соединеніе водорода съ сѣрой ограничено предѣломъ, то есть, въ условіяхъ происхожденія H^2S уже отчасти распадается, т. е. диссоціация его легка [12]. Здѣсь повторяется то же, что и для воды, но только температура, при которой начинается и нарушается притяженіе H^2 къ S , гораздо ниже, чѣмъ для воды. Температура, при которой наступаетъ соединеніе, и здѣсь, какъ во многихъ другихъ случаяхъ, близка къ той, при которой начинается диссоціация. Поэтому сѣрнистый водородъ H^2S образуется въ маломъ количествѣ при прямомъ накаливаніи смѣси паровъ сѣры

пая сѣры замѣнены кислородомъ, а одинъ — двумя паями водорода. Формы ея соединеній K^2SO^4 , $K^2S^2O^4$, K^2S^3 , Ba^2S^2 и многія другія не имѣютъ аналоговъ между кислородными соединеніями. Онѣ всѣ отвѣчаютъ формѣ S^6 . Но хотя для кислорода неизвѣстно состояніе O^6 , а онъ даетъ лишь O^3 , однако склонность образоватъ усложненныя соединенія въ кислородѣ проявляется не только въ способностяхъ давать H^2O^3 , но и въ образованіи K^2O^4 (отвѣчаетъ озоннымъ кислотамъ Бейера и $= O^3 + K^2O$, то-есть какъ бы гидрату озона) и въ способности водородныхъ соединеній элементовъ образоватъ не только соединенія съ O^4 (гл. 15), но и еще высшія формы перекисей. Тутъ какъ будто бы выступаетъ въ новой формѣ аналогія сѣры и кислорода.

[12] При образованіи K^2S (то-есть при соединеніи 32 ч. сѣры съ 78 ч. калия) выдѣляется около 100 тыс. ед. тепла, почти столько же при соединеніи пайнаго количества натрія; для CaS , SrS — около 90 тыс. ед. т., для Zn , Cd — около 40 тыс. ед. т., для желѣза, Co , Ni — около 20 тыс. ед. т. При соединеніи сѣры съ мѣдью, свинцомъ и серебромъ отдѣляется менѣе тепла. По опредѣленіямъ Томсена, сѣра съ водородомъ развиваетъ $(H^2, S) = 4512$ ед. т.

съ водородомъ. Температура должна быть не высока, потому что иначе весь сѣрнистый водородъ разлагается [13]. Однако H^2S , подобно всѣмъ другимъ водородистымъ соединеніямъ, можетъ быть легко полученъ чрезъ двойное разложеніе изъ соответственныхъ металлическихъ соединеній, замѣняя металлъ водородомъ, т. е. посредствомъ дѣйствія на сѣрнистые металлы кислотъ, по уравненію: $M^2S + H^2SO^4 = H^2S + M^2SO^4$. Впрочемъ, не всѣ сѣрнистые металлы и не со всякими растворами всякихъ кислотъ выдѣляютъ сѣрнистый водородъ, что чрезвычайно характерно, потому что, напр., всѣ угольные соли выдѣляютъ CO^2 при дѣйствіи всякихъ кислотъ. Сѣрная же кислота выдѣляетъ сѣрнистый водородъ только изъ тѣхъ сѣрнистыхъ металловъ, въ которыхъ заключенъ металлъ, способный разлагать взятую кислоту съ выдѣленіемъ водорода. Такъ цинкъ, желѣзо, кальцій, магній, марганецъ, калий, натрій и т. п. даютъ сѣрнистые металлы, образующіе съ H^2SO^4 сѣрководородъ, а съ кислотами они сами выдѣляютъ водородъ [14].

[13] Если въ колбѣ сѣру сплавить и нагрѣть потомъ почти до кипѣнія, то, прибавляя къ ней капля по каплѣ (изъ воронки съ краномъ) тяжелого (0,9) нефтяного масла (смазочнаго, олеонафта и т. п.), получаютъ правильное отдѣленіе сѣрководорода, какъ показавъ проф. Лидовъ, что подобно дѣйствію Bg и J на парафинъ и т. п. масла. п. ч. тогда образуется HBg , HJ (гл. 11). Даже при кипяченіи сѣры съ водою образуется некоторое количество H^2S .

[14] Впрочемъ, дѣло въ сущности много сложнѣе. Такъ, ZnS съ сѣрною и соляною кислотами выдѣляетъ H^2S , съ уксусною не реагируетъ, а азотною окисляется. FeS выдѣляетъ съ кислотами сѣрнистый водородъ, тогда какъ дусѣрнистое желѣзо FeS^2 со слабыми кислотами не реагируетъ. Это отсутствіе дѣйствія зависитъ, между прочимъ, отъ того состоянія, въ которомъ находится природный желѣзный колчеданъ: это есть кристаллическое, сплошное, весьма плотное вещество, а на такіе сѣрнистые металлы кислоты вообще весьма трудно реагируютъ. Это въ особенности ясно для сѣрнистаго цинка; если это вещество получать чрезъ двойное разложеніе, то оно выдѣляется въ видѣ бѣлаго осадка, который съ кислотами весьма легко выдѣляетъ сѣрнистый водородъ. Въ такой же формѣ получается сѣрнистый цинкъ, когда прямо цинкъ сплавляютъ съ сѣрой; но природный сѣрнистый цинкъ, образующій сплошную массу цинковой обманки и обладающій металлическимъ блескомъ, не разла-

Сѣрнистыя соединенія такихъ металловъ, которые не выдѣляютъ съ кислотами водорода, обыкновенно не дѣйствуютъ на кислоты, т. е. не образуютъ съ ними сѣрнистаго водорода; таковы сѣрнистыя соединенія свинца, серебра, мѣди, ртути, олова и др. Обыкновенный приемъ для получения сѣрнisto-водороднаго газа состоитъ въ дѣйствіи сѣрной кислоты на сѣрнистое желѣзо, для чего употребляются приборы и способы, какіе примѣняются для получения водорода, замѣняя только металлическое желѣзо или цинкъ сѣрнистымъ желѣзомъ. Реакція выражается: $FeS + H^2SO^4 = FeSO^4 + H^2S$ [15]. Въ природѣ сѣрнистый водородъ обра-

гается или почти не разлагается сѣрною кислотою. Другой рядъ усложненій въ отношеніи сѣрнистыхъ металловъ къ кислотамъ зависитъ отъ дѣйствія воды и выражается въ томъ, что при различныхъ концентраціяхъ или содержаніяхъ воды дѣйствіе оказывается различнымъ. Наиболее известный примѣръ этого представляетъ Sb^2S^3 , п. ч. крѣпкая соляная кислота, содержащая воды не болѣе $HCl6H^2O$, разлагаетъ даже природный сурьмяной блескъ, развивая H^2S , а слабая вовсе не дѣйствуетъ, и при избыткѣ воды $2SbCl^3 + 3H^2S = Sb^2S^3 + 6HCl$, тогда какъ при маломъ количествѣ воды реакція идетъ прямо въ обратную сторону. Здѣсь очевидно участіе воды, сродство къ ней. То, что PbS нерастворимъ въ кислотахъ, ZnS растворимъ въ HCl , но не въ уксусной кислотѣ, CaS разлагается даже угольною кислотою и т. п., — эти особенности сѣрнистыхъ металловъ находятся въ соотвѣтствіи съ количествомъ тепла, отдѣляемаго при реакціи окисловъ съ H^2S и съ кислотами, какъ видно изъ наблюденій Фаура и Зильбермана и изъ сличеній, сдѣланныхъ Бертело (въ 1870 г.).

[15] Сѣрнистое желѣзо FeS получаютъ, накаливая кусокъ желѣза въ горнѣ до начала бѣлокалительнаго жара и потомъ вынуть накаленное желѣзо изъ горна и приводя въ прикосновеніе съ кускомъ сѣры. При этомъ происходитъ соединеніе, сопровождающееся отдѣленіемъ тепла, и образующаяся сѣрнистая желѣза плавится. Сѣрнистое желѣзо, полученное этими способами, есть черное легкоплавкое, въ водѣ нерастворимое вещество. Влажное, оно притягиваетъ кислородъ воздуха и даетъ желѣзныи купоросъ $FeSO^4$. Если при сплавленіи не все желѣзо соединилось съ сѣрою, то при дѣйствіи сѣрной кислоты выдѣляется, кромѣ H^2S , водородъ. FeS удобно замѣнять CaS или смѣсью CaS и MgS . Особенно удобенъ раств. $MgSH^2S$, который при 60° выдѣляетъ струю чистаго H^2S , а также нагреваніе нащепобразной смѣси CaS съ кристаллами $MgCl^2$ и водою, п. ч. эта смѣсь развиваетъ H^2S только при нагреваніи (Габерманнъ).

зается многими способами. Обыкновеннѣйшій путь его образованія состоитъ въ измѣненіи бѣлковыхъ веществъ, содержащихъ сѣру, какъ говорено выше. Другой путь состоитъ въ возстановляющемъ дѣйствіи органическихъ веществъ на сѣрнокислыя соли и въ дѣйствіи воды и угольной кислоты на сѣрнистые металлы, могущіе получаться при такомъ возстановленіи. Третій источникъ появленія сѣрнистаго водорода въ природѣ составляютъ вулканическія изверженія. Появляясь въ природѣ, хотя не въ значительныхъ массахъ, но всюду, сѣрководородъ тѣмъ не менѣе исчезаетъ въ воздухѣ, потому что отъ окисляющихъ условій легко разлагается. Многія минеральныя воды заключаютъ H^2S и тогда имъ свойственъ его запахъ, и онѣ носятъ названіе сѣрныхъ водъ.

Сѣрнистый водородъ, при обыкновенной температурѣ, есть безцвѣтный газъ весьма непріятнаго запаха. Онъ, какъ показывается его составъ H^2S , имѣетъ удѣльный вѣсъ въ 17 разъ больше водорода, т. е. онъ нѣсколько тяжелѣе воздуха. Онъ сгущается въ жидкость при температурѣ около -62° , а при обыкн. темпер. при давленіи 10—15 атм.; при -85° превращается въ твердое кристаллическое вещество [15 bis]. Одинъ объемъ воды при 0° растворяетъ 4,37 объема сѣрнистаго водорода, при 10° —3,58 объема, а при 20° —2,9 объема [16]. Растворъ окра-

[15 bis] Способъ, которымъ можно легче всего получить жидкій сѣрнистый водородъ, состоитъ въ разложеніи дѣйствіемъ жара, въ присутствіи небольшого количества воды, многосѣрнистаго водорода, который будетъ далѣе описанъ. Если его влить въ изогнутую трубку, какую мы описали при амміакѣ (гл. 6), то при нагреваніи многосѣрнистаго водорода, смѣшаннаго съ водою, образуются сѣра и сѣрнистый водородъ, сгущающіеся въ охлаждаемомъ концѣ въ безцвѣтную жидкость.

[16] Еще въ большемъ количествѣ, чѣмъ въ водѣ, сѣрнистый водородъ растворяется въ спиртѣ: одинъ объемъ при обыкновенной температурѣ растворяетъ до 8 объемовъ этого газа. Растворы въ водѣ и спиртѣ измѣняются, въ особенности въ открытыхъ сосудахъ, вслѣдствіе того, что вода и спиртъ растворяютъ кислородъ воздуха, а онъ, дѣйствуя на сѣрнистый водородъ, даетъ воду и сѣру. Измѣненіе раствора можетъ доходить на воздухѣ до того, что не остается и слѣдовъ сѣрководорода. Растворы сѣрнистаго водорода въ глицеринѣ измѣняются гораздо медленнѣе

плаваетъ, хотя весьма слабо, лакмусовую бумажку въ красный цвѣтъ. Съродородъ ядовитъ. Одна его часть на полторы тысячи частей воздуха убиваетъ уже птицу. Млекопитающія умираютъ въ атмосферѣ, содержащей $\frac{1}{200}$ этого газа. Сѣрнистый водородъ **разлагается** весьма легко на свои составныя части при дѣйствіи жара и ряда электрическихъ искръ [16 bis]. Оттого немудрено, что сѣрнистый водородъ измѣняется и многими веществами, имѣющими значительное сродство къ водороду или сѣрѣ. Очень многіе металлы [17] съ сѣрнистымъ водородомъ выдѣляютъ водородъ, такъ что въ этомъ отношеніи H^2S представляетъ свойство кислоты: напр., $2H^2S + Sn = 2H^2 + SnS^2$. Этимъ можно пользоваться для опредѣленія состава сѣрородорода, потому что данный объемъ его оставляетъ тогда такой же объемъ водорода. Съ другой стороны, кислородъ [18], хлоръ [19] и даже іодъ разлагаютъ сѣрнистый водородъ, отнимая отъ него водородъ и выдѣляя сѣру въ свободномъ состояніи, такъ что при этомъ сѣра замѣняется наз-

и, вслѣдствіе того, сохраняются довольно долгое время, какъ реагенты. Forstrand получилъ для H^2S непрочный гидратъ съ $16H^2O$, подобно тѣмъ гидратамъ, какіе даютъ многіе сжатые газы.

[16 bis] Готфейль при 400° наблюдалъ не только образование H^2S изъ сѣры и водорода, но и разложеніе H^2S , а Коноваловъ при 310° наблюдалъ образованіе, но тогда разложенія H^2S еще не происходить.

[17] Нѣкоторые металлы выдѣляютъ водородъ изъ H^2S при обыкновенной температурѣ. Таковы, напр., многіе легкіе металлы, а изъ тяжелыхъ хотя медленно: мѣдь, ртуть, серебро (особенно при доступѣ воздуха). Оттого серебряныя вещи, находясь въ прикосновеніи съ испареніями сѣрнистаго водорода, чернѣютъ: сѣрнистое серебро имѣетъ черный цвѣтъ. Zn, Cd дѣйствуютъ при накалываніи, разлагая вполне.

[18] Если H^2S вытекаетъ тонкою струею въ воздухъ, то зажженный горитъ въ немъ, превращаясь въ SO^2 и H^2O . Но если онъ сгораетъ при маломъ доступѣ воздуха, напр., когда наполнить имъ цилиндръ и зажечь, то сгораетъ только водородъ, имѣющій, судя по количеству отдѣляющагося при горѣніи тепла и по всѣмъ свойствамъ, больше сродства къ кислороду, чѣмъ сѣра. Въ этомъ отношеніи горѣніе сѣрнистаго водорода подобно горѣнію углеродистыхъ водородовъ.

[19] Оттого бѣлильная известь и хлоръ уничтожаютъ сѣрородородное зловоніе. Взаимодѣйствія H^2S и J, гл. 11, стр. 366.

ванными элементами: напр., $H^2S + Br^2 = 2HBr + S$. Ни надъ однимъ другимъ водородистымъ соединеніемъ нельзя съ такою легкостію показать **замѣщенія** какъ водорода, такъ и элемента, соединеннаго съ водородомъ, какъ надъ H^2S . Это ясно указываетъ на слабую связь элементовъ, образующихъ этотъ газъ. Окислители производятъ выдѣленіе сѣры чрезвычайно легко, напр.: азотистая и хромовая кисл., даже окись желѣза и сходныя съ нею высшія степени окисленія. Такъ, если въ растворъ хромовой кислоты или въ кислый растворъ окиси желѣза пропускать H^2S , то образуется вода, а сѣра **выдѣляется въ свободномъ состояніи**. Такимъ образомъ, сѣрнистый водородъ дѣйствуетъ, какъ **возстановляющее вещество**, водородомъ, въ немъ заключающимся. При избыткѣ сильныхъ окислителей, конечно, можетъ окисляться и часть сѣры, образуя сѣрную кислоту. Возстановительная способность сѣрнистаго водорода очень часто примѣняется при химическихъ изслѣдованіяхъ для полученія низшихъ степеней окисленія и для перевода нѣкоторыхъ кислородныхъ соединеній въ водородистыя: высшія степени окисленія азота превращаются имъ въ аміакъ, нитросоединенія (въ присутствіи щелочей) въ амміачны производныя и т. п. Къ тому же роду явленій относится и реакція сѣрородорода съ сѣрнистымъ газомъ, главные продукты которой суть сѣра и вода: $2H^2S + SO^2 = 2H^2O + S^2$.

Кислотный характеръ H^2S ясно проявляется въ дѣйствіи его на щелочи и соли [19 bis]. Такъ, напримѣръ, свободная окись свинца или ея соли съ сѣрнистымъ водородомъ даютъ воду или кислоту и сѣрнистый свинецъ: $PbX^2 + H^2S = PbS + 2HX$. Такая реакція происходитъ даже въ присутствіи сильныхъ кислотъ, потому что PbS принадлежитъ къ разряду сѣрнистыхъ металловъ, не измѣняющихся отъ дѣйствія кислотъ, и совершается въ растворахъ до конца. Этимъ пользуются для полученія многіхъ кислотъ,

[19 bis] Совершенно сухой (Hughes, 1892) H^2S на совершенно сухія соли—вообще не дѣйствуетъ, какъ сухой HCl на металлы и на сух. NH^3 (гл. 9, вых. 29).

превративъ ихъ сперва въ свинцовыя соли, напримѣръ, муравьино-свинцовая соль съ H^2S даетъ муравьиную кислоту. H^2S дѣйствуя на многія металлическія кислоты въ растворахъ или въ безводномъ видѣ, также производитъ сѣрнистыя соединения, имѣ отвѣчающія: 1) если онъ не возстановляетъ кислоты; 2) если сѣрнистое соединеніе, соответствующее ангидриду кислоты, нерастворимо въ водѣ, когда реакція совершается въ растворѣ; 3) если сѣрнистый водородъ и ваятая кислота не встрѣчаютъ при этомъ щелочи, на которую могли бы подѣйствовать первоначально и 4) если сѣрнистое соединеніе не разлагается водою. Такъ, напримѣръ, растворы мышьяковистой кислоты даютъ съ сѣрнистымъ водородомъ осадокъ сѣрнистаго мышьяка As^2S^3 . Подобное осажденіе происходитъ не только въ присутствіи воды, но и въ присутствіи другихъ кислотъ, потому что эти послѣднія не разлагаютъ получающихся сѣрнистыхъ соединеній. Типъ разложенія тотъ же, какъ у оснований, т. е. сѣра и кислородъ мѣняются мѣстами: $RO^n + nH^2S = RS^n + nH^2O$. Нѣкоторыя сѣрнистыя соединенія, соответствующія кислотнымъ ангидридамъ, разлагаются водою и потому въ присутствіи воды не образуются. Таковы, напримѣръ, сѣрнистыя соединенія фосфора [20].

[20] P^4S получается при осторожномъ сплавленіи подъ водою надлежащихъ количествъ обыкновеннаго фосфора и сѣры, — это есть жидкость, способная около 0° застывать, она перегоняется безъ измененія, но на воздухѣ дымить и легко загорается. Подобными же свойствами обладаетъ P^2S . При образованіи этихъ соединеній отдѣляется немного тепла, и можно думать, что эти вещества содержатъ прямо готовыя частицы фосфора и сѣры, (т. е. содержатъ ихъ сплавъ или растворъ), но если количество сѣры увеличитъ, то реакція сопровождается такимъ значительнымъ возвышеніемъ температуры, что происходятъ взрывы, и для безопасности слѣдуетъ тогда брать красный фосфоръ, смѣшивать какъ можно тѣснѣе съ порошокомъ сѣры и нагревать въ атмосферѣ CO_2 . Водою высшія соединенія разлагаются. Такъ, при измененіи количества сѣры получили: P^4S^3 въ видѣ призмъ (плавится при 165° , Rebs), растворимыхъ въ CS_2 , не изменяющихся на воздухѣ и водою; **трехсѣрнстый фосфоръ** P^3S^3 — аналогъ P^2O^3 , въ видѣ блѣдно-желтаго, кристаллическаго вещества, малорастворимаго въ CS_2 , плавкаго и летучаго, разлагающагося водою на H^2S и PH^3O^3 , а съ K^2S и т. п. дающаго тиосоли, какъ и высшая степень соединенія сѣры съ

Сѣрнистые металлы, соответствующіе металлическимъ окисламъ, обладаютъ, смотря по характеру послѣднихъ, или слабымъ щелочнымъ, или слабымъ кислотнымъ характеромъ и потому, взаимно соединяясь, могутъ давать солеобразныя вещества, то есть соли, въ которыхъ кислородъ замѣщенъ сѣрой. Такимъ образомъ, сѣрнистый водородъ, обладая свойствами слабой кислоты [21], въ то же время имѣетъ и свойства воды, составляетъ типъ сѣрнистыхъ или тио-производныхъ, которыя и могутъ образоваться при содѣйствіи сѣрнистаго водорода, какъ могутъ окислы образоваться при содѣйствіи воды. Но такъ какъ H^2S обла-

дательностью фосфоромъ P^2S^3 . Этотъ **пятисѣрнстый фосфоръ** отвѣчаетъ P^2O^5 , похожъ на P^2S^3 , съ избыткомъ воды даетъ PH^3O^4 и H^2S . Реагируетъ во многомъ сходно съ PCl^5 . Известенъ также PS^2 , плотность паровъ котораго указывается (повидимому) на частицу P^2S^4 .

Хлорокиси фосфора соответствуетъ **хлоросѣрнстый фосфоръ** PCl^3 — безвѣгная, приятно пахучая жидкость, кипящая при 124° , уд. вѣса 1,63; дымитъ на воздухѣ, водою разлагается: $PCl^3 + 4H^2O = PH^3O^4 + H^2S + 3HCl$, а получается — если на PCl^3 дѣйствовать H^2S , причѣмъ происходятъ $2HCl + PCl^3$, также — при (осторожномъ) дѣйствіи фосфора на хлористую сѣру: $2P + 3S^2Cl^2 = 2PCl^3 + 4S$, при дѣйствіи PCl^5 на нѣкоторыя сѣрнистыя соединенія, напримѣръ, на Sb^2S^3 при реакціи $3MCl + P^2S^3 = PCl^3 + M^2PS^4$ (Glatzel, 1893) и при реакціи: $3PCl^3 + SOCl^2 = PCl^3 + POCl^3 + 2PCl^5$, показывающей возстановительную способность трех-хлористаго фосфора, которая особенно ясна въ реакціи: $SO^2 + PCl^3 = SO^2 + POCl^3$. Thorpe and Rodger (1899) при нагреваніи $3PbF^3$ (или BiF^3) съ P^2S^3 (а также при нагреваніи до 150° AsF^3 съ PCl^3) получили PSF^3 въ видѣ безцвѣтнаго газа, самовоспламеняющагося на воздухѣ (см. далѣе вын. 74 bis и гл. 19, вын. 25). При дѣйствіи PCl^3 на $NaHO$ получается соль **мономіо-фосфорной кисл.** (Wurtz, Kubierchky) H^2PSO^3 , дающей растворимыя соли щелочей.

[21] Сѣрнистый водородъ, однако, не насыщаетъ щелочныхъ свойствъ ѣдкихъ щелочей, такъ что растворъ ѣдкаго кали съ сѣрнистымъ водородомъ не даетъ средней реакціи ни въ какихъ обстоятельствахъ. Сѣрнистый водородъ образуетъ съ ѣдкимъ кали въ растворѣ только кислотную соль: $KHO + H^2S = KHS + H^2O$, но не K^2S . Притомъ должно принять во вниманіе, что окись кали K^2O и подобныя ей безводныя окиси въ растворахъ также не существуютъ, и каждый разъ, когда могутъ образовываться, тотчасъ реагируютъ съ водою, образуя ѣдкія щелочи KHO и т. п. Въ этомъ смыслѣ сѣрнистый калий K^2S , лишь только образуется въ водѣ, распадается на ѣдкое кали и кислотную соль: $K^2S + H^2O = KHO + KHS$ (см. вын. 27).

дает кислотными свойствами, то соединяется легче съ основными сѣрнистыми металлами. Оттого, напримѣръ, существуетъ соединеніе сѣрнистаго водорода и сѣрнистаго калия: $2KHS = K^2S + H^2S$, подобно тому, какъ существуетъ водная окись калия KHO , а нѣтъ, или почти нѣтъ, соединеній H^2S съ сѣрнистыми соединеніями, отвѣчающими кислотамъ. Такимъ образомъ, сѣрнистые металлы можно разсматривать или какъ соли сѣрнистаго водорода, или какъ окислы металловъ, въ которыхъ кислородъ замѣненъ сѣрой. Сѣрнистые металлы представляютъ въ общихъ чертахъ тѣ же степени различія по отношенію къ растворимости въ водѣ, какія замѣчаются и для окисловъ. Дѣйствительно сѣрнистые щелочные и нѣк. щелочно-земельные металлы растворимы въ водѣ, а прочіе сѣрнистые металлы въ водѣ нерастворимы. Такіе металлы, какъ алюминій, которые не образуютъ соединеній съ слабыми кислотами, по крайней мѣрѣ воднымъ путемъ, не даютъ этимъ способомъ и сѣрнистыхъ металловъ, хотя послѣдніе можно получить косвеннымъ путемъ. Вообще же сѣрн. металлы легко образуются воднымъ путемъ,— въ особенности легко, если они въ водѣ нерастворимы. Тогда ихъ соли чрезъ двойное разложеніе съ сѣрнистымъ водородомъ, или съ растворимыми сѣрнистыми металлами, даютъ нерастворимый сѣрнистый металлъ, напр., соли свинца съ H^2S даетъ PbS . При дѣйствіи H^2S на соли металловъ, кромѣ сѣрнистаго металла, должна очевидно происходить свободная кислота. Такъ, если металл M будетъ находиться въ состояніи MX^2 , то, при дѣйствіи H^2S , образуется, кромѣ MS [22], кислота $2HX$. Очевидно, что H^2S не будетъ осаждаютъ нерастворимаго сѣрнистаго

металла въ соляхъ такихъ металловъ, для которыхъ сѣрнистые металлы реагируютъ съ свободною кислотою, какковы, напр., цинкъ, желѣзо, марганецъ и т. п. Реакція $FeCl^2 + H^2S = FeS + 2HCl$ и ей подобныя не происходятъ именно потому, что кислота дѣйствуетъ на сѣрнистое желѣзо. Sb^2S^3 въ слабой соляной кислотѣ не измѣняется, а крѣпкою разлагается, а потому при избыткѣ HCl хлористая сурьма $SbCl^3$ съ H^2S реагируетъ не полно, тогда какъ при разбавленіи водою и маломъ количествѣ HCl реакція $2SbCl^3 + 3H^2S = Sb^2S^3 + 6HCl$ идетъ до конца. Для такихъ металловъ, которыхъ сѣрнистыя соединенія разлагаются кислотами, они могутъ быть получены воднымъ путемъ черезъ двойное разложеніе металлической соли не съ H^2S , а съ растворимымъ сѣрнистымъ металломъ, напр., съ сѣрнистымъ аммоніемъ или съ сѣрнистымъ калиемъ, потому что тогда свободной кислоты не получается, а вмѣстѣ съ образованіемъ сѣрнистаго металла происходитъ соль того металла (калія или аммонія), который былъ взятъ въ видѣ растворимаго сѣрнистаго металла, напр.: $FeCl^2 + K^2S = FeS + 2KCl$ [23].

[23] Дѣйствительно, предыдущую реакцію должно было бы изобразить такъ: $FeCl^2 + 2KHS = FeS + 2KCl + H^2S$ (вып. 21), п. ч. въ водѣ реагируетъ не K^2S , а KHS , но такъ какъ сѣрнистый водородъ въ реакціи участія не принимаетъ, то обыкновенно изображаютъ такое образованіе сѣрнистыхъ металловъ, не принимая во вниманіе сѣрнистаго водорода, происходящаго изъ KHS или NH^4HS . Для реакціи обыкновенно употребляютъ не сѣрнистый калий, а сѣрнистый аммоній или, правильнѣе сказать, сѣристано-водородный-сѣрнистый аммоній $(NH^4)HS$, для того, чтобы избѣжать образованія соли щелочнаго нелетучаго металла, а получивъ амліачную соль, которую всегда возможно выдѣлить испареніемъ раствора и прокаливаніемъ остатка.

Такимъ образомъ, сѣрнистые металлы могутъ быть раздѣлены на три главныхъ класса: одни растворимы въ водѣ, другіе въ водѣ не растворяются, но реагируютъ съ кислотами, и наконецъ третій нерастворимы ни въ водѣ, ни въ кислотахъ. Этотъ послѣдній разрядъ металловъ можетъ быть раздѣленъ еще на двѣ группы, а именно: къ одной группѣ относятся такіе сѣрнистые металлы, которые соотвѣтствуютъ основаніямъ или основнымъ окисламъ, а поэтому неспособны съ сѣрнистыми щелочами играть роль кислоты и въ NH^4HS нерастворимы, тогда какъ сѣрнистые металлы другой группы обладаютъ

[22] За послѣдніе годы (начиная съ Schulze, 1882) открыто свойство многихъ (если не всѣхъ) сѣрнистыхъ металловъ, считающихся вполнѣ нерастворимыми, образовывать, въ извѣстныхъ условіяхъ, очень нестойкіе коллоидальные растворы въ водѣ, о чемъ упомянуто въ гл. I, вып. 57. Сѣрнистый мышьякъ получить очень легко въ видѣ раствора гидросоля. Осаждая соли CuX^2 или CdX^2 сѣрнистымъ аммоніемъ и промывая осадокъ, также легко получить растворы CuS или CdS , осаждающіеся отъ прибавки постороннихъ солей.

Сѣрнистые металлы могутъ быть получены не только при дѣйстви сѣр-

кислотнымъ характеромъ и съ сѣрнистыми щелочными металлами даютъ растворимыя тио-соли, въ которыхъ играютъ роль кислоты. Къ этой послѣдней группѣ относятся такіе металлы, которыхъ соотвѣтственные окислы обладаютъ кислотными свойствами. Должно замѣтить, однако же, что не всѣмъ металлическимъ кислотамъ отвѣчаютъ соотвѣтственные сѣрнистые соединения, отчасти и потому, что нѣкоторые изъ кислотъ способны подъ вліяніемъ сѣрнистаго водорода восстанавливаться, въ особенности тогда, когда ихъ низшія степени окисленія обладаютъ основнымъ характеромъ. Таковы, напримѣръ, кислоты хрома, марганца и др. Сѣрнистый водородъ ихъ переводитъ въ низшую степень окисленія, имѣющую свойства основаній. Такія основанія, которыя со столь слабыми кислотами, какъ угольная и H^2S , не соединяются, даютъ съ сѣрнистымъ аммоніемъ (какъ и съ CO^2) осадокъ гидратовъ, напр., такъ реагируетъ глиноземъ въ своихъ соляхъ. Такое различіе металловъ по отношенію къ H^2S представляетъ драгоцѣнное средство для раздѣленія металловъ между собою, чѣмъ пользуются при химическихъ изслѣдованіяхъ, преимущественно при химическомъ анализѣ. Если, напр., находятся вмѣстѣ металлы первой и третьей группы, то достаточно ихъ перевести въ состояніе растворимыхъ солей и на растворъ солей дѣйствовать сѣрнистымъ водородомъ: онъ выдѣлитъ металлы третьей группы въ осадкѣ въ видѣ сѣрнистыхъ металловъ, тогда какъ на металлы первой группы онъ вовсе не будетъ дѣйствовать. Такой методъ раздѣленія металловъ подробнѣе разсматривается въ аналитической химіи и потому мы здѣсь ограничимся только указаніемъ тѣхъ группъ, къ которымъ относятся обыкновеннѣйшіе металлы, съ обозначеніемъ при этомъ того цвѣта, который свойственъ сѣрнистому металлу, получающемуся изъ раствора.

Металлы, осаждаемые сѣрнистымъ водородомъ въ видѣ сѣрнистаго металла изъ раствора солей, даже въ присутствіи свободной кислоты: А) Осадокъ растворимъ въ сѣрнистомъ аммоніи: *Платина* (темно-бурый), *Золото* (темно-бурый), *Олово* (желтый и бурый), *Сурыма* (оранжевый), *Мышьякъ* (желтый). Б) Осадокъ нерастворимъ въ сѣрнистомъ аммоніи: *Мѣдь* (черный), *Серебро* (черный), *Кадмій* (желтый), *Ртуть* (черный), *Селенъ* (черный).

Металлы, осаждаемые сѣрнистымъ аммоніемъ изъ среднихъ растворовъ, а не осаждаемые H^2S изъ кислотъ: А) Осаждаются сѣрнистые металлы, растворимые въ HCl : *Лижъ* (бѣлаго), *Марганецъ* (розоваго), *Желѣзо* (чернаго). Б) Осадокъ сѣрнистаго металла не растворимъ въ слабой HCl : *Никкель* (чернаго), *Кобальтъ* (чернаго). В) Осаждается не сѣрнистый металлъ, а водная окись: *Хромъ* (зеленаго), *Алюминій* (бѣлаго).

Металлы щелочной и щелочныхъ земель не осаждаются ни H^2S , ни NH^4HS . Металлы щелочныхъ земель, находясь въ кислотѣ ра-

нистаго водорода на соли и окислы, не только простымъ соединеніемъ металловъ съ сѣрой при накаливаніи, сплавленіи и т. п., но также и многими другими способами. Къ общимъ способамъ образованія сѣрнистыхъ металловъ должно причислить полученіе ихъ при накаливаніи съ углемъ и тому подобными восстанавливающими средствами металлическыхъ солей сѣрной кислоты. Уголь отнимаетъ кислородъ отъ многихъ изъ такихъ солей, образуя сѣрнистые металлы. Такъ, напримѣръ, сѣрно-натровая соль Na^2SO^4 , накаленная съ углемъ даетъ сѣрнистый натрій Na^2S . Затѣмъ, сѣрнистые металлы получаютъ также при накаливаніи металловъ или металлическихъ окисловъ въ парахъ многихъ сѣрнистыхъ соединений, напр., въ парахъ сѣрнистаго углерода CS^2 , причѣмъ углеродъ отнимаетъ кислородъ, а сѣра соединяется съ металломъ. Такой способъ образованія сѣрнистыхъ металловъ даетъ ихъ нерѣдко въ кристаллическомъ видѣ и, часто, съ тѣми свойствами и въ той кристаллической формѣ, въ какой находятся многіе сѣрнистые металлы въ природѣ. Здѣсь же должно замѣтить, что многіе сѣрнистые металлы на воздухѣ и при обыкновенной и, особенно, при возвышенной температурѣ, окисляются, образуя или SO^2 и окись металла, или соли сѣрной кислоты. Особенно легко и при обыкновенной температурѣ совершается такое окисленіе, когда сѣрнистый металлъ осажденъ изъ раствора и находится въ видѣ мелкаго порошка, содержащаго въ составѣ воду; таковы напр. осажденные сѣрнистые желѣзо, марганецъ и др. Но если эти гидраты прокалить, они теряютъ воду (чтобы не окислились при прокаливаніи, это должно дѣлать въ струѣ водорода), уплотняются и тогда уже не окисляются при обыкновенной температурѣ. Тѣ сѣрнистые металлы, для которыхъ соотвѣтственные сѣрно-кислые соли въ жару разлагаются, при накаливаніи на воздухѣ выдѣляютъ сѣру въ видѣ SO^2 , а металлы остаются

створѣ въ видѣ фосфорныхъ и многихъ другихъ солей, осаждаются сѣрнистымъ аммоніемъ, потому что онъ дѣйствуетъ своимъ амміакомъ, выдѣляется H^2S и жидкость становится среднею.

чаще всего въ окисленномъ видѣ. Этимъ пользуются при переработкѣ сѣрнистыхъ рудъ. Такой процессъ называется *обжиганіемъ*; его бы слѣдовало назвать *выжиганіемъ*, п. ч. при этомъ сѣбра выгораеть.

Водородъ съ сѣрой образуетъ не только сѣрнистый водородъ, но и нѣсколько другихъ степеней соединенія, подобно тому, какъ онъ соединяется съ кислородомъ, образуя не только воду, но и перекись водорода. Эти **многосѣрныя соединенія водорода** такъ же не постоянны, какъ перекись водорода, и такъ же получаютъ изъ соотвѣственныхъ многосѣрныстыхъ щелочно-земельныхъ металловъ, какъ перекись водорода получается изъ BaO^2 . Такъ, кальцій образуетъ не только сѣрнистый кальцій CaS , но двухъ-трехъ- и пяти-сѣрнистый кальцій CaS^2 , и всѣ эти соединенія въ водѣ растворимы. Точно также натрій даетъ отъ Na^2S до Na^2S^5 . Если къ раствору многосѣрнистаго металла прибавить какой-нибудь кислоты, то происходитъ H^2S , сѣбра и соль металла, напр., $MS^5 + 2HCl = MCl^2 + H^2S + 4S$. Если же поступить наоборотъ, т. е. приливать растворъ многосѣрнистаго металла къ кислотѣ, то сѣбра не выдѣляется, а образуется маслообразное, жидкое вещество, болѣе тяжелое, чѣмъ вода, и въ ней нерастворимое. Это и есть многосѣрнистый водородъ: $MS^5 + 2HCl = MCl^2 + H^2S^5$. Взвѣсивъ различныя сѣрныя соединенія натрія, получаютъ всегда одинъ и тотъ же многосѣрныи водородъ [24], какъ показали

[24] Ребс бралъ 2-хъ, 3-хъ, 4-хъ и 5 сѣрныя Na^2, K^2, Ba , которые приготавливалъ, растворяя сѣру въ растворахъ Na^2S, K^2S и BaS , и, прибавляя къ соляной кислотѣ, получалъ всегда пятисѣрныи водородъ, причемъ очевидно: $4H^2S_n = (n-1)H^2S^3 + (5-n)H^2S$, напр., выдѣляющійся H^2S^2 разлагался по равенству, $4H^2S^2 = H^2S^2 + 3H^2S$. Образовавшійся H^2S^5 въ прикосновеніи съ водою разлагался на $H^2S + 4S$. Ранѣе Ребса многіе призывали, что всѣ многосѣрныя металлы даютъ H^2S^2 , а Гофманъ принималъ одинъ трехсѣрныи водородъ H^2S^3 .

[25] Происхождение многосѣрныихъ водородовъ H^2S_n легко понять по закону замѣщенія, какъ образование предѣльныхъ углеводородовъ C_nH_{2n+2} , анал. что сѣбра даетъ H^2S , потому что частицу сѣрводорода можно раздѣлить на H и на HS . Этотъ остатокъ HS эквивалентенъ H . Замѣщая въ H^2S водородъ

Ребсъ (1888), а именно, **пятисѣрныи водородъ**, имѣющій уд. вѣсъ 1,71 (15°). Онъ способенъ сохраняться лишь безъ воды и при низкихъ температурахъ, но и то недолго; иначе, особенно въ присутствіи щелочей и при слабомъ нагреваніи, распаденіе многосѣрнистаго водорода на сѣрнистый водородъ и сѣру совершается весьма легко [25]. Растворимые въ водѣ сѣрныя и многосѣрныя щелочные и щелочно-земельные металлы, напр., сѣрн. аммоній [26], калий [27] и кальцій [28],

этимъ остаткомъ, и получимъ: $(HS)HS = H^2S^2$, $(HS)(HS)S = H^2S^3$ и т. д.; слѣд., H^2S_n относятся какъ гомологи къ H^2S . Рождаеть вопросъ: отчего въ H^2S_n повидимому предѣль $n=5$?, то есть отчего замѣщеніе кончается образованіемъ H^2S^5 ? Отвѣтъ мнѣ кажется яснымъ: оттого же, отчего въ частицѣ сѣры S^2 скопляется шесть атомовъ сѣры (вын. 11). Силы тѣ же тамъ и здѣсь. Здѣсь онѣ удержали вмѣстѣ S^2 и H^2 , тамъ S^6 , а судя по H^2S , два водорода равнозначны, равносильны съ атомомъ сѣры. Какъ перекись водорода H^2O^2 выражаетъ составъ озона O^3 , въ которомъ O замѣняетъ H^2 , такъ и H^2S^5 отвѣчаетъ S^6 .

[26] **Сѣрныи аммоній** $(NH^4)^2S$ можетъ быть полученъ, пропуская H^2S въ сосудѣ, наполненный сухимъ амміакомъ, или если оба сухіе газа пропускать вмѣстѣ въ сильно охлажденный пріемникъ. При этомъ должно устранить доступъ воздуха и необходимъ избытокъ амміака. Въ этихъ обстоятельствахъ два объема NH^3 соединяются съ однимъ объемомъ H^2S и образуютъ безцвѣтное, весьма летучее, кристаллическое вещество, непріятнаго запаха, сильно ядовитое и чрезвычайно нестойкое. На воздухѣ оно поглощаетъ кислородъ, приобретаетъ желтый цвѣтъ и содержитъ уже кислородный и многосѣрныи (п. ч. часть H^2S даетъ воду и сѣру) соединенія. Въ водѣ $(NH^4)^2S$ растворяется и даетъ безцвѣтную жидкость, въ которой, однако же, по всей вѣроятности, заключаются свободный аммоній и кислая соль, то-есть сѣрноводородный сѣрныи аммоній, NH^4HS или $(NH^4)^+SH^2S^-$. Этотъ послѣдній образуется при смѣшеніи сухого амміака съ сухимъ H^2S , когда послѣдній газъ будетъ въ избыткѣ. Соединеніе это содержитъ равные объемы составляющихъ $(NH^4)HS = NH^3 + H^2S$. Въ безводномъ состояніи кристаллизуется въ безцвѣтныхъ листочкахъ, легко можетъ быть перегоняемо (диссоциируа какъ NH^4Cl) даже при обыкновенной температурѣ, имѣеть щелочную реакцію, на воздухѣ поглощаетъ кислородъ, въ водѣ растворяется, и такой водной растворъ получаютъ обыкновенно, насыщая водной растворъ амміака сѣрныимъ водородомъ. Растворъ сѣрнистаго аммонія способенъ растворять сѣру и тогда содержитъ соединенія многосѣрнистаго водорода съ амміакомъ. Нѣкоторые изъ такихъ соединеній могутъ быть получены въ кристаллическомъ видѣ. Такъ, Фришше получилъ соединенія амміака

представлять видъ и свойства солей; сѣрнистые же тяжелые металлы сход-

ственны съ ихъ окислами, т. е. солеобразнаго вида вовсе не имѣютъ, осо-

сь пятисѣрнистымъ водородомъ или пятисѣрнистый аммоній, $(NH_4)_2S_5$, поступаая слѣдующимъ образомъ: водной растворъ амміака насыщается H_2S ; къ нему прибавляется порошокъ сѣры и въ растворъ пропускается амміачный газъ, который при этомъ вновь растворяется въ жидкости. Послѣ амміака опять пропускается H_2S и тогда полученная жидкость вновь растворяетъ сѣру и амміакъ. Послѣ нѣсколькихъ повтореній въ жидкости уже получаютъ оранжево-желтые кристаллы $(NH_4)_2S_5$, плавящіеся при 40—50°. Вещество это очень непрочное. Когда растворъ NH_4SH , приголовленный насыщениемъ ѣдкого амміака H_2S , сохраняется на воздухѣ, то онъ желтѣетъ и тогда содержитъ многосѣрнистый аммоній, образование котораго объясняется тѣмъ, что H_2S подъ влияніемъ воздуха окисляется, превращаясь въ воду и сѣру, а сѣра растворяется въ сѣрнистомъ аммоніи. Для нѣкоторыхъ аналитическихъ реакцій употребляютъ, именно, преимущественно растворъ сѣрнистаго аммонія, долгое время сохраняющійся и приобрѣтій при этомъ желтый цвѣтъ. Такой желтый сѣрнистый аммоній при насыщениі кислотами выдѣляетъ сѣру, тогда какъ свѣжеприготовленный растворъ выдѣляетъ только сѣрнистый водородъ. Въ долго сохраняемомъ сѣрнистомъ аммоніи находится кромѣ того и сѣрноватистоамміачная соль, происходящая не только чрезъ окисленіе сѣрнистаго аммонія, но также чрезъ дѣйствіе освобождающейся сѣры на амміакъ, подобно тому, какъ при дѣйствіи сѣры на растворъ ѣдкой щелочи происходитъ щелочная соль сѣрноватистой кислоты и сѣрнистый металлъ.

[27] Сѣрнистый калий K_2S получается при накаливани до краснокальнаго жара смѣси сѣрнокальевой соли съ углемъ. Растворъ его получаютъ, взявши растворъ ѣдкого кали, раздѣляя послѣдній на двѣ равныя по объему части и насыпая одну часть H_2S , пока послѣдній поглощается. Въ этой части будетъ находиться кислая соль KHS (вын. 21). Смѣшивая ее съ другой половиной щелочи, получаютъ въ растворѣ сѣрнистый калий. Растворъ этотъ имѣетъ сильную щелочную реакцію, безвѣтенъ въ свѣжеприготовленномъ состояніи, на воздухѣ весьма легко измѣняется и тогда содержитъ сѣрноватистокальевую соль и многосѣрнистыя соединенія. При испареніи раствора при низкихъ температурахъ подъ колоколомъ воздушнаго насоса, выдѣляются кристаллы, содержащія $K_2S \cdot 2H_2O$ (при 150°. они теряютъ три пая воды, а при высшей температурѣ выдѣляютъ почти всю воду, не теряя H_2S). Накаленные въ стекляныхъ сосудахъ, они раздѣдаютъ стекло. Растворъ KNO_3 , вполне насыщенный H_2S , при испареніи подъ колоколомъ воздушнаго насоса, выдѣляетъ безцвѣтные ромбоздры воднаго сѣрноватороднаго сѣрнистаго калия, имѣющіе составъ $2(KHS)H_2O$ (Шене). Эти кристаллы расплываются на воздухѣ, не измѣняются въ безвоздушномъ пространствѣ при нагреваніи до 170°, а при высшей температурѣ выдѣ-

ляютъ воду, но не даютъ еще сѣрнистаго водорода. Безводное соединеніе KHS плавится при темнокраснокальномъ жарѣ въ весьма подвижную, желтую жидкость, постепенно окрашивающуюся и при охлажденіи принимающую красный цвѣтъ. Замѣчательно, что соединеніе KHS , при кипяченіи раствора, выдѣляетъ довольно легко половину заключающагося въ немъ сѣрнистаго водорода, такъ что тогда остается сѣрнистый калий K_2S ; растворъ же этого послѣдняго въ водѣ также способенъ выдѣлять сѣрнистый водородъ при продолжительномъ кипяченіи, но не производить послѣдняго выдѣленія до конца, а потому при нѣкоторой возвышенной температурѣ растворъ K_2S вовсе не будетъ имѣть способности поглощать сѣрнистый водородъ. Изъ этого должно вывести заключеніе о томъ, что KNO_3 , H_2O и H_2S представляютъ систему трехъ тѣлъ, сложное равновѣсіе которой, подчиняясь законамъ диссоціаціи, зависитъ отъ относительной массы каждаго вещества, отъ температуры и диссоціоннаго давления составныхъ началъ. Сѣрнистый калий растворяется не только въ водѣ, но и въ спиртѣ. По изслѣдованіямъ Берцеліуса, кромѣ сѣрнистаго калия, существуютъ дву- K_2S^2 , трех- K_2S^3 , четырех- K_2S^4 и пяти-сѣрнистый калий K_2S^5 . По изслѣдованію Шене, наиболѣе постоянны K_2S^3 , K_2S^4 и K_2S^5 . Сплавляя ѣдкое кали или углекальевую соль съ избыткомъ сѣры въ фарфоровомъ тиглѣ въ струѣ угольной кислоты, можно получить, при разныхъ температурахъ, различныя соединенія калия съ сѣрою. Около 600° образуется пятисѣрнистый калий K_2S^5 , онъ теритъ при накаливани до 800° пятую долю сѣры и даетъ K_2S^4 , который при этой температурѣ постояненъ. При свѣтлокальномъ жарѣ, а именно, около 900°, образуется K_2S^3 , который получается также при прокаливани углекальевой соли въ струѣ сѣрнистаго углерода, причемъ сперва образуется соединеніе K_2CS_3 , соответствующее углекальевой соли, и выдѣляется углекислота. Но при дальнѣйшемъ накаливани происшедшее соединеніе разлагается съ выдѣленіемъ угля и образуетъ трехсѣрнистый калий K_2S^3 . Четырехсѣрнистый калий можетъ быть полученъ и въ водномъ растворѣ, если растворъ сѣрнистаго калия безъ доступа воздуха кипятить съ необходимымъ для реакціи количествомъ сѣры. Такой растворъ въ безвоздушномъ пространствѣ выдѣляетъ красные кристаллы $K_2S^4 \cdot 2H_2O$; они очень гигроскопичны; легко растворяются въ водѣ, очень трудно въ спиртѣ; при накаливани они теритъ воду. Сѣрнистый водородъ и сѣру. Если сѣрнистый калий въ растворѣ кипятить съ избыткомъ сѣры, то образуется пятисѣрнистый калий, который при продолжительномъ кипяченіи однако же разлагается, образуя сѣрнистый водородъ и сѣрноватистокальевую соль: $K_2S^5 + 3H_2O = K_2S^4O^3 + 3H_2S$. Въ медицинѣ и прежней химической практикѣ часто употреблялась сѣрная лечень. Этимъ именемъ называютъ вещество, образующееся при кипяченіи ра-

бенно же въ кристаллическомъ состояннн, въ какомъ часто являются въ природѣ [29].

створа ѣдкаго кали съ избыткомъ сѣрнаго цвѣта. Такой растворъ содержитъ смѣсь платсѣрнаго калия съ сѣрноватистокаліевою солью: $6\text{KNO} + 12\text{S} = 2\text{K}^2\text{S}^3 + \text{K}^2\text{S}^2\text{O}^3 + 3\text{H}^2\text{O}$. Подъ именемъ же сѣрной печени разумѣли также вещество, получающееся при сплавленнн углекаліевой соли съ избыткомъ сѣры. Сѣрнистыя соединеннн натрія, напр., Na^2S , NaHS и т. п. во многомъ очень близки къ соотв. соед. калия.

[28] Щелочно-земельные металлы, точно такъ какъ и щелочные, даютъ нѣсколько степеней соединеннн съ сѣрой; напр., для кальція извѣстны соединеннн съ однимъ и пятью атомами сѣры. Вѣроятно, существуютъ и промежуточные. Если пропускать газъ H^2S чрезъ накал, известъ, то образуется вода и сѣрнистый кальцій CaS , происходящій также при прокалываннн сѣрно-известковой соли въ смѣси съ углемъ. Если же накалываютъ сѣру съ известью или съ углеизвестковою солью, то, конечно, вмѣстѣ съ сѣристымъ кальціемъ образуются и кислородныя его соединеннн (сѣрноватистая соль и сѣрно-кислая соль). Пары сѣрнистаго углерода, въ особенности смѣшанные съ углекислотою, дѣйствуя продолжительное время на сильно накаленную CaCO^3 , превращаютъ ее въплоть въ CaS . Этого послѣдннго получается обыкновенно въ видѣ почти безцвѣтной массы, непрозраченъ, хрупокъ, не плавится при бѣлокалільномъ жарѣ и растворяетъ въ водѣ. Это раствореннн (подобно тому какъ для K^2S вын. 21) сопровождается отчасти двойнымъ разложеньемъ съ водою. При накалываннн сухой CaS не поглощаетъ кислорода воздуха. Избытокъ воды разлагаетъ CaS , какъ и многіе другіе сѣрнистыя металлы, осаждаъ известъ (какъ продуктъ разложеньн, известъ препятствуетъ дѣйствию воды на CaS , см. содовые остатки, гл. 12, вын. 12) и образуя въ растворѣ сѣристо-водородное соединеннн CaH^2S^3 , получающееся также при пропусканнн H^2S чрезъ водной растворъ сѣрнистаго кальція, или известн. Растворъ имѣетъ щелочную реакцію. При испареннн разлагается, на воздухѣ поглощаетъ кислородъ. Пятисѣрнистый кальцій Ca^5S въ чистомъ видѣ неизвѣстенъ, но получается въ смѣси съ сѣрноватисто-известковой солью при кипяченнн раствора известн или сѣрнистаго кальція съ сѣрой: $3\text{CaH}^2\text{O}^2 + 12\text{S} = 3\text{CaS}^5 + \text{CaS}^2\text{O}^3 + 3\text{H}^2\text{O}$. Подобное вещество въ нечистомъ видѣ образуется при дѣйствнн воздуха на остатки отъ содоваго производства, служить для полученнн сѣрноватистыхъ солей.

Многіе сѣрнистыя щелочно-земельные металлы фосфоресцируютъ, т. е. обладаютъ свойствомъ свѣтнться въ темнотѣ, послѣ того какъ были подвергнуты дѣйствию солнечнаго и вообще яркаго свѣта. Свѣтимость продолжается нѣкоторое время, но непродолжительно и постепенно гухнетъ. Такая способность фосфоресцировать свойственна въ большей или меньшей мѣрѣ почти всѣмъ тѣламъ

Обращаясь къ кислороднымъ соединеннямъ сѣры, напомнимъ сперва, что

(Беккерель). Дьюаръ (1894) показалъ, что она особенно усиливается при очень низкихъ темпер. (напр. при охлажденнн въ сжиженномъ кислородѣ до -182°), но свѣченнн длнтъ лишь короткое время, а для сѣрнистаго кальція сравнительно долгое время, т. е. на нѣсколько часовъ. Происходитъ фосфоресценція отъ возбуденьнн свѣтомъ на поверхности тѣла особаго состояння движеннн и опредѣляется тѣми самыми лучами свѣта, которые оказываютъ химическое дѣйствіе. Поэтому свѣтъ дневной, или отъ горящаго магнн дѣйствуютъ сильнѣе, чѣмъ свѣтъ лампы. По наблюденнямъ Беккереля, подмѣсь соед. Mn , V и Na^2S (но не K^2S) и т. п., хотя бы въ ничтожно малыхъ количествахъ, совершенно необходима, что даетъ поводъ думать, что образованнн и распаденьн двойныхъ солей составляетъ, быть можетъ, химическую причину явленнн. Соединенн стронція и барія обладаютъ этой способностью едва ли не въ болшей мѣрѣ, чѣмъ соединенн кальція. Масса для этого готовится, напр., чрезъ смѣсь сѣрноватисто-натровой соли съ хлористымъ стронціемъ, причеиъ отъ двойного разложеньн, по прибавленнн спирта, осаждается сѣрноватисто-стронціевая соль, $\text{Sr}^2\text{S}^3\text{O}^3$, которая при прокалываннн оставляетъ сѣрнистый стронцій, свѣтящійся (въ сухомъ состоянн) зелено-вато-желтымъ свѣтомъ. Въ полученной массѣ заключается смѣсь сѣрнистаго стронція, сѣрно-стронціанатвой соли, Na^2S и сѣры. При разныхъ температурахъ прокалываннн и способахъ приготовленнн получается масса, свѣтящаяся различными отбѣнками.

[29] Для примѣра опишемъ сѣрнистыя соединеннн As , Sb и Hg . Трехсѣрнистый мышьякъ или аурипигментъ As^3S^3 встрѣчается въ природѣ и образуется въ чистомъ видѣ, когда растворъ мышьяковистаго ангидрида въ присутствнн HCl приходитъ въ соприкосновенн съ сѣристымъ водородомъ (безъ HCl осадка не образуется). Тогда получается красивый желтый осадокъ: $\text{As}^2\text{O}^3 + 3\text{H}^2\text{S} = 3\text{H}^2\text{O} + \text{As}^3\text{S}^3$, который при накалываннн плавится и улетучивается безъ разложеньн. As^3S^3 легко получается въ коллоидальномъ растворѣ (гл. 1, вын. 57). Сплавляясь, онъ образуетъ полупрозрачную желтую массу и въ этомъ видѣ получается заводскимъ путемъ. Природный имѣетъ удѣльный вѣсъ 3,4, а сплавленный искусственно—2,7. Употребляется какъ желтая краска и вслѣдствіе своей неустойчивости въ водѣ и кислотахъ, менѣе вреденъ, чѣмъ другія соединенн, отвѣчающія мышьяковистой кислотѣ. По типу AsX^2 извѣстенъ реалгаръ AsS ; частица вѣроятно As^2S^4 . Реалгаръ (сандаракъ) находится въ природѣ въ видѣ просвѣчивающихъ красныхъ кристалловъ, удѣльнаго вѣса 3,59, и можетъ быть полученъ искусственно чрезъ сплавленн мышьяка съ сѣрой въ опредѣленной, указанной формулой, пропорціи. Его готовятъ въ болшомъ видѣ, перепояя смѣсь сѣрнаго и мышьяковаго колчедановъ. Подобно аурипигменту, онъ растворяется въ сѣристомъ

кислоты, отвѣчающія хлору, фосфору и углероду, суть окисленные водоро-

калія и даже въ ѣдкомъ кали. Примѣняется онъ въ практикѣ для сигнальных и фейерверочныхъ огней, потому что съ селитрою даетъ вспышку и большое пламя ярко-бѣлаго цвѣта.

Сѣра даетъ съ сурьмою трех- и пятисѣрнистое соединеніе. Первое Sb^2S^3 , отвѣчающее окиси сурьмы, встрѣчается въ природѣ (гл. 19) въ кристаллическомъ состояніи, имѣетъ тогда удѣльный вѣсъ 4,6, представляетъ блестящіе ромбическіе кристаллы сѣраго цвѣта, при нагреваніи плавящіеся. Вещество того же состава получается въ видѣ аморфнаго оранжеваго порошка, при пропусканіи сѣрнистаго водорода въ кислые растворы окиси сурьмы. Въ этомъ отношеніи окись сурьмы опять реагируетъ подобно мышьяковистой кислотѣ, и для нихъ обѣихъ сѣрнистыхъ соединеній растворимы въ сѣрнистомъ аммоніи и сѣрнистомъ калии и легко, особенно для As^2S^3 , получаютъ въ видѣ коллоидныхъ растворовъ. При долгомъ кипяченіи съ водою Sb^2S^3 можетъ быть вполне превращена въ Sb^2O^3 , причемъ развивается H^2S (Eibers). При сплавленіи съ сухими и при кипяченіи съ растворенными щелочами, изъ природной Sb^2S^3 или изъ оранжеваго осадка трехсѣрнистой сурьмы, получается темная масса (зермезъ), имѣвшая въ прежнее время большое примѣненіе въ медицинѣ и содержавшая смѣсь Sb^2S^3 и Sb^2O^3 . Впрочемъ, существуютъ и соединенія этихъ вѣщ. Въ красильномъ дѣлѣ употребляется такъ называемая сурьмяная киноварь, получающаяся при кипяченіи сѣрноватисто-натровой соли (6 частей) съ треххлористою сурьмою (5 частей) и водою (50 частей). Это вещество, вѣроятно, содержитъ строокись сурьмы, т. е. часть кислорода въ окиси сурьмы въ ней замѣщается сѣрою. Подобный же составъ Sb^2O^3S имѣетъ красная шейсовая руда, встрѣчающаяся въ природѣ, и сурьмяное стекло, которое получается при сплавленіи трехсѣрнистой сурьмы съ ея окисью. Изъ сѣрнистыхъ соединеній сурьмы въ особенности часто примѣняется въ практикѣ пятисѣрнистая сурьма, Sb^2S^5 , образующаяся при дѣйствіи слабой кислоты на растворъ такъ называемой соли Шлиппе, а эта послѣдняя есть тѣло орто-сурьмянонатровая соль $SbS(NaS)^3$, отвѣчающая орто-сурьмяной (гл. 19, вым. 41 bis) кис. $SbO(HO)^3$ съ замѣною кислорода сѣрою. Она получается при кипяченіи смѣси природной трехсѣрнистой сурьмы, превращенной въ мелкій порошокъ, съ двойнымъ количествомъ соды и съ половиннымъ колич. сѣры и извести въ присутствіи значительнаго количества воды; при этомъ сода съ известью даетъ ѣдкій натръ, этотъ послѣдній съ сѣрою образуетъ сѣрнистый натрій, растворяющій сѣрнистую сурьму, которая въ этомъ видѣ уже соединяется съ наибольшимъ количествомъ сѣры, такъ что получается соединеніе, отвѣчающее пятисѣрнистой сурьмѣ, растворенной въ сѣрнистомъ натріи. Растворъ прощиваются и кристаллизуютъ, устраняя при этомъ доступъ воздуха, окисляющаго сѣрнистый натрій. Соль эта кристаллизуется

дыстыя соединенія этихъ элементовъ, а потому, представляя окисленіе сѣро-

въ большихъ, желтоватыхъ кристаллахъ, легко растворимыхъ въ водѣ и имѣющихъ составъ $Na^2Sb^2S^4H^2O$. При нагреваніи они теряютъ кристаллизационную воду и потомъ плавятся безъ измѣненія; но на воздухѣ, въ растворѣ и даже въ твердомъ состояніи, солѣ эта становится бурю, вслѣдствіе окисленія сѣры и распаденія соединенія. Такъ какъ она употребляется въ медицинѣ, въ особенности для приготовления пятисѣрнистой сурьмы, то она сохраняется подъ слоемъ спирта, ее нерастворяющаго. Кислоты, прибавленные къ раствору этой соли, выдѣляютъ Sb^2S^3 въ видѣ желто-краснаго порошка, нерастворимаго въ кислотахъ и употребляемаго въ медицинѣ очень часто (*Sulfur auratum antimonii*). Это вещество при накаливаніи выдѣляетъ пары сѣры и оставляетъ трехсѣрнистую сурьму.

Сѣра съ ртутью образуетъ такіе же соединенія, какъ и кислородъ. Полусѣрнистая ртуть Hg^2S , легко распадающаяся на Hg и HgS , получается при дѣйствіи H^2S на растворы солей типа HgX . Сѣрнистая ртуть, отвѣчающая окиси HgS , есть киноварь; получается въ видѣ чернаго осадка при дѣйствіи избытка сѣрво водорода на растворы солей окиси ртути, она нерастворима въ кислотахъ. Если къ раствору $HgCl^2$ прибавитъ нѣкоторое количество воды, содержащей сѣрво водородъ, то образуется первоначально бѣлый осадокъ состава $Hg^2S^2Cl^2$ т. е. соединеніе $HgCl_2HgS$, подобное хлоркиси. При избыткѣ сѣрво водорода получается черный осадокъ HgS . Въ этомъ состояніи сѣрнистая ртуть некристаллична. (При продолжительномъ дѣйствіи многосѣрнистаго аммоніа на черную HgS — происходитъ красное ея видоизмѣненіе). Но если черный осадокъ HgS нагрѣтъ до того, чтобы она улетучивалась, то въ возгонѣ получается красная, кристаллическая сѣрнистая ртуть, вполне одинаковая съ природною киноварью. Въ этомъ состояніи она имѣетъ удѣльный вѣсъ 8,2 и даетъ красный порошокъ, вслѣдствіе чего и употребляется, какъ красная краска, для масляныхъ, пастельныхъ и другихъ красокъ. Она столь мало измѣнчива, что даже азотная кислота на нее не дѣйствуетъ и желудочные соки также не растворяютъ ее, а потому киноварь не ядовита. Въ практикѣ для приготовления киновари поступаютъ чаще всего слѣдующимъ образомъ: смѣшиваютъ 300 частей ртути съ 115 частями сѣры такъ, чтобы образовалась по возможности однородная масса, которую обливаютъ растворомъ 75 частей ѣдкаго кали въ 425 частяхъ воды и смѣсь нагреваютъ до 50° въ течение нѣсколькихъ часовъ, причемъ и выдѣляется красная сѣрнистая ртуть. Процессъ, при этомъ происходящій, состоитъ въ томъ, что первоначально образуется растворимое въ водѣ соединеніе K^2HgS^2 , способное выдѣляться въ видѣ безцвѣтныхъ, шелковистыхъ иголъ, растворяющихся въ ѣдкомъ кали, но водою разлагаемыхъ. Этотъ растворъ при 50° (можетъ быть, притягивая изъ воздуха кислородъ) выдѣляетъ медленно HgS въ кристаллическомъ видѣ.

водорода, можно получить понятіе о кислотныхъ гидратахъ сѣры или о нормальныхъ кислотахъ сѣры:

HC1	H ² S	H ³ P	H ⁴ C	
HC1O	H ² SO ² ?	H ³ PO ² ?	H ⁴ CO	
HC1O ²	H ² SO ² ?	H ³ PO ²	H ⁴ CO ²	
HC1O ³	H ² SO ³	H ³ PO ³	H ⁴ CO ³	
HC1O ⁴	H ² SO ⁴	H ³ PO ⁴	H ⁴ CO ⁴	[30]

Для хлора известны если не гидраты, то соли всѣхъ нормальныхъ гидратовъ, а для сѣры лишь H²S, H²SO³ и H²SO⁴, но зато послѣдніе получаютъ не только въ видѣ гидратовъ, но и въ состояніи прочныхъ ангидридовъ SO² и SO³, образующихся съ отдѣленіемъ тепла изъ сѣры и кислорода. 32 ч. сѣры, соединяясь съ 32 ч. кислорода, т. е. образуя SO², развиваютъ 71 тыс. ед. тепла [31], а если окисленіе идетъ до образованія SO³, то отдѣляется около 103 тыс. ед. тепла. Числа эти сравнимы съ тѣми, которыя соответствуютъ переходу угля въ CO и CO², потому что тогда отдѣляется 29 и 97 тыс. ед. тепла. Этимъ опредѣляется прочность высшихъ окисловъ сѣры и въ этомъ выражается особенность сѣры какъ элемента, хотя и аналогического кислороду, но съ нимъ прочно соединяющагося и этимъ глубоко отличающагося отъ хлора. Высшіе и низшіе окислы хлора—сильные окислители, а высшій окисель сѣры SO³ обладаетъ слабою окислительною способностію, низшій же дѣйствуетъ часто восстановительно и этотъ низшій окисель SO² прямо, горѣніемъ, происходитъ изъ сѣры, какъ CO² изъ угля. При горѣніи сѣры, а также и при окисленіи (обжиганіи) сѣрнистыхъ

Заслуживаетъ упоминанія, что для многихъ сѣрнистыхъ тяжелыхъ металловъ (Cu, Hg, As, Sb, Zn, Cd, Ag, Au) Ливьеръ и Пиктонъ получили соединенія съ H²S сложнаго состава, напр., H²S7CuS (при дѣйствіи H²S на гидратъ окиси мѣди), H²S9CuS (въ присутствіи уксусной к. при избыткѣ H²S) и т. п.

[30] Есть 4 типическихъ водородныхъ соединеній RH, RH², RH³ и RH⁴ и для каждаго изъ нихъ 4 типическихъ окисла. Дальше H⁴ и O⁴ присоединеніе не совершается (глава 15).

[31] Ромбическая сѣра 71,080 ед. тепла, одноклиномѣрная 71,720 ед. тепла, по Томсену.

[31 bis] Но при горѣніи сѣры и сѣрнистыхъ металловъ въ избыткѣ воздуха—всегда получается, хотя и малое количество, SO³, которое съ влагою воздуха даетъ сѣрную кислоту.

и многосѣрнистыхъ металловъ, при накаливаніи ихъ на воздухѣ, образуется почти исключительно сѣрнистый газъ или сѣрнистый ангидридъ или дву-окись сѣры SO² [31 bis]. Его получаютъ практически, сжигая сѣру, желѣзный колчеданъ FeS² или другіе сѣрнистые металлы [32]; такъ напр., его приготовляютъ для проведенія въ свинцовыя камеры (гл. 6) и для непосредственнаго примѣненія (на винокуренныхъ заводахъ, для обездѣвчиванія волоконъ и для другихъ цѣлей), основаннаго на томъ, что сѣрнистый газъ имѣетъ свойство измѣнять нѣкоторыя растительныя вещества и представляетъ свойство восстанавливающей и слабой кислоты [32 bis]. Въ лабораторіяхъ, т. е. въ маломъ размѣрѣ, для приготовленія сѣрнистаго газа удобнѣе всего раскислять сѣрную кислоту, а для этого ее должно нагрѣвать съ углемъ, или съ мѣдью, сѣрою, ртутью и т. п. Уголь производитъ это разложеніе сѣрной

[32] Для производства громадной массы сѣрной кислоты сжигаютъ нынѣ преимущественно природный сѣрный колчеданъ, но уже значительную долю SO² для сей цѣли получаютъ, обжигая цинковыя (ZnS), а отчасти мѣдныя и свинцовыя сѣрнистыя соединенія. Нѣкоторую долю сѣры для камернаго произв. доставляютъ также содовые остатки (вын. 6) и очистительная масса свѣтлѣнаго газа.

[32 bis] Сѣрнистый газъ получается также при разложеніи отъ дѣйствія жара многихъ солей сѣрной кислоты, въ особенности тяжелыхъ металловъ; но для этого требуется весьма сильный жаръ. Это основывается на разложеніи, свойственномъ самой сѣрной кислотѣ. Если H²SO⁴ заставить капать на сильно раскаленную поверхность, то она разлагается на воду, кислородъ и SO², то-есть, на тѣ элементы, изъ которыхъ она получается. Подобное разложеніе совершается и при накаливаніи многихъ сѣрнокислыхъ солей. Даже столь постоянная сѣрнокислая соль, какъ гипсъ, не выдерживаетъ очень сильнаго жара и подвергается такому разложенію, оставая известъ. Еще легче подобное разложеніе совершается въ присутствіи сѣры, потому что тогда кислородъ, освобождающійся при этой реакціи, соединяется съ сѣрой, а также и потому, что металлъ въ такомъ случаѣ можетъ переходить въ сѣрнистое соединеніе. Такъ желѣзный купоросъ, будучи накаленъ съ сѣрою, даетъ сѣрнистое желѣзо и сѣрнистый газъ: FeSO⁴+2S=FeS+2SO². Сѣрная кис. съ S даетъ при 400° очень равномерный токъ чистой SO², чѣмъ и можно иногда пользоваться. Желѣзный колчеданъ FeS² нагрѣтый до 150° съ сѣрою кислототою (уд. вѣсъ 1,75) въ чугунномъ сосудѣ также даетъ много и правильно SO².

кислоты при довольно незначительномъ нагреваніи; при этомъ самъ онъ переходитъ въ углекислый газъ [32 tri], а потому сѣрная кислота, нагревая съ углемъ, развиваетъ смѣсь сѣрнистаго и углекислаго газовъ: $C + 2H^2SO^4 = CO^2 + 2SO^2 + 2H^2O$. Металлы, способные разлагать воду и потому не выделяющіе водорода изъ сѣрной кислоты, способны нерѣдко разлагать сѣрную кислоту съ выдѣленіемъ сѣрнистаго газа, точно также, какъ они разлагаютъ азотную кислоту, образуя низшія степени окисленія азота. Сюда относятся: серебро, ртуть, мѣдь, свинецъ и другіе. Такъ, напр., дѣйствіе мѣди на сѣрную кислоту можетъ быть выражено слѣдующимъ уравненіемъ: $Cu + 2H^2SO^4 = CuSO^4 + SO^2 + 2H^2O$. Такое разложеніе въ лабораторіяхъ производится въ колбѣ съ газопроводной трубкой и требуетъ нагреванія, безъ котораго не совершается [33].

По физическимъ и химическимъ свойствамъ своимъ, сѣрнистый газъ представляетъ большое сходство съ углекислымъ газомъ. Это газъ тяжелый, значительно въ водѣ растворимый, весьма легко сгущающійся въ жидкость, образуетъ среднія и кислыя соли, кислорода прямо не выделяетъ при накаливаніи [34], хотя въ немъ могутъ, какъ въ CO^2 , горѣть такіе металлы, какъ натрій и магній. Сѣрнистый газъ обладаетъ пронзительнымъ запахомъ, извѣстнымъ каждому, потому что онъ развивается при зажиганіи сѣрныхъ спичекъ и при горѣніи сѣры. Для характера сѣрнистаго газа весьма важно припомнить (гл. 2) также, что онъ легче (при -10° или при 0° отъ 2 атмосферъ) сжижается, чѣмъ углекислый газъ (36 атмосферъ при 0°) [35], что SO^2 растворимѣе CO^2

[32 tri] Вмѣстѣ съ тѣмъ изъ угля тогда происходитъ меллитовая кислота (Вернейль).

[33] Эта реакція слѣдующимъ образомъ связана съ термодинамическими данными. Частица водорода H^2 , соединяясь съ кислородомъ ($O=16$), развиваетъ около 69 тысячъ ед. тепла, а частица сѣрнистаго газа SO^2 , соединяясь съ кислородомъ, лишь около 32 тыс. ед. тепла, то-есть, около половины, а потому тѣ металлы, которые не могутъ разложить воды, могутъ еще раскислять сѣрную кислоту въ сѣрнистую.

[34] То-есть, при нагреваніи только диссоциируетъ, а при охлажденіи опять даетъ начальный продуктъ.

(гл. I вын. 30), а именно при 0° 100 об. воды растворяютъ 180 об. CO^2 и 688 об. SO^2 , что въѣсъ частицы $CO^2 = 44$, $SO^2 = 64$, плотность при 0° въ жидкомъ видѣ $SO^2 = 1,43$ (объемъ частицы = 45), а для $CO^2 = 0,95$ (объемъ частицы = 49). Сѣрнистый газъ, хотя составляетъ ангидридъ кислоты, но какъ и углекислый газъ, съ водою прочныхъ соединений не образуетъ, а даетъ растворъ, при нагреваніи выделяющій весь газъ [36]. Кислотный характеръ сѣрнистаго ангидрида выражается ясно въ томъ, что онъ поглощается вполне щелочами, съ которыми даетъ кислыя и среднія соли, легко растворимыя въ водѣ. Въ соляхъ Ва, Са и тяжелыхъ металловъ среднія соли щелочей M^2SO^3 даютъ осадки совершенно такіе же, какъ углещелочныя соли. Соли сѣрнистой кислоты вообще весьма сходны съ соответственными солями угольной. Одну изъ наиболее приготавливаемыхъ солей, а именно **кислую сѣрнисто-натровую соль** $NaHSO^3$ можно получить, пропуская сѣрнистый газъ не только въ растворъ ѣдкаго натра, но и въ растворъ соды до насышенія (CO^2 вытѣсняется); такъ какъ растворимость кислой сѣрнисто-натровой соли гораздо больше растворимости соды, то, послѣ пропусканія сѣрнистаго газа, растворится еще новое количество соды, и такимъ образомъ можно получить весьма крѣпкій растворъ сѣрнистой соли; изъ него охлаждая и испаряя (безъ нагреванія, п. ч. иначе соль выделяетъ SO^2) или прибавляя спирта, легко получить эту соль въ кристаллическомъ видѣ.

[35] При данныхъ температурахъ давленіе этого газа въ какой-либо соли будетъ меньше, чѣмъ углекислаго, если мы сравнимъ выдѣленіе газа изъ соли съ явленіемъ испаренія, какъ указано было при разложеніи углекислострой соли.

Жидкій сѣрнистый ангидридъ примѣняется въ заводскихъ размѣрахъ (Пинте) для полученія холода.

[36] Де-ла-Ривъ, Пьерръ, а особенно Розебумъ изслѣдовали кристаллогидратъ, происходящій изъ SO^3 и H^2O при температурахъ ниже $+7^\circ$ подъ обыкн. давленіемъ и въ замкнутыхъ сосудахъ (при повышенномъ давленіи) при температурахъ ниже $+12^\circ$. Составъ его $SO^3 \cdot 7H^2O$, плотность 1,2. Гидратъ этотъ отвѣчаетъ подобному же гидрату $CO^2 \cdot 8H^2O$ Вроблевскаго.

Соль эта на воздухѣ выдѣляетъ сѣрнистый газъ и притягиваетъ кислородъ, превращающій ее въ Na^2SO^4 . Кислыя сѣрнисто-щелочныя соли способны соединяться не только съ кислородомъ, но и со многими другими веществами, напр., растворъ NaHSO^3 растворяетъ сѣру, образуя сѣрноватистонатровую соль, даетъ кристаллическія соединенія съ алдегидами и кетонами и растворяетъ многія основанія, превращая ихъ въ двойныя соли сѣрнистой кислоты. Обладая способностью притягивать кислородъ, NaHSO^3 способна также поглощать и хлоръ, и потому употребляется такъ же, какъ и сѣрноватистонатровая соль, для удаленія хлора (какъ антихлоръ), въ особенности при бѣленіи тканей, когда требуется удалить послѣдніе слѣды оставшагося въ ткани хлора, который иначе могъ бы дѣйствовать разрушительно. Если растворъ ѣдкой щелочи раздѣлитъ пополамъ и одну половину раствора насытитъ сѣрнистымъ газомъ, а потомъ прибавитъ къ раствору другую половину щелочи, то въ растворѣ получится средняя соль, имѣющая щелочную реакцію, какъ и растворъ соды. Кислая же соль имѣетъ среднюю реакцію [36 bis]. **Средняя натровая соль**

[36 bis] Насыщая NaHSO^3 поташомъ или KHSO^3 содой, Швиккеръ (1889) получилъ NaKO^3 (вообще сѣрнистая к. легко даетъ двойныя соли) въ первомъ случаѣ съ H^2O , а во второмъ съ $2\text{H}^2\text{O}$, что зависитъ, вѣроятно, отъ разности среды, изъ которой образов. кристаллы, но нерѣдко понимается, какъ слѣдствіе неодинаковости двухъ водородовъ сѣрнистой кислоты, что можно допустить, признавая въ сѣрнистой и сѣрной кис. одинъ и тотъ же остатокъ „сульфоксилъ“ (см. далѣе) HSO^2 , соединенный съ H или съ HO. Если же сѣрнистая к. есть $\text{H}(\text{SO}^2\text{H})$, то есть $\text{HSO}^2(\text{OH})$, то въ ней должно признанъ неодинаковость двухъ водородовъ: одинъ прямо связанъ съ S, а другой при посредствѣ кислорода, въ видѣ OH. Тогда одна изъ упомянутыхъ солей будетъ KSO^2ONa , а другая NaSO^2OK , т. е. они изомерны. Возможность этого нельзя отрицать, тѣмъ болѣе, что такое возвращеніе упрощаетъ пониманіе нѣкоторыхъ реакцій сѣрнистой кислоты, но увѣренности здѣсь, по моему мнѣнію, еще нѣтъ, такъ какъ существуетъ хлорангидридъ SOCl^2 равной сѣрнистой кислотѣ $\text{SO}(\text{OH})^2$ съ замѣною OH хлоромъ и ничто не указываетъ на возможность двухъ изомерныхъ первыхъ хлорангидридовъ: ClSO^2OH и HSO^2OCl . Съ своей стороны, я полагаю, что въ настоящее время изомерию двухъ вышеупомянутыхъ солей нельзя считать не-

содержитъ, какъ сода, $\text{Na}^2\text{SO}^3 \cdot 10\text{H}^2\text{O}$, при 33° имѣетъ высшую растворимость, словомъ—очень сходна съ содою. Эта соль не выдѣляетъ сѣрнистаго газа изъ раствора и способна, какъ кислая соль, поглощать кислородъ воздуха и превращаться тогда въ Na^2SO^4 [37].

Кромѣ кислотнаго характера, въ сѣрнистой кислотѣ должно отмѣтить еще характеръ восстановительный. **Восстановительное дѣйствіе** сѣрнистой кислоты, ея ангидрида и ея солей основывается на способности ихъ переходить въ сѣрную кислоту и ея соли. Особенно дѣятельно восстанавливаютъ соли сѣрнистой кислоты; напр. окись азота превращаютъ въ закись азота: $\text{K}^2\text{SO}^3 + 2\text{NO} = \text{K}^2\text{SO}^4 + \text{N}^2\text{O}$. Соли многихъ высшихъ степеней окисленія переходятъ отъ SO^2 въ соли низшихъ формъ, напр. FeX^3 въ FeX^2 , CuX^2 въ CuX , HgX^2 въ HgX , напр. $2\text{FeX}^3 + \text{SO}^2 + 2\text{H}^2\text{O} = 2\text{FeX}^2 + \text{H}^2\text{SO}^4 + 2\text{HX}$. Въ присутствіи водноокислительнымъ образомъ дѣйствуютъ на сѣрнистый газъ: хлоръ ($\text{SO}^2 + 2\text{H}^2\text{O} + \text{Cl}^2 = \text{H}^2\text{SO}^4 + 2\text{HCl}$), іодъ, азотистая кислота, перекись водорода, хлорноватистая, хлорная и другія кислородныя соединенія галоидовъ, хромовая, марганцовая и многія другія металлическія кислоты и высшія степени окисленія, также какъ и всякія перекиси. Свободный кислородъ, въ присутствіи губчатой платины, способенъ окислять сѣрнистый газъ даже и безъ присутствія воды, при этомъ получается ангидридъ сѣрной кислоты SO^3 , такъ что этотъ послѣдній можно получить, пропуская смѣсь сѣрнистаго газа съ кислородомъ черезъ накаленную губчатую платину или, какъ дѣлаютъ на заводахъ для приготовленія сѣрнаго ангидрида (способъ К. Вилклера), черезъ азбестъ или пемзу, смоченные растворомъ солей платины и прокаленные. Сѣрнистый газъ вполне поглощается нѣкоторыми высшими сомнѣнно доказанной, а потому на нее нельзя опираться.

[37] Среднія соли Ca и Mg слабо, но кислыя легко растворяются въ водѣ. Такія кислыя соли находятъ много практическихъ применій, напр. кислая сѣрнистоизвестковая соль применяется для полученія изъ древесныхъ опилокъ той клѣтчатки (целлюлозы), которая употребляется въ подмѣсъ къ волокнистой массѣ для приготовленія бумаги.

окислами, напр. перекисью барія и двуокисью свинца ($PbO^2 + SO^2 = PbSO^4$) [38]. Есть, однако, случаи, когда сѣрнистый газъ дѣйствуетъ, какъ вещество окисляющее, т. е. **раскисляется** въ присутствіи веществъ, способныхъ поглощать кислородъ еще энергичнѣе самого сѣрнистаго газа. Такое окислительное дѣйствіе происходитъ на счетъ образованія сѣрнистаго водорода, или сѣрнистыхъ металловъ, причѣмъ кислородъ сѣрнистаго газа служитъ для окисленія. Такъ, двухлористое олово $SnCl^2$ въ водномъ растворѣ съ сѣрнистымъ газомъ даетъ осадокъ сѣрнистаго олова SnS^2 , т. е. SO^2 раскисляется до H^2S , а SnX^2 окисляется въ SnX^4 . Растворъ сѣрнистаго газа, дѣйствуя на цинкъ, переходящій при этомъ въ растворъ, водорода не выдѣляетъ, но прямо присоединяется [39], и при

[38] Эту реакцію употребляютъ для удержанія SO^2 изъ смѣси газовъ. PbO^2 коричневаго цвѣта; соединившись съ SO^2 даетъ $PbSO^4$, соль бѣлаго цвѣта,—реакція очевидна и по измѣненію цвѣта, и по отдѣленію при этомъ тепла. Отъ дѣйствія свѣта, хотя медленно, SO^2 разлагается, выдѣляя сѣру и образуя SO^3 . Этимъ объясняется то наблюдение, что SO^2 , приготовленная въ темнотѣ, даетъ въ $AgClO^4$ бѣлый осадокъ Ag^2SO^3 , а приготовленная при свѣтѣ, хотя бы и разсѣянномъ, она даетъ темный осадокъ. Зависитъ это, конечно, отъ того, что освободившаяся сѣра даетъ тогда сѣрнистое серебро—чернаго цвѣта. Примѣчательно, что SO^2 прямо присоединяется къ нѣк. солямъ, напр. KJ (Пешаръ, 1900), $KCNS$ (Fox, 1902) и др.

[39] Шенебейнъ замѣтилъ, что при этомъ жидкость окрашивается въ желтый цвѣтъ и получаетъ способность **обесцвѣчивать** лакмусъ и индиго. Шютценбергеръ показалъ, что это зависитъ отъ содержанія въ растворѣ цинковой соли особой, весьма сильно восстанавливающей кислоты; такъ, желтый растворъ выдѣляетъ съ солями окиси мѣди красный осадокъ водородистой мѣди, или металлическую мѣдь, а съ солями серебра и ртути выдѣляетъ эти металлы. Такой же точно растворъ получается при дѣйствіи цинка на кислую сѣрниснатровую соль безъ доступа воздуха и при охлажденіи. Желтая жидкость сильно поглощаетъ кислородъ воздуха, образуя соль сѣрнистой кислоты. Если растворъ $NaHSO^3$ обработать цинковою пылью при избыткѣ SO^2 (при этомъ: $2NaHSO^3 + Zn + SO^2 = ZnSO^3 + Na^2S^2O^4 + H^2O$) и осадить известью, то въ растворѣ будетъ натровая соль. Крѣпкіе растворы съ $NaCl$ выдѣляютъ кристаллы, которые должно сохранять и сушить безъ доступа воздуха. Растворъ этихъ кристалловъ имѣетъ вышеуказанное, обесцвѣчивающее и восстанавливающее свойство. Эти кристаллы содержатъ натровую соль вишея

этомъ происходитъ соль **водородосѣрнистой кислоты** (Acide hydrosulfureux) ZnS^2O^4 . Свободная кислота ($H^2S^2O^4 = H^2 + 2SO^2$) еще менѣе постоянна, чѣмъ ея соли. Способность сѣрнистаго газа соединяться съ различными веществами, очевидна въ соединеніи SO^2 съ H^2 и съ O , проявляется также въ томъ, что SO^2 , какъ CO , соединяется въ Cl^2 , образуя хлороангидридъ сѣрной кислоты SO^2Cl^2 , о чѣмъ мы скажемъ далѣе. Та же самая способность къ соединеніямъ проявляется и въ весьма характерномъ образованіи особеннаго ряда солей, полученныхъ Пеллузомъ и Фреми. При температурѣ— 10° , или ниже, окись азота, NO , поглощается щелочнымъ растворомъ сѣрнисно-щелочныхъ солей. При этомъ образуется особый рядъ **нитросѣрнихъ солей**. При повышеніи температуры такія соли не происходятъ, а окись азота восстанавливается въ закись. На холоду же по истеченіи нѣкотораго времени жидкость, насыщенная окисью азота, выдѣляетъ призматическіе кристаллы, похожіе на кристаллы селитры. Составъ калиевой соли есть $K^2SN^2O^5$, т. е. такая соль содержитъ элементы сѣрниснокалиевой соли и окиси азота [40].

кислоты, которая носитъ названіе **водородосѣрнистой кислоты** ($=H^2 + 2SO^2$). Кристалла сперва приписывали составъ $HNaSO^3$, затѣмъ оказалось, что соль водорода не содержитъ и представляетъ составъ $Na^2S^2O^4 + 2H^2O$ (Бернтсенъ). При дѣйствіи гальваническаго тока на растворъ кислой сѣрниснатровой соли образуется та же самая кислота, причѣмъ дѣйствуетъ водородъ въ моментъ своего выдѣленія. Если SO^2 сходна по составу съ CO^2 , то водородосѣрнистая кислота $H^2S^2O^4$ сходна съ шавелевой $H^2C^2O^4$. Можно думать, что удастся получить и аналогъ муравьиной кислоты SH^2O^3 . Муассанъ (1902) показалъ, что водородистый калий, а также водородистыя соед. Na , Li , Sr и др. прямо поглощаютъ SO^2 , если онъ находится въ разбавленномъ или разрѣженномъ состояніи (иначе взрываетъ), образуя соль водородосѣрнистой кисл. и выдѣляя водородъ: напр. $2KH + 2SO^2 = K^2S^2O^4 + H^2$.

[40] Непостоянство этой соли чрезвычайно велико и можетъ быть уподоблено непостоянству соединенія $FeSO^4$ съ NO , потому что при нагрѣніи, или при контактномъ вліяніи губчатой платины, угля и т. п., соль эта уже разлагается на K^2SO^4 и N^2O . Сухая соль при 130° выдѣляетъ NO и даетъ обратно K^2SO^3 . До сихъ поръ не удалось получить свободной кислоты. Съ этими солями сходенъ открытый Фреми (1845) рядъ **сульфоазотистыхъ солей**. Получаются онѣ при пропусканіи тока сѣр-

Къ ряду такихъ же сложныхъ и въ нѣкоторыхъ условіяхъ непостоянныхъ

нистаго газа въ водной, крѣпкой и сильнокислотной растворъ азотистокислотной соли. Въ водѣ онѣ растворимы, но отъ избытка щелочи осаждаются. Первый продуктъ дѣйствія имѣетъ составъ $K^2NS^2O^3$. Онъ превращается затѣмъ, при дальнѣйшемъ дѣйствіи сѣрной кислоты, воды и др. реагентовъ въ рядъ подобныхъ же сложныхъ солей, изъ которыхъ многія соли калия хорошо кристаллизуются. Надо думать, что главная причина образованія столь сложныхъ соединенийъ состоитъ въ томъ, что въ нихъ находится непредѣлимый вещество: NO , KNO^2 и $KHSO^3$; всѣ онѣ способны въ окисленію и дальнѣйшимъ другимъ соединеніямъ, а потому легко соединяются между собою. Разложеніе такихъ соединенийъ, при нагреваніи ихъ раствора, зависитъ отъ того, что восстанавливающая сѣрная кислота раскисляетъ азотистую к. до амміака. По моему мнѣнію, простѣйшимъ образомъ, составъ сульфазотистыхъ солей можетъ быть отнесенъ къ составу амміака, въ которомъ водородъ замѣняется остаткомъ сѣрнокислыхъ солей. Если изобразить сѣрнокислотную соль какъ $KOKSO^3$, то группа KSO^3 эквивалентна (по закону замѣненій) HO и водороду. Съ водородомъ она образуетъ кислоту сѣрностокислотную соль $HKSO^3$. Поэтому группировка KSO^3 можетъ замѣнить водородъ и въ амміакѣ. Крайній предѣлъ такого замѣненія $N(KSO^3)^3$ по составу подходитъ, судя по многимъ анализамъ (1870), къ составу сульфазотистой соли, легко образующейся одновременно со щелочью при дѣйствіи K^2SO^3 на KNO^2 , какъ это и выражается уравненіемъ: $3K(KSO^3) + KNO^2 + 2H^2O = N(KSO^3)^3 + 4HKO$. Исслѣдованія Берглунда и особенно Рагга (1887) совершенно оправдали мои заключенія и показали, что должно отличать слѣдующіе типы солей, отвѣчающихъ NH^3 , если чрезъ X означить сульфоксилъ HSO^3 , то-есть остатокъ сѣрной кислоты, въ которомъ водородъ замѣненъ калиемъ, слѣд., $X = KSO^3$: 1) NH^3X , 2) NH^2X^2 , 3) NX^3 , 4) $N(OH)X$, 5) $N(OH)X^2$, 6) $N(OH)^2X$, подобно тому какъ $NH^3(OH)$ есть гидросилиаминъ, $NH(OH)^2$ есть гидратъ закиси азота и $N(OH)^3$ ортоазотистая кислота. Упомянутый классъ соединенийъ находится въ ближайшемъ отношеніи къ амміакъ сѣрной к., къ тому разряду сѣрностокислотныхъ соединенийъ, который отвѣчаетъ «камернымъ кристалламъ»⁴ и имъ отвѣчающимъ кислотамъ, о которыхъ упоминается далѣе. Исслѣдованія Дайверса (Diversъ съ сотрудниками) выяснили отношенія образующихся веществъ къ амміачнымъ производнымъ. Для примѣра, упоминаемъ, что при охлажденіи до 0° растворъ $2HN^2NaSO^3$ съ $NaNO^2$ даетъ $NaHO$ и соль $N(OH)(NaSO^3)^2$ а она (очень растворима) съ KCl даетъ калийную соль, труднѣе растворимую. Эта соль при кипяченіи раствора даетъ сперва $KHSO^3 + NH(OH)(KSO^3)$, а потомъ и весь калий даетъ сѣрнокислотную соль: $N(OH)(KSO^3)^2 + 2H^2O = K^2SO^3 + NH^3(OH)H^2SO^4$, т. е. сѣрнокислотную соль гидросилиамина. Крѣпкій растворъ хло-

соединеній относится еще нѣсколько другихъ веществъ, образуемыхъ окислами азота и окислами сѣры. При производствѣ сѣрной кислоты, въ свинцовыхъ камерахъ (гл. 6) приходятъ въ соприкосновеніе оба эти рода окисловъ между собою и даютъ кристаллическія соединенія, если воды будетъ недостаточно для образованія сѣрной кислоты. Ихъ называютъ **камерными кристаллами**. Составъ ихъ чаще всего выражается формулою $NHSO^5$. Это есть соединеніе остатковъ NO^2 азотной и HSO^3 сѣрной кислотъ или **нитрозосѣрная кислота** NO^2SHO^3 , если нитрозную выразить чрезъ $OHSHO^3$ и азотную чрезъ NO^2OH , проще же всего считать вещество это за сѣрнистую кислоту, SH^2O^3 , въ которой одинъ водородъ замѣненъ остаткомъ азотной к., NO^2 : $S(NO^2)HO^3$. Пластинчатые кристаллы этого вещества, плавящагося около 70° , получаютъ при прямомъ дѣйствіи N^2O^3 (или NO^2 , но не NO , которая сѣрную кислоту не поглощается) на сѣрую кислоту (Вельцинъ и др.), особенно содержащую ангидридъ; они образуются также и при дѣйствіи низшей степени окисленія сѣры SO^2 на азотную кислоту [41].

ристоводороднаго гидросилиамина съ сѣрнистымъ газомъ прямо даетъ кристаллическую, мало растворимую, однозамѣщенную кислоту, $NH^2SO^3H = NH^2OH + SO^2$. Двухъ и три замѣщенные кислоты NHX^3 и NX^3 съ водою легко даютъ H^2SO^4 и эту однозамѣщенную кислоту. Двухзамѣщенная кислота NHX^2 легко образуется при дѣйствіи NH^3 на первый хлорангидридъ сѣрной к. SO^2HCl . Соединенія, содержащія водный остатокъ, напр. $N(OH)X^2$, вообще образуются при дѣйствіи азотистой к., которая въ видѣ орто-гидрата $=N(OH)^3$.

[41] Нитрозосѣрная к. $NHSO^3$ легко кристаллизуется, плавится при 73° , даетъ хлорангидридъ (см. далѣе) и ангидридъ (тоже), но особыхъ солей не даетъ, потому что даже водою, а тѣмъ болѣе щелочами разлагается. Въ камерномъ производствѣ участвуютъ низшія степени окисленія азота и сѣры. Они съ кислородомъ воздуха окисляются и даютъ нитрозосѣрную кислоту, напр., $2SO^2 + N^2O^3 + O^2 + H^2O = 2NHSO^3$. Въ крѣпкой сѣрной кислотѣ соединеніе это растворяется безъ измѣненія, и такой растворъ при разбавленіи водою (когда уд. вѣсъ достигаетъ 1,5) даетъ H^2SO^4 и N^2O^3 , а при дѣйствіи SO^2 образуетъ NO , которая сама по себѣ (безъ присутствія азотной кислоты или кислорода) не растворяется въ сѣрной кислотѣ. Этими реакціями пользуются при улавливаніи окисловъ азота въ коксовыхъ башняхъ Гей-Люссака и для

Къ числу продуктовъ присоединенія сѣрнистой кислоты относится также сѣрноватистая кислота $\text{H}^2\text{S}^2\text{O}^3$, т. е. соединеніе сѣрнистой кислоты съ сѣрой. Какъ сѣрнистая к. H^2SO^3 съ кислородомъ даетъ H^2SO^4 , такъ съ сѣрою она образуетъ $\text{H}^2\text{S}^2\text{O}^3$. Она въ свободномъ видѣ очень непрочна, а извѣстна лишь въ видѣ солей, происходящихъ при прямомъ дѣйствіи сѣры на среднія соли сѣрнистой кислоты, и если стремятся выдѣлить ее въ свободномъ видѣ, она распадается на тѣ элементы, изъ которыхъ можетъ быть получена, то есть на сѣру и сѣрнистую кислоту. Изъ солей этой кислоты наиболѣе употребляется сѣрноватисто-натровая соль $\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (называемая въ фотографіи обыкновенно гипосульфитомъ) въ видѣ безцвѣтныхъ кристалловъ, не измѣняющихъ отъ кислорода воздуха ни въ сухомъ видѣ, ни въ растворѣ. При посредствѣ этой соли легко получить многія другія соли этой кислоты [41 bis], хотя не для всѣхъ основаній; такія основанія, какъ глиноземъ, окись желѣза, хрома и другія, не даютъ солей сѣрноватистой кислоты, какъ не образуютъ они прочныхъ соединеній и съ угольною кислотою. Каждый разъ, когда могутъ происходить такія соли (равно какъ и

выдѣленія изъ полученнаго раствора поглощеннаго окисловъ азота въ Gloverовой башнѣ смѣшанныхъ камеръ. Хотя окись азота не поглощается сѣрою кислотою, но она реагируетъ (Rose, Brünig) съ ея ангидридомъ, образуя SO^2 и кристаллическое вещество $\text{N}^2\text{S}^2\text{O}^3 = 2\text{NO} + 3\text{SO}^2 - \text{SO}^2 = \text{N}^2\text{O}^2\text{2SO}^3$. Его можно разсматривать, какъ ангидридъ нитроосѣрной кислоты, потому что $\text{N}^2\text{S}^2\text{O}^3 = 2\text{NHSO}^2 - \text{H}_2\text{O}$, плавится 217° , вода его разлагаетъ, какъ и нитроосѣрную кислоту на H^2SO^4 и N^2O^3 . Такъ какъ B^2O^3 , As^2O^3 , Al^2O^3 и др. окислы вида R^2O^3 способны соединяться съ сѣрнымъ ангидридомъ въ подобныя же, водоо разлагаемыя вещества, то упомянутое соединеніе не представляетъ какого-либо особаго исключительнаго явленія. Сѣрный ангидридъ соединяется также съ NO^2 , образуя соед. $\text{N}^2\text{O}^4\text{2SO}^3$, которое при нагреваніи даетъ кислородъ и вышеуказанный ангидридъ $\text{N}^2\text{S}^2\text{O}^3$. Къ подобнымъ же соед. относится продуктъ, полученный Веберомъ (1891) при дѣйствіи хлористаго нитрозила на сѣрный ангидридъ, состава NOClSO^2 . Но хлористый нитрозилъ NOCl съ H^2SO^4 даетъ и NHSO^2 , выдѣляя HCl .

[41 bis] Для сѣрноватистой к. извѣстно много двойныхъ солей, подобныхъ $\text{PbS}^2\text{O}^3\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^3$, $12\text{H}^2\text{O}$, $\text{CaS}^2\text{O}^3\text{3K}^2\text{S}^2\text{O}^3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и т. п. (Фортманъ, Швиккеръ, Фокъ и др.).

сама кислота), онѣ распадаются на сѣрнистую кислоту и сѣру; притомъ, во многихъ случаяхъ элементы сѣрноватистой кислоты дѣйствуютъ раскислительнымъ образомъ, образуя сѣрную кислоту чрезъ отнятіе кислорода отъ окисловъ, могущихъ раскисляться; напр. соли окиси желѣза, при дѣйствіи солей сѣрноватистой кислоты, выдѣляютъ сѣру и переходятъ въ соли закиси желѣза. Соли сѣрноватистой кислоты, отвѣчающія щелочнымъ металламъ, получаютъ непосредственно, кипятя растворъ средней сѣрнито-щелочной соли съ сѣрой: $\text{Na}^2\text{SO}^3 + \text{S} = \text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^3$. Тѣ же самыя соли образуются при дѣйствіи сѣрнистаго газа на растворы сѣрнистыхъ металловъ, напр. сѣрнистый натрій, растворенный въ водѣ, даетъ, при дѣйствіи струи SO^2 , сѣру и сѣрноватисто-натровую соль: $2\text{Na}^2\text{S} + 3\text{SO}^2 = 2\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^3 + \text{S}$. Многосѣрнистые щелочные металлы, оставаясь на воздухѣ и притягивая кислородъ его, образуютъ также сѣрноватистыя соли [42]. Смѣсь

[42] Такъ, окисляясь на воздухѣ, соловые остатки, содержащія CaS , даютъ сперва многосѣрнистый кальцій, а потомъ сѣрноватистую соль извести CaS^2O^3 . Если желѣзо или цинкъ дѣйствуютъ на растворъ сѣрнистой кислоты, то кромѣ водородосѣрнистой кислоты (выш. 39), первоначально происходящей въ растворѣ, образуется смѣсь солей сѣрнистой и сѣрноватистой кислоты: $3\text{SO}^2 + \text{Zn}^2 = \text{ZnSO}^2 + \text{ZnS}^2\text{O}^3$. Въ этомъ случаѣ, какъ и при образованіи водородосѣрнистой кислоты, водорода не выдѣляется. Одинъ изъ обыкновеннѣйшихъ и общихъ способовъ образованія солей сѣрноватистой кислоты состоитъ въ реакціи сѣры на растворъ щелочей. Такая реакція сопровождается образованіемъ сѣрнистыхъ металловъ и сѣрноватистыхъ солей, точно такъ, какъ реакція хлора на щелочи сопровождается образованіемъ хлористыхъ металловъ и хлорноватистыхъ солей; значитъ, въ этомъ отношеніи сѣрноватистыя соли имѣютъ такое же положеніе въ ряду соединеній сѣры, какое имѣютъ хлорноватистыя соли въ ряду соединеній хлора. Реакція ѣдкаго натра на сѣру, взятую въ избытокъ, выразится такъ: $6\text{NaHO} + 12\text{S} = 2\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^3 + \text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^3 + 3\text{H}^2\text{O}$. Такимъ образомъ, сѣра растворяется въ щелочахъ. На заводахъ $\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^3$ приготавливаютъ, прокаливая сперва сѣрноватую соль съ углемъ, получается Na^2S , его растворяютъ въ водѣ и на растворъ дѣйствуютъ сѣрнистымъ газомъ. Когда растворъ сдѣлается слабосильнымъ, реакція кончена. Къ такой кислой жидкости прибавляютъ нѣкоторое количество щелочи и жидкость выпариваютъ до кристаллизаціи. Приготавливаютъ также сѣрноватисто-натровую соль двойнымъ разложеніемъ раство-

растворы Na_2S и Na_2SO_3 при дѣйствіи іода даетъ 2NaI и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Римой известковой соли съ сѣрнатровою или углекислотою соли, причемъ получаютъ въ осадкѣ сѣрно- или углекислотную соль. Сѣрноватистозавесковую соль приготавливаютъ или посредствомъ сѣрнистаго кальція, дѣйствуя на него сѣрнистымъ газомъ, или замѣняютъ сѣрнистый кальцій содовыми остатками.

Кристаллы сѣрноват.-натр. соли $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ постоянны, не вывѣтриваются и растворяются при 0° въ 1 части, при 20° —въ 0,6 ч. воды. Растворъ этой соли при непродолжительномъ кипяченіи не измѣняется, но при продолжительномъ выдѣляетъ сѣру. Кристаллы при 56° плавятся, а при 100° выдѣляютъ всю содержащуюся въ нихъ воду. Сухая соль при накаиваніи даетъ сѣрнистый натрій и сѣрнатровою соль. Растворъ сѣрноватистонатровой соли съ кислотами скоро мутится, выдѣляя весьма мелкую, порошкообразную сѣру (вын. 10), и если количество прибавленной кислоты было значительно, то выдѣляется вмѣстѣ съ тѣмъ и сѣрнистый газъ: $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{H}_2\text{O} + \text{S} + \text{SO}_2$. Сѣрноватистонатровая соль употребляется во многихъ случаяхъ въ практикѣ; въ фотографіи она употребляется для растворенія хлористаго и бромистаго серебра. Растворяющая способность $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ относительно хлористаго серебра можетъ служить для извлеченія этого металла въ видѣ хлористаго серебра изъ его рудъ. При такомъ раствореніи происходитъ растворимая двойная соль серебра и натрія: $\text{AgCl} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{NaCl} + \text{AgNaS}_2\text{O}_3$. Сѣрноватистонатровая соль есть антихлоръ, то-есть, вещество, препятствующее разрушительному дѣйствію свободного хлора, потому что она весьма легко окисляется хлоромъ, причемъ получаются сѣрная кислота и хлористый натрій. Реакція $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ съ іодомъ идетъ иначе и чрезвычайно замѣчательна по той точности, съ какою она совершается. Іодъ отнимаетъ половину натрія отъ этой соли и превращаетъ ее въ тетраионовою соль: $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 = 2\text{NaI} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$. Эта реакція служитъ для опредѣленія количества свободного іода. Такъ какъ іодъ выдѣляется хлоромъ изъ іодистаго калия, то этимъ путемъ можно опредѣлять и количество свободного хлора, если прибавить къ жидкости, содержащей хлоръ, іодистаго калия. Такъ какъ многія высшія степени окисленія способны выдѣлять іодъ изъ іодистаго калия, или хлоръ изъ хлористаго водорода (напр., высіе окислы марганца, хрома и т. п.), то посредствомъ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и освобождающагося іода можно судить и о количествѣ этихъ высшихъ степеней окисленія. Это составляетъ сущность іодометрическаго приѣма—титрованнаго (объемнаго) способа анализа. Подробности должно искать въ аналитической химіи.

Прибавляя мало-по-малу раствора свинцовой соли къ раствору сѣрноватистонатровой соли, получаютъ (сначала образуется растворимая двойная соль, а при быстрой реакціи PbS) бѣлый осадокъ сѣрноватистосвинцовой соли, PbS_2O_3 . Это вещество, нагрѣтое до 200° , пре-

Хотя горячая сѣра и образуетъ лишь малое количество SO_3 , а переходить почти вся въ сѣрнистый газъ, но эту послѣдній можно многими способами превратить въ слѣдующую степень окисленія, а именно въ сѣрный ангидридъ SO_3 , который представляетъ при обыкновенной температурѣ вещество легкоплавкое (15°), твердое, кристаллическое, легко летучее (46°) и сильно притягивающее влагу. Хотя сѣрный ангидридъ происходитъ чрезъ присоединеніе кислорода къ SO_2 , но въ немъ сильно развита способность къ дальнѣйшимъ соединеніямъ, напр. съ H_2O , HCl , NH_3 , со многими углеводородами, даже съ H_2SO_4 , V_2O_5 , N_2O_3 и т. п., не говоря уже объ основаніяхъ, которыя прямо горятъ въ его парахъ, образуя соли (при слѣдахъ влаги, см. гл. 9, вын. 29) [42 bis]. Для окисленія сѣрнистаго газа SO_2 въ сѣрный ангидридъ SO_3 должно брать сухой кислородъ (или воздухъ) и въ смѣси съ сѣрнистымъ газомъ пропускать чрезъ накалившую губчатую платину, при дѣйствіи которой происходитъ SO_3 . Увеличеніе давленія (Hänsch) ускоряетъ эту реакцію. Если образующійся продуктъ пропускать въ охлаждаемый сосудъ, то на стѣнкахъ его осадится кристаллическій сѣрный ангидридъ, но такъ какъ отъ слѣдовъ влаги трудно избавиться, то въ немъ содержатся всегда соединенія съ гидратомъ: $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ и $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_{13}$, подмѣсъ которыхъ измѣ-

терпѣваетъ измѣненіе и на воздухѣ загорается. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, смѣшанная съ растворомъ солей окиси мѣди, возобновляетъ эти послѣднія въ соли закиси; но происходящая закись мѣди не осаждается, потому что переходить въ состояніе сѣрноватистой соли, а именно образуетъ двойную соль съ взятой $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Такая двойная соль закиси мѣди служитъ отличнымъ возобновляющимъ средствомъ; при нагрѣваніи растворъ ея выдѣляетъ черный осадокъ сѣрнистой мѣди.

Думали одно время, что всѣ соли сѣрноватистой кислоты существуютъ только съ водою, и тогда полагали, что онѣ имѣютъ составъ $\text{H}_4\text{S}_2\text{O}_4$ или H_2SO_2 , но Поппъ получилъ и безводныя соли.

[42 bis] Жидкій, расплавленный SO_3 растворяетъ сѣрный цвѣтъ и осаждаетъ синее затвердѣвающее вещество, которому приписываютъ составъ S^2O_3 , п. ч. оно не прочно и легко разлагается на SO_2 и S (Веберъ 1891). Подробности и природа вещества—неизвѣстны. Селень и теллуръ съ SO_3 даютъ SSeO_3 и STeO_3 .

нлеть свойства ангидрида до такой степени (Веберъ), что прежде признавали даже два видоизмѣненія ангидрида. Тотъ же самый (не совершенно чистый, а совершенно безводный) образуется при перегонкѣ надъ форфорнымъ ангидридомъ) сѣрный ангидридъ можетъ быть полученъ изъ нѣкоторыхъ безводныхъ или содержащихъ малое количество воды солей сѣрной кислоты, разлагающихся при накаливаніи. Такова, напр., кислая сѣрнонатровая соль NaHSO^4 и изъ нея образующаяся пиро-или дву-сѣрнатровая соль $\text{Na}_2\text{S}^2\text{O}^7$ (гл. 12), дающая при накаливаніи сѣрный ангидридъ. Къ солямъ, легко дающимъ при накаливаніи сѣрный ангидридъ, относится желѣзный купоросъ, т. е. сѣрножелѣзистая соль или соль закиси желѣза FeSO^4 . Она содержитъ кристаллизационную воду и при накаливаніи сперва ее выдѣляетъ (хотя послѣдній пай съ трудомъ, какъ у $\text{MgSO}^4 \cdot 7\text{H}^2\text{O}$); при дальнѣйшемъ накаливаніи происходитъ разложіе части сѣрнаго ангидрида закисью желѣза ($\text{SO}^3 + 2\text{FeO}$), которая превращается въ окись желѣза Fe^2O^3 , а отъ этого часть сѣрнаго ангидрида переходитъ въ сѣрнистый газъ. Такимъ образомъ, продуктами разложіенія желѣзнаго купороса будутъ: окись желѣза Fe^2O^3 , сѣрнистый SO^2 и сѣрный SO^3 ангидриды, по уравненію: $2\text{FeSO}^4 = \text{Fe}^2\text{O}^3 + \text{SO}^2 + \text{SO}^3$. Такъ какъ съ 2FeSO^4 остается еще часть H^2O , то въ результатъ получается отчасти гидратъ H^2SO^4 и въ немъ растворенный ангидридъ SO^3 . Такимъ образомъ приготавливали долгое время сѣрную кислоту; это производство было нѣкогда развито около Нордгаузена, почему получающаяся изъ желѣзнаго купороса сѣрная кислота носитъ названіе **дымящей, нордгаузенской кислоты** или **купороснаго масла**. Въ настоящее время дымящую сѣрную кислоту готовить, пропуская летучіе продукты разложіенія купороса въ крѣпкую сѣрную кислоту, приготовленную обыкновеннымъ способомъ. Сѣрнистый газъ въ ней не растворяется, а сѣрный ангидридъ поглощается. Его можно готовить не только накаливаніемъ FeSO^4 , или $\text{Na}_2\text{S}^2\text{O}^7$ (стр. 375, разложіе идетъ при 600°), но также и при накалива-

ніи смѣси послѣдней соли съ MgSO^4 (Вольтерсъ), п. ч. тогда остается прочная двойная соль $\text{MgNa}^2(\text{SO}^4)^2$, или прямымъ соед. SO^2 съ O при дѣйстви губчатой платины или азбеста, покрытаго платиновою чернью. Нордгаузенская сѣрн. кис., легко выдѣляя сѣрный ангидридъ, на воздухѣ дымитъ, почему и называется еще **дымящею сѣрною кислотою**; дымъ этотъ есть нечто иное, какъ пары сѣрнаго ангидрида, соединяющіеся на воздухѣ съ влажностью и превращающіеся тогда въ нелетучую сѣрную кислоту (гидратъ) [43]. Въ нордгаузенской сѣрной кислотѣ содержится особое соединіе SO^3 съ H^2SO^4 или **пиросѣрная кислота**.

[43] Нордгаузенская сѣрная кислота можетъ служить самымъ простымъ средствомъ для приготовленія сѣрнаго ангидрида. Для этого ее наливаютъ вѣ стеклянную реторту, которая нагревается, а шейку реторты плотно вставляютъ въ горло хорошо охлаждаемой колбы, устранивъ доступъ влаги посредствомъ соединенія приемника съ трубкою для высушиванія воздуха. Изъ реторты при нагреваніи выдѣляются пары SO^3 , котор. сгущаются въ приемникѣ, но получаемяе кристаллы содержатъ подмѣсъ сѣрной кислоты, т. е. гидрата. Многократно перегоняя съ фосфорнымъ ангидридомъ, можно затѣмъ выдѣлить чистый ангидридъ SO^3 , особенно работая безъ доступа воздуха, напр., въ запаянномъ сосудѣ. Не совершенно свободный отъ гидрата, т. е. обыкновенный сѣрный ангидридъ представляетъ бѣлое, снѣго-образное вещество, весьма летучее, кристаллизующееся (обыкновенно при возгонкѣ) въ длинныя шелковистыя призмахъ и только при тщательной веденной перегонкѣ надъ P^2O^6 дающихъ чистый ангидридъ. Свѣже-приготовленные кристаллы почти чистаго ангидрида плавятся при 16° въ безвѣстную жидкость, имѣющую удѣльный вѣсъ при $26^\circ = 1,91$, а при $47^\circ = 1,81$; перегоняется при 46° . При долгомъ сохраненіи ангидрида, содержащаго хотя бы малые слѣды воды, съ этимъ веществомъ происходитъ измѣненіе такого рода, что малое количество H^2SO^4 соединяется мало-по-малу съ большимъ количествомъ SO^3 , образуя полисѣрную кислоту $\text{H}^2\text{SO}^4 \cdot n\text{SO}^3$, трудно (даже до 100° —Мариньякъ) плавкая, но при нагреваніи разрушающаяся. При полномъ отсутствіи воды этого возрастанія температуры плавленія при храненіи нѣтъ (Веберъ), и тогда ангидридъ долго остается жидкимъ, плавится и застываетъ около $+15^\circ$, перегоняется около 46° , уд. вѣсъ 1.94 при 16° . Трудно плавкій ангидридъ, получаемый при храненіи обыкновеннаго, представляетъ шелковистые кристаллы, которые многие химики считаютъ и понынѣ полимернымъ видоизмѣненіемъ, хотя на основаніи работы Вебера вѣроятнѣе признать въ немъ полигидраты $\text{H}^2\text{SO}^4(\text{SO}^3)_n$, какъ указано выше.

т. е. неполный ангидридъ сѣрной кислоты $\text{H}^2\text{S}^2\text{O}^7$, аналогическій по составу $\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^7$, $\text{K}^2\text{Cr}^2\text{O}^7$ и относящійся къ H^2SO^4 , какъ пирофосфорная к. относится къ H^2PO^4 . Связь, которая скрѣпляетъ H^2SO^4 съ SO^3 , однако непрочна, какъ видно изъ того, что SO^3 можно легко выдѣлить изъ такого соединенія слаб. нагрѣваніемъ. Чтобы получить опредѣленное соединеніе, нордгаузенскую кислоту охлаждають до 5° , а еще лучше—сперва перегоняють часть ея, чтобы въ дистиллатъ перешелъ весь SO^3 и нѣкоторое количество H^2SO^4 , тогда и при обыкновенной температурѣ дистиллатъ застываетъ, потому что соединеніе $\text{H}^2\text{SO}^4\text{SO}^3$ плавится при $+35^\circ$. Хотя съ водою, основаніями и т. п. это тѣло реагируетъ, какъ смѣсь SO^3 и H^2SO^4 , но такъ какъ опредѣленное соединеніе $\text{H}^2\text{S}^2\text{O}^7$ существуетъ въ отдѣльности, даетъ соли и свой хлорангидридъ $\text{S}^2\text{O}^5\text{Cl}^2$ [44], то должно признать особую пиросѣрную кислоту, по существу подобную съ пирофосфорной кислотой, съ тѣмъ раз-

личіемъ, что эта послѣдняя имѣетъ гораздо большее постоянство и даже съ водою не переходитъ прямо въ полный гидратъ. Соли же $\text{M}^2\text{S}^2\text{O}^7$, растворенныя въ водѣ, реагируютъ, какъ кислыя соли MHSO^4 , а для фосфорной кислоты неполные гидраты (напримѣръ, PHO^3 , $\text{H}^4\text{P}^2\text{O}^7$) имѣютъ самостоятельныя реакціи даже въ водяномъ растворѣ, отличающія ихъ и ихъ соли отъ полныхъ гидратовъ.

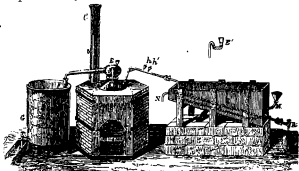
Сѣрная кислота H^2SO^4 происходитъ изъ своего ангидрида SO^3 и воды съ выдѣленіемъ большого количества тепла, а именно частичныя вѣса $\text{SO}^3 + \text{H}^2\text{O}$ выдѣляютъ 21,300 ед. тепла. Способы практическаго полученія сѣрной кислоты, равно какъ и большинство извѣстныхъ способовъ образованія ея, сводятся къ окисленію SO^2 и къ образованію ангидрида сѣрной кислоты, который подъ влияніемъ воды даетъ сѣрную кислоту. Технической способъ полученія сѣр. к. въ свинцовыхъ камерахъ былъ описанъ въ 6-й главѣ. При добываніи сѣрной кислоты **въ свинцовыхъ камерахъ** получается сѣрная кислота, разбавленная значительнымъ количествомъ воды и притомъ не совершенно чистая вслѣдствіе того, что въ ней растворяется часть окисловъ азота и свинцовыхъ соединеній, также какъ и нѣкоторые подмѣси сожигаемой сѣры, перешедшія вмѣстѣ съ сѣрою въ газообразное и парообразное состояніе (какъ, напр., мышьяковистый ангидридъ). Для практическаго употребленія почти не заботятся объ удаленіи небольшого количества подмѣсей, находящихся въ сѣрной кислотѣ, потому что онѣ часто не вредятъ ея примѣненію, но стремятся только удалить, по возможности, всю воду, которая можетъ быть выдѣлена [45], то есть стремятся получить изъ камерной (60%) сѣрной кис. гидратъ H^2SO^4 , что и достигается испареніемъ при нагрѣваніи. Всякіе вод. растворы H^2SO^4 выдѣляютъ нѣкоторое количество водяныхъ па-

[44] Пиросѣрный хлор-ангидридъ или хлористый пиросульфурилъ $\text{S}^2\text{O}^5\text{Cl}^2$ отвѣчаетъ пиросѣрной кислотѣ, какъ SO^2Cl^2 отвѣчаетъ сѣрной. Этотъ послѣдній съ SO^3 и даетъ $\text{S}^2\text{O}^6\text{Cl}^2 = \text{SO}^2\text{Cl}^2 + \text{SO}^3$. Хлористый пиросульфурилъ получается также при дѣйствіи паровъ SO^3 на S^2Cl^2 : $\text{S}^2\text{Cl}^2 + 5\text{SO}^3 = 5\text{SO}^2 + \text{S}^2\text{O}^6\text{Cl}^2$. При дѣйствіи PCl^3 въ избыткѣ на сѣрную кислоту (или на ея первый хлор-ангидридъ SHO^2Cl) происходитъ также $\text{S}^2\text{O}^6\text{Cl}^2$ (Михаелсъ, а итѣ SO^2Cl^2). Онъ представляетъ масляобразную жидкость, кипящую около 150° , уд. вѣсъ 1,8. Плотность паровъ ея нормальная, какъ показалъ Коноваловъ (гл. 7). Обратимъ вниманіе на то, что то же вещество получается при дѣйствіи SO^2 на SCl^4 , а также на CCl^4 , а это вещество есть послѣдній продуктъ металенсис CH^4 , а потому сравненіе SCl^3 и S^2Cl^2 съ продуктами металенсис (см. далѣе) находить подтвержденіе и въ частныхъ реакціяхъ. Розе, получившій $\text{S}^2\text{O}^6\text{Cl}^2$, рассматривалъ его какъ SCl^4SO^3 , потому что въ тѣ годы еще вездѣ стремились отыскать двѣ полярно-противоположныя составныя части. Тогда описываемое тѣло приводили въ доказательство существованія SCl^6 . Хлористый пиросульфурилъ разлагается холодною водою только медленно, чѣмъ SO^3HCl и др. хлор-ангидриды. Что касается до отношенія пиросѣрной кислоты къ нормальной, то оно тотчасъ становится очевиднымъ, когда послѣднюю представимъ, какъ $\text{OH}(\text{SO}^2\text{H})$, п. ч. сульфоксилъ (SO^2H) очевидно эквивалентенъ съ OH , слѣд. съ H , а потому, замѣняя въ водѣ оба водорода этимъ остаткомъ, получимъ $(\text{SO}^2\text{H})^2\text{O}$, т. е. пиросѣрную кислоту.

[45] Цѣль удаленія воды или „сгущенія“ почти до H^2SO^4 двоякая: во-первыхъ, чтобы не перевозить воду, а во вторыхъ, во многихъ производствахъ, напр. при очищеніи керосина, при производствѣ нитросоединеній и т. п., требуется именно крѣпкая сѣрная к., лишенная избытка воды; слабая не дѣйствуетъ.

ровъ при нагрѣваніи до извѣстной, опредѣленной температуры. При низшей температурѣ или нѣтъ испаренія воды, или даже происходитъ поглощеніе влаги изъ воздуха. По мѣрѣ выдѣленія воды, упругость паровъ остатка уменьшается при той же температурѣ, а потому чѣмъ слабѣ кислота, тѣмъ при низшей температурѣ она отдаетъ часть своей воды. Вслѣдствіе того, отдѣленіе воды изъ слабыхъ растворовъ сѣрной кислоты (около 75% H_2SO_4) можетъ быть производимо съ легкостью даже въ свинцовыхъ сосудахъ, потому что при потребныхъ для того температурахъ разбавленная сѣрная кислота не раздѣляетъ свинца. Но, по мѣрѣ выдѣленія воды, температура, при которой выдѣляются ея пары, становится все выше и выше, и тогда сѣрная кислота начинаетъ уже дѣйствовать на свинецъ (выдѣляя сѣрнистый газъ и превращая Pb въ $PbSO_4$), а потому для окончательнаго выдѣленія воды свинцовые сосуды употреблены быть не могутъ. Для этой цѣли чаще всего

дѣлаться водяные пары и получается содерж. 93—98% H_2SO_4 , а это происходитъ—когда температура достигаетъ до 320°, а плотность остатка до 1,847 (=66° Бо́ме) [46]. Платиновые сосуды, назначенные для непрерывнаго сгущенія сѣрной кислоты, состоятъ изъ котла В, снабженнаго шлемомъ Е, паротводной трубкой EF и сифонной трубкой HR, вытягивающей сгущившуюся въ котлѣ сѣрную кислоту. Чрезъ



Заводское сгущеніе сѣрной кислоты въ платиновой ретортѣ.

особую воронку Е', находящуюся наверху прибора, постоянно приливаютъ въ реторту струю сѣрной кислоты, предварительно сгущенной въ свинцовыхъ котлахъ до плотности около 60° Бо́ме, т. е. до 75% или уд. вѣса 1,7. Вливаніе производятъ въ верхнюю часть прибора, потому что вливаемая кислота болѣе легка, чѣмъ та, которая потеряла воду, и потому еще, что, находясь на поверхности, приливаемая кислота легче испаряетъ содержащуюся въ ней воду. Платиновая реторта нагрѣвается. Выдѣляющіеся водяные пары [47] охлаждаются въ ходильникѣ FG, а сгущенная въ котлѣ кислота, по мѣрѣ приливанія новой, слабой кислоты, вытекаетъ черезъ сифонную трубку HR, снабженную краномъ, посредствомъ ко-

[46] Трудность выдѣленія послѣднихъ количествъ воды проявляется и въ томъ, что испареніе становится весьма неравномернымъ.—то останавливается, то вдругъ начинается и сопровождается быстрымъ образованіемъ значительнаго количества паровъ, толчками и даже подбрасываніемъ прибора. Оттого-то нерѣдко въ это послѣднее время перегонки стекляныя реторты ломаются, что и заставляетъ предпочитать для этой цѣли платиновые сосуды, дѣйствующие притомъ совершенно непрерывно.

[47] По опредѣленіямъ Реньо упругость водяного пара (въ миллиметрахъ ртутнаго столба),



Сгущеніе сѣрной кислоты въ стеклянныхъ ретортахъ, на заводахъ. Шейку каждой реторты вставляютъ въ отверстие особой конической многогубой стальной трубки, нисходящей кончикъ которой опускается въ глиняный или стеклянный сосудъ, служащій приемникомъ для выдѣляемой воды. Впрочемъ, въ приемникъ получается не только вода, но и часть сѣрной кислоты, то есть получается слабая сѣрная кислота, по яркости которой можно судить о ходѣ перегонокъ.

примѣняютъ испареніе въ стеклянныхъ или платиновыхъ ретортахъ, какъ изображено на прилагаемыхъ рисункахъ. Въ стеклянныхъ ретортахъ періодически нагрѣваютъ 75% кислоту до тѣхъ поръ, пока не перестанутъ вы-

торого можно такъ регулировать вытекание сгущенной кислоты со дна прибора, что она будетъ постоянно представлять одинъ и тотъ же удѣльный вѣсъ, соответствующій желаемою выдѣленію воды. Для этой послѣдней цѣли вытекающую чрезъ сифонъ свѣрную кислоту проводятъ въ приемникъ γ , въ которомъ постоянно плаваеъ ареометръ, показывающій ея плотность; если она будетъ менѣе 66° Боме, то кранъ настолько запираютъ, чтобы замедлить вытекание свѣрной кислоты и, такимъ образомъ, увеличить время ея испаренія въ ретортѣ [48].

выдѣляемаго гидратами свѣрной кислоты, содержащими $\text{H}^2\text{SO}^4 \cdot n\text{H}^2\text{O}$:

$n =$	1	2	3	5	7	9	11	17
при 5°	0,1	0,4	0,9	2,1	3,2	4,1	4,4	5,5
" 15°	0,1	0,7	1,6	4,2	6,2	8,0	9,0	10,6
" 30°	0,2	1,5	4,1	10,7	15,6	19,6	22,2	26,1

При содержаніи 89 — 98,6% H^2SO^4 упругости водяного пара вовсе не замѣчается даже при 100° (Книппш). По мѣрѣ возрастанія содержанія H^2SO^4 температура кипѣнія, подъ атмосфер. давленіемъ, т. е. выдѣленію водяныхъ паровъ, возвышается и при 98,5% достигаетъ 317° . Если крѣпость еще возвышается — выдѣляется уже SO^2 , и нормальный (100%) гидратъ H^2SO^4 кипитъ при 245° , а растворъ, содержащій 26% ангидрида, раствореннаго въ H^2SO^4 , кипитъ при 125° .

По даннымъ Лунге, упругость водяныхъ паровъ, выдѣляемыхъ растворами свѣрной кислоты, содержащими $\rho\%$ H^2SO^4 , достигаетъ при t° барометрическаго давленія 720—730 мм.:

$\rho = 10$	20	30	40	50	60
$t = 102^\circ$	105°	108°	114°	124°	141°
$\rho = 70$	80	85	90	95	
$t = 170^\circ$	207°	233°	262°	295°	

Эти послѣднія числа показываютъ прямо температуру, при которой легко отгоняется вода изъ растворовъ свѣрн. к. различной крѣпости. Но испареніе начинается ранѣе, и пропускаемъ струи воздуха сгущенію можно производить при низшихъ температурахъ, на чемъ основанъ способъ Кесслера (вын. 48).

[48] Наибольшая масса свѣрной кислоты идетъ для производствъ, въ которыхъ совершенно достаточною кислотой, имѣющая плотность 60° Боме. Камерная кислота имѣетъ плотность около $1,57 = 50^\circ - 51^\circ$ Боме, въ ней содержится еще около 35% воды. Въ свинцовыхъ скороводахъ, изъ нихъ теряется около 13% воды, а въ стеклянныхъ или платиновыхъ сосудахъ выдѣляется почти вся оставшая вода. Кислота въ 66° Боме = 1,847, содержитъ около 97% гидрата H^2SO^4 . При высшей количествѣ воды, равно какъ и при меньшемъ — плотность уменьшается, а наибольшая отвѣчаетъ содержанію 97½%. Сгущеніе H^2SO^4 въ платиновыхъ ретортахъ имѣетъ тотъ недостатокъ, что, начиная отъ 90° ,

Большіе размѣры свинцовыхъ камеръ, въ которыхъ готовится 60% свѣрная кислота, расходуя при этомъ азотную кислоту, и необходимость дальнѣйшаго ея сгущенія до содержанія 97% H^2SO^4 , не только усложняютъ, но и удорожаютъ ея производство, а потому изслѣдованія Филиппса (1831 г.), Велера (1852), Винклера (1875) и др. надъ образованіемъ свѣрнаго ангидрида (изъ SO^2 и кислорода) при содѣйствіи контакта съ платиною, окисями желѣза, хрома и др. послужили исходомъ для развитія **контактнаго способа** про-

крѣпости, свѣрная кислота хоть немного (нѣсколько граммовъ на десятокъ тоннъ свѣрн. к.) все же раздѣдаетъ платину, приборы требуютъ передѣлки, и стоимость платины ложится на сгущаемую кислоту тѣмъ больше, чѣмъ плотность повышается отъ 90% до 98% . Это неудобство устраняютъ нынѣ (съ 1891 г., Маттен) тѣмъ, что платину внутри покрываютъ тонкимъ слоемъ (отъ 0,1 до 0,02 мм.) золота, которое въ 40 разъ менѣе раздѣдается свѣрною кислотой. Негри (1890) производитъ отгонку въ фарфоров. чашкахъ, Блондъ чрезъ нагрѣваніе гальв. токомъ плат. проволоки, погруженной въ свѣрную кислоту, но болѣе всего выгоденъ приемъ Кесслера (1891), и др. ему подобныя, состоящій въ томъ, что надъ свѣрною кислотой, протекающею тонкимъ слоемъ въ каменныхъ сосудахъ, проводятъ накатанный воздухъ такъ, что кипѣнія не совершается, а происходитъ только испареніе при невысокихъ температурахъ.

Когда чрезъ испареніе воды свѣрная кислота достигаетъ 66° Боме, т. е. до удѣльнаго вѣса 1,84, то дальнѣйшее сгущеніе невозможно, потому что при этомъ кислота уже можетъ перегоняться въ неизмѣнномъ видѣ. Перегонка свѣрной кислоты заводскимъ образомъ обыкновенно не производится и составляетъ уже лабораторный приемъ, употребляющійся въ тѣхъ случаяхъ, когда требуется особенно чистая свѣрная кислота. Такую перегонку производятъ или въ платиновыхъ ретортахъ, снабженныхъ соответственнымъ холодильникомъ и приемникомъ, или въ стеклянныхъ ретортахъ. Въ послѣднемъ случаѣ требуются особая предосторожности, потому что кипѣніе самой свѣрной кислоты сопровождается еще большими толчками и отличается неравносностью еще въ большей мѣрѣ, чѣмъ испареніе послѣднихъ частей содержащейся въ кислотѣ воды. Обыкновенно нагрѣваніе производятъ не снизу, а съ боковъ реторты. Тогда испареніе происходитъ только въ верхнихъ частяхъ жидкости и совершается покойнѣе. Спокойнаго кипѣнія достигаютъ также, если реторту окружаютъ хорошими проводниками тепла, напр., опилками чугуна, или погружаютъ въ свѣрную кислоту пучекъ платиновыхъ проволокъ, по концамъ которыхъ и образуются пузыри паровъ свѣрной кислоты.

изводства сѣрной к-ты, что увѣнчалось полнымъ успѣхомъ только въ самомъ концѣ XIX вѣка, благодаря изученію подробностей, сдѣланному преимущественно Клитшемъ (1899) на заводѣ около Людвигсгафена (близъ Рейна), и въ 1900 г. одинъ тамошній заводъ (Баденскаго анилиноваго и содоваго произв.) получилъ этимъ способомъ 116 тыс. тоннъ (7 мил. пуд.) сѣрной к. болѣе дешево, чѣмъ по камерному способу. Сырымъ матеріаломъ въ обоихъ способахъ служитъ смѣсь воздуха съ газами, происходящими при обжиганіи FeS_2 , ZnS , PbS и т. п. сѣрнистыхъ металловъ и содержащими около $7\frac{1}{2}\%$ SO_2 . Контактнымъ веществомъ служитъ платинированный азбестъ [48 bis], служащій неопредѣленно долго. Его *рыло* (на продыравленныхъ листовыхъ надѣтыхъ на стержень) помещаютъ въ вертикальныя желѣзныя трубки, чрезъ которыя проходитъ смѣсь воздуха съ SO_2 . Для полного и быстрого превращенія SO_2 въ SO_3 необходима, кромѣ избытка кислорода, температура отъ 380° до 450° . При низшихъ температурахъ реакція идетъ тихо, а при высшихъ много SO_3 разлагается, т. е. реакція: $\text{SO}_2 + \text{O} = \text{SO}_3$ обратима, хотя и развивается тепло (см. выше). По этой причинѣ искусственное подогрѣваніе необходимо лишь въ началѣ, а затѣмъ можетъ быть на-

[48 bis] Волокна азбеста погружаютъ сперва въ растворъ PtCl_4 , потомъ въ растворъ NH_4Cl , на волокнахъ садится нашатырная платина, ихъ сушатъ и прокалываютъ, отчего остается на волокнахъ платиновая чернь (обык. около $\frac{4}{100}$ по вѣсу) или мелкая платина, дѣлющая такую азбестъ катализаторомъ. Для того, чтобы платинированный азбестъ служилъ неопредѣленно долго, необходимо, чтобы въ газѣхъ, на него дѣйствующихъ, не было ни малѣйшихъ слѣдовъ мышьяка и ртути (они осѣдаютъ на платину, и она тогда теряетъ свое дѣйствіе). А такъ какъ въ колчеданѣ всегда есть мышьякъ, то газы, получаемые при обжигѣ, необходимо сперва очень тщательно перемѣшивать (струею водяныхъ паровъ), охлаждать и промывать водою и сѣрною кислотою. Это мелочное — на первый взглядъ — обстоятельство долго служило препятствіемъ для выгоднаго примѣненія контактнаго способа.

Должно замѣтить, что при камерному производству окислы азота служатъ также контактными веществомъ, какъ здѣсь платина, только это тѣло твердое и нелетучее, а окислы азота газообразны, а потому часть ихъ легко пропадаетъ въ воздухъ.

добно даже охлажденіе (водою), если температура будетъ выше 450° . Образовавшійся сѣрный ангидридъ SO_3 поглощается (изъ смѣси съ массою азота и съ избыткомъ кислорода) водою или, лучше всего, сѣрною же кислотою въ 98% H_2SO_4 . Такимъ образомъ здѣсь сразу получается крѣпкая сѣрная кислота или даже ангидридъ и сгущеніе совершенно избѣгается, а потому въ весьма близкомъ времени, должно думать, совершенно прекратится (по меньшей выгодности и сложности) производство сѣрной кислоты въ свинцовыхъ камерахъ [48 tri].

Сѣрная кислота въ сущности **нелетуча**, а при такъ-называемой температурѣ кипѣнія она разлагается на свой ангидридъ и воду; ея температура кипѣнія (338°) есть не что иное, какъ температура разложенія. Продукты этого разложенія $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ —вещества, кипящія гораздо ниже температуры разложенія сѣрной кислоты. Такое заключеніе можно вывести на основаніи наблюденій Бино надъ плотностью паровъ сѣрной кислоты. Эта плотность, отнесенная къ водороду, оказывается вдвое меньше той плотности, какую должна бы имѣть сѣрная кислота по своему частичному вѣсу H_2SO_4 , а именно, она должна была бы имѣть плотность 49, а наблюденная плотность ея равна 24,5. Сверхъ того, Мариньякъ показалъ, что въ первой перегоняемой порціи сѣрной кислоты заключается меньше элементовъ воды, чѣмъ въ той порціи, которая остается отъ перегонки, или перегоняется подъ конецъ. Это объясняется тѣмъ, что часть воды, происходящей чрезъ разложеніе, удерживается остальною массою сѣрной кислоты, а потому въ дистиллатѣ сперва получается смѣсь сѣрной кислоты съ SO_3 , т. е. дымящая сѣрная кислота. Повторяя перегонку нѣсколько

[48 tri] Для вмѣщенія крѣпкой 98% сѣрной кислоты совершенно пригодны сосуды изъ чугуна, но дымящую сѣрную кислоту нельзя въ нихъ хранить, потому что сосуды лопаются съ теченіемъ времени, какъ показали опытъ. Это зависитъ, вѣроятно, отъ того, что въ чугунѣ есть пустоты, SO_3 дѣйствуетъ на чугунъ, даетъ газы, и они, скопляясь въ пустотахъ, производятъ давленіе и разрываютъ. Для такой кислоты берутъ поэтому сосуды изъ сплошнаго ковкаго желѣза.

разъ и собирая только первую порцію дистиллата, можно получить довольно явственно дымящую сѣрную кислоту. Для получения опредѣленнаго гидрата H^2SO^4 должно сгущенную, чистую кислоту сильно охлаждать, предварительно прибавивъ малое количество сѣрнаго ангидрида; H^2SO^4 съ небольшою подмѣсью (долей процента по вѣсу) воды замерзаетъ лишь при очень сильномъ охлажденіи; сѣрная же кислота H^2SO^4 нормальная, чистая застываетъ при охлажденіи ниже 0° , а потому изъ вышеуказанной сѣрной кислоты сперва кристаллизуется нормальная. Повторяя нѣсколько разъ замораживание и отливая незастывшую часть, можно получить чистый **нормальный гидратъ** H^2SO^4 , который плавится при $+10^\circ,4$. Онъ при 40° уже отдѣляетъ замѣтный дымъ, т. е., начинаетъ выдѣлять SO^3 , а потому даже въ сухой атмосферѣ гидратъ H^2SO^4 становится слабѣе, пока не получится съ содержаниемъ $98\frac{1}{2}\%$ H^2SO^4 и $1\frac{1}{2}\%$ воды [49].

[49] Такимъ образомъ оказывается, что столь обыкновенное и, повидимому, столь прочное вещество, какъ сѣрная кислота, разлагается даже при низкой температурѣ, такъ какъ выдѣляетъ ангидридъ, но это разложение ограничено предѣломъ, отвѣчающимъ содержанию около $1\frac{1}{2}\%$ проц. воды или составу почти $H^2O_{12}H^2SO^4$. Нынѣ нѣтъ оснований думать, что это вещество есть нѣкоторое опредѣленное соединеніе; это равновѣсная система, не разлагающаяся при обычныхъ условіяхъ выше 338° . Диттмаръ производилъ отгонку при давленіяхъ, измѣняющихся отъ 30 до 2140 миллиметровъ (ртутнаго столба), и нашелъ, что составъ остатка почти не мѣняется, а именно, въ немъ онъ нашелъ отъ 99,2 до 98,2% нормальнаго гидрата, хотя при 30 милл. температура перегонки около 210° , а при 2140 мм. она = 382° . При этомъ замѣчено, что перегонка сѣрной кислоты подъ давленіемъ двухъ атмосферъ идетъ чрезвычайно спокойно.

Сѣрная кислота очищается отъ содержащихся въ ней случайныхъ подмѣсей перегонкою, если будутъ отброшены первая и послѣднія порціи. Въ первыхъ будутъ окислы азота, HCl и т. п., а въ послѣднихъ—трудно летучія примѣсы. Отъ окисловъ азота ее можно вполне освободить, нагревая съ углемъ, который превращаетъ ихъ въ улетающуюся газы, а отъ мышьяка очищается сѣрная кислота нагреваніемъ съ двуокисью марганца, а потомъ перегонкою. При этомъ MnO^2 окисляетъ весь мышьякъ въ нелетучую мышьяковую кислоту. Безъ предварительнаго окисленія онъ остается отчасти въ видѣ летучей мышьяковистой кислоты и можетъ перехо-

въ сгущенномъ видѣ сѣрная кислота носить въ практикѣ названіе **кушороснаго масла**, потому что получалась долгое время изъ желѣзнаго купороса и потому что имѣетъ маслообразный видъ. При смѣшеніи сѣрной кислоты съ водою выдѣляется весьма значительное количество тепла [50]. Кремъ нормальнаго гидрата H^2SO^4 , извѣстенъ еще **другой опредѣленный гидратъ** $H^2SO^4 \cdot H^2O$ (84,48% H^2SO^4), кристаллизующійся [50 bis] на холоду большими

дѣть въ дистиллатъ. Можно также изгонять мышьякъ, восстанавливая сперва мышьяковую кислоту въ мышьяковистую, а потомъ пропуская при нагреваніи хлористый водородъ. Онъ съ As^2O^3 даетъ $AsCl^3$, который улетающаеся. Камерная кислота всегда содержитъ мышьякъ, а въ приготвленной по контактному способу (вын. 48 bis) обыкновенно вовсе нѣтъ мышьяка.

[50] Количество тепла, отдѣляющееся при смѣшеніи H^2SO^4 съ водою, выражено диаграммою, данною на стр. 54-й среднею кривою, для которой абсциссами служатъ процентныя содержанія H^2SO^4 въ получаемомъ растворѣ, а ординатами количества единицъ тепла, отвѣчающія образованію 100 куб. сант. раствора (при 18°). Основаніемъ для такого расчета служили опредѣленія Томсена, изъ которыхъ выводится, что 98 гр. или частичное количество H^2SO^4 , соединяясь съ m частями воды (то-есть съ n 18 гр. воды), развиваютъ слѣдующія количества ед. тепла R:

$m =$	1	2	3	5	9
$R =$	6379	9418	11137	13108	14952
$c =$	0,432	0,470	0,500	0,576	0,701
$T =$	127°	149°	146°	121°	89°
$m =$	19	49	100	200	
$R =$	16256	16684	16859	17066	
$c =$	0,821	0,914	0,954	0,975	
$T =$	45°	19°	9°	5°	

къ строкѣ съ дана теплоемкость $H^2SO^4 \cdot mH^2O$ (по Мариньяку и Пфаундлеру), а подъ знакомъ T гдѣ повышенія температуры, которыя происходятъ при смѣшеніи H^2SO^4 съ mH^2O . Упомянутая диаграмма показываетъ, что сжатіе и повышеніе температуры идутъ почти параллельно другъ къ другу.

[50 bis] Пиккерингъ (1890) показалъ: а) что слабые растворы сѣрной кислоты примѣрно до $H^2SO^4 + 10H^2O$ выдѣляютъ ледь при $-0^\circ,12$, когда на H^2SO^4 содержится 2000 H^2O , при $-0^\circ,23$, когда +1000 H^2O , при $-1^\circ,04$, когда +200 H^2O , при $-2^\circ,12$, когда +100 H^2O , при $-4^\circ,5$, когда +50 H^2O , при $-15^\circ,7$, когда +20 H^2O и при -61° , когда составъ раствора $H^2SO^4 + 10H^2O$, б) что при большей концентрации отъ значительнаго охлажденія выдѣляется кристаллическое соединеніе $H^2SO^4 \cdot 4H^2O$, плавящееся при $-24^\circ,5$, и если къ нему прибавить воды или H^2SO^4 , температура кристаллизаціи понижается, такъ что растворъ состава $12H^2SO^4 + 100H^2O$ даетъ кристаллы вышеуказаннаго гидрата при -70° , $15H^2SO^4 + 100H^2O$ при -47° , $30H^2SO^4 + 100H^2O$ при

шестигранн. призмами чрезвычайно легко (равѣ 1°) и плавящийся около $+8^\circ 5$;

-32° , $40\text{H}^2\text{SO}^4 + 100\text{H}^2\text{O}$ при -52° ; в) если содержаніе H^2SO^4 еще болѣе возрастаетъ, то выделяется уже гидратъ $\text{H}^2\text{SO}^4 \cdot \text{H}^2\text{O}$, кристаллизующійся при $+8^\circ 5$, приравленіе же къ нему воды или сѣры. кислоты понижаютъ темпер. кристаллизаціи, такъ что кристаллизація $\text{H}^2\text{SO}^4 \cdot \text{H}^2\text{O}$ изъ раствора $\text{H}^2\text{SO}^4 + 1,73\text{H}^2\text{O}$ происходитъ при -22° , $\text{H}^2\text{SO}^4 + 1,5\text{H}^2\text{O}$ при $-6^\circ 5$, $\text{H}^2\text{SO}^4 + 1,2\text{H}^2\text{O}$ при $+3^\circ 7$, $\text{H}^2\text{SO}^4 + 0,75\text{H}^2\text{O}$ при $+2^\circ 8$, $\text{H}^2\text{SO}^4 + 0,5\text{H}^2\text{O}$ при -16° ; г) когда на $100\text{H}^2\text{SO}^4$ будетъ менѣе $40\text{H}^2\text{O}$, при замораживаніи выделяется нормальный гидратъ H^2SO^4 , плавящийся при $+10^\circ 35$ и притомъ растворъ состава $\text{H}^2\text{SO}^4 + 0,85\text{H}^2\text{O}$ выделяетъ его кристаллы при -34° , $\text{H}^2\text{SO}^4 + 0,10\text{H}^2\text{O}$ при $-4^\circ 1$, $\text{H}^2\text{SO}^4 + 0,05\text{H}^2\text{O}$ при $+4^\circ 9$, дымящая же кислота состава $\text{H}^2\text{SO}^4 + 0,05\text{SO}^3$ около $+7^\circ$. Такимъ образомъ по темпер. выдѣленія кристалловъ ясно различаются четыре указанныхъ области и въ пространствѣ отъ $\text{H}^2\text{SO}^4 + \text{H}^2\text{O}$ до $+25\text{H}^2\text{O}$ выделяется особый гидратъ $\text{H}^2\text{SO}^4 \cdot 4\text{H}^2\text{O}$, открытый Пиккерингомъ, опредѣленія котораго заслуживаютъ полного вниманія и дальнѣйшей разработки. Замѣчу здѣсь, что существованіе гидрата $\text{H}^2\text{SO}^4 \cdot 4\text{H}^2\text{O}$ замѣчено было въ моемъ сочиненіи 1887 г. (Изслѣдов. водныхъ растворовъ, стр. 120) на основаніи того, что ему при всѣхъ температурахъ отвѣчаетъ меньшее—протнву сосѣднихъ (по составу) растворовъ сѣрной кислоты — значеніе опредѣлителя расширенія k въ формулѣ $St = So (1 - kt)$. Раствору же, близкому по составу къ $\text{H}^2\text{SO}^4 \cdot 10\text{H}^2\text{O}$, отвѣчаетъ постоянно k при всѣхъ темпер. (для болѣе слабыхъ растворовъ k возрастаетъ съ t , а для болѣе крепкихъ — уменьшается). Этотъ самый растворъ (съ $10\text{H}^2\text{O}$) представляетъ переходную степень между слабыми растворами, выделяющими воду при замораживаніи и тѣми, которые даютъ кристаллы $\text{H}^2\text{SO}^4 \cdot 4\text{H}^2\text{O}$. Изслѣдованія Книтша (1901) надъ темп. плавленія крѣпкой и дымящей сѣрной к. показываютъ, что отъ $\text{H}^2\text{SO}^4 \cdot \text{H}^2\text{O}$ до SO^3 замѣчается 4 максимум'а и между ними 3 минимума, а именно:

Составъ	Темпер. плавл.
$\text{H}^2\text{SO}^4 \cdot \text{H}^2\text{O}$	$+ 3^\circ$ (max.)
$(\text{H}^2\text{SO}^4)_2 \cdot \text{H}^2\text{O}$	$- 35^\circ$ (min.)
H^2SO^4	$+ 10^\circ$ (max.)
$\text{SO}^3 \cdot (\text{H}^2\text{SO}^4)_2$	$+ 11^\circ$ (min.)
$\text{SO}^3 \cdot (\text{H}^2\text{SO}^4)$	$+ 34^\circ$ (max.)
$(\text{SO}^3)_2 \cdot \text{H}^2\text{SO}^4$	$- 0^\circ 8$ (min.)
SO^3 (полимер.)	$+ 40^\circ$ (max.)

По понятіямъ, которыхъ нынѣ придерживаются многіе (см. гл. 1, вын. 58), опредѣленные соединенія отвѣчаютъ только высшимъ температурамъ, а низшія суть евтектическія смѣси. Но здѣсь, какъ и во множествѣ др. случаевъ (особенно въ металл. сплавахъ) точки эти приходятся на вещества представляющія опред. частичный (простой) составъ. Поэтому, съ своей стороны, я считаю, что евтектическія точкамъ (низшимъ температурамъ плавленія) если не всегда, то во множествѣ случаевъ отвѣчаетъ строгая опредѣленность состава и простота отношеній въ числѣ частицъ,

при нагрѣваніи до 210° онъ уже теряетъ воду [51]. Если же гидраты H^2SO^4 и $\text{H}^2\text{SO}^4 \cdot \text{H}^2\text{O}$ существуютъ при низкихъ температурахъ, какъ опредѣленные кристаллическія соединенія, если такимъ же свойствомъ обладаетъ и пиросѣрная кислота $\text{H}^2\text{SO}^4 \cdot \text{SO}^3$, если при повышеніи темпер. всѣ они, въ большей или меньшей мѣрѣ, легко разлагаются, выдѣляя или SO^3 или H^2O , и въ обычномъ видѣ представляютъ всѣ свойства простыхъ растворовъ, то отъ SO^3 до H^2O существуетъ послѣдовательный рядъ однородныхъ жидкостей или растворовъ, между которыми должно отличить *опредѣленные соединенія*, а потому между SO^3 и H^2O совершенно законно искать иныхъ опредѣленныхъ соединеній — помимо условій для переменны состоянія. Въ этомъ отношеніи можно руководствоваться измѣненіями свойствъ, происходящими при измѣненіи состава растворовъ, но лишь немногія свойства растворовъ сѣрной кислоты опредѣлены съ доста-

какъ для настоящихъ опредѣленныхъ соединеній. Причину этому должно искать въ зависимости всякихъ физико-механическихъ свойствъ отъ тѣхъ силъ и отношеній, которыми опредѣляется химическое взаимодѣйствіе, т. е. отъ массы дѣйствующихъ химическихъ частицъ. Если между двумя опред. соединеніями, обладающими max. t , долженъ быть гдѣ то составъ съ min. t , то его, по мнѣ, вѣроятнѣе всего ждать при нѣкоторомъ простомъ отношеніи между числомъ частицъ образующихся веществъ, ибо всѣ ихъ свойства должны быть въ связи съ ихъ частичнымъ вѣсомъ. Таковъ духъ всѣхъ химическихъ ученій со времени укрѣпленія понятій объ атомахъ, частицахъ, периодичности элементовъ и пр. При изученіи растворовъ и сплавовъ не должно упускать изъ вниманія тѣ явленія, которыя выступаютъ между водою и сѣрною кислотою. Въ нихъ еще не все ясно, но многое ясно, чѣмъ въ другихъ растворахъ или въ сплавахъ.

[51] $\text{H}^2\text{SO}^4 \cdot \text{H}^2\text{O}$, какъ и нормальный гидратъ, съ избыткомъ снѣга даетъ охлаждающую смѣсь, п. ч. поглощаетъ много тепла (на счетъ скрытаго тепла плавленія). При плавленіи, частица H^2SO^4 поглощаетъ 960 едін. тепла, частица $\text{H}^2\text{SO}^4 \cdot \text{H}^2\text{O}$ 3680 ед. т. Если смѣшать напр. 1 частицу этого гидрата, взятаго въ верховъ видѣ, съ 17 частицами снѣга, то произойдетъ поглощеніе 18080 ед. тепла, п. ч. $17\text{H}^2\text{O}$ поглотятъ 17. 1430 ед. т., а соединеніе моногидрата съ водою разовьется 9800 едін. тепла. Такъ какъ теплосемкость происходящаго соединенія $\text{H}^2\text{SO}^4 \cdot 18\text{H}^2\text{O} = 0,813$, то пониженіе температуры будетъ $= 52^\circ 6$. Такъ можно дѣйствительно достигать при помощи сѣрной кислоты и снѣга сильнаго холода.

точною для того точностию. Въ тѣхъ же свойствахъ, которыя опредѣлены для многихъ растворовъ сѣрной кислоты, можно видѣть дѣйствительно, что вышеуказанныя опредѣленные соединения отличаются своеобразными опредѣленными признаками. Для примѣра рассмотримъ величину измѣненія уд. вѣса, съ переменною температурою (т. е. производную $K=ds/dt$, если s есть уд. вѣсъ и t температура). Для нормальнаго гидрата H^2SO^4 эта величина опредѣляется легко изъ того, что: $s=18528-10,65t+0,013t^2$, гдѣ s есть уд. вѣсъ при t , если уд. вѣсъ воды при $4^\circ=10000$. Поэтому $K=-10,65+0,026t$. Это значитъ, что при 0° уд. вѣсъ H^2SO^4 на каждый градусъ возрастания температуры уменьшается на 10,65, при 10° на 10,39, при 20° на 10,13, при 30° на 9,87 [52]. Для растворовъ же, содержащихъ немного болѣе SO^3 , чѣмъ H^2SO^4 (т. е. для дымящей сѣрной кислоты), равно какъ и для растворовъ, содержащихъ болѣе воды, величина K болѣе, чѣмъ для H^2SO^4 . Такъ для раствора $SO^3 \cdot 2H^2SO^4$ при 10° $K=11,0$. При разбавленіи H^2SO^4 водою эта прибыль величины K идетъ до образованія раствора $H^2SO^4 \cdot H^2O$ ($K=11,1$ при 10°), а затѣмъ при дальнѣйшей прибавкѣ воды опять убываетъ. Слѣдовательно оба гидрата H^2SO^4 и $H^2SO^4 \cdot H^2O$ выразились здѣсь переменною величиною K . Это показываетъ, что въ растворахъ, изучая измѣненіе ихъ свойствъ (безъ перемены состоянія), можно узнавать содержаніе или образованіе опредѣленныхъ гидратныхъ соединений, а потому точное изученіе свойствъ растворовъ, напр., ихъ удѣльнаго вѣса, должно давать въ этомъ отношеніи прямые указанія [53].

[52] Напр., если дано, что при 19° уд. вѣсъ $H^2SO^4=18330$, то при 20° онъ $=18330-(20-19) \cdot 10,13=18320$.

[53] Къ сожалѣнію, не смотря на множество отрывочныхъ и систематическихъ изслѣдованій, сдѣланныхъ (Пэркомъ, Юромъ, Бяко, Колбомъ, Лунге, Мариньякомъ, Кремеромъ, Томсеномъ, Перригомъ и др.) для опредѣленія отношеній между уд. вѣсомъ и составомъ растворовъ сѣрной кислот., среди наилучшихъ данныхъ встрѣчаются разнорѣчія, достигающія и даже превосходящія 0,002 въ уд. вѣсѣ. Напр. при $15^\circ/4^\circ$ растворъ состава $H^2SO^4 \cdot 3H^2O$ имѣетъ уд. вѣсъ 1,5493 по Перкину (1886), 1,5501 по Пиккерингу (1890) и 1,5525 по

Средній результатъ достовѣрнѣйшихъ опредѣленій этого рода сведенъ въ прилагаемыхъ таблицахъ. Въ первой изъ нихъ даны удѣльные вѣса (въ безвоздушномъ пространствѣ, считая воду при $4^\circ=1$) при 0° , 15° и 30° [53 bis] для растворовъ, представляющихъ составъ $H^2SO^4+nH^2O$ (n дано въ 1-мъ столбцѣ) и содержаніе p (2-й столб.) процентовъ (по вѣсу въ пустотѣ) H^2SO^4 .

n	$p\%$	0°	15°	30°
100	5,16	1,0374	1,0341	1,0292
50	9,82	1,0717	1,0668	1,0603
25	17,88	1,1337	1,1257	1,1173
15	26,63	1,2040	1,1939	1,1837
10	35,25	1,2758	1,2649	1,2540
8	40,50	1,3223	1,3110	1,2998
6	47,57	1,3865	1,3748	1,3632
5	52,13	1,4301	1,4180	1,4062
4	57,65	1,4851	1,4755	1,4631
3	64,47	1,5635	1,5501	1,5370
2	73,13	1,6648	1,6500	1,6359
1	84,48	1,7940	1,7772	1,7608
0,5	91,59	1,8445	1,8284	1,8128
H^2SO^4	100	1,8529	1,8372	1,8221

Во второй таблицѣ даны въ столбцахъ: 1) процентное содержаніе по вѣсу (p) H^2SO^4 , 2) вѣсъ въ граммахъ (S_1s) литра (при 4° вѣсъ литра воды $=1000$ гр.) раствора при 15° , 3) измѣненіе (dS/dt) этого вѣса при переменѣ температур. на 1° , 4) измѣненіе (dS/dp)

Лунге (1890). Поэтому приводимые далѣе уд. вѣса представляютъ лишь средній, вѣроятнѣйшій выводъ, въ которомъ погрѣшность, особенно для $30-80\%$, можетъ быть не менѣе $\pm 0,0010$ (считая воду при 4° за 1).

[53 bis] Судя по лучшимъ изъ существующихъ опредѣленій (Мариньяна, Кремерса и Пиккеринга) для растворовъ сѣрной кислоты (особенно для содержащихъ болѣе 5% H^2SO^4), въ предѣлахъ отъ 0° до 30° (даже до 40°), совершенно (въ предѣлѣ точности существ. опредѣленій) точно можно выражать измѣненіе уд. вѣса съ температур. t равенствомъ: $St=S_0+A t+B t^2$. При этомъ замѣтимъ, что 1) три уд. вѣса вполнѣ опредѣляютъ измѣненіе плотности съ t ; 2) $ds/dt=A+2Bt$, т. е. производная по температурѣ выражается прямою линіею; 3) величина A (если p болѣе 5%) отрицательна и численно гораздо болѣе B ; 4) величина B для слабыхъ растворовъ, содержащихъ менѣе 25% , отрицательна, для растворовъ состава близкаго къ $H^2SO^4 \cdot 3H^2O$ равна 0, а для растворовъ болѣе крѣпкихъ B положительна; 5) производная ds/dt при вѣсѣхъ температурахъ около $H^2SO^4 \cdot H^2O$ достигаетъ наибольшаго значенія; 6) дѣля ds/dt на S_0 и получая чрезъ то опредѣлитель (модуль) расширенія k (см. выш. 53), получ. minimum около H^2SO^4 и $H^2SO^4 \cdot H^2O$, а maximum при $H^2SO^4 \cdot H^2O$ —для вѣсѣхъ t .

этого вѣса (при 15°) при перемѣнѣ содержанія H_2SO_4 на 1%, 5) разность вѣса литра при 0° и 15° ($S_0 - S_{15}$) и 6) разность вѣса литра при 15° и 30° ($S_{15} - S_{30}$).

x°/o	S_{15}	$-\frac{dS_{15}}{dt}$	$\frac{dS_{15}}{dp}$	$S_0 - S_{15}$	$S_{15} - S_{30}$
0	999,15	0,148	7,0	0,7	3,4
5	1033,0	0,27	6,8	3,1	5,0
10	1067,7	0,38	7,1	5,2	6,4
20	1141,9	0,58	7,7	8,6	8,9
30	1221,3	0,69	8,2	10,4	10,4
40	1306,6	0,75	8,8	11,3	11,2
50	1397,9	0,79	9,9	11,9	11,8
60	1501,2	0,86	10,8	13,0	12,7
70	1613,1	0,93	11,6	14,1	13,8
80	1731,4	1,04	11,0	15,8	15,4
90	1819,9	1,08	5,4	16,4	16,0
95	1837,6	1,03	+1,7	15,8	15,1
100	1837,2	1,03	-1,9 [54]	15,7	15,1

Числа этихъ таблицъ даютъ возможность по уд. вѣсу опредѣлять содержаніе H_2SO_4 въ растворахъ [55] и могутъ показать, что нѣкоторымъ опредѣленнымъ соедин. H_2SO_4 съ H_2O отвѣчаютъ „особыя точки“ въ измѣненіи уд. вѣсовъ съ перемѣною какъ температуры, такъ и процентнаго состава. Наилучше становится это виднымъ въ измѣненіи производныхъ (dS/dt и dS/dp) по температурѣ и содержанію (столбцы 3 и 4 2-й табл.). Производная dS/dp (показывающая, на сколько возрастаетъ уд. вѣсъ при возрастаніи количества H_2SO_4 на 1%), указываетъ на слѣдующія три явленія: 1) Перехода отъ 98% къ 100%, производная отрицательна и при 100% около — 0,0019, (т. е. при 99% уд. вѣсъ около 1,8391, а при 100% около 1,8372, при 15°; содержаніе H_2SO_4 возросло, а уд. вѣсъ

[54] Производная ds/dp проходитъ чрезъ 0, т. е. уд. вѣсъ достигаетъ наибольшаго значенія около 98%. Это открыто было Кольтраушемъ и подтверждено Шертелемъ, Пиккерингомъ и др.

[55] Конечно, при томъ условіи, чтобы не было иныхъ помѣсей кромѣ воды, чему въ достаточной мѣрѣ (для обычной степени точности) удовлетворяетъ заводская сѣрная кислота, которой уд. вѣсъ обыкновенно выражаютъ градусами ареометра Бомэ. Замѣтимъ, что при 15°:

Уд. вѣсъ 1,0 1,1 1,2 1,3 1,4 1,5 1,6 1,7 1,8
Град. Бомэ 0 13 24 33,3 41,2 48,154,159,564,2

66° Бомэ (самая крѣпкая заводская сѣрная кислота или купоросное масло) отвѣчаетъ уд. вѣсу 1,84. Само собою разумеется, что пользуясь 2-ю таблицей (по способамъ интерполированія), можно узнать уд. вѣсъ при данной темпер. (отъ 0° до 30°) для всякаго процентнаго содержанія H_2SO_4 , а слѣд., и обратно: по уд. вѣсу узнать % H_2SO_4 .

уменьшился), но лишь только къ образовавшемуся опред. соед. H_2SO_4 прибавится нѣкоторое количество SO_3 (т. е. лишь произойдетъ „дымящая“ кислота), уд. вѣсъ возрастаетъ (напр., для H_2SO_4 0,136 SO_3 уд. вѣсъ при 15° = 1,866), т. е. производная становится положительною (а именно, болѣе + 0,01) и слѣдовательно при образованіи опред. гидрата H_2SO_4 существуетъ явный и большой разрывъ сплошности (скачекъ) производной [55 bis]. 2) Производная dS/dp , возрастая при переходѣ отъ слабыхъ растворовъ къ крѣпкимъ, достигаетъ наибольшаго значенія (при 15° около 0,012) около $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$, т. е. около гидрата предвидимаго изъ формы SX^2 , свойственной соед. свры, такъ какъ $S(OH)^2 = H_2SO_4 \cdot 2H_2O$; тотъ же гидратъ отвѣчаетъ составу гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, и ему соответствуетъ наибольшее сжатіе и наибольшее повышение температуры при смѣшеніи H_2SO_4 съ H_2O , (см. гл. 1, вын. 28). 3) Измѣненіе производной dS/dp происходитъ при нѣкоторыхъ измѣненіяхъ состава столь равномерно и на столько различно отъ измѣненія, существующаго при иныхъ содержаніяхъ H_2SO_4 , что вся совокупность перемѣнъ dS/dp выражается рядомъ прямыхъ, если по оси абсциссъ отложить x , а по оси ординатъ отложить dS/dp [56]. Такъ, напр., для 15°

[55 bis] Существуетъ-ли или нѣтъ при другихъ гидратахъ (напр. $H_2SO_4 \cdot H_2O$ и $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$) подобные же (хотя бы и малые) разрывы (скачки) сплошности производной ds/dp , и нѣтъ, при недостаткѣ точныхъ данныхъ (вын. 53), сказать нельзя. Въ своемъ изслѣдованіи (1887) этого предмета я допускаю ихъ возможность, но только предположительно, и нѣтъ, не настаивая надъ подобнымъ мнѣніемъ, исключительно опираюсь на существованіе несомнѣннаго разрыва производной при H_2SO_4 , руководясь наблюденіями К. Винклера надъ уд. вѣсами дымящей сѣрной кислоты.

[56] Въ 1887 г., изучая совокупность наблюдений извѣстныхъ въ то время для темпер. 0°, я далъ полную схему измѣненія производной ds/dp при 0°. И тогда (1887 г.) я не придавалъ этой схемѣ абсолютнаго значенія, а нѣтъ, послѣ того какъ явились два ряда новыхъ опредѣленій (Лунге и Пиккеринга въ 1890 г.), во многомъ между собою очень несогласныхъ, я считалъ полезнымъ совершенно ясно сказать, что опредѣленія Лунге и Пиккеринга не увеличили точности свѣдѣній объ измѣненіи уд. вѣса растворовъ свры. к. и что предметъ этотъ заслуживаетъ новой тща-

при 10% $dS/dp = 0,0071$, при 20% $= 0,0077$, при 30% $= 0,0082$, при 40% $= 0,0088$, т. е. на каждые 10% возрастание производной близко къ $0,0006$. Такія переменны производной совершаются опять повидимому около определенных гидратовъ [56 bis], а именно: $H^2SO^4 \cdot 4H^2O$, $H^2SO^4 \cdot 2H^2O$ и $H^2SO^4 \cdot H^2O$. Все это, указывая на специальное химическое сродство сѣрной кислоты къ водѣ и представляя немалое значеніе для пониманія природы растворовъ (см. гл. 1 и гл. 7), содержитъ еще немало частности, требующихъ подробной разработки, трудность которой опредѣляется тѣмъ, что здѣсь требуется большая точность въ большомъ числѣ опытныхъ данныхъ.

Большое сродство сѣрной кислоты къ водѣ выражается также въ томъ, что, дѣйствуя (особенно при нагрѣваніи) на большинство органическихъ веществъ, содержащихъ водородъ и кислородъ, крѣпкая сѣрная кислота очень часто отнимаетъ эти элементы въ видѣ воды. Такъ, крѣпкая сѣрная кислота, дѣйствуя на спиртъ C^2H^6O , отнимаетъ отъ него элементы воды и превращаетъ его въ маслородный газъ C^2H^4 . Дѣйствуя подобнымъ же образомъ на дерево и другія растительныя ткани, сѣрная кисл. ихъ **обугливаетъ**. Если кусокъ дерева опуститъ въ крѣпкую сѣрную кислоту, то онъ чернѣетъ. Зависитъ это отъ того, что въ деревѣ содержатся гидраты углерода $C^6H^{10}O^5$, они даютъ сѣрной кислотѣ водородъ и кислородъ въ видѣ воды, чрезъ что и остается уголь или черная масса, весьма имъ богатая. Такова, напр., клѣтчатка, [57]. Весьма энергическія

тальной разработки, потому что касается передоваго въ нашей наукѣ вопроса о растворахъ и вводитъ въ него особый приемъ—изученія дифференціальныхъ измѣненій въ свойствахъ столь просто наблюдаемому—какъ уд. вѣсъ жидкости.

[56 bis] Н. Crompton (1888) въ гальванопроводности растворовъ сѣрной кислоты, Тамманъ въ упругости паровъ, а Куряловъ (1891) въ образованіи перекиси водорода при электролизѣ растворовъ сѣрной к. нашли соотвѣтствіе съ гидратами, указываемыми, судя по предвидущему, изученіемъ удѣльнаго вѣса. Но все же весь вопросъ такъ сложенъ и опытные данныя еще такъ не полны, что ни число, ни точный составъ многихъ гидратовъ нельзя считать окончательно установленными.

КИСЛОТНЫЯ СВОЙСТВА СѢРНОЙ КИСЛОТЫ намъ приходилось много разъ указывать ранѣе, поэтому надъ этимъ предметомъ мы остановимся только съ немногихъ сторонъ. Прежде всего напомнимъ, что сѣрная кислота образуетъ съ кальціемъ, стронціемъ и особенно съ баріемъ и свинцомъ малорастворимыя соли, тогда какъ съ большинствомъ другихъ металловъ она даетъ растворимыя соли, слобныя, какъ и сама сѣрная кислота, въ большинствѣ случаевъ соединяться съ водою въ кристаллогидраты. Заключая въ своей частицѣ 2 атома водорода, т. е. будучи двусосновною кислотою, H^2SO^4 можетъ образовать **среднія и кислыя** соли, которыя она и даетъ весьма легко **со щелочными** металлами. Съ металлами щелочныхъ земель, равно какъ и съ большинствомъ другихъ металловъ, кислыя соли если и образуются, то въ исключительныхъ условіяхъ (при избыткѣ крѣпкой сѣрной кислоты), и образовавшіяся соли этого рода разлагаются водою, то есть, имѣя извѣстную степень физическаго постоянства, они не обладаютъ химическою прочностію. Кромѣ нормальныхъ кислыхъ солей $RHSO^4$, сѣрная кислота даетъ еще и другіе роды кислыхъ солей. Полученъ цѣлый рядъ солей, имѣющихъ составъ: $RHSO^4 \cdot H^2SO^4$, или — для двуатомныхъ металловъ: $R(SO^4)3H^2SO^4$ [58]. Такія соли полу-

[57] Клѣтчатка, напр., неклееная бумага или миткаль, очень крѣпкою сѣрною кислот. прямо растворяются; при разбавленіи ея около $1/2$ об. воды превращаются (если дѣйствіе непродолжительно) въ растительный пергаментъ (гл. 1, вын. 18), а при дѣйствіи слабѣхъ растворовъ сѣрной кислоты превращается въ гидроцеллюлозу, причемъ волокна лишаются связности и становятся хрупкими. При продолжительномъ дѣйствіи крѣпкая сѣрная кислота обугливаетъ клѣтчатку, слабая же переводитъ въ глюкозу. Если сѣрная кислота хранится въ открытомъ сосудѣ, то въ нее попадаетъ органическая пыль, носящаяся въ воздухѣ, и оттого сѣрная кислота чернѣетъ, обугливая органич. вѣщ. пыли. Если сохранять сѣрную кислоту въ стеклянкѣ, закупоренной обыкновенной пробкой, то нѣрѣдко ея куски попадаютъ въ кислоту и она чернѣетъ. Очевидно изъ предвидущаго, что сѣрная кислота должна дѣйствовать, какъ сильный ядъ, когда она содержитъ мало воды; въ очень же разбавленномъ состояніи она употребляется иногда, какъ удобрительное средство для растений и какъ составная часть нѣк. лекарствъ.

чены для K, Na, Ni, Ca, Ag, Mg, Mn. Для этого растворяют сѣрнокислыя соли въ избытокъ сѣрной кислоты и такой растворъ нагреваютъ до удаленія избытка сѣрной кислоты; при охлажденіи масса застываетъ въ кристаллическія соли. Сверхъ того, Розе получилъ соль, имѣющую составъ $\text{Na}^2\text{SO}^4\text{NaHSO}^4$, и при нагреваніи HNaSO^4 легко образуется соль $\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^7 = =\text{Na}^2\text{SO}^4\text{SO}^3$, а потому ясно, что SO^3 соединяется съ разными количествами оснований, какъ SO^3 соединяется и съ различными количествами воды.

Мы знаемъ уже, что сѣрная кислота вытѣсняетъ кислоты изъ солей азотной, угольной и разныхъ другихъ летучихъ кислотъ. Законы Бертолле (гл. 10) показываютъ, что для объясненія этого достаточно видѣть, что это совершается вслѣдствіе малой ея летучести. И дѣйствительно, въ водномъ растворѣ сѣрная кислота вытѣсняетъ мало растворимую борную кислоту изъ ея соединеній, напр., изъ бургы, также вытѣсняетъ она и кремнеземъ изъ его соединенія съ основаниями, но борный и кремневый ангидриды, при накалываніи разлагаютъ сѣрнокислыя соли, вытѣсняя ангидридъ SO^3 , потому что менѣе летучи, чѣмъ этотъ послѣдній.

Съ металлами, какъ мы уже знаемъ, сѣрная кислота образуетъ соли, выдѣляя или водородъ (Fe, Zn и т. п.), или сѣрнистый газъ (Cu, Hg и т. п.) [58 bis].

Реакціи сѣрной кислоты, въ отношеніи къ органическимъ веществамъ, опредѣляются чаще всего ея кислотнымъ характеромъ, если не происходитъ прямого отнятія воды, окисленія насчетъ

[58] Веберъ (1884) получилъ для K, Rb, Cs, Tl рядъ солей $\text{R}^+\text{OSSO}^2\text{H}^+\text{O}$.

[58 bis] По отношенію къ сѣрной кислотѣ Диттъ (1890) дѣлитъ всѣ металлы на двѣ группы: къ первой принадлежатъ — серебро, ртуть, кадмъ, свинецъ и висмутъ, на которые дѣйствуетъ только концентрированная и нагреваемая кислота. При этомъ безъ всякихъ побочныхъ реакцій выдѣляется сѣрнистый ангидридъ. Ко второй группѣ относятся марганецъ, никкель, кобальтъ, желѣзо, цинкъ, кадмій, алюминій, олово, талій и щелочные металлы. Они реагируютъ съ сѣрной кислотой при всякой температурѣ и концентраціи: при низкой температурѣ выдѣляется водородъ; при высшей (и при значит. концентраціи) одновременно съ водородомъ и сѣрнистый ангидридъ.

кислорода сѣрной кислоты [59] или разрушенія. Такъ, напр., большинство непредѣльныхъ углеродистыхъ водородовъ C^nH^{2n} прямо съ сѣрной кислотой даетъ особый классъ **сульфо-кислотъ** $\text{C}^n\text{H}^{2n-1}$ (HSO^3); напр., бензолъ C^6H^6 образуетъ сульфо-бензоловую кислоту $\text{C}^6\text{H}^5\text{HSO}^3$. По этимъ кислотамъ очевидно, что въ органическихъ соединеніяхъ водородъ способенъ замѣняться группою HSO^3 , какъ онъ замѣняется Cl, NO^2 , CO^2H и др. Такъ какъ остатокъ сѣрной кислоты или **сульфоксилъ** SO^3OH или SHO^3 , содержащій, какъ карбоксиль (стр. 297) одинъ водородъ (въ видѣ воднаго остатка) сѣрной кислоты, то получающіяся вещества суть кислоты, основность которыхъ равна числу водородовъ, замѣненныхъ сульфоксилломъ. А такъ какъ сульфоксилъ, становясь на мѣсто водорода, самъ содержитъ водородъ, то составъ сульфокислотъ равенъ углеводородному веществу + SO^3 , подобно тому какъ всякія органическія (карбоксильныя) кислоты равны углеводородному веществу + CO^2 . Дѣйствительно многія сульфокислоты получаютъ чрезъ прямое присоединеніе сѣрнаго ангидрида, напр., $\text{C}^6\text{H}^5(\text{SO}^3\text{H}) = \text{C}^6\text{H}^6 + \text{SO}^3$. Сульфокислоты даютъ растворимыя баритовыя соли, а потому легко очищаются отъ самой сѣрной кислоты. Онѣ растворимы въ водѣ, не летучи, при перегонкѣ даютъ SO^3 (а водяной остатокъ, бывшій въ соединеніи съ SO^2 , остается съ углеводородною группою; такъ изъ сульфо-бензоловой кислоты получается фе-

[59] Таково, напримѣръ, дѣйствіе нагретой сѣрной к. на орг. азотистыя соединенія, что примѣнено въ способѣ Кьельдаля (стр. 191). Когда H^2SO^4 дѣйствуетъ окислительно, очевидно, образуется SO^2 . Дѣйствіе сѣрной кислоты на спирты совершенно сходно съ дѣйствіемъ на щелочи, потому что спирты, подобно щелочамъ, реагируютъ съ кислотами: частица спирта съ частицею сѣрной кислоты выдѣляетъ воду и даетъ кислый эфиръ, то-есть, происходитъ эфирное соединеніе, соответствующее кислымъ солямъ. Такъ, напр., при дѣйствіи на обыкновенный спиртъ $\text{C}^2\text{H}^4\text{OH}$ сѣрная кислота H^2SO^4 даетъ воду и такъ-называемую сѣрновинную кислоту $\text{C}^2\text{H}^3\text{HSO}^4$, то-есть сѣрную кислоту, въ которой 1 пай водорода замѣщенъ остаткомъ этиловаго спирта или, что все одно и то же, въ спиртѣ водородъ замѣщается остаткомъ (сульфоксилломъ) сѣрной кислоты: $\text{C}^2\text{H}^3\text{O SO}^2(\text{OH})$.

ноль C^6H^5OH) и очень энергичны, потому что дѣйствующій въ нихъ водородъ таковъ же, какъ и въ самой сѣрной кислотѣ [60].

Сѣрная кислота, содержа много кислорода, представляетъ вещество, нерѣдко дѣйствующее окислительно, причѣмъ сама раскисляется, образуя сѣрный газъ и воду (или даже, хотя рѣже — сѣроводородъ и сѣру). Такъ сѣрная кислота дѣйствуетъ, напр., на уголь, мѣдь, ртуть, серебро, органическія и другія вещества, неспособныя выдѣлять изъ нея непосредственно водородъ, какъ мы видѣли уже при описаніи SO^2 .

Будучи гидратомъ высшей солеобразной формы окисленія (гл. 15), сѣрная кислота способна, однако, далѣе окисляться и образовывать родъ перекиси, какъ водородъ даетъ, кромѣ солеобразной H^2O , еще H^2O^2 , или какъ

[60] Замѣтимъ разность сульфокислотъ отъ сѣрноспиртовыхъ кислотъ (выш. 59): первыя трудно даютъ обратно сѣрную кислоту, вторыя легко. Такъ, сѣрновинная кислота, нагрѣтая съ избыткомъ воды, даетъ обратно спиртъ и сѣрную кислоту. Это станетъ понятно изъ слѣдующаго представленія. Оба эти рода кислотъ происходятъ чрезъ замѣну водорода одноэквивалентнымъ остаткомъ сѣрной кислоты SO^2H , но при образованіи сѣрнокислотъ онъ замѣняется водородъ водяного остатка, находящагося въ спиртѣ, тогда какъ при образованіи сульфокислотъ HSO^2 замѣняется водородъ углеродистаго водорода. Это различіе ясно проявляется въ существованіи двухъ кислотъ состава $SO^2C^2H^5$. Одна изъ нихъ есть вышеупомянутая, сѣрновинная к., или спиртъ C^2H^5OH , въ которомъ водородъ водяного остатка замѣненъ сульфокислотомъ $=C^2H^5OSO^2H$, а другая представляетъ спиртъ, въ которомъ най водорода въ этилѣ C^2H^5 замѣненъ сульфокислотомъ, т. е. $=C^2H^5(SO^2H)OH$. Эта послѣдняя называется исетіоновою кислотою. Она прочіе сѣрновинныя. Подробности, касающіяся этихъ интересныхъ соединений, должно искать въ органической химіи, но считаю необходимымъ обратить вниманіе на одинъ изъ общихъ способовъ образованія подобныя кислотъ. Сѣриестощелочныя соли, напр., K^2SO^2 , при нагрѣваніи съ галогидными продуктами металепсисъ, даютъ галогидную соль и соль сульфокислоты. Такъ, болотному газу CH^4 отвѣчаетъ CH^3J , онъ съ растворомъ K^2SO^2 при 100° даетъ KJ и CH^3SO^2K , то-есть соль сульфокислоты. Это показываетъ, что сульфокислоты также могутъ быть относимы къ сѣристой кислотѣ, т. е. между сѣрною и сѣристою кислотою существуетъ связь, которая выразится проще всего тѣмъ, что въ сѣрной к. сульфокислотъ соединенъ съ OH , а въ сѣристой к. съ H , т. е. $H^2SO^2 = H(SO^2)$.

натрій и калий, кромѣ Na^2O и K^2O , даютъ свои перекиси, тѣла мало прочныя, сильно окисляющія и легко переходящія въ H^2O^2 . Если окиси калия, барія и т. п. уподобляются водѣ, то перекиси ихъ, конечно, должно уподобить перекиси водорода [61], не только по подобію реакцій и потому, что кислородъ въ нихъ очень подвиженъ и легко выдѣляется, но еще и потому, что они взаимно переходятъ другъ въ друга, способны образовывать соединенія между собою, съ основаніями и съ водою, а потому и образуютъ особый родъ перекисныхъ солей [62]. Такимъ именно характеромъ и обладаетъ открытая въ 1878 г. Бертелло и названная имъ „acide persulfurique“ — надсѣрная кислота и ей отвѣчающій ангидридъ или перекись сѣры S^2O^7 . Онъ образуется изъ $2SO^3 + O$ съ поглощеніемъ тепла (-27 тыс. ед. тепла), какъ озонъ изъ $O^2 + O$ (-29 тыс. ед. тепла) или перекись водорода $H^2O + O$ (-21 тыс. ед. тепла). Происходить перекись сѣры при дѣйствіи тихаго разряда на смѣсь кислорода съ сѣрнистымъ газомъ [63]. Съ водою S^2O^7 даетъ надсѣрную кислоту $H^2S^2O^8$.

[61] $BaO + O$ развиваетъ $+12$ тыс. ед. тепла, а реакція $H^2O + O$ поглощаетъ -21 т. ед. т.

[62] Шене получилъ соединенія перекиси барія съ перекисью водорода. Если BaO^2 растворяетъ въ холодной соляной (или уксусной) кислотѣ, или прямо взять растворъ перекиси водорода и прибавлять къ раствору ѣдкаго барита, то осажается чистый гидратъ, который имѣетъ составъ BaO^2SH^2O (считаютъ иногда составъ BaO^26H^2O). Это наблюдалъ еще Тенаръ. Проф. Шене показала, что если перекись водорода будетъ въ избыткѣ, то осажается кристаллическое соединеніе обихъ перекисей $BaO^2H^2O^2$. Такимъ образомъ BaO^2 соединяется какъ съ H^2O , такъ и съ H^2O^2 . Это очень важно замѣтить для пониманія состава другихъ перекисей.

[63] Безводная перекись сѣры S^2O^7 получается при продолжительномъ ($8-10$ часовъ) дѣйствіи тихаго разряда значительнаго напряженія (въ приборѣ, подобномъ изображенному на 144 стр.) на смѣсь кислорода съ сѣрнистымъ газомъ или съ парами сѣрнаго ангидрида. Получается S^2O^7 въ видѣ жидкихъ капель или, послѣ охлажденія до 0° , въ формѣ длинныхъ призматическихъ кристалловъ, напоминающихъ видомъ сѣрный ангидридъ. Безводная S^2O^7 (какъ и водная) долго не сохраняется, выдѣляетъ кислородъ и SO^2 . Прямой опытъ показываетъ, что смѣсь равныхъ объемовъ SO^2 и O^2 оставляетъ въ остаткѣ $\frac{1}{2}$ взятаго кислорода, что и приво-

Эта послѣдняя получается проще простымъ смѣшеніемъ крѣпкой сѣрной кислоты (не слабѣе $\text{H}^2\text{SO}^4 + 2\text{H}^2\text{O}$) съ перекисью водорода или при дѣйствіи гальваническаго тока на сѣрную кислоту, смѣшанную съ нѣк. количествомъ воды, при охлажденіи, и электродахъ изъ платин. проволоки, притомъ, конечно, на положительномъ электродѣ [64]. Разбавленные растворы $\text{S}^2\text{H}^2\text{O}^8$ сохраняются лучше, чѣмъ крѣпкіе, а послѣдніе можно получать съ содержаніемъ до 123 гр. S^2O^7 на литръ. Очень поучительно, что при сохраненіи крѣпкаго раствора надсѣрной кисл. всегда вмѣстѣ съ ея распаденіемъ получается перекись водорода, а потому связь обѣихъ перекисей устанавливается анализомъ и синтезомъ: H^2O^2 можетъ дать $\text{S}^2\text{H}^2\text{O}^8$, а эта послѣдняя даетъ H^2O^2 . Смѣсь $\text{H}^2\text{S}^2\text{O}^8$, какъ съ сѣрною кислотой, такъ и съ водою, при нагреваніи и при дѣйствіи губчатой платины разлагается съ выдѣленіемъ кислорода. То же происходитъ съ растворомъ къ формулѣ S^2O^7 . Это вещество растворимо въ водѣ и тогда даетъ надсѣрную кисл. $\text{S}^2\text{O}^7\text{H}^2\text{O} = \text{S}^2\text{H}^2\text{O}^8$.

Чтобы ясно видѣть возможность перекисной формы для кислоты, должно упомянуть о томъ, что Броди давно получили, такъ называемую, перекись ацетилъ ($\text{C}^2\text{H}^2\text{O}^3$), дѣйствуя окисью ацетилъ ($\text{C}^2\text{H}^2\text{O}^2$), то-есть искуснымъ ангидридомъ, на перекиси барія. Известенъ и ей соответственный гидратъ. Давно известна подобная высшая степень окисленія хрома Cr^2O^7 .

[64] Когда ваята кислота $\text{SH}^2\text{O}^4\text{H}^2\text{O}$, сперва образуется лишь надсѣрная кисл., а потомъ, когда концентрація около положительнаго полюса дойдетъ до $\text{SH}^2\text{O}^4\text{H}^2\text{O}$, начинается образовываться смѣсь перекиси водорода и $\text{H}^2\text{S}^2\text{O}^8$. Между количествомъ этихъ веществъ наступаетъ, наконецъ, равновѣсіе, отвѣчающее пропорціи S^2O^7 на $2\text{H}^2\text{O}^2$, что отвѣчаетъ какъ бы новому соединенію. Но признать его нельзя, потому что перекиси сѣры можно легко отличить въ растворѣ отъ перекиси водорода тѣмъ, что первая не дѣйствуетъ на кислый растворъ марганцовокалиевой соли, а перекись водорода съ нимъ выдѣляетъ кислородъ, какъ свой, такъ и марганцовой кислоты, превращая ее въ закись марганца, что даетъ возможность опредѣлить относительныя количества S^2O^7 и H^2O^2 . Общее же ихъ свойство выдѣлять изъ кислаго раствора іодистаго калия, іодъ позволяетъ опредѣлить сумму дѣятельнаго кислорода въ нихъ обѣихъ. Эльбсъ (1895) по опыту нашель, что при электролизѣ болѣе всего образуется $\text{H}^2\text{S}^2\text{O}^8$, когда ваятая сѣрная к. уд. вѣса отъ 1,35 до 1,5, т. е. въ гидратахъ отъ $+7\text{H}^2\text{O}$ до $+3\text{H}^2\text{O}$.

ромъ барита, хотя сперва осадка не образуется, и разложеніе соли барія BaS^2O^8 съ образованіемъ BaSO^4 идетъ лишь медленно, такъ что можно даже успѣть процѣдить растворъ (т. к. баритовая соль надсѣр. к. въ водѣ растворима). Ртуть, закисъ желѣза и соли закиси олова окисляются $\text{H}^2\text{S}^2\text{O}^8$. Это все ясныя признаки настоящихъ перекисей. Такими же общими свойствами (способ. окислять, свойствомъ образовывать перекись водорода и т. п.) обладаютъ и щелочныя соли, отвѣчающія надсѣрной кислотѣ, получающіяся при дѣйствіи тока на растворы нѣк. сѣрноокислыхъ солей, напр., амміачной и калийной. Особенно легко образуется этимъ путемъ амміачная соль надсѣрной кислоты (NH^4) S^2O^8 , которую начали готовить заводскими способами и примѣнять (какъ Na^2O^2 и H^2O^2) для бѣленія тканей и волоконъ [65].

[65] Болѣе подробно образование подобнаго рода соединений изучилъ Маршалъ (1891); онъ подвергалъ насыщенный растворъ кислой сѣрнокалиевой соли электролизу токомъ въ 3—3½ ампера; передъ электролизомъ къ жидкости, окружающей отрицательный полюсъ, прибавляется разведенная сѣрная кислота, и во время процесса растворъ на анодѣ охлаждается. Электролизъ длился безъ перерыва въ теченіи двухъ дней и при этомъ на анодѣ выдѣлялся кристаллическій осадокъ. Во избѣжаніе разложенія послѣдній фильтруется не черезъ бумагу, а черезъ платиновую пластинку съ отверстиями и высушивается на пористыхъ пластинкахъ. Маточный растворъ съ прибавленнымъ свѣжимъ растворомъ кислой сѣрнокалиевой соли вновь подвергается электролизу и вновь отдѣляются образовавшіеся кристаллы и т. д. Полученную соль можно перекристаллизовать, для чего ее вносятъ въ горячую воду и быстро охлаждаютъ послѣ фильтрованія, причемъ происходитъ незначительное ея разложеніе. Составъ соли опредѣляется съ одной стороны черезъ прокаливаніе до образованія сѣрнокалиевой соли и съ другой — титрованіемъ дѣйствующаго кислорода хамелеономъ, причемъ составъ этотъ оказался отвѣчающимъ соли надсѣрной кислоты $\text{K}^2\text{S}^2\text{O}^8$. Растворъ соли реагируетъ нейтрально, съ солями другихъ металловъ осадковъ не даетъ. $\text{K}^2\text{S}^2\text{O}^8$ представляется наиболѣе нерастворимомъ изъ солей надсѣрной кислоты. Съ азотнокислымъ серебромъ образуется соль, при дѣйствіи воды дающая перекись серебра по уравн.: $\text{Ag}^2\text{S}^2\text{O}^8 + 2\text{H}^2\text{O} = \text{Ag}^2\text{O}^2 + 2\text{H}^2\text{SO}^4$. Со щелочнымъ растворомъ солей окиси мѣди (Фелинговою жидкостью) образуется красный осадокъ перекиси мѣди. Марганцовыя и кобальтовыя соли даютъ осадки MnO^2 и Co^2O^3 . Закисная соль желѣза окисляется быстро; іодистый калий при обыкновенно

Чтобы видѣть отношеніе надсѣрной кислоты къ сѣрной, замѣтимъ, сверхъ

обыкновенной температурѣ медленно выдѣляетъ іодъ. Всѣ эти реакціи показываютъ сильную окислительную способность $K^2S^2O^8$. Окисляя въ присутствіи воды, она даетъ въ остаткѣ $KHSO^4$. Разложеніе сухой соли начинается при 100° и не оканчивается даже при 250° . Свѣже-приготовленная соль не обладаетъ запахомъ, но оставленная въ закрытой колбѣ развиваетъ особый запахъ, отличный отъ озона. Способомъ, подобнымъ приведенному, получается и аммиачная соль $(NH^4)^2S^2O^8$. Она растворяется въ количествѣ 58 частей на 100 в. ч. воды. Разложениемъ аммиачной соли гидратомъ окиси барія получается баритовая соль надсѣрной кислоты $Ba^2S^2O^8 \cdot 4H^2O$, 100 ч. воды растворяютъ при 0° 52,2 ч. водной соли. Кристаллы не расплываются на воздухѣ и разлагаются въ теченіи нѣсколькихъ дней. Растворы чистой соли при обыкновенной температурѣ разлагаются медленно. Для полного разложенія этой соли должно кипятить растворъ продолжительное время. Алкоголь растворяетъ твердую соль, но изъ раствора выдѣляется не безводная соль, а гидратъ съ 1 ч. воды $Ba^2S^2O^8 \cdot H^2O$, растворимый въ водѣ; въ абсолютномъ спиртѣ послѣдняя соль нерастворима. Твердая надсѣрнobarіевая соль разлагается уже при слабомъ нагреваніи; при обработкѣ соли сѣрной кислотой получается растворъ свободной кислоты, который можетъ служить для приготовленія другихъ солей. Изъ него получена свинцовая соль PbS^2O^8 , кристаллизующаяся съ двумя или тремя частями воды. Растворимая въ водѣ, она расплывается на воздухѣ и со щелочами даетъ осадокъ гидрата окиси, который быстро окисляется въ двуокись.

Траубе, до работы Маршала, полагалъ, что при электролизѣ растворовъ сѣрной кислоты получается гидратъ не S^2O^7 , а окисель состава SO^4 . Повторивъ прежіи изслѣдованія (1892), Траубе считаетъ весьма вѣроятнымъ, что соли, полученные Маршалемъ, отвѣчаютъ кислотѣ $H^2SO^4 + SO^4$, т. е. что безразличный окисель SO^4 обладаетъ способностью присоединяться къ сѣрной кислотѣ и давать особыя солеобразныя соединенія. Траубе однако сталъ сильно сомнѣваться въ вѣрности такого заключенія, но оно потомъ (1901) легло въ основаніе заключенія Baeyer und Villiger, признавшихъ самостоятельность особой кислоты $H^2SO^8 = H^2O + SO^4$. Немного ранѣе (1900) Lowy and West, изслѣдуя тотъ же предметъ, пришли къ заключенію, что перекись водорода даетъ три степени соединенія: $H^2O^3 + 1$ или 2 или 4 SO^3 . Первая степень есть H^2SO^6 , которую только что упомянули, вторая $H^2S^2O^8$ общепринятая, а третью $H^2S^2O^{12}$ авторы считаютъ образующеюся при электролизѣ. Вопросъ этотъ еще нельзя считать окончательно рѣшеннымъ. Кислоту состава $H^2SO^8 = H^2O^3S^2O^8$ называютъ «реактивомъ или кислотою Каро (Caro)», получившимъ ее чрезъ смѣшеніе $K^2S^2O^8$ со слабою сѣрною кислотою; полученная кислота сильно окисляетъ, переводитъ анилинъ въ нитробензолъ и т. п. Если представить, что $H^2S^2O^8$ соединяется съ H^2O^3 ,

вышесказаннаго, что перекись водорода понимается, по смыслу закона замѣщений, какъ вода $H(OH)$, въ которой H замѣненъ (OH) . Такъ точно относится $H^2S^2O^8$ къ H^2SO^4 . Дѣйствительно, эквивалентный водороду остатокъ сѣрной кислоты [65 bis] есть HSO^4 (онъ отвѣчаетъ (OH) воды), а потому сѣрная кислота $H(SHO^4)$ даетъ $(SHO^4)^2$ или $S^2H^2O^8$ точно тѣмъ же путемъ, какимъ вода даетъ $(HO)^2$, т. е. H^2O^2 [66].

Наибольшая масса сѣрной кислоты применяется въ содовомъ производствѣ для реакціи съ поваренной солью, для приготовленія изъ соответственныхъ солей азотной, соляной и др. летучихъ кислотъ, для приготовленія сѣрноаммиачной соли, квасцовъ, купоросовъ, удобрительнаго суперфосфата (гл. 19, вын. 18) и др. солей сѣрной кислоты, для обработки костяной золы при полученіи фосфора, для растворенія металловъ, напримѣръ, серебра при от-

образующеюся изъ той же надсѣрной к., то можно понять и появленіе H^2SO^3 , п. ч. $2H^2SO^6 = H^2S^2O^8 + H^2O^2$. Вопросъ этотъ еще подлежитъ разработкѣ.

[65 bis] Или одинъ изъ тѣхъ воображаемыхъ ионовъ, который является при разложеніи сѣрной кислоты дѣйствіемъ гальваническаго тока, а именно на положительномъ полюсѣ.

[66] Если это вѣрно, то должно ждать слѣдующихъ перекисныхъ гидратовъ: для фосфорной кислоты $(H^2PO^4)^2 = H^4P^2O^8 = 2H^2O + 2PO^3$, для углекислоты $(HCO^3)^2 = H^2C^2O^6 = H^2O + C^2O^4$, для свинца истинная перекись будетъ также Pb^2O^3 и т. п. Эти перекисныя формы, судя по примѣру перекиси барія (вын. 62), вѣроятно, будутъ соединяться между собою. Для вышенія перекисей мнѣ кажется особо поучительными соединенія, полученныя Fairley для урана. При дѣйствіи въ кислую растворѣ перекиси водорода на окись урана UO^3 происходитъ перекись урана UO^4H^2O ($U = 240$), но если дѣйствовать перекисью водорода на окись урана въ присутствіи ѣдкаго натра, то отъ спирта осаждается кристаллическое соединеніе, содержащее $Na^4UO^4H^2O$; оно, вѣроятно, есть соединеніе перекисей натрія Na^2O^3 и урана UO^4 . Весьма возможно, что первая перек. UO^4H^2O содержитъ элементы перекиси водорода и перекиси состава U^2O^7 или даже $U(OH)^6H^2O^3$. Такъ и въ другомъ случаѣ, напр., перекисная форма олова (стр. 557) содержитъ $Sn^2O^3H^2O^3$. Меликовъ и Писаржевскій (1898) оправдали составъ UO^4 . Химія перекисей нынѣ разрабатывается многими химиками, а въ 1902 г. Л. Писаржевскій въ сочиненіи «Перекиси и надкислоты» (Одесса 1902) собралъ всѣ важнѣйшія свѣдѣнія объ этомъ интереснѣйшемъ предметѣ.

дѣленіи его отъ золота, для чистки металловъ отъ ржавчины и т. п. Большія количества купороснаго масла идутъ также для обработки органическихъ веществъ; напр., при добычѣ изъ сала стеарина или стеариновой кислоты, для очищенія керосина и разныхъ растительныхъ маслъ, при полученіи нитроклѣтчатки и нитроглицерина (гл. 6, в. 37 и 37 bis), для растворенія индиго или кубовой краски и др. красильныхъ веществъ, для превращенія бумаги въ растительный пергаментъ, для полученія ээира изъ спирта, для приготовленія разныхъ искусственныхъ духовъ изъ сивушнаго масла, для извлеченія растительныхъ кислотъ: шавелевой, винной, лимонной, для превращенія небродящихъ крахмалистыхъ веществъ въ бродячую глюкозу и во множествѣ другихъ производствъ. Едва найдется другое, искусственно добываемое, вещество, столь часто примѣняемое въ технику, какъ сѣрная кислота. Гдѣ нѣтъ заводовъ для ея добыванія—немыслимо выгодное производство многихъ другихъ веществъ, имѣющихъ важное техническое значеніе. Тамъ, гдѣ техническая дѣятельность развита, тамъ потребляется и много сѣрной кислоты; сѣрная кислота, сода и известь—суть важнѣйшіе изъ искусственно добываемыхъ хим. дѣятелей, примѣняемыхъ на заводахъ.

Кромѣ нормальныхъ кислотъ сѣры: H^2SO^3 , $\text{H}^2\text{SO}^3\text{S}$ и H^2SO^4 отвѣчающихъ сѣро-водороду H^2S , какъ HClO^3 и HClO^4 отвѣчаютъ HCl , существуетъ особый рядъ кислотъ, которая называютъ **тіоновыми кислотами**. Общій ихъ составъ равенъ $\text{S}^n\text{H}^2\text{O}^6$, гдѣ n измѣняется отъ 2 до 5 и 6. Если $n=2$, кислота называется дитіоною. Такъ различаютъ ди, три, тетра, пента и гекса-тіоновыя кислоты. Составъ, существованіе и реакціи ихъ понимаются ясно, если ихъ отнести къ числу сульфокислотъ, т. е. выразить ихъ отношеніе къ сѣрной кислотѣ точно также, какъ выражается отношеніе органическихъ кислотъ къ угольной. Органическія кислоты (гл. 9) происходятъ изъ углеводовъ, замѣняя въ нихъ водородъ карбоксилемъ CHO^2 , т. е. остаткомъ углекислоты. Также можно представить и образованіе кислотъ сѣры

при помощи сульфоксила $\text{HSO}^3 = = \text{H}^2\text{SO}^4 - \text{HO}$. По тому водороду H^2 должны отвѣчать кислоты: HSO^3 сѣрнистая и $\text{SHO}^3\text{SHO}^3 = \text{S}^2\text{H}^2\text{O}^6$ —дитіоно-вая; для SH^2 должно ждать кислоты: $\text{SH}(\text{SHO}^3) = \text{H}^2\text{S}^2\text{O}^6$ (сѣрноватистая) и $\text{S}(\text{SHO}^3)^2 = \text{H}^2\text{S}^3\text{O}^6$ (трітионовая), для S^2H^2 кислоты: $\text{S}^2\text{H}(\text{SHO}^3) = \text{H}^2\text{S}^3\text{O}^6$ (неизвѣстна) и $\text{S}^2(\text{SHO}^3)^2 = \text{H}^2\text{S}^4\text{O}^6$ (тетра-тіоновая), для S^3H^2 и $\text{S}^3(\text{SHO}^3)^2 = \text{H}^2\text{S}^5\text{O}^6$ (пента-тіоновая) и для H^2S^4 —гексатионовую кис. $(\text{HSO}^3)^2\text{S}^4 = \text{H}^2\text{S}^6\text{O}^6$ [66 bis]. Извѣстно, что іодъ съ водородомъ сѣрвоорода реагируетъ прямо, причемъ соединяется съ водородомъ, и если въ сѣрноватистой кислотѣ находится остатокъ сѣрвоорода или такой же водородъ (связанный, если угодно, съ сѣрою), какъ и въ сѣрвоородѣ, то немудрено, что іодъ реагируетъ съ сѣрноватистонатровою солью и притомъ образуетъ тетра-тіоновую соль. А именно сѣрноватистая кисл. $\text{HS}(\text{SHO}^3)$, съ отнятіемъ H , даетъ остатокъ, который тотчасъ соединяется съ другимъ такимъ же остаткомъ, образуя тетра-тіоновую соль $\text{S}^2(\text{SO}^2\text{HO})^2$. При изложенномъ возрѣніи [67] на строеніе тіоновыхъ кислотъ и солей, становится понятнымъ и то обстоятельство, что всѣ тіоновыя кислоты, какъ сѣрноватистая кислота, даютъ легко сѣру и сѣрнистые металлы, за исключеніемъ одной дитіоновою кислоты $\text{H}^2\text{S}^2\text{O}^6$, которая, судя по предыдущему, и выдается изъ ряда прочихъ тіоновыхъ кислотъ. Дитіоновою кислотой относится къ сѣрной точно такъ, какъ шавелевая къ угольной. Шавелевая кислота есть двукарбоксиль (CHO^2)² = $= \text{C}^2\text{H}^2\text{O}^4$, точно такъ дитіоновою кислота есть дву-сульфосиль (SHO^3)² = $= \text{S}^2\text{H}^2\text{O}^6$. Шавелевая при накаливаніи разлагается на угольную кислоту и CO , дитіоновою—на сѣрную и SO^2 , а SO^2 стоитъ къ SO^3 въ такомъ же отношеніи, какъ CO къ CO^2 . Понятна и та особенность тіоновыхъ кислотъ, что известковыя, баритовыя, свинцовыя и т. п., соли ихъ легко растворимы (хотя соли H^2SO^3 , H^2SO^4 , H^2S съ

[66 bis]. Для H^2S^6 надо ждать гексатионовую кис. $(\text{HSO}^3)^2\text{S}^6$, но она до сихъ поръ не уединена.

[67] Оно сообщено было мною въ 1870 году русскому химическому Обществу.

названными металлами трудно растворяются), потому что тионовые к. суть сульфо-кислоты, которых соли Са, Ва и Рb также растворимы в водѣ. Такимъ образомъ, тионовыя кислоты суть **дисульфо-кислоты**, подобно тому, какъ извѣстны для углерода многія дикарбоксилковыя кислоты, наприм. $\text{C}_2\text{H}_2(\text{CO}_2\text{H})_2$, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})_2$ [68].

[68] Самымъ малымъ содержаніемъ сѣры между тионовыми кислотами отличается дитионовая кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$, называемая также сѣрноватую кислотую, п. ч. въ ея воображаемомъ ангидридѣ S_2O_6 болѣе О, чѣмъ въ сѣрнистомъ SO_2 или S_2O_4 , и менѣе, чѣмъ въ сѣрни. ангидр. SO_3 или S_2O_6 . Дитионовая кислота, открытая Гей-Люссакомъ и Вельтеромъ, известна въ видѣ солей и гидрата, но не въ видѣ ангидрида. Обыкновеннѣйшій способъ приготовления дитионовой соли состоитъ въ дѣйствіи мелко-раздробленной двуокиси марганца на растворъ сѣрнистой кислоты. При взбалтываніи запахъ послѣдней исчезаетъ, и тогда въ растворѣ находится уже марганцовистая соль описываемой кислоты: $\text{MnO}^2 + 2\text{SO}_2 = \text{MnS}_2\text{O}_6$. Если при этомъ температура повысится, то полученная марганцовистая соль распадается на сѣрнистый газъ и сѣрномарганцовую соль MnSO_4 . Обыкновенно, вслѣдствіе этого, въ растворѣ получается смѣсь марганцовистыхъ солей сѣрной и дитионовой кислотъ. Для раздѣленія ихъ получ. растворъ прибавляютъ раствора ѣдкаго барита, причѣмъ получается осадокъ гидрата закиси марганца и BaSO_4 . Такимъ образомъ, въ растворѣ получается только одна дитионово-баритовая соль. Выдѣляя полученную соль въ кристаллическомъ состояніи $\text{BaS}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а потомъ растворивъ въ водѣ, разлагаютъ ее потребнымъ количествомъ сѣрной кислоты, въ растворѣ остается дитионовая кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$. Сгущая полученный растворъ подъ колоколомъ воздушнаго насоса, можно получить жидкость, имѣющую удѣльный вѣсъ 1,347; но при этомъ въ ней содержится еще вода, а при дальнѣйшемъ испареніи кислота разлагается на сѣрную кислоту и сѣрнистый газъ: $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6 = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2$. То же самое разложеніе совершается при слабомъ нагреваніи. Какъ всѣ тионовыя кислоты, дитионовая к. при дѣйствіи окисляющихъ веществъ переходитъ въ сѣрную кислоту. Накаливанія, даже весьма слабого, ни одна соль дитионовой кислоты не выдерживаетъ, выдѣляя сѣрнистый газъ: $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2$. Щелочныя соли имѣютъ среднюю реакцію (что указываетъ на энергичность кислоты), растворимы въ водѣ, и въ этомъ отношеніи представляютъ сходство съ солями азотной кислоты (ихъ ангидриды суть: N_2O_5 и S_2O_6). Kluss (1888) описалъ многія соли дитионовой кислоты.

Лангтуа въ сороковыхъ годахъ получилъ особую тионовую соль, нагревая до 60° крист. растворъ кислой сѣрнистокаліевой соли съ сѣрнымъ дѣйствомъ до тѣхъ поръ, пока не исчезло желтое окрашиваніе, происшедшее сперва при раствореніи сѣры. При охлажде-

ніи представляетъ очевидно кислотный характеръ не только въ своихъ

нѣ выдѣлилась часть сѣры и кристаллы соли тритионовой кислоты $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6$ (отчасти смѣшанной съ сѣрнокаліевою солью). Сѣрноватистыя соли при дѣйствіи сѣрнистой кислоты даютъ сѣру и тритионовую кислоту (Плессе): $2\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6 + 3\text{SO}_2 = 2\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6 + \text{S}$. Смѣсь KHSO_3 съ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6$ даетъ также тритионовую соль. Очень можетъ быть, что явленіе того же самаго рода происходитъ и при образованіи тритионовой кислоты по способу Лангтуа, п. ч. K_2SO_3 съ S даетъ $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6$. Въмѣсто сѣрноватистокаліевой соли также можно брать сѣрнистый калий и пропускать чрезъ его растворъ сѣрнистый газъ; сперва образуется сѣрнов. соль, а потомъ—тритионовая: $4\text{KHSO}_3 + \text{K}_2\text{S} + 4\text{SO}_2 = 3\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$. Натровая соль не образуется въ тѣхъ обстоятельствахъ, въ какихъ происходитъ соответственная соль калия. Натровая соль не кристаллизуется и очень нестойка, постояннѣе ея баритовая соль. Баритовая и калиевая соли безвонны, растворъ даетъ средней и при накаливаніи разлагаются, выдѣляя сѣру и сѣрнистый газъ и оставляя соль сѣрной кислоты: $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2 + \text{S}$. Разлагая растворъ калиевой соли посредствомъ H_2SiF_6 или HClO_4 , получаютъ въ осадкѣ мало-растворимыя соли названныхъ кислотъ, а въ растворѣ—тритионовую кислоту, которая при сгущеніи чрезвычайно легко разлагается. Прибавивъ къ раствору тритионовой соли солей мѣди, ртути, серебра и т. под., получаютъ, или точтасъ, или спустя нѣкоторое время, черные осадки сѣрнистыхъ металловъ, образованіе которыхъ зависитъ отъ разложенія тритионовой кислоты, съ отдачею сѣры металлу.

Тетратионовая кислота $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$, въ отличіе отъ вышеописанныхъ кислотъ, гораздо постояннѣе въ состояніи гидрата, чѣмъ въ видѣ солей. Въ этомъ послѣднемъ видѣ она легко превращается въ соли тритионовой кислоты, выдѣляя сѣру. Тетратионовая соль натрія получена Фодро и Желисомъ при дѣйствіи іода на растворъ сѣрноватогистонатровой соли. Сущность реакціи состоитъ въ томъ, что іодъ отнимаетъ половину натрія отъ сѣрноватогистонатровой соли. Если въ вышеприведенной реакціи замѣнить натровую соль сѣрноватистой кислоты свинцовой солью PbS_2O_6 , то получаютъ малорастворимый іодистый свинецъ PbI_2 и растворимая соль PbS_4O_6 , легко дающая и самую тетратионовую кислоту при смѣшеніи съ сѣрною к. (PbSO_4 осаждается). Растворъ тетратионовой кислоты можетъ быть испаренъ на водяной банѣ, а потомъ въ безвоздушномъ пространствѣ, и тогда получается безцвѣтная и безъ запаха жидкость, имѣющая весьма кислую реакцію. Въ разбавленномъ видѣ она можетъ быть нагреваема до кипяченія, но сгущенная разлагается на сѣрную кислоту, сѣрнистый газъ и сѣру $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6 = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2 + \text{S}_2$.

Къ тому же ряду кислотъ принадлежатъ еще пента и гекса-тионовыя кислоты $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$ и $\text{H}_2\text{S}_6\text{O}_6$, плохо извѣстныя въ состояніи гидрата и въ видѣ солей. Они образуются вмѣстѣ съ другими тионовыми кислотами въ видѣ гидрата

соединеніяхъ съ водородомъ и кислородомъ, но и съ другими элементами. Въ особенности хорошо изучено соединеніе сѣры съ углеродомъ, представляющее и по элементарному составу, и по химическому характеру большую аналогію съ угольнымъ ангидридомъ. Это вещество есть такъ называемый **сѣрнистый углеродъ** или **сѣро-углеродъ** CS^2 — соответствуетъ CO^2 . Первые опыты полученія соединеній сѣры съ углеродомъ были не-

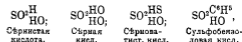
при прямомъ дѣйствіи сѣрнистой кислоты на сѣроводородъ (его надо избытокъ) въ водномъ растворѣ, причемъ осажается большое количество сѣры, напр. $3SO^2 + 5H^2S = H^2S^6O^4 + 4H^2O + 5S$.

Если, какъ выше развѣто, тионовыя кислоты суть двусульфокислоты, то ихъ можно получить, какъ другія сульфокислоты, при помощи сѣрнистокаліевой соли и хлористой сѣры. Такъ Спрингъ показалъ образованіе тритионовой соли при дѣйствіи SCl^2 на крист. растворъ сѣрнисто-каліевой соли: $2KSO^2K + SCl^2 = S(SO^2K)^2 + 2KCl$. Если взять S^2Cl^2 , то сверхъ того выделяется сѣра. Та же тритионовая соль образуется при нагреваніи раствора двойныхъ сѣрноватистыхъ солей, напр., $AgKS^2O^3$. Тогда образуется изъ 2-хъ частицъ соли Ag^2S и тритиовокаліевая соль. Если сѣрноватистая соль есть $SO^2K(AgS)$, то необходимо придать тритионовой соли строеніе $(SO^2K)^2S$. Дѣйствіе іода на $Na^2S^2O^3$ было до Спринга отдѣльно, случайно найденною реакціею; онъ же показалъ ея общность, испытывая дѣйствіе іода на смѣсь разныхъ сѣрнистыхъ соединеній. Такъ смѣсь $Na^2S + Na^2SO^3$ съ J^2 образуетъ $2NaJ + Na^2S^2O^3$, а смѣсь $Na^2S^2O^3 + Na^2SO^3 + J^2$ даетъ $2NaJ + Na^2S^2O^6$, то есть тритионовая кислота такъ относится къ сѣрноватистой кислотѣ, какъ сѣрноватистая къ сѣроводороду. А таково и ея вышеизложенное представленіе: замѣняя въ H^2S одинъ водородъ сульфокисломъ — получаемъ сѣрноватистую кислоту HSO^2HS , а замѣняя въ этой послѣдней еще водородъ опять сульфокисломъ — получаемъ тритионовую кислоту $(HSO^2)^2S$. Далѣе Спрингъ показалъ, что амальгама натрія, дѣйствуя на тионовыя кислоты, производитъ реакціи обратныя вышеуказаннымъ іоднымъ. Такъ сѣрноватистонатровая соль съ Na^2 даетъ $Na^2S + Na^2SO^3$, а что здѣсь натрій не есть просто элементъ, отрицающій сѣру, а входитъ самъ въ двойное разложеніе, заступая сѣру, то это Спрингъ доказалъ тѣмъ, что взявъ соль калія и дѣйствовавъ натріемъ: $KSO^2(SK) + NaNa = KSO^2Na + (SK)Na$. Въ томъ же смыслѣ дитионовая соль съ Na^2 даетъ сѣрнестонатровую соль: $(NaSO^2)^2 + Na^2 = 2NaSO^2Na$, тритионовая соль образуетъ $NaSO^2Na$ и $NaSO^2SNa$, а соль тетрагитионовой кислоты образуетъ тогда сѣрноватистую соль: $(NaSO^2)^2S^2(NaSO^2) + Na^2 = 2(NaSO^2)(SNa)$.

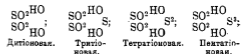
Во всѣхъ окисленныхъ соединеніяхъ сѣры можно замѣтить присутствіе элементовъ сѣрнистаго газа SO^2 , составляющаго первичный

удачны, потому что хотя сѣра и соединяется прямо съ углеродомъ, но для успѣшнаго образованія требуются совершенно опредѣленные условія. Если сѣру смѣшать съ углемъ и накалять, то сѣра просто перегоняется, и не получается ни малѣйшихъ слѣдовъ сѣрнистаго углерода. Для образованія этого соединенія требуется первоначальное накалываніе угля до краснокаліельнаго жара, но не выше, и тогда должно пропускать пары сѣры или бросать въ массу накаленного угля куски сѣры, но малыми порціями, чтобы не понизить чрезъ то температуру угля. Если уголь будетъ накаленъ до бѣло-каліельнаго жара, то количество образующагося сѣрнистаго углерода уменьшается. Это зависитъ, во-первыхъ, отъ того, что сѣрнистый углеродъ при высокой температурѣ разлагается [69], диссоциируетъ. Во-

продуктъ горѣнія сѣры, и въ этомъ смыслѣ соединенія сѣры, заключающія одинъ разъ SO^2 суть:



А тионовыя к. по этому представленію суть:



Изъ этого ясно, что SO^2 обладаетъ (а CO^2 — нѣтъ) способностію къ соединеніямъ и стремится образовывать SO^2X^2 , вообщѣ же SX^6 . Къ этому типу относятся напр. SO^2 , SO^2Cl^2 , $SO^2Cl(OH)$, SF^6 (полученъ Муассаномъ при дѣйствіи фтора, на сѣру), но нѣтъ ни SH^6 , ни SCl^6 .

Въ дополненіе къ сложнымъ кислотамъ, образуемымъ сѣрою, считаю неизлишнимъ упомянуть, что, судя по высказанному возраженію, можно ждать и еще болѣе сложныхъ кислородныхъ кислотъ и солей сѣры. Такова, напр., полученная (1888) Виллиеромъ (Villiers) соль $Na^2S^2O^8$. Она вмѣстѣ съ тритионою солью и сѣрою образуетъ, если въ охлажденный растворъ $Na^2S^2O^3$ пропускать SO^2 и затѣмъ растворъ оставитъ на нѣсколько дней при обмк. темп.: $2Na^2S^2O^3 + 4SO^2 = Na^2S^2O^8 + Na^2S^2O^3 + S$. Можно думать, что здѣсь, какъ и въ тионовыхъ кисл., два сульфокисла, но связанныхъ при помощи не только S, но и SO^2 , или что почти одно и тоже, сульфокисл. соединенъ съ остаткомъ тритионовой кисл., т. е. всталъ на мѣсто одного воднаго остатка тритионовой к.

[69] Даже свѣтъ разлагаетъ сѣроуглеродъ, но не до угля, а при дѣйствіи солнечнаго свѣта CS^2 разлагается на S и твердое ве-

вторыхъ, Фавръ и Зильберманъ показали, что при горѣніи одного грамма сѣрнистаго углерода (продукты будутъ CO^2 и 2SO^2) выдѣляется 3400 единицъ тепла; то есть, при горѣніи частичнаго количества сѣрнистаго углерода выдѣляется 258400 единицъ тепла (по Бертело 246 тысячъ). Изъ частицы CS^2 можно получить 12 частей угля, отдѣляющихъ при горѣніи 96000 единицъ тепла, и 64 вѣсовыхъ частей сѣры, отдѣляющей при горѣніи (въ SO^2) 140800 единицъ тепла. Отсюда видно, что составныя начала выдѣляютъ менѣе тепла (237 т. ед. т.), чѣмъ CS^2 , то есть при его распаденіи должно выдѣляться (при обыкновенной темпер.), а не поглощаться теплота, т. е. образованіе CS^2 изъ угля и сѣры сопровождается, по всей вѣроятности, поглощеніемъ тепла [70].

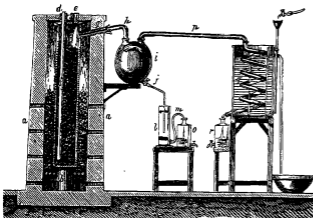
шество, которое считаютъ за односѣрнистый углеродъ: оно красного цвѣта, уд. вѣсъ 1,86 (замѣчено также образованіе красного жидкаго соединенія C^2S^2). Торпе (1889) замѣтилъ полное разложеніе CS^2 подъ влияніемъ жидкаго сплава калия съ натріемъ, оно сопровождается взрывомъ и образованіемъ угля и сѣры. Такое полное разложеніе CS^2 совершается также подъ влияніемъ взрыва гремуче-ртутной соли (гл. 16-я, вын. 26) и опредѣляется тѣмъ, что при обыкновенной температурѣ (когда CS^2 не происходитъ разложеніе CS^2 сопровождается выдѣленіемъ тепла, то-есть представляетъ реакцію экзотермическую, какъ разложеніе всякихъ взрывчатыхъ тѣлъ.

[70] Нельзя не обратить при этомъ вниманія на то, что сѣра и уголь при обыкновенной температурѣ суть тѣла твердыя, а CS^2 жидкость и очень легучая, слѣд., при соединеніи, отнесенномъ къ обыкновенной температурѣ происходитъ какъ бы переходъ въ жидкій видъ, а это требуетъ поглощенія теплоты. Притомъ частица сѣры заключаетъ въ себѣ по крайней мѣрѣ 6 атомовъ, а частица углерода, по всей вѣроятности (гл. 8), содержитъ весьма значительное число атомовъ; такимъ образомъ, реакцію сѣры съ углемъ можно выразить слѣдующимъ образомъ: $3\text{C}_n + \text{aS}^2 = 3\text{nCS}^2$, то-есть, изъ $n+3$ частицъ происходитъ 3n частицъ, а какъ n должно быть весьма значительно, то 3n гораздо болѣе $3+n$, что и показываетъ распаденіе при образованіи сѣрнистаго углерода, хотя такая реакція на первый разъ и представляется какъ реакція соединенія. Это распаденіе видно и по объемамъ въ твердомъ и жидкомъ состояніяхъ. CS^2 имѣетъ удѣльный вѣсъ 1,29, слѣдовательно, объемъ частицы=59, а объемъ С, даже въ видѣ угля, не болѣе 6, объемъ $\text{S}^2=30$, слѣдовательно, 36 объемовъ послѣ соединенія даютъ 59 объемовъ—совершается расширеніе, какъ при разложеніяхъ. Физическая работа пре-

Оттого немудрено, что сѣрнистый углеродъ, подобно другимъ тѣламъ, происшедшимъ съ поглощеніемъ тепла (O^2 , N^2O , H^2O^2 и т. п.), есть тѣло непрочное, легко превращающееся въ первоначальныя вещества, изъ которыхъ можетъ быть получено. И дѣйствительно, пары сѣрнистаго углерода, пропущенные чрезъ накаленную трубку, разлагаются, то есть, подвергаются диссоціаціи, образуя сѣру и уголь. Это разлож. совершается при той температурѣ, при которой CS^2 образуется, подобно тому какъ при температурѣ образованія воды она разлагается на водородъ и кислородъ. Въ этомъ поглощеніи тепла при образованіи CS^2 должно видѣть объясненіе той легкости реакцій разложенія CS^2 , какую мы увидимъ далѣе, и главнѣйшее различіе его отъ столь аналогическаго съ нимъ угольнаго ангидрида. Для приготовленія сѣрнистаго углерода въ лабораторіяхъ употребляется фарфоровая трубка, вмазанная въ печь въ наклонномъ положеніи; верхній конецъ ея запирается пробкой, а нижній соединяется съ холодильникомъ. Въ эту фарфоровую трубку кладутъ уголь и раскалываютъ до краснокальнаго жара: тогда въ верхній конецъ кладутъ куски сѣры. Сѣра плавится, пары ея приходятъ въ прикосновеніе съ углемъ и соединеніе совершается: пары сгущаются въ хорошо охлажденномъ холодильнике, потому что сѣрнистый углеродъ есть жидкость, легко кипящая при температурѣ 48° . На заводахъ употребляютъ приборъ, изображенный на рисункѣ. Чугунный цилиндръ *c* ставится на подставку *b* въ горнѣ *a*. Для засыпки въ цилиндръ древеснаго угля, въ верхней части его вставляется труба *e*, запираемая глиняной пробкой, а для введенія сѣры устроена рядомъ съ ней другая трубка *df*, доходящая до дна цилиндра. Бросаемые чрезъ нее куски сѣры падаютъ на дно цилиндра, испаряются,

вращенія твердыхъ тѣлъ (сѣры и угля) въ жидкость; механическая работа увеличенія объема и химическая работа деполімеризаціи угля и сѣры—требуютъ, конечно, много тепла. Надъ этимъ примѣромъ хорошо обрисовывается сложность термохимическихъ явленій.

и пары сѣры проходятъ чрезъ весь слой угля, находящагося въ цилиндрѣ.



Приборъ для заводскаго приготовления сѣроуглерода.

Образующійся паръ CS^2 проходитъ по трубкѣ *gh* первоначально въ вулфову стеклянку *i* (гдѣ сгущается сѣра, не вошедшая въ реакцію), потомъ въ сильно охлаждаемый холодильникъ или змѣевикъ *g* [71].

Очищенный сѣрнистый углеродъ представляетъ безцвѣтную жидкость, сильно преломляющую свѣтъ, и имѣетъ чистый эфирный запахъ; при 0° удѣльный вѣсъ 1,293, а при 15° —1,271; при долгомъ сохраненіи сѣрнистый углеродъ, повидимому, измѣняется, въ особенности когда онъ сохраняется подъ водой, въ которой CS^2 нерастворимъ. Кипитъ при 48° и давленіе его паровъ при обыкновенной температурѣ столь значительно, что онъ испаряется очень легко, производя охлажденіе [72], и потому

[71] Сѣрнистый углеродъ, приготовленный заводскимъ образомъ, обыкновенно очень нечистъ и содержитъ не только сѣру, но и особенныя другія примѣси, придающія ему весьма неприятный, рѣдечный запахъ. Лучшій способъ очищенія вонючаго сѣрнистаго углерода состоитъ во взбалтываніи его съ нѣкоторымъ количествомъ сулемы или даже просто ругти, до тѣхъ поръ, пока поверхность этой послѣдней не перестанетъ чернѣть. Послѣ этого сѣрнистый углеродъ должно слить и перегонять въ водной банѣ, смѣшавъ съ какимъ-либо масломъ, удерживающимъ примѣси.

[72] При испареніи CS^2 подъ колоколомъ воздушнаго насоса или помощію струи воздуха можно получить охлажденіе даже до -60° , при этихъ температурахъ CS^2 не застываетъ. Впрочемъ, если чрезъ него пропускать, посредствомъ мѣха, рядъ пузырьковъ воздуха, то остается кристаллическое, бѣлое вещество,

его должно сохранять въ хорошо закупоренныхъ сосудахъ; чаще же всего его сохраняютъ подъ слоемъ воды, препятствующей испаренію и нерастворяющей этого вещества [73].

Сѣрнистый углеродъ вступаетъ во многія соединенія, часто чрезвычайно сходныя съ соединеніями угольнаго ангидрида. Въ этомъ отношеніи сѣрнистый углеродъ есть **тіо-ангидридъ**, т. е. имѣетъ свойства кислотныхъ ангидридовъ [73 bis], какъ и CO^2 , съ той разницей, что кислородъ этого послѣдняго замѣненъ сѣрой. Тіо-соединеніями вообще называются такія соединенія сѣры, которыя отвѣчаютъ кислороднымъ съ замѣною кислорода сѣрою. Такъ сѣр-

улетучивающееся ниже 0° ; это есть гидратъ сѣрнистаго углерода $H^2O^2CS^2$, легко разлагающійся обратно на воду и сѣрнистый углеродъ и происходящій въ упомянутомъ опытѣ отъ пониженія температуры и содержанія влажности въ пропускаемомъ воздухѣ.

[73] Крепкій спиртъ смѣшивается съ CS^2 во всѣхъ пропорціяхъ, слабый — только въ опредѣленныхъ, вслѣдствіе уменьшенія растворимости отъ содержанія воды. Эфиръ, углеродистые водороды, жирныя масла и многія другія органическія, маслообразныя вещества растворяются въ сѣрнистомъ углеродѣ съ большою легкостью. Этимъ пользуются въ техникѣ, употребляя CS^2 для извлеченія жирныхъ маселъ изъ растительныхъ сѣмянъ, напр., льняныхъ, сурьпныхъ, изъ костей и т. п. Добыча растит. маселъ производится обык. при помощи прожиганія сѣмянъ, но при этомъ всегда въ «забойнѣ» остается нѣкоторое количество масла. При обработкѣ сѣрнистымъ углеродомъ и эти послѣдніе слѣды могутъ быть окончательно извлечены. Такимъ образомъ получается растворъ, который при нагреваніи легко выдѣляетъ весь CS^2 , оставляя нелетучее жирное масло, и потому тотъ же самый CS^2 можетъ быть сгущенъ и вновь употребленъ для той же цѣли. CS^2 растворяетъ тоже іодъ, бромъ, каучукъ, сѣру и нѣк. смолы.

Сѣрнистый углеродъ, въ особенности при высокихъ температурахъ, очень часто дѣйствуетъ своими элементами такъ, какъ уголь и сѣра въ отдѣльности не реагируютъ, что понятно изъ сказаннаго выше объ эндотермическомъ происхожденіи сѣрнистаго углерода. Если пропускать пары CS^2 чрезъ накалиныя металлы, напр., мѣди, не говоря уже о натріи и т. п., то получается сѣрнистый металлъ и отлагается уголь; а при пропусканіи чрезъ накалиныя металлическія окислы обра-

новатистая кисл. есть моно-тіо-сѣрная, т. е. сѣрная въ которой одинъ ат. S замѣщаетъ одинъ ат. кислорода. Съ сѣрнистыми металлами щелочей и щелочныхъ земель сѣрнистый углеродъ образуетъ солеобразныя вещества, отвѣчающія углекислымъ солямъ, и эти тѣла можно называть **тіо-угольными** солями. Напримеръ, соль натрія имѣетъ составъ Na^2CS^2 , совершенно какъ сода. Образуются они прямымъ раствореніемъ сѣрнистаго углерода въ водномъ растворѣ сѣрнистыхъ металловъ; но онѣ трудно получаются въ кристаллическомъ видѣ, потому что легко разлагаемы. Однако поташная соль можетъ быть получена въ кристаллахъ, содержащихъ кристаллизационную воду. При значительномъ сгущеніи раствора такихъ солей начинается уже распаденіе, сопровождающееся выдѣленіемъ сѣрнистаго водорода и образованіемъ углекислой соли, причемъ вступаетъ въ дѣйствіе вода, напр., $\text{K}^2\text{CS}^2 + 3\text{H}^2\text{O} = \text{K}^2\text{CO}^2 + 3\text{H}^2\text{S}$ [74].

уются сѣрнистый металлъ и углекислый газъ (а иногда — отчасти и сѣрнистый газъ). Известъ и тому подобныя окислы даютъ въ этихъ обстоятельствахъ углекислую соль и сѣрнистый металлъ, напр., $\text{CS}^2 + 3\text{CaO} = 2\text{CaS} + \text{CaCO}^2$. Полученіе сѣрнистыхъ металловъ при помощи сѣроуглерода даетъ ихъ нерѣдко въ отлично образованныхъ кристаллахъ, какими встрѣчаются они въ природѣ, напр., PbS , Sh^2S^2 и т. п.

[73 bis] И, подобно тому, какъ CO^2 отвѣчаетъ COCl^2 , такъ CS^2 отвѣчаетъ свой хлоридриды CSCl^2 или *тиофосгена*.

[74] Если вмѣсто сѣрнистаго металла взята будетъ прямо щелочь, то также образуются тіоугольные соли, вмѣстѣ съ углекислыми, такъ, напр., $3\text{BaH}^2\text{O}^2 + 3\text{CS}^2 = 2\text{BaCS}^2 + \text{BaCO}^2 + 3\text{H}^2\text{O}$. Изъ того неостоянства, которое имѣютъ тіоугольные соли щелочныхъ металловъ, можно уже ясно видѣть причину, по которой трудно образуются соли болѣе тяжелыхъ металловъ, для которыхъ основныя свойства несравненно слабѣе. Однако такія соли могутъ быть получены двойнымъ разложеніемъ. Соль калия K^2CS^2 примѣняется на виноградникахъ противу филлоксеры. Сѣрнистый углеродъ даетъ не только соединенія съ сѣрнистыми металлами, но и съ сѣрнистымъ водородомъ, то-есть образуетъ **тіоугольную кислоту** H^2CS^2 . Она получается при осторожномъ смѣшеніи раствора тіоугольныхъ солей съ слабой соляной кислотой и выдѣляется въ видѣ маслянистаго слоя, легко разлагающагося отъ присутствія воды на сѣрнистый водородъ и сѣрнистый углеродъ, подобно тому, какъ отвѣчающая ей угольная

Замѣчательный примѣръ [74 bis] углеродистыхъ тіо-соединеній составляетъ, такъ называемая, **родановая кислота** т. е. синеродистая кислота, въ которой кислородъ замѣненъ сѣрой: HCNS . Мы знаемъ (гл. 9), что синеродистые щелочные металлы RCN съ кислородомъ даютъ синеродистыя соли RCNO , но они также соединяются и съ сѣрою, а потому, если желтую соль обрабатывать на синеродистый калий и прибавить къ массѣ сѣры, то въ растворѣ получается тіо-синеродистый калий KNCS . Эту соль называютъ чаще всего **роданнстымъ калиемъ**; она, сравни-

кислота (гидратъ) разлагается на воду и углекислый газъ. CS^2 соединяется не только съ Na^2S , но и съ Na^2S^2 , однако не съ Na^2S^3 .

Органическія соединенія, подобныя спирту, $\text{C}^2\text{H}^2\text{OH}$, или EtOH , при обработкѣ ѣдкими щелочами и CS^2 даютъ ксантогеновыя соли: $(\text{EtO})(\text{MS})\text{CS}$, способныя легко разлагаться и обладающія желтымъ цвѣтомъ. Въ подобную же реакцію способна вступать и клѣтчатка $\text{C}^2\text{H}^{10}\text{O}^5$, взятая въ видѣ волоконъ или въ кномъ видѣ. При обработкѣ растворомъ NaHO , она даетъ натровое производное (часть H въ OH—замѣняется Na), а оно съ CS^2 образуетъ соединеніе ксантогеноваго рода, возобновляющее клѣтчатку при дѣйствіи кислотъ. Такая возобновляемая клѣтчатка представляетъ вязкую, студенистую массу, извѣстную подъ названіемъ **вискозы**, способную вытягиваться въ нити, давать пленки и скрѣплять (склеивать) порошки и всякіе предметы. Послѣ высушиванія остается клѣтчатка, напр. въ видѣ волоконъ — блестящихъ какъ шелкъ, полупрозрачныхъ, гибкихъ пластинокъ и т. п. Это открытіе Кросса и Бевана (1896) можетъ служить исходомъ для множества полезнѣйшихъ примѣненій и уже употребляется для производствъ искусственнаго шелка.

[74 bis] Отношеніе сѣры къ углеродистымъ соединеніямъ представляетъ много иныхъ интереснѣйшихъ реакцій, которыя разсматриваются органической химіею. Мы здѣсь обратимъ вниманіе на сульфиды. Сѣрнистый этиль $(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{S}$ съ іодистымъ этиломъ $\text{C}^2\text{H}^5\text{I}$ соединяется, образуя цѣльную частицу $\text{S}(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{J}$. Такое вещество представляетъ солеобразный характеръ, отвѣчаетъ щелочнымъ солямъ и сходно особенно съ натриемъ. Оно растворимо въ водѣ, при нагреваніи опять распадается на EtJ и Et^2S , а съ водной окисью серебра даетъ гидратъ Et^2SOH , имѣющій свойства ясной и энергической щелочи, сходной съ ѣдкимъ амміакомъ. Значитъ, сѣра здѣсь входитъ въ такое же отношеніе къ другимъ элементамъ, въ какомъ азотъ въ амміакѣ и амміачныхъ соляхъ. Судя по существованію этиль-сульфиновыхъ соединеній, можно было бы думать, что сѣра образуетъ съ водородомъ соединеніе SH^4 , но такое соединеніе неизвѣстно, подобно тому, какъ неизвѣстно NH^5 , хотя существуетъ NH^4Cl .

тельно съ синеродисто-каліевою солюю, гораздо болѣе постоянна, хорошо кристаллизуется при испареніи раствора, растворяется безъ измѣненія въ водѣ и спиртѣ, сохраняется на воздухѣ даже растворенная, образуя безцвѣтные растворы; растворяясь въ водѣ, поглощаетъ значительное количество тепла и составляетъ исходный пунктъ для полученія всѣхъ родановыхъ соединений, т. е. солей RCNS и органическихъ соединений, въ кот. металлы замѣнены углеводородными группами. Такѡво, напр., летучее горчичное масло C^3H^5CSN (изо-роданистый аллилъ) [75], придающее горчицѣ ея ѣдкія свойства. Ихъ называютъ родановыми, потому что они способны давать съ солями окиси желѣза чрезвычайно ярко-красное окрашиваніе, могущее служить для открытія весьма малыхъ слѣдовъ солей окиси желѣза въ растворахъ. Путемъ двойного разложенія можетъ быть получена сама родановая кислота HCNS; для этого перегоняютъ роданистый калий съ слабой сѣрной кислотой. Она представляетъ летучую, безцвѣтную жидкость, имѣющую запахъ, напоминающій запахъ уксуса, растворимую въ водѣ и въ такомъ растворѣ сохраняющуюся безъ измѣненія [75 bis].

[75] Хотя горчичное масло можетъ получаться при помощи родановыхъ солей, но есть лишь изомеръ настоящаго роданистаго аллила, какъ объясняется въ орган. химіи.

[75 bis] Кислородъ въ CO^2 можно замѣнить не весь, а лишь наполовину, такова строеніе углерода COS, или одно-тио-угольный ангидридъ. Это вещество получено Танномъ и образуется во многихъ случаяхъ. Если пропускать чрезъ накаленную трубку смѣсь окиси углерода и паровъ сѣры, то образуется уже нѣкоторое количество COS. Когда хлористый углеродъ нагреваютъ съ сѣрнистымъ ангидридомъ, то также получается это вещество; лучшимъ же способомъ для полученія его въ чистомъ видѣ служитъ разложеніе роданистаго калия смѣсью равныхъ объемовъ воды и сѣрной кислоты; при этомъ выдѣляется газъ, содержащій нѣкоторое количество синильной кислоты; для освобожденія отъ нея, его должно пропустить чрезъ слой ваты, содержащей влажную окись ртути, поглощающую CNH. Реакція выражается уравненіемъ: $2KCNS + 2H^2SO^4 + 2H^2O = K^2SO^4 + (NH^4)^2SO^4 + 2COS$. Пропуская пары CS^2 чрезъ накаленную (до ярко-краснаго каленія) окись алюминія или глину (тогда образуется SiS^2), также образуется COS (Готье). Если смѣшать сѣрнистый кадмій съ азбестомъ и чрезъ длинный слой этой смѣси при 270°

Роданистыя соединенія подробнѣе разсматриваются въ органической химіи.

Сѣрнистыя соединенія, содержащія хлоръ, съ одной стороны представляютъ, какъ продукты металепсиса H^2S и H^2S^2 , составъ Cl^2S и Cl^2S^2 , съ другой, отвѣчаютъ кислороднымъ соединеніямъ хлора, потому что хлористая сѣра Cl^2S подобна окиси хлора Cl^2O , съ третьей же стороны въ этихъ соединеніяхъ виденъ типъ кислотныхъ хлорангидридовъ, потому что водою всѣ они разлагаются, образуя HCl, а SCl^4 отвѣчаетъ SO^2 какъ PCl^3 соотвѣтствуетъ P^2O^3 и съ водою образуетъ HCl и SO^2 [76].

Для полученія соединеній сѣры съ хлоромъ употребляется приборъ, изображенный на прилагаемомъ рисункѣ. Такъ какъ хлористая сѣра водою разлагается, то слѣдуетъ хлоръ предварительно высушивать, для чего хлоръ, добываемый въ колбѣ С, пропускаютъ сперва чрезъ вульффу стеклянку В съ сѣрною кислотой, а потомъ черезъ цилиндръ D съ пемзою, смоченною сѣрною кислотой, и только послѣ того вводится въ реторту E, въ которой нагревается сѣра. Образующееся соеди-

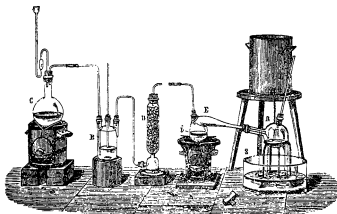
пропускать фосгенъ, также образуется COS: $CdS + COCl^2 = CdCl^2 + COS$ (Нуричанъ, 1892). Очищенный газъ имѣетъ ароматическій запахъ, растворимъ въ равномъ объемѣ воды, которая его однако измѣняетъ, — оттого его и собираютъ надъ ртутью. При слабомъ накаленіи сѣроокиси углерода разлагается на сѣру и окись углерода. На воздухѣ она горитъ голубымъ пламенемъ, съ кислородомъ даетъ взрывъ, съ ѣдкимъ кали образуетъ сѣрнистый калий и углекаліевую соль: $COS + 4KNO = K^2CO^3 + K^2S + 2H^2O$.

[76] Въ этихъ трехъ представленіяхъ не должно видѣть взаимнаго исключенія или противорѣчія, потому что всякія сходства болѣе или менѣе видоизмѣняются при перемѣнѣ элементовъ. Такъ, напр., нельзя ждать, чтобы продуктъ металепсиса H^2S былъ во всѣхъ отношеніяхъ подобенъ съ такимъ же продуктомъ, отвѣчающимъ H^2O , п. ч. H^2O не имѣетъ кислотныхъ свойствъ H^2S . При господствѣ дуализма и электрохимическихъ представленій принимали, въ сущности, что самая сѣра бываетъ различною: въ H^2S и K^2S ее считали отрицательною, въ SO^2 , SCl^2 положительною. Мало чѣмъ отъ этого отличается представленіе тѣхъ, которые считаютъ, что въ однихъ соединеніяхъ (H^2S , SCl^2) сѣра двувалентна, въ другихъ (SO^2 , SCl^4 , SEM^4) 4-хъ эквивалентна, а въ третьихъ (SO^3 , SF^6) 6-ти валентна, и что въ каждомъ изъ этихъ состояній она отличается отъ другихъ.

нение перегоняется въ приемникъ R. Въмѣстѣ съ хлористою сѣрою при этомъ

раго цвѣта, во многомъ очень сходную съ S^2Cl^2 , уд. вѣсъ = 1,62, пахнетъ еще пронзительнѣе, чѣмъ S^2Cl^2 перегоняется при 64° [77].

Хлористый тионилъ $SOCl^2$ есть какъ бы окисленная двухлористая сѣра; онъ соответствуетъ S^2Cl^2 , въ которой одинъ пай S замѣненъ кислородомъ. Въ то же время это есть окись хлора (хлорноватистый ангидридъ Cl^2O), соединенная съ сѣрою, а также — хлорангидридъ сѣрнистой кислоты, то есть $SO(HO)^2$, въ которой два водяныхъ остатка замѣнены хлоромъ, или SO^2 ,



Приборъ для получения хлористой сѣры и тому подобимъ летучимъ тѣламъ, добываемыхъ соникациемъ въ струѣ сухого хлора.

перегоняется и часть сѣры. Если полученный перегонъ вновь насытитъ хлоромъ и перегнать, то не останется сѣры и температура кипѣнія доходитъ до 144° , — тогда получается **хлористая сѣра** S^2Cl^2 . Удвоенную формулу имѣетъ она потому, что плотность ея паровъ по отношенію къ водороду 68. Хлористая сѣра получается также при накаливаніи нѣкоторыхъ хлористыхъ металловъ ($SnCl^2$, $HgCl^2$) съ сѣрою, причемъ и металлъ и хлоръ соединяются съ сѣрою. Хлористая сѣра есть бурожелтая жидкость, кипитъ при 144° , уд. вѣсъ 1,70 при 0° , сильно дымитъ на воздухѣ, реагируя съ водяными его парами, имѣетъ тяжелый хлорангидридный запахъ. Она растворяетъ сѣру, смѣшивается съ CS^2 , въ водѣ падаетъ на дно и разлагается, образуя сѣру, SO^2 и HCl , но первоначально образуетъ разныя низшія степени окисленія сѣры, потому что растворъ съ $AgNO^3$ даетъ черный осадокъ. Съ H^2S она даетъ сѣру и HCl , съ металлами же прямо образуетъ сѣрнистый и хлористый металлы, особенно легко съ As, Sb, Sn. На холоду поглощаетъ хлоръ и даетъ **двухлористую сѣру** SCl^2 . Для полного превращенія сухой хлоръ должно долго пропускать чрезъ охлажденную хлористую сѣру. Перегонку двухлористой сѣры должно вести въ струѣ хлора, иначе она отчасти распадается на S^2Cl^2 и Cl^2 . Чистая двухлористая сѣра образуетъ жидкость красно-бу-

въ которомъ одинъ кислородъ замѣненъ двумя хлора. Всѣ эти представленія подтверждаются реакціями образования или распада и всѣ согласны съ понятиемъ о другихъ соединеніяхъ S, O и Cl. Въ первый разъ хлористый тионилъ былъ полученъ Шиффомъ при дѣйствіи сухого сѣрнистаго газа на пятихлористый фосфоръ; при пере-

[77] Плотность паровъ SCl^2 по водороду наблюдаена 53,3, а по формулѣ 51,5. Меньшій вѣсъ частицы объясняетъ низшую температуру кипѣнія, чѣмъ для S^2Cl^2 . Реакціи этихъ обоихъ соединеній хлора съ сѣрою очень сходны. Сѣра превращаетъ SCl^2 въ S^2Cl^2 . Одно отличаетъ рѣзко SCl^2 отъ S^2Cl^2 — это способность первой легко отдавать хлоръ и разлагаться. Даже сѣтъ разлагаетъ двухлористую сѣру съ выдѣленіемъ хлора и S^2Cl^2 . Оттого она можетъ дѣйствовать на многія вещества подобно хлору или веществамъ, легко его выдѣляющимъ, PCl^6 , $SbCl^6$. Въ отличіе отъ нихъ, двухлористая сѣра перегоняется, повидимому, безъ значительнаго разложенія, какъ можно судить по плотности паровъ. Однако, это не такъ. Если разложенье существуетъ, то изъ $2SCl^2$ получаются S^2Cl^2 и Cl^2 ; плотность S^2Cl^2 = 67,5, хлора 35,5, следовательно, смѣсь равныхъ объемовъ S^2Cl^2 и Cl^2 вѣситъ 51,5, какъ и такой же объемъ SCl^2 . Поэтому *перегонка двухлористой сѣры, строгимъ образомъ, есть ничто иное, какъ ея разложенье*, а тогда надо признать, что соединенье SCl^2 , постоянное при обыкновенной температурѣ, разлагается при 64° . На холоду до -25° еще поглощаетъ хлоръ до пропорціи SCl^4 , но даже при -10° часть поглощеннаго хлора выдѣляется, то есть, уже происходитъ диссоціація, т. е. SCl^4 еще менѣе прочна, чѣмъ SCl^2 . SCl^2 и SCl^4 способны соединяться съ $SnCl^4$, $AsCl^3$ и др. въ кристаллическія твердыя вещества.

гонкѣ полученной жидкости сперва до 80° отгоняется SOCl_2 , а потомъ выше 100° — $\text{POCl}_3 + \text{PCl}_5 + \text{SO}_2 = \text{POCl}_3 + \text{SOCl}_2$. Этотъ способъ получения указываетъ прямо на хлорангидридный характеръ SOCl_2 . Вюрцъ получалъ то же вещество, пропуская на холоду въ растворъ сѣры въ S^2Cl_2 струю окиси хлора,—она прямо соединилась съ сѣрою: $\text{S} + \text{Cl}_2\text{O} = \text{SOCl}_2$, а S^2Cl_2 осталась неизмѣнною (прямо сѣра съ Cl_2O —производитъ взрывъ). Хлористый тиониль—бесцвѣтная жидкость, удушливого и ѣдкаго запаха, удѣльный вѣсъ 1,675 при 0° , кипитъ при 78° , съ водою, падая на дно, тотчасъ разлагается, какъ хлорангидриды, напр., какъ соотвѣтственный ей фосгенъ: $\text{SOCl}_2 + \text{H}^2\text{O} = \text{SO}_2 + 2\text{HCl}$ [77 bis].

Нормальной сѣрной кислотѣ отвѣчаютъ два хлорангидрида: первый $\text{SO}^2(\text{OH})\text{Cl}$ представляетъ сѣрную кислоту $\text{SO}^2(\text{HO})^2$, въ которой одинъ HO замѣненъ хлоромъ; это есть **хлористый сульфоксилъ** (HSO^3Cl); второй имѣетъ составъ SO^2Cl_2 , т. е. два HO замѣнены двумя хлора; онъ называется **хлористымъ сульфуряломъ**. Первый хлорангидридъ SO^2HOCl можно назвать хлоросѣрною кислотою, потому что въ немъ осталась одинъ водяной остатокъ сѣрной кислоты, и извѣстны соотвѣтственныя соли. Такъ, напр., хлористый калий поглощаетъ пары сѣрнаго ангидрида, образуя такую соль SO^2KCl , отвѣчающую SO^2HCl , какъ кислотѣ. Этотъ первый хлорангидридъ сѣрной кислоты SO^2HOCl , открытый Вильямсономъ, получается какъ при дѣйствіи пяти-хлористаго фосфора (или даже POCl_3) на сѣрную кислоту ($\text{PCl}_5 + \text{H}^2\text{SO}_4 = \text{POCl}_3 + \text{HCl} + \text{HSO}^3\text{Cl}$) такъ и прямо при дѣйствіи сухого хлористаго водорода на сѣрный ангидридъ: $\text{SO}^2 + \text{HCl} = \text{HSO}^3\text{Cl}$. Простѣйшій и

[77 bis] Гартонъ и Симмсъ (1893), дѣйствуя на SOCl_2 бромистымъ натріемъ, получили бромистый тиониль SOBr_2 ; красная жидк., уд. вѣсъ 2,68, при 150° разлагается. Thorpe and Rodger (1889) получили, нагревая до 250° въ атмосферѣ сухого азота смѣсь PbF_2 съ P^2S_5 , газообразный **фторосѣрный фосфоръ** или фтористый тиофосфориль PSF_2 , отвѣчающій POCl_3 . Этотъ бесцвѣтный газъ при давленіи 11 атм. превращается въ бесцвѣтную жидкость, на сухую ртуть не дѣйствуетъ и само-воспламеняется на воздухѣ или въ кислородѣ, образуя PF_3 , P^2O^3 и SO_2 .

скорый способъ для получения его состоитъ въ прямомъ насыщеніи холодной нордгаузенской кислоты сухимъ хлористымъ водородомъ и въ отгонкѣ полученнаго раствора. Тогда въ дистиллатѣ получается прямо HSO^3Cl . Это есть бесцвѣтная, дымящая жидкость, ѣдкаго запаха, кипитъ при 153° (по опредѣленіямъ Менделѣева, подтвержденнымъ Коноваловымъ), удѣльный вѣсъ при $19^{\circ} = 1,776$. Съ водою она тотчасъ разлагается, образуя HCl и H^2SO_4 , какъ и слѣдуетъ для настоящаго хлорангидрида. Въ реакціяхъ этого хлорангидрида должно искать легчайшаго средства вводить сульфоксилъ HSO^3 въ другія соединенія, потому что онъ здѣсь соединенъ съ хлоромъ. **Хлористый сульфуриль** SO^2Cl_2 полученъ Реньо при дѣйствіи прямыхъ лучей солнечнаго свѣта (или въ присутствіи уксусной кислоты или угля, а лучше всего къ присутствію камфоры) на смѣсь равныхъ объемовъ хлора и сѣрнистаго газа. Понемногу газы сгущаются въ жидкость, соединяясь между собою, какъ CO съ Cl_2 . Первый хлорангидридъ SO^2HCl , при нагреваніи въ запаянной трубкѣ до 200° , распадается на H^2SO_4 и SO^2Cl_2 . Хлористый сульфуриль кипитъ при 76 , уд. вѣсъ 1,70, съ водою медленно даетъ HCl и H^2SO_4 , [77 tri], на воздухѣ дымитъ, при перегонкѣ не разлагается, судя по плотности паровъ [78].

При прямомъ дѣйствіи свободнаго фтора на сѣру Муассанъ и Лебо (1900) получили (поглотивъ подмѣси KHO) газообразную **шестифтористую сѣру** SF_6 , на холоду, при -55° , кристаллизующуюся; необладающую ни запахомъ ни вкусомъ, мало растворимую въ водѣ, по водороду имѣющую плотность 72 (по формулѣ 63,5), неизмѣняющуюся щелочами даже при нагреваніи и вообще представляющую почти столь-же недѣятельный газъ, какъ азотъ. Если однако смѣшать газъ SF_6 съ водородомъ

[77 tri] На холоду Baeyer and Villiger получили кристал. соединеніе SO^2Cl_2 съ водою. Оно поучительно, но недостаточно изслѣдовано.

[78] Хлористый пиросульфуриль $\text{S}^2\text{O}^2\text{Cl}_2$ см. вын. 44. Торпе и Кирманъ, дѣйствуя HF на SO^2 , получили $\text{SO}^2(\text{OH})\text{F}$ въ видѣ жидкости, кипящей при 163° , но легко разлагающейся и дающей при этомъ SO^2F_2 .

домъ и пропустить рядъ электрическихъ искръ, разложеніе идетъ съ образованіемъ HF, H²S, съры и др.; полученіе этого примѣчательнаго вещества наглядно показываетъ способность съры давать, какъ элементы VI группы, соединенія SX², о которыхъ можно судить по самой сѣрной кислотѣ SO²(OH)² [78 bis].

[78 bis] Кислотамъ съры отвѣчаютъ, конечно, амміачныя соли, а этимъ послѣднимъ—свои амиды и нитрилы. Достаточно уже этого одного напоминанія, чтобы понять—сколько обширное поле для изслѣдованія предстоитъ въ ряду соед. съры и азота, если угольной и муравьиной кислотамъ отвѣчаютъ, какъ мы видѣли (гл. 9), обширѣйшій рядъ производныхъ, соответствующихъ ихъ амміачнымъ солямъ. Сѣрной кислотѣ соответствуютъ двѣ амміачныя соли: SO²(HO)(NH⁴) и SO²(NH⁴)², три амида: кислый SO²(HO)(NH²) или сѣрноамидная кислота, средней солевой SO²(NH⁴O)(NH²)—сѣрноаммоніачная соль, и средней амидъ SO²(NH²)²—сульфамидъ (аналогъ мочевины), затѣмъ кислый нитрилъ SON(HO), и 2 среднихъ SON(NH²) и SN². Такая же соединенія отвѣчаютъ сѣрнистой кислотѣ, а потому ея нитрилы будутъ: кислый SN(HO), его соль и средней SN(NH²); сѣрноватистой, дитионовой и др. кислотамъ съры должны соответствовать свои амиды и нитрилы. Известны только немногіе примѣры, которые мы кратко опишемъ. Сѣрная кислота съ амміакомъ даетъ соли весьма большой прочности; сѣрноамміачная соль есть одно изъ обыкновеннѣйшихъ амміачныхъ соединений, употреблявшихся въ практикѣ. Она получается непосредственнымъ дѣйствіемъ сѣрной кислоты на самый амміакъ или на углекислую соль; изъ растворовъ она выдѣляется въ безводномъ состояніи, какъ сѣрнокалевая соль, съ которой она и изоморфна. Кристаллы сѣрноамміачной соли (NH⁴)²SO⁴ плавятся при 140° и при нагреваніи до 180° не изменяются. При высшихъ температуръ соль выдѣляетъ (не воду) половину своего амміака и превращается въ кислую соль HNH⁴SO⁴. Эта послѣдняя при дальнѣйшемъ нагреваніи снова разлагается, выдѣляя азотъ, воду и кислую сѣрносамміачную соль HNH⁴SO³. Средняя сѣрноамміачная соль обыкновенной температурѣ растворяется въ двойномъ по вѣсу количествѣ воды, при температурѣ кипѣнія—въ равномъ количествѣ воды. Относительно способности къ соединеніямъ соль эта представляетъ чрезвычайное сходство съ сѣрнокалевой солью, и, подобно ей, весьма легко даетъ множество двойныхъ солей, изъ которыхъ особенно замѣчательны амміачные квасцы NH⁴AlS²O¹²H²O и двойной соли, образованныя металлами магnezіальной группы; имѣющія составъ (NH⁴)²MgS²O⁶H²O. Сѣрноамміачная соль не даетъ при нагреваніи амида, что зависитъ, можетъ быть, отъ свойства сѣрнаго ангидрида удерживать съ большою силою соединенную съ нимъ воду. Если же взять сѣрный ангидридъ, то посредствомъ

Въ группѣ галоидовъ мы видѣли четыре очень сходныхъ элемента: F, Cl,

его весьма удобно можно приготовить амиды сѣрной кислоты. Образованіе ихъ при этомъ легко понять, потому что амидъ равенъ амміачной соли безъ воды, и если взять ангидридъ, то онъ прямо съ амміакомъ даетъ амидъ. Дѣйствительно, если въ охлажденный сосудъ, наполненный сѣрнымъ ангидридомъ, впускать сухой амміакъ, то образуется порошкообразная бѣлая масса, имѣющая составъ SO²NH², названная **сульфаммономъ**, сходная съ подобнымъ же соединеніемъ угольной кислоты CO²NH². Это вещество, конечно, есть амміачная соль сульфаминовой кислоты SO²(NH⁴O)NH². Она медленно изменяется водою, а потому можетъ быть получена въ растворѣ, въ которомъ лишь медленно осаждается BaCl², т. е. съ водою она лишь постепенно даетъ сѣрноамміачную соль. Если это тѣло растворить осторожно въ водѣ и выпаривать, то оно выдѣляется въ хорошихъ образованныхъ кристаллахъ, растворъ которыхъ и съ BaCl² уже не даетъ осадка. Это зависитъ отъ измененія въ природѣ тѣла, почему Розе и называетъ кристаллическое соединеніе **парасульфаммономъ**. Хлористая платина осаждаетъ изъ растворовъ сульфаммона и парасульфаммона только половину азота въ видѣ двойной амміачной соли, изъ чего и видно, что это суть амміачныя соли: SO²(NH⁴O)(NH²). Можетъ быть, что причина различія связана съ тѣмъ, что возможны два различныхъ тѣла состава N²H⁴SO²: одно есть амидъ, соответствующій средней соли SO²(NH²)², а другое тѣло есть соль нитриловой кисл., отвѣчающей кислой сѣрноамміачной соли, то-есть SON(OH⁴) соответствующей кислотѣ SON(OH)=SO²(NH⁴O)OH—2H²O. То-есть здѣсь можетъ быть различіе того же рода, какъ между мочевиною и амміачною солью циановой кислоты. Понятѣе указанная изомерность мало разъяснена и можетъ быть предметомъ интересныхъ изслѣдованій. Если въ предшествующемъ опытѣ взять избытокъ амміака, а не SO², то при соединеніи ихъ образуется въ водѣ растворимое тѣло состава 2SO²3NH². Это соединеніе, полученное Жакелемомъ и изслѣдованное Вороинымъ, безъ сомнѣнія, заключаетъ также соль сульфаминовой кислоты, то-есть амида, отвѣчающаго кислой сѣрноамміачной соли—HNH⁴SO⁴—H²O=(NH⁴)SO²(OH). Вѣроятно, оно есть соединеніе сульфаммона съ сульфамидною кислотою. Дѣйствительно, оно имѣетъ кислую реакцію, съ BaCl² осадка не даетъ.

Средней сѣрноамміачной соли долженъ отвѣчать амидъ состава N²H⁴SO², который представляетъ такое же отношеніе къ сѣрной кислотѣ, какое имѣетъ мочевины къ угольной кислотѣ. Этотъ амидъ, названный **сульфамидомъ**, получается дѣйствіемъ сухого амміака на SO²Cl², точно такъ же, какъ мочевины получается при дѣйствіи амміака на фосгенъ: SO²Cl² + 4NH²=N²H⁴SO² + 2NH⁴Cl. Нашатырь очень трудно отдѣляется отъ получающагося сульфамидна. Холодная вода, дѣйствуя на ихъ смѣсь, растворяетъ оба, холодный растворъ съ BaCl² не даетъ осадка, щелочи дѣйствуютъ

Вг, J; такое же число ближайшихъ аналоговъ встрѣчаемъ и въ группѣ

на него медленно, какъ и на мочевины; но при кипяченіи, а особенно при содѣйствіи щелочей и кислотъ, оно легко соединяется вновь съ водою и даетъ амміачную соль. Сульфамидъ полученъ В. Траубе (1892) при реакціи хлористаго сульфурла, раствореннаго въ хлороформѣ, съ амміакомъ. Продуктъ реакціи выдѣляется съ водою, причемъ образовавшійся осадокъ растворяется, и водный растворъ (послѣ кипяченія съ окисями свинца или серебра) выпаривается, причемъ остается сиропообразная жидкость. Последняя съ азотносеребряною солью даетъ твердое соединеніе, при разложеніи котораго соляною кислотою получаютъ свободный сульфамидъ въ большихъ бездѣйствительныхъ кристаллахъ. Отвѣчающихъ составу $\text{SO}^2(\text{NH}^2)$. Вещество это плавится при 81° , начинаетъ разлагаться при температурѣ ниже 100° , выше 250° наступаетъ полное разложеніе, въ водѣ растворяется, водный растворъ обладаетъ нейтральной реакціей и горькимъ вкусомъ. При нагреваніи съ кислотами сульфамидъ постепенно разлагается, образуя сѣрную кислоту и амміакъ. Если серебряное соединеніе сульфамида, получающееся при дѣйствіи сульфамида на азотносеребряную соль, нагревать между 170° — 180° до тѣхъ поръ, пока выдѣляется амміакъ, и остатокъ извлечь водою, подкисленной азотной кислотой, то изъ раствора выдѣляется соль, отвѣчающая по составу сульфамиду SO^2NHAg , который = амиду— $\text{NH}^2 = \text{SO}^2\text{NH}^2 - \text{NH}^2 = \text{SO}^2\text{NH}^2$. При дѣйствіи SOCl_2^2 (и другихъ хлорангидридовъ сѣры) на углеамміачную соль получается всегда одна соль $\text{NH}(\text{SO}^2\text{NH}^2)^2$, какъ показалъ Mente (1888).

Нитрилы, отвѣчающіе сѣрной кислотѣ, въ настоящее время съ достовѣрностью неизвѣстны. Простейшій нитрилъ, могущій отвѣчать средней сѣрноамміачной соли, долженъ имѣть составъ: $\text{N}^2\text{H}^2\text{SO}^4 - 4\text{H}^2\text{O} = \text{N}^2\text{S}$. Это будетъ своего рода синеродъ, отвѣчающій сѣрной кислотѣ. Сравнявая сѣрнистую кислоту съ угольной, мы видѣли, что онѣ представляютъ весьма большое сходство во многихъ отношеніяхъ, а потому должно ожидать нитриловыхъ соединеній состава NHS и N^2S . Последнее изъ этихъ соединеній хорошо извѣстно и получено Субейраномъ при дѣйствіи сухаго амміака на хлористую сѣру въ растворѣ въ бензолѣ. Это вещество, соответствующее синероду (парацлану) и извѣстное подъ именемъ азотистой сѣры, происходитъ по уравненію $3\text{SCl}_2 + 8\text{NH}_3 = \text{N}^2\text{S}^2 + \text{S} + 6\text{NH}_4\text{Cl}$. Судя по депрессіи растворовъ частица содержитъ S^2N^2 . Дѣйствуя на полученный продуктъ сѣрнистымъ углеродомъ, растворяютъ и свободную сѣру, и азотистую сѣру. Последняя гораздо менѣе растворима въ сѣрнистомъ углеродѣ, чѣмъ сама сѣра. Азотистая сѣра представляетъ желтое вещество, сильно раздражающее глаза и обоняніе. При растираніи съ твердыми тѣлами она взрываетъ, причемъ, конечно, разлагается съ выдѣленіемъ азота; но при нагреваніи она плавится безъ разложенія и только при 137° разлагается со взры-

кислорода, потому что къ ней, кромѣ сѣры, относятся еще селенъ и теллуръ: O, S, Se, Te. Эти двѣ группы чрезвычайно близки между собою по отношенію къ величинѣ вѣсовъ атома, также и по способности тѣлъ обѣихъ группъ соединяться съ металлами. Явственная аналогія и опредѣленная мѣра различія, извѣстныя для галоидовъ, повторяются въ такой же мѣрѣ и для элементовъ описываемой группы. Тамъ фторъ имѣетъ много особенностей сравнительно съ Cl, Вг, J, ближе между собою сходными, здѣсь кислородъ во многомъ отличается отъ болѣе другихъ съ другимъ сходныхъ S, Se, Te. Въ количественномъ же от-

вѣомъ. Она нерастворима въ водѣ и мало растворима въ спиртѣ, эфирѣ и CS^2 . 100 частей сѣрнистаго углерода растворяютъ 1,5 частей этого вещества при температурѣ кипѣнія. Такой растворъ выдѣляетъ азотистую сѣру въ видѣ мелкихъ, прозрачныхъ призмъ, золотистожелтаго цвѣта. Смѣсь S^4N^4 съ хлороформомъ при пропусканіи Cl_2 осаждаетъ $\text{S}^4\text{N}^4\text{Cl}_4$ (Demarçay, Muthmann и др.), а при дѣйствіи хлороформнаго раствора S^2Cl_2 происходитъ $\text{S}^4\text{N}^4\text{Cl}$ въ видѣ золотистыхъ, трудно растворимыхъ чешуекъ, а раствора полученный продуктъ въ крѣпкой азотной кислотѣ и испаряя въ пустотѣ, получается взрывчатый продуктъ замѣщенія $\text{S}^4\text{N}^4\text{NO}_3$, въ видѣ большихъ желтыхъ призмъ, въ водѣ растворимыхъ, но легко разлагающихся. Вообще Мутманъ и Зейтлеръ (1897) получили рядъ соединеній $\text{S}^4\text{N}^4\text{X}$, обладающихъ повидимому солеобразнымъ характеромъ. Отношеніе къ другимъ соед. S и N нельзя считать выясненнымъ. Если растворъ $\text{S}^4\text{N}^4\text{Cl}$ въ метиловомъ спиртѣ обработать (до появленія краснаго окрашенія) цинковою пылью, то (Muthmann und Clever, 1896) получается паллистринный азотъ N^2S^2 (какъ бы—но едва ли—аналогъ N^2O^2), вещество во многихъ отношеніяхъ примѣчательное, хотя не обладающее ясно выраженнымъ характеромъ тио-кислотнаго ангидрида. N^2S^2 получается при продолжительномъ нагреваніи въ замкнутомъ сосудѣ (5 атм. давленія) до 100° раствора 3 ч. S^4N^4 въ 50 частяхъ CS^2 . Фильтратъ при испареніи выдѣляетъ сѣру и темно-красное сильно пахучее масло, которое очищается раствореніемъ въ эфирѣ и въ чистомъ видѣ плавится около 10° и походитъ по вѣшнему виду на іодъ. N^2S^2 при нагреваніи разрушается, съ водою даетъ NH^3 и происходитъ, повидимому, вмѣстѣ съ свободнымъ роданомъ: $\text{S}^4\text{N}^4 + 2\text{CS}^2 = \text{S} + (\text{CNS})^2 + \text{N}^2\text{S}^2$. Спиртовой растворъ фіолетоваго цвѣта.

Если къ описаннымъ здѣсь соединеніямъ сѣры, содержащимъ азотъ, присоединить тѣ, о которыхъ говорится въ вышеслѣд. 40, то можно видѣть, какъ разнообразны могутъ быть сочетанія элементовъ, способныхъ образовывать соединенія двухъ формъ RX^2 —какъ азотъ и RX^2 —какъ сѣра.

ношеніи тамъ и здѣсь у аналоговъ сходство полное. Такъ, галоиды соединяются съ однимъ Н, а элементы описываемой группы — съ H^2 , образуя H^2O , H^2S , H^2Se , H^2Te [78 tri]. Водородистыя соединенія селена и теллура суть такія же кислоты, какъ и H^2S . Селенъ прямо, при простомъ накаливаніи въ струѣ водорода, съ нимъ отчасти соединяется; но водородистый селенъ подвергается еще болѣе легкому разложенію отъ дѣйствія жара, чѣмъ сѣрнистый водородъ, а это свойство у теллуристаго водорода еще болѣе развито. H^2Se и H^2Te суть газы, такіе же, какъ и сѣрнистый водородъ; растворимые, какъ и онъ, въ водѣ, получающіеся чрезъ дѣйствіе кислоты на металлическія соединенія этихъ элементовъ, образующіе со щелочами солеобразныя тѣла и т. д. Селенъ и теллуръ, какъ и сѣра, даютъ двѣ нормальныхъ степени соединеній съ кислородомъ, обѣ кислотнаго характера; прямо происходитъ только форма, соотвѣтственная SO^2 , т. е. селенистый SeO^2 и теллуристый TeO^2 —ангидриды [79]. Оба послѣдніе, въ отличіе отъ

[78 tri] Теллуристый водородъ TeH^2 полученъ при электролизѣ (Девиз), при дѣйствіи HCl на сплавъ теллура съ цинкомъ и при дѣйствіи воды или развѣд. кислоты на Al^2Te^6 . (Енгель, Форкрандъ и др.). Это очень непрочный безцвѣтный газъ, сообщающій растворамъ щелочей красный цвѣтъ, сжигающійся около 0° въ жидкость уд. вѣса 2,5, замерзающій около -50° . Ему отвѣчаютъ непрочныя соединенія съ металлами.

[79] Селенистый ангидридъ SeO^2 есть тѣло твердое, летучее (около при 320°), кристаллизующееся безцвѣтными призмами, растворимое въ водѣ, легче всего образующееся изъ селена дѣйствіемъ на него азотной кислоты. Капитальное изслѣдованіе (1874) Нильсона показало, что соли селенистой кислоты во многомъ своеобразны (легко образуютъ кислоты соли), и настолько характерны, что могутъ служить даже для сужденія о сходствѣ формъ окисловъ. Такъ, окислы состава RO даютъ среднія соли состава $RSeO^2H^2O$, гдѣ $R = Mn, Co, Ni, Cu, Zn$. Соли Mg, Ba, Ca содержатъ иное количество воды, также какъ соли окисловъ R^2O^3 . Здѣсь обращаетъ на себя вниманіе то, что бериллій даетъ именно среднюю соль $BeSeO^2H^2O$, а не соль, сходную съ глиноземною, скандіевою ($Sc^2(SeO^2)^2H^2O$), иттровою $Y^2(SeO^2)^2H^2O$ и т. п. окисловъ вида R^2O^3 , что говоритъ въ пользу формулы BeO .

Теллуристый ангидридъ TeO^2 есть тѣло также твердое, безцвѣтное, кристаллизующееся октаэдрами, также при накаливаніи сперва пла-

сѣры,—тѣла твердыя, получаютъ, какъ и SO^2 , прямо при горѣніи самихъ

вышея, а потомъ улетучивающееся, въ водѣ оно нерастворимо; при разложеніи солей, ему соотвѣствующихъ, оно даетъ гидратъ H^2TeO^3 , который нерастворимъ.

Особенно же характерно то обстоятельство, что SeO^2 и TeO^2 весьма легко **возстанавливаются** въ Se и Te ,—для этого достаточно не только металловъ такихъ, какъ цинкъ, или сѣрнистаго водорода, дѣйствующихъ, какъ сильныя восстановители, но даже и сѣрнистой кислоты, которая изъ растворовъ солей селенистой и теллуристой кислотъ и также изъ самихъ кислотъ способна выдѣлять селенъ и теллуръ, чѣмъ и пользуются при полученіи этихъ элементовъ, и при отдѣленіи ихъ отъ сѣры.

Сѣрная кислота, какъ мы знаемъ, рѣдко дѣйствуетъ окислительно. Не таковы селеновая и теллуровая кислоты H^2SeO^4 и H^2TeO^4 , онѣ суть сильныя окислители, то-есть легко восстанавливаются, во множествѣ обстоятельствъ, или въ низшую степень окисленія, или даже до Se и Te . Чтобы SeO^2 и TeO^2 превратитъ въ SeO^3 и TeO^3 , требуются сильныя окислители, и притомъ взятые въ значительной массѣ. При пропусканіи хлора чрезъ растворъ, содержащій K^3Se , K^2Te или K^2SeO^3 , K^2TeO^3 , хлоръ въ присутствіи воды дѣйствуетъ окислительно, образуя K^2SeO^4 и K^2TeO^4 . Тѣ же соли происходятъ и при сплавленіи низшихъ степеней окисленія съ селитрою; образующіеся при этомъ соли изоморфны съ соотвѣстственными солями сѣрной кислоты, и отъ нихъ потому не могутъ быть отдѣлены кристаллизацией. Соли калия, натрія, магнія, мѣди, кадмія и т. п. растворимы, какъ и для сѣрной кислоты, но соли барія, кальція нерастворимы, аналогично съ солями сѣрной кислоты. Когда мѣдную соль селеновой кислоты $CuSeO^4$ разлагаютъ въ растворѣ сѣрнистымъ водородомъ (осаждается CuS), то въ растворѣ остается селеновая кислота; при испареніи и высушиваніи въ пустотѣ при 180° она даетъ сиропообразную жидкость состава H^2SeO^4 , имѣющую удѣльный вѣсъ 2,6. Cameron and Macellan (1891) показали, что въ жидкомъ видѣ чистая H^2SeO^4 остается только въ переохлажденномъ состояніи, затвердѣвшая же плавится при $+58^\circ$ и твердая хорошо кристалл.; уд. вѣсъ тогда 2,95. Гидратъ $H^2SeO^4H^2O$ плавится при $+25^\circ$, переохлажденный жидкій имѣетъ уд. вѣсъ 2,36, а твердый 2,63. Красная селеновая кислота притягиваетъ, какъ и сѣрная, влагу изъ воздуха, сѣрнистой кислотой не разлагается, а на соляную кислоту дѣйствуетъ окислительно (какъ и азотная, хромовая, марганцовая кислоты), выдѣляя хлоръ и образуя селенистую кислоту: $H^2SeO^4 + 2HCl = H^2SeO^3 + H^2O + Cl^2$. Теллуровая кислота H^2TeO^4 получается при сплавленіи TeO^2 съ ѣдкимъ кали и бертолетовой солью въ видѣ K^2TeO^4 . Растворъ соли осаждаютъ потомъ хлористымъ баріемъ, и въ осадкѣ получается $BaTeO^4$, которая разлагается сѣрной кислотой; въ растворѣ тогда получается теллуровая кислота, которая при испареніи выдѣляется безцвѣтными призмами, растворимыя въ водѣ и

простыхъ тѣлъ и при дѣйстви на нихъ окисляющихъ веществъ. Они образуютъ мало-энергическія кислоты съ ясными свойствами двусловныхъ кислотъ; однако не столько въ физическихъ свойствахъ, но и въ прочности и способности къ дальнѣйшему окисленію, замѣчается у нихъ характерное различіе отъ SO^2 , подобное тому, которое извѣстно въ ряду галоидовъ, но только въ обратномъ смыслѣ: тамъ мы видѣли, что іодъ легче соединяется съ кислородомъ, чѣмъ бромъ и хлоръ, образуя болѣе прочныя кислородныя соединенія, здѣсь — напротивъ того SeO^2 и TeO^2 трудно окисляются, а возстановляются легко, даже при помощи сѣрнистой кислоты.

Селенъ полученъ Берцелиусомъ въ 1817 году изъ того налета, который собирается въ первой камерѣ при приготовленіи сѣрной кислоты изъ фалунскихъ колчедановъ; нѣкоторые другіе колчеданы точно также содержатъ въ себѣ малую подмѣсь селена; въ Гарцѣ найдены нѣкоторые селенистые металлы, въ особенности селенистый свинецъ, селенистая ртуть, серебро, мѣдь, но малыми количествами. Главнымъ

содержація $TeH^3O^4 \cdot 2H^2O$; эти два пая воды выделяются при 160° ; при дальнѣйшемъ накаливаніи выделяется и послѣдній пай воды, а затѣмъ отдѣляется кислородъ. Съ HCl даетъ также хлоръ, какъ и H^3SeO^4 . Соли ея также соответствуютъ солямъ сѣрной кислоты. Должно, однако, замѣтить, что теллуровая, какъ селеновая кислоты способны, и гораздо легче, чѣмъ сѣрная кислота, давать много-кислотныя соед.; такъ, напр., извѣстны для теллуровой кисл. не только $K^2TeO^4 \cdot 5H^2O$ и $KHTeO^4 \cdot 3H^2O$, но и $KHTeO^4 \cdot 2TeO^4 \cdot 4H^2O = K^2TeO^4 \cdot 3H^2O \cdot TeO^4 \cdot 2H^2O$. Эта соль получается легко изъ кислыхъ растворовъ предыдущей соли и труднѣе растворима въ водѣ. Такъ какъ SeO^2 летуча и даетъ такія же соли многокислотнаго состава, то можно думать, что SeO^2 , TeO^2 , SeO^3 и TeO^3 полимеризованы сравнительно съ SO^2 и SO^3 , для чего желательное опредѣленіе плотности пара SeO^2 . Она будетъ вѣроятно отвѣчать Se^2O^4 или Se^4O^6 .

Чтобы показать, до какихъ подробностей доходитъ мѣра сходства S и Se, приведу два примѣра. Синеродистый калий растворяетъ Se, какъ и S, образуя $KCNSe$, соответствующій роданистому калию; изъ этого раствора кислоты выделяютъ Se, потому что $HCNSe$ въ свободномъ видѣ тотчасъ разлагается. Кипящій растворъ Na^2SO^3 растворяетъ Se, какъ и S, образуя соль, аналогическую съ сѣрноватистой, а именно: Na^2SSeO^3 . Кислоты, дѣйствуя на растворъ этой соли выделяютъ Se.

источникомъ для его добычи остаются колчеданы и обманки, въ которыхъ селенъ отчасти замѣняетъ сѣру. При обжиганіи ихъ образуется SeO^2 , который сгущается и отчасти или вполне отъ SO^2 возстановляется въ холодныхъ частяхъ приборовъ, назначенныхъ для обжиганія. Для открытія селена въ рудахъ и налетахъ служитъ чаще всего простое нагрѣваніе предъ паяльной трубкой на углѣ, причемъ развивается характеристическій, рѣдечный запахъ. Селенъ представляетъ два видоизмѣненія, какъ сѣра: одно аморфное, нерастворимое въ сѣрнистомъ углеродѣ, а другое кристаллическое, хотя слабо (въ 1000 частяхъ при 45° и въ 6000 при 0°) растворимое въ сѣрнистомъ углеродѣ и выделяющееся изъ растворовъ въ одно-клиномерныхъ призмахъ. Если высушить красный осадокъ, полученный чрезъ дѣйствіе SO^2 на SeO^2 , то образуется бурый порошокъ, имѣющій удѣльный вѣсъ 4,26; при нагрѣваніи цвѣтъ его мѣняется, и онъ плавится въ металлическую массу, при охлажденіи блестящую. Смотря потому, какъ быстро произошло охлажденіе, Se получаетъ при этомъ различныя свойства: быстро охлажденный, онъ остается аморфнымъ, имѣетъ удѣльный вѣсъ такой же, какъ и порошокъ (4,28); при медленномъ охлажденіи онъ становится кристаллическимъ и непрозрачнымъ, растворимъ въ сѣрнистомъ углеродѣ и тогда имѣетъ удѣльный вѣсъ 4,80. Въ этомъ видѣ онъ плавится при 214° и остается постояннымъ, а изъ аморфнаго состоянія, въ особенности при темпер. выше 80° , по-немногу переходитъ въ кристаллическую форму: такой переходъ сопровождается выдѣленіемъ тепла, какъ и для сѣры, такъ что аналогія съ сѣрой здѣсь ясно выражена. Въ аморфномъ видѣ, сплавленный селенъ представляетъ бурю массу, слабо просвѣчивающую и съ стекляннмъ изломомъ, а въ кристаллическомъ состояніи онъ имѣетъ видъ сѣраго металла, съ слабымъ блескомъ и кристаллическимъ сложеніемъ въ изломѣ [79 bis]. Селенъ

[79 bis] Мутманъ, занимавшійся изслѣдованіемъ аллотропическихъ измѣненій селена, указываетъ (1889) на особое видоизмѣненіе, являющееся какъ бы переходнымъ между кри-

кипятъ при 700° , образуя пары, плотность которыхъ постоянна только при температурѣ около 1400° , причемъ она равна 79,4 (относительно водорода), то есть частичная формула селена тогда Se^2 , какъ сѣры при столь же высокихъ температурахъ.

Теллуръ встрѣчается еще рѣже селена (въ Саксоніи), въ соединеніи съ золотомъ, серебромъ, свинцомъ и сурьмой, въ такъ-называемой письменной рудѣ. Въ Венгріи и на Алтаѣ найдены теллуристый висмутъ и теллуристое серебро. Для полученія теллура, напр., изъ теллуристаго висмута, измельченную руду смѣшиваютъ съ поташемъ и углемъ, образуя какъ можно болѣе тѣсную смѣсь, которую накаливаютъ въ закрытомъ тиглѣ; при этомъ получается только теллуристый калий K^2Te и не образуется теллуристокалиевой соли, потому что уголь эту послѣднюю восстанавливаетъ. Такъ какъ теллуристый калий растворяется въ водѣ, образуя красно-бурый растворъ, но кислородомъ воздуха разлагается ($K^2Te + O + H^2O = 2KHO + Te$), то массу, полученную въ тиглѣ, обливаютъ прокипяченной водой и процеживаютъ возможно-быстро, а полученный ра-

створъ оставляютъ на воздухѣ, причемъ и осаждаются теллуръ [80]. Теллуръ въ свободномъ состояніи имѣетъ вполне **металлическій видъ**: онъ серебристо-бѣлаго цвѣта, весьма легко кристаллизуется въ длинныхъ блестящихъ иглахъ, очень хрупокъ, такъ что легко измельчается, но плохо проводитъ теплоту и электричество, такъ что въ этомъ отношеніи, какъ и во многихъ другихъ, составляетъ переходъ отъ металловъ къ металлоидамъ; его удѣльный вѣсъ 6,18; онъ плавится раньше начала красно-калийнаго жара, а при нагреваніи на воздухѣ загорается и горитъ, какъ селень и сѣра, голубымъ пламенемъ, выдѣляя бѣлыя пары TeO^2 , причемъ слышенъ слабый кисловатый запахъ, если теллуръ не содержитъ подмѣси Se; въ послѣднемъ случаѣ слышенъ запахъ, развиваемый этимъ послѣднимъ. Щелочи растворяютъ при кипяченіи теллуръ, какъ и селень, и сѣру, причемъ образуются K^2Te и K^2TeO^3 . Отъ содержанія K^2Te растворъ имѣетъ красный цвѣтъ, но при охлажденіи или разбавленіи водой этотъ послѣдній исчезаетъ, причемъ теллуръ вполне осаждается: $2K^2Te + K^2TeO^3 + 3H^2O = 6KHO + 3Te$ [81].

сталлическимъ и аморфнымъ селеномъ. Оно получается вмѣстѣ съ кристаллическимъ селеномъ при медленномъ выпариваніи раствора селена въ строуглеродѣ и отделяется отъ кристаллическаго видоизмѣненія формою своихъ кристалловъ и при нагреваніи въ него переходить. Шульце (1885), а затѣмъ Gutbier (1902), при взаимодѣйствіи слабымъ растворомъ SeO^2 и гидрата гидразина, получили селень, подобно Ag (см. гл. 24) въ коллоидально-растворимомъ состояніи, но эти изслѣдованія не столь законченны, какъ для растворимаго серебра, а потому мы надъ ними не останавливаемся. Полученъ въ растворимо-коллоидальномъ состояніи также и теллуръ.

[80] При этомъ получается нечистый теллуръ: онъ содержитъ много селена. Для отдѣленія, смѣсь ихъ превращаютъ въ смѣсь калиевыхъ солей теллуровой и селеновой кислоты, и такую смѣсь обрабатываютъ азотной кислотой и азотобаритовой солью, причемъ осаждается только селеново-баритовая соль, а теллуробаритовая соль остается въ растворѣ; но этотъ способъ не даетъ чистаго результата; повидимому, селень лучше отдѣляется отъ теллура въ металлическомъ видѣ, — для этого нечистую теллурокалиевую соль кипятятъ съ соляной кислотой, получается теллуристокалиевая соль, а изъ этой послѣдней восстанавливается теллуръ сѣрнистымъ газомъ;

потомъ плавятъ и перегоняютъ полученный металлъ въ струѣ водорода, причемъ первоначально улетучивается селень, а потомъ теллуръ, потому что послѣдній гораздо труднѣе летучъ, чѣмъ селень. Но, однако, и теллуръ летучъ, и этимъ способомъ можетъ быть отдѣленъ отъ другихъ, гораздо менѣе его летучихъ, металловъ, напримѣръ, отъ сурьмы. Браунеръ (1889) показалъ, что теллуръ, очищенный обычнымъ способомъ, даже послѣ возгонки, содержитъ еще много подмѣсей. Надъ атомнымъ вѣсомъ Te трудились многіе и хотя (при $O=16$) за послѣдніе годы (1889—1902) многіе (Браунеръ, Метнеръ, Chikashige, Kötner, Pellini, Gutbier и др.) нашли его отъ 127,3 до 127,9, въ среднемъ 127,7, т. е. болѣе, чѣмъ для іода (около 126,9), но Steiner (1901), анализируя летучій $(C^2H^2)^2Te$, нашелъ $Te=126,4$, т. е. менѣе, чѣмъ для іода. Мое личное мнѣніе состоитъ въ томъ, что атомные вѣса іода (см. гл. 11, вын. 62) и теллура очень близки къ 127 (принимая $O=16$), но который болѣе — опытомъ рѣшить трудно и можно только послѣ новыхъ очень тщательныхъ изслѣдованій, и мнѣ кажется болѣе вѣроятнымъ, что J немного болѣе Te, какъ слѣдуетъ по періодическому закону, и что въ іодѣ содержится подмѣси Cl и Br, а потому его вѣсъ атома болѣе 127. Рѣшеніе этого надо оставить будущимъ изслѣдователямъ.

ДВАДЦАТЬ ПЕРВАЯ ГЛАВА.

Хромъ, молибденъ, вольфрамъ, уранъ и марганецъ.

Сѣра, селенъ и теллуръ принадлежатъ къ нечетнымъ рядамъ VI-й группы. Изъ четныхъ рядовъ въ той же VI группѣ извѣстны **хромъ, молибденъ, вольфрамъ** и **уранъ**, дающіе окислы формы RO^3 , какъ и SO^3 . Кислотныя ихъ свойства менѣе рѣзки, чѣмъ для S, Se, Te, какъ у всѣхъ элементовъ четныхъ рядовъ. Но все же CrO^3 , MoO^3 , WO^3 и даже UO^3 даютъ съ основаніями MO соли состава MO_2RO^3 . Для тяжелѣйшихъ элементовъ, особенно для урана, форма UO^3 наименѣе кислотна и приближается къ основаніямъ, потому что въ четныхъ рядахъ окислы элемента съ высшимъ вѣсомъ всегда болѣе и болѣе пріобрѣтаютъ основныя свойства. Оттого UO^3 обладаетъ свойствами основанія, даетъ соли UO^2X^2 . Ясныя же основныя свойства выражаются въ низшихъ окислахъ Cr, Mo, W и U, которые всѣми ими образуются. Такъ Cr^2O^3 обладаетъ столь же ясными свойствами основанія, какъ Al^2O^3 .

Изъ всѣхъ исчисленныхъ элементовъ наиболѣе распространенъ въ природѣ и чаще примѣняется въ практикѣ **хромъ**. Онъ даетъ хромовый ангидридъ CrO^3 и окись хрома Cr^2O^3 —двѣ формы съ количествомъ кислорода, относящимся, какъ 2 : 1. Въ соединеніяхъ того и другого рода хромъ встрѣчается въ природѣ, хотя довольно рѣдко. Уральская красная хромовая руда или

[81] На холоду разложение идетъ въ показанномъ порядкѣ, а въ нагрѣтой жидкости при избыткѣ KNO_3 въ обратномъ. Подобное же явленіе происходитъ, когда теллуръ сплавляется со щелочами, потому-то и необходимо для получения K^2Te прибавлять при сплавленіи угля.

Селенъ и теллуръ сравн. легко образуютъ съ хлоромъ высшія степени соединенія. Для селена извѣстны $SeCl^2$ и $SeCl^4$ и для теллура $TeCl^2$ и $TeCl^4$. Четырех-хлористые селенъ и теллуръ образуются при пропусканіи хлора чрезъ эти металлы. $SeCl^4$ представляетъ кристаллическую, летучую массу, которая съ водой даетъ SeO^2 и HCl . Четырех-хлористый теллуръ гораздо труднѣе летучъ, легко плавится и также разлагается съ водой. Подобныя же соединенія извѣстны для брома. Четырех-бромистый теллуръ красного цвѣта,

хромовосвинцовая соль (крокозитъ) $PbCrO^4$ была для Вокелена источникомъ для открытія хрома, которому онъ придалъ его названіе (отъ греческаго слова—крашу) по причинѣ яркихъ цвѣтовъ, свойственныхъ соединеніямъ этого элемента; соли CrO^3 желтаго и краснаго, Cr^2O^3 зеленога и фіолетоваго цвѣтовъ. Красная свинцовая руда, однако, очень рѣдка, чаще встрѣчаются соединенія окиси хрома, Cr^2O^3 . Малыя ея количества составляютъ красящее начало многихъ минераловъ и горныхъ породъ, напр., серпентиновъ или змѣвиковъ. Главную руду, изъ которой выработываются въ практикѣ хромовыя соединенія, составляетъ **хромистый желѣзнякъ** или хромитъ, добываемый на Уралѣ [1], въ Малой Азіи, Калифорніи, Австраліи и др. Это есть магнитный желѣзнякъ $FeOFe^2O^3$, въ которомъ окись желѣза замѣнена окисью хрома, т. е. составъ его $FeOCr^2O^3$. Хромистый желѣзнякъ кристаллизуется октаэдрами; удѣльный вѣсъ 4,4; имѣетъ слабый металлическій блескъ, сѣро-чернаго цвѣта, даетъ бурый порошокъ. Кислоты на него дѣйствуютъ очень слабо, но при сплавленіи съ кислотоуспѣшнокаліевою солью онъ даетъ массу, въ водѣ растворимую и содержащую, кромѣ сѣрокаліевой соли, желѣзный купоросъ и соль окиси хрома. Въ технику переработка хромистаго желѣзняка производится преимущественно для полученія солей хромовой кислоты, а не окиси хрома, а потому мы прослѣдимъ исторію этого элемента, начиная съ хромовой кислоты, а именно, съ обработки желѣзняка на **двухромовокаліевую соль** или **хромникъ** $K^2Cr^2O^7$, какъ обыкновеннѣйшую соль хромовой

плавится въ бурую жидкость и возгоняется а съ водянымъ растворомъ бромистаго калия даетъ кристаллическую соль $K^2TeBr^3Zn^2O$.

[1] Переработка уральскаго хромистаго желѣзняка въ хромовыя соединенія укрѣпилась въ Россіи, благодаря усиліямъ П. К. Ушкова, имѣющаго для этой цѣли большой заводъ на Камѣ, около Елабуги.

кислоты. Должно замѣтить, что хромовый ангидридъ CrO_3 получается только въ безводномъ состояннн и отличается способностью легко давать безводныя щелочныя соли, содержащія на 1 пай основанія 1, 2 и даже 3 пая ангидрида. Такъ, изъ солей калия известна средняя или желтая хромокалиевая соль K^2CrO_4 , соответствующая и вполнѣ изоморфная съ сѣрнокалиевою солью. Такъ какъ въ присутствнн нѣкотораго избытка кислотъ изъ K^2CrO_4 легко происходитъ двухромовая соль $\text{K}^2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 2\text{K}^2\text{CrO}_4 + 2\text{HX} - 2\text{KX} - \text{H}_2\text{O}$, то и стараются получить такую соль, особенно потому, что въ ней болѣе элементовъ хромовой кислоты, чѣмъ въ средней соли. Измельченный хромистый желѣзнякъ при накаливаннн со щелочью поглощаетъ кислородъ столь же легко, какъ (гл. 3, вын. 7) смѣсь окисловъ марганца со щелочью. При этомъ окисъ хрома, окисляясь, переходитъ въ ангидридъ, соединяющійся со щелочью: $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{O}^3 = 2\text{CrO}_3$. По мѣрѣ окисленія и образованія хромовой соли, масса окрашивается въ желтый цвѣтъ. Желѣзо при этомъ также окисляется и даетъ Fe_2O_3 . Смѣсь извести (иногда съ поташомъ) и хромстага желѣзняка накаливаютъ въ отражательной печи при доступѣ большого избытка воздуха и при красно-калийномъ жарѣ, въ теченіе многихъ часовъ, пока масса не станетъ желтоватою; тогда въ ней находится средняя хромоизвестковая соль CaCrO_4 , нерастворимая въ водѣ, при избыткѣ извести [1 bis]. Полученную массу измельчаютъ и обливаютъ водою и сѣрной кислотой. Избытокъ извести даетъ гипсъ, а въ растворѣ переходитъ растворимая двухромово-известковая соль CaCr_2O_7 , вмѣстѣ съ нѣкотор. частью желѣза. Растворъ сливаютъ, прибавляютъ мѣлу (для осажденія окиси желѣза), образуется новое количество гипса, а хромовая кислота не переходитъ въ осадокъ, т. е. не образуетъ средней, малорастворимой (въ 240 ч. воды) соли. Тогда въ растворѣ остается довольно чистая хромоизвестковая соль, которая чрезъ

двойное разложеніе даетъ другія хромовыя соли; такъ, напр., съ кислотъ растворомъ K^2SO_4 она даетъ осадокъ сѣрноизвестковой соли и растворъ двуххромокалиевой соли, который при испареннн и кристаллизуется [2].

Двуххромокалиевая соль $\text{K}^2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (хромпикъ) изъ кислотъ растворовъ легко кристаллизуется въ отлично образованныхъ призматическихъ, красныхъ кристаллахъ, при краснокалийномъ жарѣ плавится и при очень высокой температурѣ выделяетъ кислородъ, оставляя окисъ хрома и среднюю соль, не измѣняющуюся при высокой температурѣ: $2\text{K}^2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 2\text{K}^2\text{CrO}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{O}^3$. 100 частей воды при обыкновенной темп. растворяютъ около 10-ти ч. соли; съ повышеніемъ темп. растворимость увеличивается. Весьма важно замѣтить, что двухромовая соль не содержитъ воды $= \text{K}^2\text{CrO}_4 + \text{CrO}_3$, кислая соль, соответствующая KHSO_4 , вовсе не образуется. Растворяясь въ водѣ, она производитъ охлажденіе, т. е. и тогда съ водою особо прочно не соединяется. Растворъ и самая соль ядовиты и дѣйствуютъ окислительно, что свойственно вообще соединеніямъ CrO_3 . При прокалываннн съ сѣрой и органическими веществами, съ SO^2 и H_2S и т. п., соль раскисляется, образуя хромовую окисъ [2 bis]. Двухромовая

[2] Въ заводской практикѣ встрѣчается много измѣненнй въ подробностяхъ, которыя должно уже искать въ курсахъ технической химнн. Но упомянемъ о томъ, что—слабо прокаливъ сформованную въ кирпичи смѣсь хр. желѣзняка съ известью и оставивъ полученную массу на влажномъ воздухѣ (произходить поглощеніе кислорода, масса желтѣетъ), также получаютъ соль хромовой к. Чаще всего нынѣ въ практикѣ примѣняется двухромовонатровая соль $\text{Na}^2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, легко растворимая въ водѣ.

[2 bis] Окислительное дѣйствіе двухромовой соли на органическія вещества при обыкновенной температурѣ особенно явственно подъ влияніемъ свѣта. Такъ, напр., дѣйствуетъ клей (желатина), что открыто Пуатвенюмъ и примѣнено въ фотографнн, для фотогравюры, фотолитографнн, для пигментнаго печатанія и т. п. Отъ дѣйствія свѣта желатина окисляется на счетъ CrO_3 и получается нерастворимое (въ теплой водѣ) соединеніе, тогда какъ безъ дѣйствія свѣта желатина растворима въ присутствнн хромовой кислоты $\text{K}^2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Смѣсь $\text{Na}^2\text{Cr}_2\text{O}_7$ съ небольшимъ колич. глицерина при нагрѣваннн до 100° сама собою загорается, оставляя очень рыхлую окисъ хрома, причѣмъ глицеринъ окисляется.

[1 bis] Но при большомъ количествѣ хромовой кислоты, известковая соль растворима въ водѣ, что можно видѣть изъ того, что растворъ хромовой кислоты растворяетъ известь.

соль [3] служить и въ техникѣ, и въ химической практикѣ средствомъ для

[3] Нынѣ готовятъ на заводахъ также двухромовыя соед. натрія и аммонія. Средняя натровая соль кристаллизуется съ $10\text{H}_2\text{O}$, какъ и глауберова соль, съ нею изоморфна. Выше 30° растворъ выдѣляетъ безводную соль. Двухромовонатровая соль въ кристаллахъ содержитъ $\text{Na}^2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Аммиачныя соли хромовой кислоты получаются изъ самой кислоты при насыщеніи амміакомъ. Двухромовая соль получается, если 1 ч. кислоты насытитъ амміакомъ, а потомъ прибавитъ другую часть кислоты и испарятъ подъ колоколомъ воздушнаго насоса. Аммиачныя соли при накаливаніи оставляютъ окись хрома. Поташноаммиачная соль NH_4KCrO_4 , получающаяся въ видѣ желтыхъ иголь изъ раствора двухромовокалиевой соли въ ѣдкомъ амміакѣ, теряетъ амміакъ и даетъ двухромовую соль не только при накаливаніи, но мало-по-малу и при обыкновенной температурѣ — это показываетъ малую энергичность CrO_3 и способность давать прочныя двухромовыя соли. Магнезіальная соль растворима въ водѣ, также какъ и стронціановая. Известковая также нѣсколько растворима, но баритовая почти нерастворима. Изоморфизмъ съ сѣрною кислотою проявляется для хромовой соли уже и въ томъ, что магнезіальная и аммиачная соли образуютъ двойную соль съ 6-ю явными воды, совершенно изоморфную съ соответствующею солью сѣрной кислоты. Магнезіальная соль кристаллизуется съ 7-ю явными воды въ большихъ кристаллахъ. Берилловая, церитовая, кобальтовая соли хромовой кислоты въ водѣ нерастворимы. Хромовая кислота растворяетъ углемарганцовистую соль, но при испареніи раствора выдѣляется окись марганца, происходящая на счетъ раскисленія хромовой кислоты. Хромовая кислота окисляетъ также закись желѣза, а водная окись его растворяется въ хромовой кислотѣ. Одна изъ употребительнѣйшихъ въ красильномъ дѣлѣ солей хрома есть желтый хромъ — нерастворимая въ водѣ желтая хромовосвинцовая соль PbCrO_4 (гл. 18, вын. 46), осаждающаяся при смѣшеніи растворовъ PbX^2 съ раств. солей хром. кисл. Она легко образуетъ основную соль состава $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbO}$ въ видѣ кристаллическаго порошка, получающагося при сплавленіи средней соли съ селитрой и при быстромъ затѣмъ промываніи водою. Это же вещество получается, хотя въ маломъ количествѣ и нечисто, при обработкѣ хромовосвинцовой соли среднею хромовокалиевою солью, въ особенности при кипяченіи, что и даетъ возможность этимъ способомъ достигать, при посредствѣ тѣхъ же матеріаловъ, различныхъ оттѣнковъ хромовосвинцовой соли отъ желтаго до краснаго, переходя черезъ различныя оранжевыя. Разложеніе, которое совершается (невозможи) въ этомъ случаѣ, состоитъ въ слѣдующемъ: $2\text{PbCrO}_4 + \text{K}^2\text{CrO}_4 = \text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbO} + \text{K}^2\text{Cr}_2\text{O}_7$, то-есть въ растворѣ происходитъ двухромовокалиевая соль. Въ присутствіи азот. кислоты горячій растворъ AgNO_3 съ K^2CrO_4 даетъ двухромовую соль серебра $\text{Ag}^2\text{Cr}_2\text{O}_7$ въ

полученія всѣхъ другихъ хромовыхъ соединеній. Въ техникѣ ее перерабатываютъ въ желтыя краски, посредствомъ двойного разложенія съ солями свинца, барита и цинка. При смѣшеніи раствора солей названныхъ металловъ съ двухромовою солью (при окрашиваніи чаще всего въ смѣси съ содою — для образованія средней соли), онѣ выдѣляются въ нерастворимомъ видѣ и притомъ въ состояніи среднихъ солей, напр., $2\text{BaCl}^2 + \text{K}^2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{BaCrO}_4 + 2\text{KCl} + 2\text{HCl}$. Это показываетъ уже, что эти соли въ слабыхъ кислотахъ нерастворимы, но полного осажденія (какъ со среднею солью) тогда нѣтъ. Баритовая и цинковая соли лимонно желтаго цвѣта; еще болѣе интензивенъ цвѣтъ свинцовой соли, переходящій въ разные оттѣнки оранжеваго. Желтый ситецъ окрашенъ, именно, этою краскою. Серебряная соль Ag^2CrO_4 ярко-краснаго цвѣта.

Смѣшанная съ ѣдкимъ кали или съ поташемъ (выдѣляется CO_2), двухромовокалиевая соль образуетъ среднюю соль K^2CrO_4 ; это есть желтая хромовая соль. Удѣльный вѣсъ ея 2,7, почти какъ и красной соли. При раствореніи ея поглощается тепло. Одна часть растворяется въ 1,75 частяхъ воды при обыкновенной температурѣ, растворъ желтый. Смѣшанная даже съ столь слабыми кислотами, какъ уксусная, не говоря уже объ обыкновенныхъ кислотахъ, она даетъ красную соль; смѣшивая же растворъ этой послѣдней съ избыткомъ азотной кислоты, Гремъ получилъ трихромово-калиевую соль $\text{K}^2\text{Cr}_3\text{O}_{10} = \text{K}^2\text{CrO}_4 \cdot 2\text{CrO}_3$.

Для получения хромоваго ангидрида насыщенный растворъ двухромовокалиевой соли при обыкновенной температурѣ приливаютъ тонкою струею къ равному объему чистой сѣрной кислоты [4]. При смѣшеніи, разумѣется,

видѣ кристаллич. осадка, водою разлагаемаго на $\text{Ag}^2\text{CrO}_4 + \text{CrO}_3$ (Аугенрейхъ).

[4] Сѣрная кислота не должна содержать низшихъ окисловъ азота, п. ч. они возстановляютъ Cr^6 въ Cr^3 . Если растворъ хромовой соли нагрѣтъ съ избыткомъ кислоты, напр., соляной или сѣрной, то выдѣляется хлоръ или кислородъ и образуется растворъ соли окиси хрома. Одинъ изъ первыхъ способовъ, которымъ получена CrO_3 , состоялъ въ превращеніи ея солей въ летучій шестифтористый

температура повышается. При медленном охлаждении хромовый ангидрид выделяется в длинных игольчатых кристаллах красного цвета, иногда в несколько сантиметров длину. Чтобы освободить кристаллы от маточного раствора, их кладут на пористую глиняную массу, напр., на кирпич [4 bis]. Весьма важно обратить здесь внимание на то, что при разложении хромовых соединений никогда не выделяется гидрата хромовой кислоты, а всегда ангидрид CrO_3 . Соответственный гидрат CrO_4H_2 или какой-либо другой даже вовсе неизвестны. Тем не менее надо принять, что хромовая кислота двуосновна, потому что она образует соли изоморфные или совершенно аналогическия с солями сѣрной кислоты, которая есть лучший примѣръ двуосновныхъ кислотъ. Доказательство этому видно и в томъ,

хромъ CrF_6 . Это соединеніе получено Уиндербономъ, смѣшивая хромовосвинцовую соль съ плавиковымъ шпатомъ въ сухомъ видѣ и обливая дымящуюся сѣрною кислотою въ платиновомъ сосудѣ: $\text{PbCrO}_4 + 3\text{CaF}_2 + 4\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{PbSO}_4 + 3\text{CaSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + \text{CrF}_6$. Фтористый хромъ летучъ, образуетъ весьма ѣдкіе, ядовитые пары, сгущающіеся при охлажденіи въ красную, чрезвычайно летучую жидкость, весьма сильно дымящую на воздухѣ. Пары, введенные въ воду, разлагаются на фтористый водородъ и хромовую кислоту: $\text{CrF}_6 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{CrO}_3 + 6\text{HF}$. Если воды будетъ взято очень немного, то фтористый водородъ улетучивается, а хромовый ангидридъ прямо выделяется въ видѣ кристалловъ. Также разлагается хлорангидридъ хромовой кислоты CrO_2Cl_2 (выш. 5). Обрабатывая нерастворимую въ водѣ хромовобаритовую соль эквивалентнымъ количествомъ сѣрной кислоты, можно получить растворъ хромовой кислоты и осадокъ сѣрнобаритовой соли. При осторожномъ испареніи раствора выделяются кристаллы ангидрида. Фрише далъ весьма удобный способъ легко получать хромовый ангидридъ, основываясь на отношеніи хромовой кислоты къ сѣрной. Крѣпкая кислота растворяетъ при обыкновенной температурѣ и хромовый ангидридъ, и хромовокаліевую соль. Но если къ раствору прибавлено будетъ нѣкоторое количество воды, то выделяется хромовый ангидридъ; если количество воды будетъ увеличено, то выдѣлившійся хромовый ангидридъ вновь растворяется. Когда на 1 пай сѣрной кислоты находится въ растворѣ 2 пая воды, то тогда хромовый ангидридъ почти весь выделяется изъ раствора.

[4 bis] Ни процеживанія, ни промыванія здѣсь употребить нельзя, потому что бумагою хромовой ангидридъ восстанавливается, а промываніемъ растворяется.

что CrO_3 при нагреваніи съ NaCl и H_2SO_4 даетъ летучій хлор-ангидридъ CrO_2Cl_2 съ двумя хлора, какъ слѣдуетъ для двуосновной кислоты [5]. Хромо-

[5] Берцелиусъ замѣтилъ, а Розе подробно изучилъ замѣчательную реакцію, происходящую между хромовою кислотою и поваренною солью въ присутствіи сѣрной кислоты. Если смѣшать 10 частей поваренной соли съ 12 частями двухромовокаліевой соли, массу сплавить, охладить, разбить на куски и облить 20-ю частями дымящейся сѣрной кислоты, то происходитъ сильная реакція, сопровождающаяся образованіемъ бурыхъ паровъ хромового хлор-ангидрида или хлористаго хромилла CrO_2Cl_2 по уравненію: $\text{CrO}_3 + 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CrO}_2\text{Cl}_2$. Для удержанія воды необходимо прибавка избытка H_2SO_4 . Такое же вещество получается каждый разъ, когда какой-либо хлористый металл нагревается въ присутствіи хромовой и сѣрной кислоты. Крѣпкій растворъ HCl или газообразный HCl съ CrO_3 прямо даютъ воду и ClO_2Cl_2 , но избытокъ воды разлагаетъ это соед. Образованіе этого летучаго вещества легко замѣчается по тому бурому цвѣту, который свойственъ его парамъ. Сгущая пары въ сухомъ приемникѣ, получаютъ жидкость, имѣющую удѣльный вѣсъ 1,9, кипящую при 118° , плотность пара 78, что и соответствуетъ формулѣ. Хлористый хромилъ при накаливаніи разлагается, выделяя окись хрома, кислородъ и хлоръ: $2\text{CrO}_2\text{Cl}_2 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Cl}_2 + \text{O}$, потому это вещество можетъ дѣйствовать одновременно—и какъ сильное окисляющее, и какъ хлорирующее вещество. Приведенное въ соприкосновеніе съ горючими веществами, оно ихъ часто воспламеняетъ; напр. фосфоръ, сѣру, терпентинное масло, аміакъ, водородъ и другія. Влагу воздуха притягиваетъ съ большою энергіею и потому должно быть сохраняемо въ запаянныхъ сосудахъ. Оно растворяетъ іодъ и хлоръ, съ послѣднимъ образуетъ даже твердое соединеніе, что зависитъ отъ способности хрома давать свою высшую степень окисленія Cr^{+6} . Весьма замѣчательна большая аналогія физическимъ свойствамъ CrO_2Cl_2 и SO_2Cl_2 , хотя SO_2 —тѣло газообразное, а CrO_2 (о которой упомянуто въ слѣд. выноскѣ) вещество твердое и нелетучее.

Если 3 части двухромовокаліевой соли смѣшать съ 4-мя частями крѣпкой соляной кислоты и съ небольшимъ количествомъ воды, то при слабомъ нагреваніи все переходитъ въ растворъ и еще не происходитъ выдѣленія хлора; тогда при охлажденіи жидкости выделяются весьма постоянныя на воздухѣ, красныя призмы, называемыя солью Пелиго. Она имѣетъ составъ KClCrO_3 и образуется по уравненію: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{HCl} = 2\text{KClCrO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Очевидно, что это есть первый хлорангидридъ хромовой кислоты HCrO_2Cl , въ которомъ водородъ замѣненъ калиемъ. Вода его разлагаетъ и растворъ при испареніи выделяетъ двухромовокаліевую соль и соляную кислоту. Это новый примѣръ столь частыхъ обратныхъ реакцій. Съ сѣрною кислотою соль Пелиго даетъ хлористый хромилъ. Гейтеръ получилъ соль Пелиго изъ хромовокаліевой соли и хло-

вый ангидридъ представляетъ красное кристаллическое вещество, при нагрѣваніи дающее черную массу; при накаливаніи до 190° плавится, выше 250° выдѣляетъ кислородъ и оставляетъ двуокись хрома CrO_2 [6], а при еще болѣе возвышенной температурѣ—окись хрома Cr^2O^3 . Хромовый ангидридъ чрезвычайно легко растворяется въ водѣ, притягиваетъ даже влагу воздуха, но опредѣленнаго соединенія съ водою, какъ сказано выше, не образуетъ. Удѣльный вѣсъ кристалловъ равенъ 2,7 (сплавленныхъ 2,6). Растворъ представляетъ совершенно ясныя кислотныя свойства: изъ угольныхъ солей выдѣляетъ угольную кислоту, въ соляхъ барія, свинца, серебра и ртути производить осадокъ нерастворимыхъ солей.

При дѣйствіи перекиси водорода на растворъ хромовой кислоты или двухромовокалиевой соли образуется голубой растворъ, который обезвѣчивается весьма скоро по мѣрѣ выдѣленія кислорода. Баревилья показалъ, что при этомъ образуется **надхромовый ангидридъ** Cr^2O^7 . Эта перекись замѣчательна тѣмъ, что растворяется весьма

легко въ эфирѣ и въ эфирномъ растворѣ гораздо болѣе постоянна, такъ что, взбалтывая перекись водорода, смѣшанную съ небольшимъ количествомъ хромовой кислоты съ эфиромъ, можно перевести въ этотъ послѣдній все количество образовавшагося голубого вещества [6 bis].

При нагрѣваніи съ кислородными кислотами хромовая кислота выдѣляетъ кислородъ, напр., съ сѣрною: $2\text{CrO}_3 + 3\text{H}^2\text{SO}_4 = \text{Cr}^2(\text{SO}_4)^3 + \text{O}_3 + 3\text{H}^2\text{O}$. Понятно, вслѣдствіе этого, что **смѣсь хромовой кислоты или ея солей съ сѣрною кислотою** составляетъ отличное **окисляющее средство**, которое употребляется часто въ химической практикѣ и въ техникѣ, для нѣкоторыхъ случаевъ окисленія. Такъ, H^2S и SO^2 переводятся этимъ путемъ въ H^2SO^4 . Дѣйствуя, какъ сильное окисляющее вещество, CrO_3 переходитъ въ окись CrO^2 , отдавая половину содержащагося въ немъ кислорода: $2\text{CrO}_3 = \text{Cr}^2\text{O}^3 + \text{O}_3$ [6 tri]. Дѣйствуя на растворъ іодистаго калия, CrO_3 , какъ многіе окислители, выдѣляетъ іодъ, причемъ реакція идетъ пропорціонально содержанию CrO_3 , и количество освобождающагося іода можетъ служить для опред. колич. CrO_3 (количество іода можетъ быть съ точностью опредѣляемо іодометрически, гл. 20, вын. 42). Накаливая хромовый

ристаго хромита. Соль Пелиго при нагрѣваніи до 100° выдѣляетъ весь содержащійся въ ней хлоръ, а при дальнѣйшемъ нагрѣваніи образуетъ окись хрома.

[6] Эта же двуокись хрома CrO_3 можетъ быть получена при смѣшеніи растворовъ солей хромовой окиси съ растворомъ солей хромовой кислоты. Въ выдѣляющемся буромъ осадкѣ находится соединеніе $(\text{Cr}^2\text{O}^3\text{CrO}_3)$ эквивалентныхъ количествъ окиси и хромоваго ангидрида. Бурый осадокъ CrO_2 содержитъ воду. Такое же вещество получается при неполномъ раскисленіи хромовой кислоты различными восстанавливающими веществами. Окись хрома при накаливаніи поглощаетъ кислородъ и даетъ, повидимому, то же самое вещество, азотнокислая соль окиси даетъ при накаливаніи CrO_2 . При накаливаніи CrO_2 выдѣляется кислородъ, и остается окись хрома. Это аналогъ двуокиси марганца. Крюгеръ обработывалъ его смѣсью поваренной соли и сѣрной кислоты, причемъ выдѣляется хлорный газъ и не образуется хлористаго хромита. Растворъ хромовой кислоты разлагается также при дѣйствіи свѣта, выдѣляя бурую двуокись. На кожѣ и тканяхъ при обыкновенной температурѣ хромовая кислота оставляетъ бурія пятна, происходящія, вѣроятно, отъ разложенія такого же рода. Спиртовый растворъ CrO_3 подъ влияніемъ свѣта разлагается подобнымъ же образомъ. Отъ дѣйствія H^2O_2 , въ присутствіи KNO_3 , двуокись хрома образуетъ K^2CrO_4 .

[6 bis] Можно думать, что надхромовый ангидридъ Cr^2O^7 отвѣчаетъ надхромовой кисл. $\text{H}^2\text{Cr}^2\text{O}^6$, но образуются ли соответственныя соли—еще хорошо неизвѣстно, п. ч. Пешаръ (1891), прибавляя къ слабому раств. CrO_3 (8 гр. на литрѣ) избытокъ H^2O_2 и баритовой воды, замѣтилъ образование желтаго осадка, но въ то же время и выдѣл. кислорода, въ осадкѣ же (легко взрывающемъ послѣ высуш.) принимаетъ содержаніе, кромѣ подмѣш. BaO^2 , соед. BaCrO_3 , а этотъ составъ ($=\text{BaO}^2 + \text{CrO}_3$) не соответствуетъ надхром. кисл.

[6 tri] Такимъ образомъ и сама хромовая кислота есть сильное окисляющее средство, отъ того то она и употребляется на мѣсто азотной кислоты въ гальваническихъ батареяхъ (какъ деполаризаторъ), причемъ окисляется водородъ, выдѣляющійся на углѣ, что даетъ летучій продуктъ раскисленія, тогда какъ азотная кислота даетъ летучія низшія степени окисленія. Органическія вещества болѣе или менѣе полно окисляются посредствомъ хромовой кислоты, хотя чаще для этого требуется нѣкоторое нагрѣваніе, и окисленіе не идетъ въ присутствіи щелочей, а совершается обыкновенно только *въ присутствіи кислоты*.

ангидрид въ струѣ амміачнаго газа, получаютъ тоже окись хрома, воду и азотъ. Во всѣхъ случаяхъ, когда хромовая кислота дѣйствуетъ окислительно при нагрѣваніи и въ присутствіи кислоты, продуктъ ея раскисленія составляетъ соль CrX^3 окиси хрома зеленого цвѣта, такъ что **красный** или **желтый растворъ** соли хромовой кислоты **переходятъ** при этомъ въ **зеленый** растворъ соли окиси хрома Cr_2O_3 . Окись эта сходна съ Al_2O_3 , Fe_2O_3 и т. п. основаніями состава R_2O_3 . Это сходство видно въ трудной растворимости безводной окиси въ кислотахъ, въ студенистомъ видѣ коллоидальнаго гидрата, въ образованіи квасцовъ [7],

[7] Такъ какъ для окисленія чаще всего употребляется двухромовокалиевая соль въ смѣси съ сѣрною кислотой, то въ растворѣ обыкновенно происходитъ двойная сѣрнокислая соль калия и окиси хрома, то-есть **хромовые квасцы**, $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Для приготовления ихъ, растворяютъ двухромовокалиевую соль въ слабой сѣрной кислотѣ, прибавляютъ спирта и слабо подогрѣваютъ (отдѣляется между прочимъ альдегидъ $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$) или въ растворѣ пропускаютъ сѣрный газъ. Если температура разложенія не превышаетъ 35° , получается **фиолетовый** растворъ хромовыхъ квасцовъ, при нагрѣваніи же получается растворъ тѣхъ же квасцовъ **зеленаго** цвѣта. Такъ какъ хромовые квасцы для растворенія требуютъ 7 частей воды при обыкновенной температурѣ, то, употребляя довольно крупный растворъ, хромовые квасцы уже выдѣляются при охлажденіи. Если жидкость **будетъ нагрѣта** довольно значительно, напр., до температуры кипѣнія воды, то она, приобретая яркій **зеленый** цвѣтъ, даже отъ испаренія и охлажденія, вовсе кристалловъ не даетъ. Если же оставить **зеленый** растворъ въ теченіе долгаго времени, напр., нѣсколькихъ недѣль, при обыкновенной температурѣ, то изъ него выдѣляются **фиолетовые** кристаллы квасцовъ. Зеленый растворъ при испареніи даетъ некристаллическую массу. При переходѣ зеленого измѣненія въ фиолетовое, объемъ увеличивается (Лекок де-Вобадранъ, Фавръ). Не для однихъ хромовыхъ квасцовъ, а для всѣхъ солей окиси хрома CrX^3 существуютъ **зеленое** и **фиолетовое** видоизмѣненія. Зеленая соли окиси хрома, происходящія при нагрѣваніи раствора фиолетовыхъ солей, даютъ фиолетовые растворы при долгомъ сохраненіи. Окись хрома, подобно глинозему, можетъ давать и основныя, и кислыя соли. Предполагаютъ, что различіе зеленыхъ и фиолетовыхъ солей основывается, именно, на этомъ. Такое мнѣніе Крюгеръ подтверждаетъ тѣмъ, что спиртъ изъ зеленого раствора квасцовъ выдѣляетъ соль, содержащую меньше сѣрной кислоты, чѣмъ ея содержится въ средней фиолетовой соли. Съ другой стороны, Левель показалъ, что изъ

летучаго безводнаго хлорнаго хрома Cr^2Cl_6 , въ примѣненіи гидрата для

зеленыхъ солей окиси хрома нельзя выдѣлить подходящими реагентами всей кислоты такъ легко, какъ она выдѣляется изъ того же раствора фиолетовыхъ солей; такъ баритовыя соли не осаждаютъ всей сѣрной кислоты изъ раствора зеленыхъ солей. Рекура (1890—1896) показалъ, что существуетъ два состоянія зеленыхъ солей. Если исходить изъ кристаллической фиолетовой сѣрнокромовой соли $\text{Cr}^2(\text{SO}_4)_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, то при кипяченіи водяного ея раствора получается одно, а при осторожномъ нагрѣваніи кристалловъ, когда теряется $10\text{H}_2\text{O}$, получается другое видоизмѣненіе, дающее **зеленый** же растворъ. Рекура нашелъ, что при образованіи перваго отпадаетъ частица сѣрной кислоты на 2 частицы соли, а въ оставшемся соединеніи, содержащемъ 5 паевъ сѣрной кислоты, только одинъ пай ея реагируетъ съ BaCl_2 , осажда BaSO_4 , а остальные 4 не реагируютъ, что и выражается, признавая, что первое видоизмѣненіе содержитъ особую комплексную соль ($\text{Cr}^2\text{S}_4\text{O}_{17}\text{SO}_4$), отбѣчающую гидрату и вообще ($\text{Cr}^2\text{S}_4\text{O}_{17}\text{X}^2$), или съ прибавкой воды: $(\text{Cr}^2(\text{SO}_4)_4(\text{OH})^2)\text{X}^2$. Слѣдовательно по составу это основная соль окиси 4CrX^3 . Другое видоизмѣненіе, сохраняя составъ нормальной средней соли $\text{Cr}^2(\text{SO}_4)_2$, вовсе не даетъ осадка съ растворомъ BaX^2 и способно соединяться еще съ частицею какъ самой сѣрной кислоты, такъ и ея солей, и вошедшія соли не осаждаются BaCl_2 , но послѣ прибавки сѣрной кислоты съ CuX^2 даютъ осадокъ мѣдной соли хромосѣрной кислоты: $(\text{Cr}^2\text{S}_4\text{O}_{16})\text{Cu}$. Рекура получилъ соединенія и съ 2, 3, 4 и 5 H_2SO_4 , но всѣ они даютъ съ солями окиси мѣди вышеуказанный осадокъ и отдѣляются съ основаніями болѣе тепла, чѣмъ сѣрная кислота, въ нихъ содержащаяся. Вырубовъ (1902) развилъ въ отношеніи къ ненормальнымъ (напр. не реагирующимъ прямо съ BaCl_2) сѣрнокислымъ соединеніямъ хрома представленіе о томъ, что „комплексныя“ свойства получаютъ въ немъ отъ того, что часть гидроксидовъ въ $\text{Cr}^2(\text{OH})^6$ приобретаетъ свойство алкогольныхъ гидроксидовъ, но такъ какъ между гидроксидомъ въ $\text{Na}(\text{OH})$ и въ любомъ спиртѣ, напр. $\text{CH}_3(\text{OH})$, нельзя видѣть никакого различія, а разность реакцірованія NaX и CH_3X должно приписать лишь разности Na и CH_3 или изъ способа сочетанія съ (OH) , • то вопросъ о причинѣ особыхъ реакцій, а потому и случась изомеріи, фиолетовыхъ и зеленыхъ соед. окиси хрома донныиъ нельзя считать выясненнымъ. А такъ какъ въ „комплексныхъ“ и органическихъ (спиртовыхъ, эфирныхъ) соединеніяхъ содержитсяъ всегда много элементовъ и часть ихъ много-эквивалентна, то здѣсь, мнѣ кажется, и должно искать выясненія, подобно тому какъ оно найдено для органическихъ соединеній (стр. 278 и 279). Съ своей стороны я полагаю, что здѣсь, какъ въ органическихъ соед., сперва надо имѣть много хорошо обследованныхъ наблюдений, раиѣе чѣмъ искать объясненій, а такъ какъ этого нельзя сказать о соляхъ окиси хрома (напр.

протравы при крашении и т. п. [8].
Оксид хрома, Cr_2O_3 , рѣдко въ малыхъ

неизвестны въся ихъ частицъ, отношеніе къ амміаку, хлорангидриды, фторосоединенія и т. п.), то этотъ классъ веществъ можно считать однимъ изъ предметовъ, достойныхъ подробнѣйшей разработки.

Въ соляхъ окиси хрома CrX^3 тѣсно соли и натръ производятъ осадокъ гидрата. Фиолетовыя и зеленныя соли даютъ при этомъ гидратъ, растворимый въ избыткѣ реагента; но въ растворѣ гидратъ удерживается очень слабыми средствами, такъ что при нагреваніи и разбавленіи водою часть гидрата выдѣляется, а при кипяченіи происходитъ полное его выдѣленіе. Въ щелочномъ растворѣ гидратъ окиси хрома, подъ вліяніемъ перекиси свинца, хлора и др. окислителей, легко превращается въ хромовую кислоту и даетъ ея соль. Если вмѣстѣ съ окисью хрома будутъ находиться такіе окислы, какъ MgO или ZnO , то при осажденіи изъ раствора выдѣляется соединеніе, напр. ZnOCr_2O_3 (Віаръ). Сплавленная съ бурою, соли окиси хрома даютъ зеленое стекло. Такое же окрашиваніе получаетъ и обыкновенное стекло отъ подмѣси окиси хрома. Истолченное хромовое стекло можетъ служить, какъ зеленая краска, при большомъ содержаніи окиси хрома. Изъ гидратовъ окиси хрома очень много примѣняютъ **гоинетовой зелени**, составляющей одну изъ зеленыхъ красокъ, замѣнявшихъ съ большою пользою ядовитыя, прежде значительно употреблявшіяся, мѣдно-мышьяковистыя краски (швейфуртская зелень). Гоинетова зелень имѣетъ весьма яркій зеленый цвѣтъ и отличается чрезвычайнымъ постоянствомъ не только относительно дѣйствія свѣта, но даже и относительно дѣйствія реагентовъ; щелочные растворы ея не измѣняютъ, также и азотная кислота на нее почти не дѣйствуетъ. До температуры 250° эта краска вовсе не измѣняется: она содержитъ $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и обыкновенно кромѣ того — нѣкоторое количество щелочи. Она готовится съплавленіемъ 3 части борной кислоты съ 1 частью двуххромово-калиевой соли, причемъ отдѣляется кислородъ и получается зеленое стекло, заключающее смѣсь борныхъ солей окиси хрома и калия. Стекло послѣ охлажденія измелчаютъ и обрабатываютъ водою, извлекающею и борную кислоту, и щелочь, и оставляющею названный гидратъ окиси хрома. Этотъ гидратъ только при красно-кальиномъ жарѣ теряетъ воду, оставая безводною окисью.

Гидраты окиси хрома при накалываніи теряютъ воду, подвергаясь при этомъ самонагреванію, также какъ и обыкновенный гидратъ окиси желѣза (гл. 22). Неизвѣстно только, всѣ ли видоизмѣненія окиси хрома даютъ это явленіе. Безводная окись хрома Cr_2O_3 чрезвычайно трудно растворима въ кислотахъ, если только она подвергалась выше-указанному само-произвольному накалыванію. Если же она потеряла воду или большую ея часть, но еще не подверглась этому само-произвольному разогрѣванію (не потеряла часть своей энергии), то тогда она растворяется въ кислотахъ.

количествахъ встрѣчается въ хромовой охрѣ, образуется окисленіемъ хрома и

Водородъ ея не восстанавливаетъ. Очень удобныя способы для ея полученія даютъ хромово-ртутная и хромово-амміачная соли, п. ч. при накалываніи прямо оставляютъ окись хрома. Въ первомъ случаѣ: $2\text{Hg}^2\text{CrO}_4 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{O} + 4\text{Hg}$, во второмъ: $(\text{NH}_4)^3\text{Cr}_2\text{O}_7 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$. Эта послѣдняя реакція чрезвычайно энергична, масса соли сама собою горитъ, если достаточно нагрѣта. Никалывая двуххромово-калиевую соль съ равнымъ по вѣсу количествомъ сѣры, получаютъ сѣрнокалиевую соль и окись хрома: $\text{K}^2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{S} = \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{K}^2\text{SO}_4$. Водою легко извлека послѣднюю соль и тогда остается свѣтло-зеленая окись, которая имѣетъ тѣмъ больше яркій цвѣтъ, чѣмъ ниже была температура разложенія. Такая окись хрома и употребляется, какъ зеленая краска для фарфора и глазури. Кристаллич. безводная окись хрома имѣетъ удѣльн. вѣсъ 5,2—5,6 и представляетъ почти черный цвѣтъ, даетъ зеленый порошокъ. Кристаллы столь тверды, что рѣжутъ стекло и имѣютъ металлическій блескъ. Кристалл. форма одинакова съ Fe_2O_3 и Al_2O_3 .

[8] Изъ соединеній, отвѣчающихъ окиси хрома, наибольшаго вниманія заслуживаютъ **хлорный хромъ** Cr^2Cl_6 или CrCl_3 , извѣстный и въ безводномъ, и въ водномъ состояніи: первый въ водѣ нерастворимъ, второй легко растворяется и при испареніи раствора оставляетъ гигроскопическую массу, весьма мало-прочную и легко выдѣляющую HCl при нагреваніи съ водою. Первое безводное состояніе — фиолетоваго цвѣта, по Велеру готовится прокаливая въ сухомъ хлорѣ тѣсную смѣсь безводной окиси хрома съ углемъ и углеродистыми веществами; получается малолетучій возгонъ CrCl_3 . Это вещество образуетъ **фиолетовыя пластинки**, жирныя на ошупь и въ водѣ не растворимыя. Но если эти пластинки растереть и долгое время кипятить съ водою, то онѣ переходятъ въ **растворъ зеленого цвѣта**. Крѣпкая сѣрная кислота не дѣйствуетъ на безводную соль или дѣйствуетъ только чрезвычайно медленно, подобно водѣ. Даже царская водка и другія кислоты не дѣйствуютъ на кристаллы; и щелочи оказываютъ только весьма слабое дѣйствіе. Удѣльный вѣсъ кристалловъ = 2,99. При сплавленіи съ содою и селитрою кристаллы даютъ поваренную и хромово-калиевую соли, а при накалываніи на воздухѣ выдѣляется хлоръ и образуется зеленая окись хрома. Въ струѣ NH_3 накаленный хлорный хромъ образуетъ, кромѣ нашатыря, азотистый хромъ CrN (сходенъ съ BN , AlN). Мобергъ и Пелиго показали, что CrCl_3 при накалываніи въ водородѣ отдаетъ ему $\frac{1}{2}$ хлора, образуя CrCl_2 , то есть, изъ соединенія, соответствующаго окиси хрома Cr_2O_3 , происходитъ соединеніе, отвѣчающее записи CrO , точно такъ, какъ водородъ при накалываніи превращаетъ FeCl_3 въ FeCl_2 . **Хлористый хромъ** CrCl_3 образуетъ безцвѣтные кристаллы, легко растворяющіеся въ водѣ, что сопровождается значительнымъ нагреваніемъ и образованіемъ голубой жидкости, способной чрез-

низших его окисловъ, раскисленіемъ и разложеніемъ солей хромовой кисл.

(напр. прокаливаніемъ амміачной и рутной солей) и распаденіемъ соле-

вычайно легко поглощать кислородъ воздуха и переходить тогда въ соединеніе окиси хрома. Голубой растворъ хлористаго хрома CrCl_2 можетъ быть полученъ также при дѣйствіи металлическаго цинка на зеленый растворъ CrCl_3 . Цинкъ долженъ быть взятъ въ большомъ избыткѣ, но если растворъ остается долгое время съ цинкомъ, то выделяется весь хромъ въ видѣ хлорокиси хрома въ осадкѣ. Другія соли окиси хрома также возстановляются цинкомъ въ соли закиси хрома CrX . Возстановительная способность этихъ солей чрезвычайно велика. Изъ солей окиси мѣди онѣ выделяютъ соли закиси, изъ солей закиси олова—металлическое олово; соли окиси ртути возстановляютъ въ соли закиси, также и для желѣза; кислородъ воздуха они поглощаютъ прямо. Съ хромовокалиевою солью онѣ даютъ бурый осадокъ дву-окиси или гидратъ окиси, смотря по относительному количеству взятыхъ веществъ: $\text{CrO}^2 + \text{CrO} = 2\text{CrO}^3$, или $\text{CrO}^3 + 3\text{CrO} = 2\text{Cr}_2\text{O}^3$. Бѣдкій амміакъ даетъ голубой осадокъ, а въ присутствіи амміачныхъ солей получается голубая жидкость, краснѣющая на воздухѣ отъ окисленія. При этомъ образуются соединенія, сходныя съ кобальтаковыми (гл. 22). Растворъ CrCl_2 съ нагрѣтымъ насыщеннымъ растворомъ уксуснонатровой соли $\text{C}^2\text{H}^3\text{NaO}^2$ даетъ послѣ охлажденія прозрачныя, красныя кристаллы уксусной соли закиси хрома $\text{C}^4\text{H}^4\text{CrO}^4\text{H}^2\text{O}$. Эта соль также сильно окисляется, но хорошо сохраняется въ сосудѣ, наполненномъ угольною кислотою.

Нерастворимый въ водѣ, безводный хлорный хромъ CrCl_3 отъ малѣйшаго количества (0,004) подмѣшаннаго къ нему хлористаго хрома CrCl_2 весьма легко переходитъ въ растворъ. Это замѣчательное явленіе наблюдается Пелиго и объясняется Левелемъ слѣдующимъ образомъ: хлористый хромъ способенъ поглощать и кислородъ, и хлоръ, какъ низшая степень окисленія, соединяющаяся съ различными веществами. CrCl_2 способенъ разлагать многія хлористыя соединенія, отнимая отъ нихъ хлоръ, напр. изъ раствора HgCl_2 , а самъ при этомъ переходитъ въ хлорный хромъ: $2\text{CrCl}_2 + 2\text{HgCl}_2 = \text{Cr}_2\text{Cl}_6 + 2\text{HgCl}$. Представимъ себѣ, что такое же точно явленіе совершается и тогда, когда CrCl_2 будетъ смѣшанъ съ растворомъ CrCl_3 . Последний отнимаетъ отъ перваго часть хлора и перейдетъ самъ въ растворимый гидратъ CrCl_2 (хлористоводородную окись хрома), а при этомъ CrCl_3 перейдетъ въ CrCl_2 ; образующійся такимъ образомъ вновь хлористый хромъ будетъ дѣйствовать на слѣдующее количество CrCl_3 и т. д. Въ доказательство этого можно привести, что и другіе хлористые металлы, способные, какъ хлористый хромъ, поглощать хлоръ, также переводятъ нерастворимый CrCl_3 въ растворъ, напр., хлористое желѣзо FeCl_2 и полухлористая мѣдь. Растворъ CrCl_3 въ водѣ, получающійся этимъ способомъ, совершенно одинаковъ съ тѣмъ, который происходитъ при раствореніи водной окиси хрома въ соляной кислотѣ. Испаряя полученный такимъ обра-

зомъ зеленый растворъ, получаютъ зеленую массу, содержащую воду. Она при дальнѣйшемъ нагрѣваніи оставляетъ растворимую хлорокись хрома, а при накалываніи образуетъ сперва нерастворимую хлорокись, а потомъ—и самую окись хрома; безводнаго же хлорнаго хрома CrCl_3 при нагрѣваніи воднаго раствора хлорнаго хрома нисколько не получается. Составъ зеленого гидрата при 100° $\text{Cr}^2\text{Cl}^3\text{O}^9\text{H}^2\text{O}$, а при об. темпер. надъ H^2SO^4 кристаллы содер. $12\text{H}^2\text{O}$; красная масса, получающаяся при 120° , содержитъ $\text{Cr}^2\text{O}^3\text{Cr}^3\text{O}^4\text{Cr}^2$ $\text{Cl}^6\text{H}^2\text{O}$. Большая часть ея въ водѣ растворяема, также, какъ—и той массы, которая получается при 150° . Эта послѣдняя содержитъ $\text{Cr}^2\text{O}^3\text{Cr}^2\text{Cr}^3\text{O}^9\text{H}^2\text{O} = 3(\text{Cr}^2\text{O}^3\text{Cr}^3\text{H}^2\text{O})$, то есть представляетъ составъ хлорнаго хрома, въ которомъ 1 пая кислорода замѣняетъ 2 пая хлора. Если же разсматривать гидратъ хлорнаго хрома, какъ $\text{Cr}^2\text{O}^6\text{HCl}$, то получающееся вещество должно быть разсматриваемо, какъ $\text{Cr}^2\text{O}^3\text{HCl}$, соединенное съ водою H^2O . Привавля къ раствору хлорнаго хрома щелочей, напр. барита, получаютъ тотчасъ осадокъ, но онъ при забальтываніи вновь растворяется, потому именно, что образуется одна изъ тѣхъ хлор-окисей, которыя тотчасъ упомянуты и которыя могутъ быть разсматриваемы, какъ основныя соли. Такимъ образомъ, можно представить продукты измѣненія хлорнаго хрома подъ вліяніемъ воды и жара слѣдующимъ формулами: сперва образуется $\text{Cr}^2\text{O}^6\text{HCl}$ или $\text{Cr}^2\text{Cl}^3\text{H}^2\text{O}$, потомъ происходитъ $\text{Cr}^2\text{O}^4\text{HClH}^2\text{O}$ или $\text{Cr}^2\text{OCl}^3\text{H}^2\text{O}$; затѣмъ образуется соедин. $\text{Cr}^2\text{O}^2\text{HCl}^2\text{H}^2\text{O}$ или $\text{Cr}^2\text{O}^2\text{Cl}^2\text{H}^2\text{O}$. Во всѣхъ трехъ случаяхъ содержится на 2 пая хрома по крайней мѣрѣ 3 пая воды. Указанныя вещества составляютъ переходъ отъ гидрата окиси къ хлорному хрому. Весьма важно замѣтить при этомъ два обстоятельства: 1) что не весь хлоръ въ упомянутыхъ соединеніяхъ хлорнаго или трех-хлористаго хрома выделяется азотносеребряною солью изъ растворовъ; такъ средняя соль состава $\text{Cr}^2\text{Cl}^6\text{O}^9\text{H}^2\text{O}$ выделяетъ только $\frac{2}{3}$ хлора, почему Пелиго и полагаетъ, что въ средней соли содержится хлор-окись, соединенная съ соляною кислотою: $\text{Cr}^2\text{Cl}^6 + 2\text{H}^2\text{O} = \text{Cr}^2\text{O}^2\text{Cl}^4\text{HCl}$, причѣмъ предполагается, что хлоръ, содержащійся въ видѣ хлористаго водорода, реагируетъ съ серебромъ, а хлоръ, содержащійся въ хлор-окиси, не вступаетъ въ эту реакцію, подобно тому, какъ въ безводномъ хлорномъ хромѣ мы замѣчаемъ весьма мало развитую способность къ реакціямъ. 2) Если зеленый водный растворъ CrCl_3 долго сохраняется, то онъ переходитъ подконецъ въ фиолетовый, который съ AgNO^3 осаждаетъ весь хлоръ, а при кипяченіи превращается вновь въ зеленое видоизмѣненіе CrCl_3 . Для полученія фиолетоваго раствора хлористоводородной окиси хрома, Левель разлагалъ фиолетовую сѣрохромовую соль хлористымъ баріемъ. Но если фиолетовый растворъ кипятить, превративъ въ зеленый, то серебряная соль выделяетъ только часть хлора. Рекура (1890—1893), пригото-

образныхъ соединеній самой окиси CrX^3 или Cr^2X^6 , подобно глинозему,

визв кристаллогидратъ фиолетовой сѣрнокромовой соли $\text{Cr}^2(\text{SO}^4)^3$ съ 18 или съ 15 H_2O , при кипяченіи его раствора, превратяя его въ зеленую соль, которая со щелочами дала осадокъ $\text{Cr}^2\text{O}^3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, растворяющійся при дѣйствіи $2\text{H}^2\text{SO}^4$ (а не 3) и образующій только основную соль $\text{Cr}^2(\text{OH})^2(\text{SO}^4)^3$, а потому считается, что зеленныя соли суть основныя. Крѣоскопическія опредѣленія А. Сперанскаго (1892), Marchetti (1892) даютъ для фиолетовыхъ солей большую депрессию, чѣмъ для зеленыхъ, т. е. указываютъ на болѣе частичный визв зеленыхъ солей. Для разъясненія особенностей зеленого CrCl^3 весьма важны затѣмъ наблюденія Пиччини (Piscini, 1894), который показалъ: 1) что AgF осаждаетъ (въ отличіе отъ другихъ солей серебра) весь хлоръ изъ воднаго раств. зеленого измѣненія; 2) что раств. $\text{CrCl}^3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ въ этиловомъ спиртѣ и ацетонѣ осаждаютъ весь хлоръ при смѣшеніи съ такимъ же растворомъ AgNO^3 ; 3) что повышение темпер. кипѣнія этилово-спиртоваго и ацетоннаго зеленыхъ растворовъ $\text{CrCl}^3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (гл. 7, вын. 27 bis) показываетъ (подобно воднымъ раств. MgSO^4 и HgCl^2), что і здѣсь близко къ 1, т. е. какъ для неводноликво; 4) что растворъ зеленой соли CrCl^3 въ металловомъ спиртѣ первоначально осаждаетъ около $\frac{1}{3}$ хлора (водный растворъ осаждаетъ около $\frac{2}{3}$), но мало-по-малу затѣмъ осаждается и весь хлоръ съ AgNO^3 и 5) что водной растворъ зеленого измѣненія постепенно переходитъ въ фиолетовый, а метилово-спиртовой сохраняетъ зеленый цвѣтъ какъ самъ по себѣ, такъ и послѣ осажденія всего хлора AgNO^3 . Если же въ водномъ или метильномъ растворахъ осаждена лишь часть хлора, растворъ постепенно переходитъ въ фиолетовый. Зеленое видоизмѣненіе хлорнаго хрома не даетъ двойныхъ солей съ хлористыми металлами, тогда какъ фиолетовое видоизмѣненіе образуетъ соединенія $\text{Cr}^2\text{Cl}^2\text{RCl}$,—гдѣ R=щелочнымъ металлу. Въ результатѣ всѣхъ существующихъ изслѣдованій о зеленыхъ и фиолетовыхъ соляхъ окиси хрома, мнѣ кажется необходимымъ принять во вниманіе слабость основнаго характера окиси хрома, способность ея давать основныя соли и образоватъ коллоидальный гидратъ (эти три свойства взаимно связаны), и притомъ мнѣ кажется, что отношеніе между зелеными и фиолетовыми солями окиси хрома болѣе всего отвѣчаетъ разнымъ гидратамъ фосфорной кислоты (гл. 19) или отношенію пурпуре- къ луте-кобальтиакамъ (гл. 22, вын. 35). Но здѣсь являются вопросы другого рода, болѣе сложныя и труднѣе понимаемые при современномъ состояніи химическихъ свѣдѣній, а именно прежде всего не-реагированіе, напр., хлора, въ соли содержащасяго, съ солями серебра. Тутъ должно припомнить давно извѣстные случаи двойныхъ синеродистыхъ металловъ, подобныхъ желѣзисто-синеродистому калию, синеродъ котораго также не даетъ никакимъ изъ тѣхъ реакцій (моментальныхъ) двойнаго разложенія, которыя свойственны простымъ синеродистымъ

съ которымъ окись хрома раздѣляется и то свойство, что образуетъ слабое основаніе, легко дающее, кромѣ среднихъ CrX^3 , двойныя и основныя соли. Здѣсь особо примѣчательно, что соли окиси хрома обладаютъ или фиолетовымъ, или зеленымъ цвѣтомъ даже при совершенно томъ же составѣ, такъ что нагрѣваніе или др. условія переводятъ фиолетовые растворы въ зеленые, а эти послѣдніе при обык. темпер. постепенно переходятъ въ фиолетовые. Различіе не ограничивается цвѣтомъ, а выражается въ физич. и химич. свойствахъ. Соли фиолетоваго измѣненія обыкновенно легко кристаллизуются, а зеленныя часто лишены этой способности. Первыя тотчасъ вступаютъ визвъ своимъ галондомъ въ двойныя соляныя разложенія, а вторыя только частію и т. д. (см. вын. 7 и 8). Этотъ примѣчательный случай изомеріи, хотя составляетъ предметъ многихъ, еще продолжающихся, изслѣдованій, еще не выясненъ во многихъ отношеніяхъ, а по существу своему напоминаетъ то, что извѣстно для фосфорной кислоты.

Хотя окись хрома при накаливаніи въ водородѣ не измѣняется, но въ растворахъ своихъ солей CrX^3 она возстановляется сравнительно легко, притомъ такіе возстановители какъ Zn съ H^2SO^4 переводятъ въ соли *записи* CrX^2 , а такіе, какъ щелочная амальгама натрія, возстановляютъ даже до металличе-

металламъ. Хотя въ нихъ признавались сложныя радикалы, но проще принять здѣсь вліяніе комплекса скопившихся элементовъ (многовалентныхъ и измѣняющихъ валентность), направляющихъ реагированіе въ иную сторону. Вторая сторона дѣла еще сложнѣе. Здѣсь получаютъ полимеры, коллоидальныя формы и случаи изомеріи (см. гл. 22, Fe^2O^3). Думать о томъ, что признаемъ сложныя радикаловъ (или, что въ сущности тоже—особыхъ ионовъ) объясняются подобныя явленія, мнѣ кажется, не отвѣчающимъ истинно-реальнымъ началамъ науки, п. ч. это, по мнѣ, лишь новый способъ выразитъ факты, но отнюдь не объясняетъ ихъ, такъ какъ лишь то объясненіе, которое даетъ предвидѣніе неизвѣстнаго, можно считать реальнымъ. А потому сущность тѣхъ различій, которыя представляются въ зеленыхъ видоизмѣненіяхъ солей окиси хрома, мнѣ кажется, должно считать въ настоящее время еще не вполне выясненною. Для будущихъ изслѣдователей здѣсь, какъ и во множествѣ другихъ частей нашей науки, предстоитъ большое, открытое поле.

скаго хрома. Соли закиси CrX^2 даютъ растворы голубого цвѣта и дѣйствуютъ, сами, какъ сильные возстановители, поглощая даже свободный кислородъ.

Металлическій хромъ полученъ Девиллемъ (вѣроятно съ содержаніемъ углерода) при возстановленіи углемъ окиси хрома при температурѣ близкой къ плавленію платины; имѣетъ стальной цвѣтъ, уд. вѣсъ 5,9 и весьма большую твердость (хорошо полируется), растворяется въ соляной к., но холодная разведен. сѣрная и азотная кисл. на него не дѣйствуютъ. Бунаенъ получилъ металлическій хромъ, разлагая растворъ Cr^2Cl^6 гальваническимъ токомъ, въ видѣ чешуекъ сѣраго цв. (уд. в. 7,3). Велеръ получилъ кристаллическій хромъ, накаливая смѣсь безводнаго Cr^2Cl^6 (вын. 7 bis) съ измельченнымъ цинкомъ и хлористымъ калиемъ до температуры кипѣнія цинка. Послѣ охлаждения, цинкъ растворяется въ разбавленной азотной кислотѣ, причѣмъ остается сѣрый, кристаллическій хромъ (уд. вѣсъ 6,81). Фреми приготовилъ также кристаллическій хромъ, дѣйствуя парами натрія на безводный Cr^2Cl^6 въ струѣ водорода; кристаллы металлическаго хрома имѣли черный цвѣтъ, кубическую форму, значительную твердость и сопротивлялись дѣйствию кислоты. Gladzel (1890) получилъ кристалл. порошокъ Cr при накалываніи двойной соли KCrCl^4 съ магниемъ, уд. вѣсъ 6,7, въ кислотахъ легко растворяется съ выдѣленіемъ водорода. Такимъ образомъ, повидимому, является явное разнорѣчіе между показаніями разныхъ изслѣдователей, что объяснилось, какъ указано далѣе, только въ недавнее время. Муассанъ (1893) при накалываніи окиси хрома съ углемъ въ жару электрической печи, получилъ сперва углеродистый хромъ (извѣстны два карбида Cr^2C и Cr^3C^2 , обладають большою твердостью), а потомъ, послѣ прибавки новаго количества Cr^2O^3 —*сплавленный* металлическій хромъ, бѣлаго цвѣта, ковкій и способный къ блестящей полировкѣ. Гольдшмидтъ (1900) предложилъ для полученія сплавленнаго хрома накалывать смѣсь окиси хрома съ порошкомъ алюминія. Металлическій хромъ (и его сплавъ съ желѣзомъ) готовится заводскими способами

для прибавки къ стали, п. ч. хромъ сообщаетъ ей большую твердость. Уд. вѣсъ наиболѣе чистаго хрома около 6,8. Плавится около 1800° . На кислоты дѣйствуетъ (подобно цинку) тѣмъ энергичнѣе, чѣмъ болѣе содержитъ подмѣсей (повидимому Si и Fe), съ HCl выдѣляется водородъ, образуя CrCl^2 , но кислый растворъ этого закиснаго соединения (голубого цв.) отъ контактнаго вліянія (платиновой черни и мн. др.), съ выдѣленіемъ водорода, легко даетъ окисное соединеніе CrCl^3 (Doring, 1902). Однако металлическій хромъ въ присутствіи кислотъ при обык. темп. или отъ поверхностнаго окисленія на анодѣ и при др. условіяхъ легко становится пассивнымъ, т. е. перестаетъ дѣйствовать на кислоты, но если такой хромъ нагрѣтъ съ кислотою—онъ опять становится активнымъ (Гитторфъ, 1899), чѣмъ объясняются разнорѣчія въ первоначальныхъ показаніяхъ относительно дѣйствія кислотъ на металлическій хромъ.

Хромъ находитъ примѣненіе въ видѣ подмѣсей къ стали, п. ч. 3% Cr вмѣстѣ съ $1\frac{1}{2}\%$ C придаютъ ей высокую степень твердости. Для этого готовятъ иногда сплавъ желѣза и хрома, прямо возстановляя хромистый желѣзнякъ и полученный сплавъ прибавляютъ къ стали.

Два аналога хрома, **молибденъ и вольфрамъ** (или тунгстенъ), встрѣчаются въ природѣ еще рѣже, чѣмъ хромъ, и образуютъ кислотные окислы RO^3 еще менѣе энергичные, чѣмъ CrO^3 [8 bis].

[8 bis] Атомный составъ вольфрамовыхъ и молибденовыхъ соединеній принимается одинаковымъ съ составомъ соединеній сѣры и хрома, потому что: 1) оба эти металла даютъ по два окисла, въ которыхъ на данное количество металла колич. кислорода относятся—какъ 2:3; 2) высшая степень окисленія именно есть окиселъ второго рода, и она, какъ CrO^3 и SO^3 , имѣетъ кислотный характеръ; 3) нѣкоторыя соли молибденоваго ангидрида изоморфны съ сѣрнокислыми, 4) теплоемкость вольфрама = 0,0334, слѣд., прозаведеніе на вѣсъ атома = 6,15—такое же, какъ и для другихъ элементовъ. То же относится до молибдена: $96,0,0,722=6,9$; 5) вольфрамъ образуетъ съ хлоромъ не только WCl^2 , WCl^4 и WCl^6 , но и WO^2Cl^2 , аналогъ CrO^2Cl^2 и SO^2Cl^2 —тѣло летучее. Молибденъ даетъ MoCl^2 , MoCl^3 (?), MoCl^4 (плавится 194° , кип. 268° , по Дебре содержитъ MoCl^3), MoOCl^4 , MoO^2Cl^2 , $\text{MoO}^2(\text{OH})\text{Cl}$. Существованіе WCl^6 служить

Вольфрамъ встрѣчается въ довольно рѣдкихъ минералахъ: шеелитѣ (тунг-

стенѣ) CaWO_4 и вольфрамѣ (или волчецѣ); этотъ послѣдній представляетъ

отличнымъ подтвержденіемъ того, что въ аналогахъ сѣры проявляется, какъ въ SO_3 , типъ SX_6 ; 6) плотность пара, опредѣленная съ достовѣрностію для MoCl_4 , WCl_4 , WCl_5 , WOCl_4 (Роско), не оставляетъ сомнѣній въ частичномъ составѣ соединений W и Mo, потому что вычисляемыя и наблюдаемыя плотности сходятся.

Вольфрамъ называютъ иногда шеелемъ, въ честь Шеле, который открылъ въ 1778 году молибденъ, а въ 1781 году—вольфрамъ; французы называютъ вольфрамъ тунгстеномъ, какъ его называлъ и Шеле, потому что онъ извлекается изъ минерала, носящаго названіе тунгстена и называемаго иныи шеелитомъ CaWO_4 . Исслѣдованія Роско, Бломстранда и др. значительно уяснили въ послѣдствіи всю исторію соединений молибдена и вольфрама.

Прокаливая аммоніакальныя соли вольфрамовой и молибденовой кислоты, получаютъ въ остаткѣ ангидриды, которые во многомъ сходны между собою. Вольфрамовый ангидридъ WO_3 представляетъ желтоватое вещество, плавящееся только при сильномъ жарѣ и имѣющее удѣльный вѣсъ около 6,8. Ни вода, ни кислоты его не растворяютъ, но растворы щелочей, и даже углекислыхъ щелочей, въ особенности при нагреваніи, растворяютъ его, образуя щелочныя соли. Молибденовый ангидридъ MoO_3 получается прокаливаніемъ гидрата, или амміачной соли, и представляетъ бѣлую массу, которая при краснокальномъ жарѣ плавится образуя по охлажденіи желтоватую кристаллическую массу, удѣльнаго вѣса 4,4, а при дальнѣйшемъ нагреваніи этотъ ангидридъ возгоняется въ перламутровыя чешуйки, что и даетъ возможность получить его въ довольно чистомъ видѣ. Вода растворяетъ его въ маломъ количествѣ, а именно на одну часть требуется до 600 частей воды. Гидраты молибденовой кислоты *растворяются также въ кислотахъ* (изъ азотнокислаго раствора амміачной соли получаютъ гидратъ H_2MoO_4), что и составляетъ одно изъ отличій ихъ отъ вольфрамовыхъ гидратовъ; но послѣ прокаливанія молибденовый ангидридъ также нерастворимъ въ кислотахъ, какъ и вольфрамовый; щелочи растворяютъ и этотъ ангидридъ, образуя соли. Виннокаменная, даже кислая виннокаменная соль растворяетъ ангидридъ при нагреваніи. Ни для одной изъ кислотъ, разсмотрѣнныхъ нами до сихъ поръ, не образуется столько разнообразныхъ солей съ однимъ и тѣмъ же основаніемъ (щелочнымъ), какъ для MoO_3 и WO_3 . Составъ этихъ солей и ихъ свойства при этомъ значительно мѣняются. Въ этомъ отношеніи важнѣйшее открытіе сдѣлано было Маргеритомъ и Лораномъ, которые показали, что соли, содержащія много вольфрамовой кислоты, очень легко растворимы въ водѣ, и приписали это тому, что вольфрамовая кислота можетъ быть получена въ *нѣсколькихъ состояніяхъ*. Обыкновенныя ея соли, полученныя при избыткѣ щелочи, имѣютъ щелочную реакцію и по прибавленіи сѣрной или соляной кислоты выдѣляютъ

сперва кислоту соль, а потомъ гидратъ вольфрамовой кислоты, нерастворимый не только въ водѣ, но и въ кислотахъ; но если, вмѣсто H_2SO_4 или HCl , прибавить уксусной или фосфорной кислоты, или, если вольфрамовую соль насытить новымъ количествомъ вольфрамоваго гидрата, что достигается кипяченіемъ раствора щелочной соли съ осадкомъ вольфрамовой кислоты, то получается растворъ, который отъ прибавленія сѣрной и т. п. кислотъ не только при обыкновенной температурѣ, но даже и при нагреваніи, не выдѣляетъ осадка вольфрамовой кислоты. Тогда считаютъ, что получаютъ въ растворѣ соли особой кислоты, которую Лоранъ, Ришъ и др. назвали *метавольфрамовой кислотой*. Тѣ соли вольфрамовой кислоты, которыя съ кислотами выдѣляютъ точтакъ нерастворимый вольфрамовый гидратъ, имѣютъ составъ R^2WO_4 , RHWO_4 , а тѣ, которыя даютъ растворимую метавольфрамую кислоту, заключаютъ гораздо большее количество кислотныхъ элементовъ. Обработывая сѣрную кислоту растворимую (мета) четырехвольфрамую соль барія BaO_4WO_3 , Шейблеръ получилъ саму (растворимую) метавольфрамую кислоту. Въ послѣдствіи изслѣдованія открыли подобныя же явленія и отношенія и для молибденовой кислоты. Не подлежитъ сомнѣнію, что здѣсь идетъ дѣло о коллоидальныхъ видоизмѣненіяхъ и различіяхъ подобныхъ фосфорной кислотѣ.

Вольфрамовыя и молибденовыя соли, по изслѣдованіямъ Маргерита, Лорана, Мариньяка, Риша, Шейблера, Струве и Сланберга, де-Лафонтена и друг., на данное количество основанія въ различныхъ соляхъ содержатъ отъ одного до восьми атомовъ MoO_3 и WO_3 ; т. е., если основаніе имѣетъ составъ RO , то высшее количество основанія заключается въ соляхъ состава ROWO_3 или ROMoO_3 , т. е. отвѣчающихъ нормальной кислотѣ, въ родѣ сѣрной, H^2WO_4 и H^2MoO_4 , но существуютъ соли и состава RO_2WO_4 , RO_3WO_3 ... RO_5WO_3 . При этомъ весьма часто не принимаютъ во вниманіе воду, содержащуюся въ составѣ многокислотныхъ солей. Свойства солей съ разнымъ количествомъ кислотнаго окисла значительно между собою различаются, но одна соль можетъ быть превращена въ другую прибавленіемъ кислоты или основанія весьма легко, и чѣмъ болѣе элементовъ кислоты въ соли, тѣмъ постояннѣе до извѣстной степени растворъ и самая образующаяся соль. Растворомъ вольфрамowo-натровой соли иногда пропитываютъ ткани, чтобы сдѣлать ихъ трудновоспламеняющимися, напр. для театральнахъ представлений.

Обыкновеннѣйшая молибденоамміачная соль представляетъ составъ $(\text{NH}_4\text{NO}_3)_6\text{H}^2\text{MoO}_4$ (или по Мариньяку и др. $\text{NH}_4^+\text{MoO}_4^-$). Ее приготавливаютъ испареніемъ амміачнаго раствора молибденовой кислоты. Примѣняютъ въ лабораторіяхъ для осажденія фосфорной кислоты и для этой цѣли очищаютъ, смѣшавъ растворъ съ небольшимъ количествомъ азотномагніевой соли, чтобы осадить фосфорную

изоморфную смѣсь среднихъ вольфрамовыхъ солей закиси желѣза и мар-

ганца $(\text{FeMn})\text{WO}_4$. Молибденъ же встрѣчается чаще всего въ видѣ мо-

кислоту, потомъ процѣживаютъ, прибавляютъ азотной кислоты и выпариваютъ до-суха. Изъ осадка тогда извлекается чистая молибденово-аммиачная соль, не содержащая фосфорной кислоты. Фосфорная кислота даетъ съ окислами урана и желѣза, SnO_2 , Bi^{PO_3} и т. п., обладающими слабыми основными свойствами, и даже кислотными, нерастворимыя соединения. Это зависитъ, быть можетъ, отъ того, что въ фосфорной кислотѣ пары водорода имѣютъ весьма различный характеръ, какъ мы видѣли выше. Тѣ пары водорода, которые трудно замѣщаются NH_4^+ , Na и т. п., вѣроятно легко замѣняются мало-энергическими кислотными остатками, то-есть, на счетъ этихъ парвъ водорода фосфорной кислоты и нѣкоторыхъ слабыхъ металлическихъ кислотъ, можно ждать образованія особыхъ сложныхъ тѣлъ, которыя будутъ кислотами, потому что легко замѣняемые металлами водороды фосфорной и металлической кислотъ, при ихъ взаимномъ соединеніи, не выдѣляются, а остаются въ продуктѣ. Такое заключеніе оправдывается въ **фосфорномолибденовыхъ кислотахъ**, полученныхъ (1868) Дебре. Если растворъ молибденовоаммиачной соли смѣшать съ кислотой и такую смѣсь приливать къ небольшому количеству раствора (хотя бы кислога), содержащаго ортофосфорную кислоту или ея соли (такъ чтобы на 1 часть фосфорной кислоты было по крайней мѣрѣ 40 частей молибденовой кислоты), то по истеченіи сутокъ вся фосфорная кислота выдѣлится въ видѣ желтаго осадка, содержащаго однако не болѣе 3—4%, P_2O_5 , около 3%, NH_3 , около 90% MoO_3 и около 4% воды. Образованіе такого осадка столь явственно и столь полно, что такой способъ употребляется для открытія и отдѣленія малѣйшихъ количествъ фосфорной кислоты. Этимъ путемъ открыли фосфорную кислоту въ большинствѣ каменистыхъ веществъ. Осадокъ растворимъ въ NH_3 и его соляхъ, щелочахъ, фосфорныхъ соляхъ, а въ присутствіи аммиачномолибденовой соли совершенно нерастворимъ въ кислотахъ азотной, сѣрной и соляной. Составъ осадка, повидимому, мѣняется при измѣненіяхъ условій осажденія, но его природа стала ясна, когда была получена кислота, ему соответствующая. Если желтый вышеописанный осадокъ кипятить съ царскою водкою, то элементы NH_3 разрушаются, и получается въ растворѣ кислота, которая, при испареніи на воздухѣ, кристаллизуется желтыми, косыми призмами, имѣющими приближительно слѣдующій составъ: $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 20\text{MoO}_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$. (Чаще ее считаютъ содержащею $\text{H}^{\text{PO}_4} \cdot 12\text{H}^{\text{MoO}_4} = \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{MoO}_3 \cdot 27\text{H}_2\text{O}$, болѣе всего вѣроятно, что количество MoO_3 измѣнчиво). Такое необычайное отношеніе составъ частей отчасти уясняется слѣдующими соображеніями. Мы выше видѣли, что молибденовая кислота даетъ легко соли $\text{R}^2\text{O} \cdot \text{MoO}_3 \cdot \text{mH}_2\text{O}$, которыя можно представить соответствующими гидрату $\text{MoO}_2(\text{HO})_2 \cdot \text{mMoO}_3 \cdot \text{mH}_2\text{O}$. Представимъ же, что подобный этому гидратъ реагируетъ съ

орто-фосфорною кислотой, образуя воду и соединенія состава $\text{MoO}_2(\text{H}^{\text{PO}_4})_n \cdot \text{mMoO}_3 \cdot \text{mH}_2\text{O}$ или $\text{MoO}_2(\text{H}^{\text{PO}_4})_n \cdot \text{mMoO}_3 \cdot \text{mH}_2\text{O}$; таковъ дѣйствительно и есть составъ фосфорномолибденовой кислоты. Въ ней осталась часть водорода, замѣщаемого металлами и отъ R^{PO_4} , и отъ H^{MoO_4} . Вышеприведенная кристаллическая кислота, вѣроятно, есть $\text{H}^{\text{MoO}_4} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Кислота эта дѣйствительно трехосновная, потому что ея водный растворъ, осаждающій соли K, NH_4 , Rb (но не Li, Na), въ **кислоты растворовъ** даетъ **жесткие** осадки состава $\text{R}^2\text{MoPO}_3 \cdot \text{MoO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; гдѣ $\text{R} = \text{NH}_4^+$, K. Кромѣ этихъ солей, какъ и слѣдуетъ по предыдущему, получаются и соли другого состава. Предыдущія соли постоянны только въ кислотныхъ растворахъ (что зависитъ, конечно, отъ содержанія въ нихъ избытка кислотныхъ окисловъ), а подъ влияніемъ щелочей онѣ даютъ фосфорномолибденовыя **безцвѣтныя** соли состава: $\text{R}^2\text{MoPO}_3 \cdot \text{MoO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Такія соли K, Ag, NH_4 легко растворимы въ водѣ и кристаллизуются. Фосфорномолибденовая кислота служитъ однимъ изъ примѣровъ **комплексныхъ кислотъ** (Complex inorganic acids), полученныхъ сперва Мариньякомъ, но обобщенныхъ и изученныхъ подробнѣе Гиббсомъ. Нѣкоторые примѣры такихъ кислотъ мы встрѣтимъ далѣе, теперь же обратимъ вниманіе на то, что онѣ образуются обыкновенно слабыми, многоосновными кислотами (борной, кремневой, молибденовой и т. п.) и въ нѣкоторыхъ отношеніяхъ представляютъ сходство съ кобальтаками и т. п. сложными соединеніями, съ которыми мы познакомимся въ слѣдующихъ главахъ. Въ видѣ примѣровъ упомянемъ о нѣкоторыхъ комплексныхъ соединеніяхъ, содержащихъ молибденовую и вольфрамовую к. При дѣйствіи молибденово-аммиачной соли на разведенный растворъ пурпурокобальтовыхъ солей (см. гл. 22), подкисленныхъ уксусною кислотой, получается соль, (послѣ высушенія при 100°) состава $\text{Co}^2\text{O} \cdot 10\text{NH}_3 \cdot 7\text{MoO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. При прокаливаніи этой соли остается вещество, отвѣчающее составу $2\text{CoO} \cdot \text{MoO}_3$. Аналогичное соединеніе получено и для вольфрамовой кислоты $\text{Co}^2\text{O} \cdot 10\text{NH}_3 \cdot 10\text{WO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. При прокаливаніи въ этомъ случаѣ остается соль состава $\text{CoO} \cdot \text{WO}_3$ (Карно 1889). Проф. Курнаковъ (1889) при дѣйствіи брома на растворъ молибденовыхъ солей калия и натрія, содержащихъ закиси кобальта CoO, получалъ соли окиси Co^2O_3 , состава: $3\text{K}^2\text{O} \cdot \text{Co}^2\text{O}_3 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ свѣтлозеленаго и $3\text{K}^2\text{O} \cdot \text{Co}^2\text{O}_3 \cdot 10\text{MoO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — темнозеленаго цвѣта. Пешаръ (1893) получалъ соли четырехъ сложныхъ фосфорновольфрамовыхъ кислотъ, выпаривая эквивалентныя смѣси растворовъ фосфорной и метавольфрамовой кислотъ: фосфотриметавольфрамовой $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 48\text{H}_2\text{O}$, фосфотетраметавольфрамовой $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 16\text{WO}_3 \cdot 69\text{H}_2\text{O}$, фосфотриметавольфрамовая $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 20\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и др. Керманъ (1892), какъ общую характеристику подобныхъ соединеній — считаетъ возможность полученія безграничнаго ихъ числа. Столь же многочисленны комплексныя соед., получен-

либденоваго блеска MoS^2 , представляющаго нѣкоторое сходство по физи-

ческимъ свойствамъ и по своей мягкости съ графитомъ. Гораздо рѣже

ныя Махомъ и Фридрихомъ (1892) изъ числа содержащихъ молибденовую и мышьяковую кислоты.

Средняя Na^2WO^4 вольфрамо-натровая соль получается чрезъ нагреваніе до 80° крѣпкаго раствора соды; съ измѣненной вольфрамовой кислотой; при прощѣиваніи еще горячаго раствора она кристаллизуется въ ромбическихъ табличкахъ состава $\text{Na}^2\text{WO}^4 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$, на воздушнѣ постоянна и легко растворяется въ водѣ. При сплавленіи ея съ новымъ количествомъ вольфрамовой кислоты получается двувольфрамовая соль, которая растворяма въ водѣ и изъ раствора выдѣляется въ кристаллахъ, содержащихъ воду. Та же соль получается, если къ раствору средней соли осторожно прибавлять HCl , пока не является осадка и жидкость еще имѣетъ щелочную реакцію. Эта соль содержитъ (при 100°) $\text{Na}^2\text{W}^6\text{O}^{14} \cdot 16\text{H}^2\text{O}$, то-есть соотвѣтствуетъ такой же молибденовой соли.

Если такую соль нагревать въ струѣ водорода до краснакалильнаго жара, то она, теряя часть кислорода, пріобрѣтаетъ металлическій блескъ, желтозолотистый цвѣтъ, и оставляетъ при обработкѣ водой, щелочью и кислотою, золотистожелтые листочки и кубы, весьма похожіе на золото. Это весьма замѣчательное вещество, открытое Лораномъ и Велеромъ; по анализу Малагутти, имѣетъ составъ $\text{Na}^2\text{W}^6\text{O}^8$, то-есть содержитъ какъ бы двойную вольфрамовую соль окиси вольфрама WO^3 и натрія: $\text{Na}^2\text{WO}^4 \cdot \text{WO}^3 \cdot \text{WO}^3$. Для соли калия по Кнорре и Шефферу (1902) образуется лишь одно соединеніе состава $\text{K}^2\text{W}^6\text{O}^{12}$, а для соли натрія получается соединеніе разнаго состава, всѣ обладающія свойствомъ *вольфрамовой бронзы*, примѣчательной тѣмъ, что она проводитъ токъ, какъ металлы. Сплавленную соль натрія лучше всего разлагать порошокъ олова. Получаемая при этомъ бронза имѣетъ удѣльный вѣсъ 6,6, проводитъ электричество, какъ металлы, и обладаетъ, подобно имъ, металлическимъ блескомъ; приведенная въ соприкосновеніе съ цинкомъ и сѣрною кислотой, она выдѣляетъ водородъ, и въ растворѣ мѣднаго купороса покрывается слоемъ мѣди въ присутствіи цинка, то-есть при своей сложности представляетъ нѣкоторый видъ и реакціи металловъ. Ни кислоты, ни царская водка, ни щелочные растворы не измѣняютъ ея, но при накаливаніи на воздухѣ она окисляется.

Указанная выше многовольфрамовая соль, лишенная воды (претерпѣвая измѣненіе, подобное мета-фосфорной кислотѣ), послѣ обработки водою, оставляетъ безводную, мало-растворимую четырех-вольфрамовую соль $\text{Na}^2\text{W}^6\text{O}^3\text{WO}^3$, которая при нагреваніи въ запаянной трубкѣ съ водою до 120° переходитъ въ легко растворимую метавольфрамовую соль. Поэтому можно думать, что мета-вольфрамовыя соли суть водныя соединенія. Кипятя растворъ упомянутыхъ выше солей натрія съ желтымъ гидратомъ вольфрамовой кислоты, получили въ растворѣ метавольфрамовую соль, которая есть водная четырех-вольфрамовая соль.

Кристаллы ея содержатъ $\text{Na}^2\text{W}^6\text{O}^{18} \cdot 10\text{H}^2\text{O}$. Когда послѣ долгаго наставанія гидрата вольфрамовой кислоты съ вольфрамо-натровою солью получится растворъ, не дающій съ HCl осадка, то его должно процѣдить и испарять подъ колоколомъ надъ сѣрною кислотой (при кипяченіи разлагается). При этомъ получается сперва очень густой (алюминій плаваецъ) растворъ уд. вѣса 3,0, а потомъ выдѣляются октаэдрическіе кристаллы *метавольфрамо-натровой соли*, уд. вѣса 3,85. Они выщѣтриваются, теряя воду, при 100° остается изъ 10-ти частей только 2 пая, но тогда соль еще не измѣнилась. Если дальше нагревать и лишать соль воды, то она уже перестаетъ быть растворимой. При обыкновенной температурѣ 1 часть воды растворяетъ 10 ч. этой соли, представляющей составъ $\text{Na}^2\text{W}^6\text{O}^{18} \cdot 10\text{H}^2\text{O}$. Изъ этой соли легко получаютъ другія метавольфрамовыя соли. Такъ, крѣпкій и нагрѣтый растворъ ея съ такимъ же BaCl^2 даетъ при охлажденіи кристаллы *метавольфрамо-бариевой соли* $\text{BaW}^6\text{O}^{18} \cdot 9\text{H}^2\text{O}$. Эти кристаллы безъ измѣненія растворяются въ водѣ, содержащей HCl , а также въ горячей водѣ, а въ холодной разлагаются, хотя и не вполне, съ образованіемъ раствора мета-вольфрамовой кислоты и средней соли барія BaWO^4 .

Примѣчательно, что смѣсь раствора вольфрамовой кислоты съ растворомъ кремневой кислоты не свертывается при нагреваніи, хотя сама кремневая кислота свертывается; это зависитъ отъ образованія открытой Мариньякомъ *кремне-вольфрамовой* кислоты, составляющей новый примѣръ комплексныхъ кислотъ. Растворъ вольфрамовой соли растворяетъ студенистый кремнеземъ, какъ онъ растворяетъ студенистую вольфрамовую кислоту, и при испареніи выдѣляетъ кристаллическую соль кремне-вольфрамовой кислоты. Такой растворъ не осаждаются ни отъ кислоты (ясная аналогія съ мета-вольфрамо-солями), ни отъ сѣрнист. водорода, и соотвѣтствуетъ ряду солей и кислотъ. Въ образующихся соляхъ на 12 или 10 частей вольфрамоваго ангидрида находится пай кремневаго ангидрида и 8 частей водорода или металла въ такомъ же видѣ, какъ въ соляхъ, напр., кристаллическая калиевая соль имѣетъ составъ $\text{K}^2\text{W}^6\text{SiO}^{12} \cdot 14\text{H}^2\text{O} = 4(\text{K}^2\text{O})12(\text{WO}^3\text{SiO}^{12})14\text{H}^2\text{O}$. Извѣстны и кислыя соли, гдѣ половина металла замѣнена водородомъ. Friedheim und Henderson получили и еще болѣе сложныя соединенія, напр. кристал. соли $(\text{NH}^4)^2\text{SiV}^2\text{W}^{10}\text{O}^{42} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$ и $(\text{NH}^4)^2\text{SiV}^2\text{W}^9\text{O}^{37} \cdot 24\text{H}^2\text{O}$ (въ обѣихъ соляхъ всего 61 атомъ кислорода). Сложность состава подобныхъ комплексныхъ кислотъ (напримѣръ, фосфорно-молибденовой кислот.) невольно наводитъ на мысль о полимеризаціи, которую должно признать для кремнезема, окиси свинца и др. Эту полимеризацію, мнѣ кажется, можно понимать такъ: гидратъ А (напримѣръ, вольфрамовая кислота) способенъ соединяться съ гидратомъ В (напр., съ кремнеземомъ или фосфорною кислотой, съ выдѣленіемъ воды или безъ него)

молибденъ встрѣчается въ видѣ желтой свинцовой руды, т. е. $PbMoO_4$; въ этихъ обоихъ видахъ Мо встрѣчается

и по той же самой способности онъ полимеризуется, т. е. А соединяется или съ В, или съ А, т. е. самъ съ собою, подобно тому, какъ алдегидъ C^2H^4O или циановыя соединения, способны соединяться съ H^2 , съ O и т. п., способны къ полимерности. Въ этомъ смыслѣ частица вольфрамова ангидрида, вѣроятно, гораздо сложнѣе того, какъ ее обьк. представляють. Нѣкоторое тому подтвержденіе видно въ изслѣдованіяхъ Грема надъ коллоиднымъ состояніемъ вольфрамовой кислоты, потому что коллоидальныя свойства принадлежать только тѣламъ очень сложнаго состава. Вольфрамово-натровая соль, смѣшанная въ слабомъ растворѣ съ пайнымъ количествомъ разбавленной соляной кислоты въ діализаторѣ, выдѣляетъ чрезъ перепонку HCl и $NaCl$, а остается растворъ вольфрамовой кислоты. Растворъ обладаетъ горькимъ, вяжущимъ вкусомъ и не выдѣляетъ студенистой вольфрамовой кислоты (гидрогеля) ни при кипяченіи, ни отъ прибавленія кислоты или солей; онъ также можетъ быть выпаренъ досуха и тогда представляетъ стеклообразную массу гидрозоля вольфрамовой кислоты, плотно пристающую къ стѣнкамъ сосуда и вполне растворимую въ водѣ. Эта растворимость не теряется даже отъ нагрѣванія до 200° . Растворъ въ небольшомъ количествѣ воды образуетъ клейкую массу, совершенно сходную съ арабійскою камедью, которая есть одинъ изъ представителей гидрозоль коллоидальныхъ тѣлъ. При содержаніи 5% ангидрида растворъ имѣетъ удѣльный вѣсъ 1,047. при 20° —1,217, при 50° —1,80. при 80° —3,24. Въ растворѣ тогда надо признать содержаніе полимеризованной трехокиси въ видѣ гидрата $H^2O^2WO^3$ или $H^2O^4WO^3$, что подтверждается и криоскопическими опред. Сабанъева (1889). Такой же прочный растворъ молибденовой кислоты получается при діализѣ смѣси крѣпкаго раствора молибденово-натровой соли съ соляною кислотой (образующійся осадокъ вновь растворяется). Смѣшеніе растворовъ гидрозоль WO^3 и MoO^3 со щелочью даетъ тотчасъ опять обыкновенныя соли вольфрамовой и молибденовой кислотъ. Нельзя, кажется, сомнѣваться въ томъ, что при переходѣ обыкновенныхъ вольфрамовыхъ солей въ мета-вольфрамовыя соли совершается такое же превращеніе, какъ и при переходѣ самой вольфрамовой кислоты изъ нерастворимаго состоянія въ растворимое: на это имѣются даже положительныя доказательства, потому что Шейблеръ еще раньше Грема получилъ растворъ метавольфрамовой кислоты посредствомъ разложенія мета-вольфрамово-баріевой соли ($BaO_4WO^3H^2O$) сѣрной кислотой. Обрабатывая эту соль сѣрной кислотой въ опредѣленномъ количествѣ, необходимо для осажденія барита, Шейблеръ получалъ растворъ мета-вольфрамовой кислоты съ удѣльными вѣсами, соответствующими съ найденными Гремомъ. Пешаръ нашелъ, что при нейтрализаціи мета-вольфра-

въ первобытныхъ породахъ: въ гранитахъ, гнейсахъ и т. п. и въ желѣзныхъ и мѣдныхъ рудахъ въ Саксоніи, Швеціи и Финляндіи. Вольфрамовыя руды встрѣчаются иногда довольно значительными массами въ первозданныхъ породахъ, какъ въ Богеміи и Саксоніи, такъ и въ Англии, Америкѣ и на Уралѣ. Первоначальная обработка минераловъ весьма проста: стоитъ, напр., обжечь молибденовый блескъ MoS^2 , получается SO^2 и MoO^3 , а молиб. ангидридъ можно растворить посредствомъ щелочей; чаще всего растворяютъ въ амміакѣ. Полученная такимъ образомъ молибденоамміачная соль выдѣляется съ кислотами мало растворимый гидратъ молибденовой кислоты. Вольфрамъ обрабатывается различнымъ образомъ; чаще всего измельченный минералъ кипятятъ съ соляной и азотной кислотами, и полученный растворъ (солей Mn и Fe) сливается, пока не исчезнетъ черно-бурая масса минерала и не будетъ оставаться вольфрамовая кислота въ видѣ нерастворимаго остатка, смѣшаннаго съ горными породами; его обрабатываютъ также амміакомъ, причемъ переходитъ въ растворъ вольфрамово-амміачная соль, выдѣляющая съ кислотами гидратъ, при накаливаніи оставляющей вольфрамовый ангидридъ. Общій характеръ MoO^3 и WO^3 сходенъ съ характеромъ CrO^3 —это ангидриды слабо-кислотнога свойства, легко дающіе многокислотныя соли и коллоидальныя растворы, а чрезъ возстановленія кислотъ низшія степени окисленія: Mo^2O^3 , MoO^2 и WO^2 .

Водородъ возстановляетъ MoO^3 и WO^3 при накаливаніи. Металлы получаютъ, какъ Cr , при помощи угля въ электрич. печи или съ алюминіемъ.

Вольфрамъ и примѣняется, какъ

мовой кисл. отдѣляется столько же тѣла, какъ сѣрную кислоту.

Вопросы, связанныя съ измѣненіями WO^3 и MoO^3 , съ полимеризацію и коллоидальнымъ состояніемъ веществъ и съ образованіемъ комплексныхъ кислотъ, относятся къ числу такихъ чередовыхъ, отъ рѣшенія которыхъ много подвинется правильное пониманіе механизма множества химическихъ реакцій. Я думаю притомъ, что вопросы этого рода стоятъ въ близкой связи съ теоріею образованія растворовъ, силатовъ и т. п., такъ называемыхъ, неопредѣленныхъ соединений.

хромъ, для приданія твердости и др. свойствъ сплаву. Оба металла тугоплавки и оба при накаливаніи способны давать соединенія съ углеродомъ и желѣзомъ (подмѣсь къ стали вольфрама придаетъ ей тягучесть и твердость) [9]. Молибдентъ представляетъ порошокъ сѣраго цвѣта, едва спекающійся въ сильнѣйшемъ жару, имѣющій уд. вѣсъ 9,0. На воздухѣ при обыкн. темп. онъ не измѣняется; но при накаливаніи превращается сперва въ бурую, а потомъ въ голубую окись и, наконецъ, въ молибденовый ангидридъ. Кислоты на него не дѣйствуютъ, т. е. не выдѣляются съ нимъ водорода, даже соляная кислота, но крѣпкая сѣрная кислота при нагреваніи выдѣляетъ сѣрный газъ, образуя бурую массу, содержащую низшій окисель молибдена. Щелочи въ растворѣ не дѣйствуютъ на молибдентъ, а при сплавленіи выдѣляютъ водородъ, что показывается, какъ и весь характеръ молибдена, кислотныя его свойства. Таковы же почти свойства и вольфрама: онъ не плавится въ жару, имѣетъ сѣрый желѣзный цвѣтъ, весьма твердъ, такъ что даже рѣжетъ стекло, онъ имѣетъ удѣльный вѣсъ 19,1 (по Роско) или 18,7 (по Муассану), т. е. принадлежитъ къ числу однихъ изъ тяжелѣйшихъ металловъ, вмѣстѣ съ ураномъ, платиной и т. п. [9 bis]. Какъ сѣрѣ и хрому

[9] Муассанъ (1893) изслѣдовала соединенія Mo и W съ углеродомъ, легко получающіеся (обладаютъ больш. твердостью) въ электрич. печи изъ смѣси ангидридовъ съ углемъ, а Полекъ и Гротцингеръ получили для вольфрама опредѣленную соед. FeW^2 и FeW^2C^2 . Металлическіе W и Mo вытѣсняются изъ раств. Ag, но не Pb.

[9 bis] Вольфрамъ и молибдентъ даютъ сѣрнистыя соединенія, имѣющія кислотный характеръ, какъ CS^2 или SnS^2 . Если въ соль молибденовой кислоты пропустить сѣроводородъ, — осадка нѣтъ, но если къ раствору прибавить сѣрной кислот., образуется осадокъ темно-бурого цвѣта — **трехсѣрный молибдентъ** MoS^3 . Накаленный безъ доступа воздуха, онъ даетъ MoS^2 , который не обладаетъ способностью соединяться съ K^2S , какъ MoS^3 . Съ этимъ послѣднимъ происходитъ соль K^2MoS^4 , соответствующая K^2MoO^4 . Она растворима въ водѣ, выдѣляется изъ раствора въ красныхъ кристаллахъ, обладающихъ металлическимъ блескомъ и отражающихъ зеленый свѣтъ. Она получается легко при прокаливаніи природнаго MoS^2 съ поташомъ, сѣрою и небольшимъ количествомъ угля, который назна-

отвѣчаютъ надсѣрная $H^2S^2O^8$ и надхромовая $H^2Cr^2O^8$ кислоты, обладающія свойствами перекисей и отвѣчающія перекиси водорода, такъ для молибдена и вольфрама извѣстны **надмолибденовая** $H^2Mo^2O^8$ и **надвольфрамовая** $H^2W^2O^8$ кислоты, обладающія свойствами настоящихъ перекисей, т. е. выдѣляютъ іодъ изъ KI, хлоръ изъ HCl, легко отдаютъ кислородъ, образуются при дѣйствіи перекиси водорода и легко вновь въ нее переходятъ [9 tri].

чается для раскисленія кислородныхъ соединеній. Вольфрамъ даетъ такія же соединенія: R^2WS^4 , гдѣ R = NH^4 , K, Na. Кислоты ихъ разлагаютъ, выдѣляя WS^2 или MoS^2 . Rideal (1892), накаливая WO^3 въ NH^3 , получилъ W^2N^4 , обладающей общими свойствами азотистыхъ металловъ.

[9 tri] На нихъ и можно смотрѣть, какъ на соед. H^2O^2 съ $2MoO^3$ и $2WO^3$. Образование ихъ (Boerwald 1884, Камереръ 1891) замѣчается уже по цвѣтному окрашиванію (не исчезающему при кипяченіи), происходящему при смѣшеніи раствора солей съ перекисью водорода, а при обработкѣ, напр., молибденовой кислот. растворомъ перекиси водорода (Пешаръ 1892) она переходитъ въ растворъ оранжеваго цвѣта, остающійся при испареніи въ пустотѣ $Mo^2H^2O^4H^2O$ въ видѣ кристаллическаго порошка, теряющаго $4H^2O$ при 100° , а далѣе разлагающагося съ выдѣленіемъ кислорода. При дѣйствіи перекиси водорода на растворъ молибденовокалиевой соли выдѣляются на холоду хорошо образованные желтые кристаллы, принадлежащіе къ триклинической системѣ. Нагрѣтые въ пустотѣ, эти кристаллы сначала теряютъ воду, а затѣмъ и разлагаются, оставляя первоначально вязкую соль. Растворяются въ водѣ, нерастворимы въ спиртѣ. Составъ ихъ отвѣчаетъ формулѣ $K^2Mo^2O^42H^2O$. Соответствующая натріева соль надвольфрамовой кислоты получена Пешаромъ при кипяченіи вольфрамовой соли натрія съ растворомъ перекиси водорода въ теченіи нѣсколькихъ минутъ. Растворъ быстро принимаетъ желтоватую окраску и при дѣйствіи азотной кислоты уже не выдѣляетъ осадка вольфрамовой кислоты. Выпаренный въ пустотѣ растворъ остываетъ густую сиропообразную жидкость, изъ которой выдѣляются бѣлые лучистые кристаллы, болѣе растворимые въ водѣ, чѣмъ первоначально взятая соль. Составъ отвѣчаетъ формулѣ $Na^2W^2O^42H^2O$. При дѣйствіи кислородныхъ кислотъ онѣ даютъ перекиси водорода и выдѣляютъ хлоръ и іодъ изъ хлороводорода и іодистаго калия.

Пиччини (1891) показалъ, что перекись водорода способна присоединяться не только къ кислороднымъ соед. Mo и W, но и къ фторокислымъ ихъ соед., изъ числа которыхъ давно извѣстна, напр., фторомолибденовоаміачная соль состава $MoO^2F^22NH^4$ и др. При дѣйствіи на нихъ перекисью водорода полу-

Между аналогами хрома, а также между всеми до сих пор известными элементами высшим атомным весом обладает уран $U = 239$. Его высшая солеобразная степень окисления UO^3 обладает уже очень слабыми кислотными свойствами. Хотя она дает со щелочами малорастворимые желтые соединения, совершенно отличающиеся от двуххромовых солей, напр., $Na^2U^3O^7 = Na^2O_2UO^3$ [10], но чаще и

чаются соли с большим содержанием кислорода, напр. раствор $MoO^2F^2K^2H^2O$ с перекисью водорода дает желтый раствор, из которого, по охлаждению, выделяются желтые кристаллические листочки $MoO^2F^2K^2H^2O$, по своему внешнему виду очень похожие на кристаллы первоначальной ватной соли.

Если считать надмолибденовую кисл. как $2MoO^3 + H^2O^2$, т. е. содержащую элементы перекиси водорода, то и соединения Пиччини окажутся содержащими начальные соли $+H^2O^2$, напр. из $MoO^2F^2K^2H^2O$ получается соединение $MoO^2F^2K^2H^2O^2$, т. е. вместо H^2O в них содержится H^2O^2 . Способность вольфрамовых и молибденовых солей удерживать новое количество кислорода или H^2O^2 , должно думать, находится в связи с теми их свойствами—давать комплексные кислоты и полимеризоваться, которые рассмотрены в выноске 8 bis.

[10] Множество отношений показывают слабые основные и слабые кислотные свойства трех-окиси урана: 1) Растворы солей окиси урана дают желтые осадки со щелочами, но эти осадки содержат не гидрат окиси, а соединения ее с основаниями, напр.: $2UO^3(NO^3)^2 + 6KNO = 4KNO^3 + 3H^2O + K^2U^2O^7$. Также составлены другие ураново-щелочные соединения, напр., $(NH^4)^2U^2O^7$ (в торговле называют окисью урана), MgU^2O^7 , BaU^2O^7 . Это суть аналоги двуххромовых солей. Из этих соединений чаще употребляется ураново-натровая соль $Na^2U^2O^7$, под именем урановой желтой краски. Это вещество употребляется для окраски стекла и фарфора в характерный желто-зеленый цвет. Ни накаливание, ни вода, ни слабые кислоты не извлекают из $Na^2U^2O^7$ щелочи, а потому это есть настоящая, притом в воде нерастворимая соль, желтого цвета, показывающая ясно, хотя слабый, кислотный характер окиси урана. 2) Угольные соли щелочных земель ($BaCO^2$) осаждают окись урана из ее солей, как и все соли слабых оснований, напр. R^2O^3 . 3) Углекислотные соли в растворе солей урана дают осадок, растворимый в избытке реагента, особенно легко—если будут ватки дву-угольные соли. Это основывается на том, что 4) соли окиси урана легко образуют двойные соли с солями щелочных металлов, включая в число их и аммиачные соли. В состоянии этих двойных солей окись урана дает соли, часто отлично кристаллизующиеся, если простая соль и мало к тому способна. Таковы, например, соли, получающиеся через раство-

ление $K^2U^2O^7$ в кислотах с прибавкою калиевых солей той же кислоты. Так, с HCl и KCl происходит отлично кристаллизующаяся из одно-клинномерной систем³ соль $K^2(UO^3)Cl^2 \cdot 2H^2O$, разлагающаяся при растворении в чистой воде. Из таких двойных солей упомянем: угольно-щелочные $R^4(UO^3)(CO^3)^2$ (они равны $2R^2CO^3 + UO^3CO^3$), уксусные соли $R(UO^3)(C^2H^3O^3)^2$, например, натровая соль $Na(UO^3)(C^2H^3O^3)^2$ и калиевая соль $K(UO^3)(C^2H^3O^3)^2$, сернокислые соли $R^2(UO^3)(SO^4)^2 \cdot 2H^2O$ и т. п. Во всех предшествующих формулах $R = K, Na, NH^4$, или $R^2 = Mg$, и т. п. Такое свойство давать сравнительно прочные двойные соли указывает уже на мало развитую основную сущность, потому что образуются двойные соли преимущественно солями исо-щелочных металлов (это как бы основной элемент двойной соли), и солями мало-энергических оснований (это кислотный элемент двойной соли). Оттого барий не дает таких двойных солей со щелочами, как дает магний, а потому двойные соли легче всего образуются именно калием, но не литием из ряда щелочных металлов. 5) Самое же замечательное свойство, доказывающее малую энергичность урановой окиси, как оснований, состоит в том, что, по сравнению с составом других солей, соли окиси урана всегда являются основными. Мы уже знаем, что окис R^2O^3 соответствует средняя соль R^2X^6 , где $X = Cl, NO^3$ и т. п. или $X^2 = SO^4, CO^3$ и т. п., но являются и основные соли того же типа, где $X = HO$ или $X^2 = O$. Соли всех родов мы видели между солями окиси алюминия, хрома и др. Для окиси урана неизвестно ни соли UX^6 (н^т UCl^6 , $U(SO^4)^3$, квасцовы и т. п.), даже н^т солей $U(HO)^2X^4$ или UOX^4 , всегда образуются только соли по типу $U(HO)^4X^2$ или UO^2X^2 . Судя по тому, что все почти соли окиси урана, кристаллизуются из воды, содержат воду, трудно выделяемую, можно думать, что эта вода гидратная. Это отчасти видно из того, что состав многих солей окиси урана выражается при этом допущении без содержания кристаллизационной воды, напр., $U(HO)^4K^2Cl^2$ (такова же соль NH^4), $U(HO)^4K^2(SO^4)^2$; $U(HO)^4(C^2H^3O^3)^2$. Уксусно-натровая соль, однако, не содержит воды.

въ водѣ (Бломстрандъ), подобное уже нѣкоторымъ солямъ. Еще къ нимъ ближе соединеніе WO^2Cl^2 , представляющее желтыя чешуйки, на которыя вода и щелочи дѣйствуютъ, какъ на многія соли ($ZnCl^2$, Fe^2Cl^2 , Al^3Cl^6 , $SnCl^4$ и т. п.), и которое совершенно соответствуетъ малолетучей соли UO^2Cl^2 (полученной Пелиго при дѣйствіи хлора на накаленную закись урана UO^2), обладающей желтымъ же цвѣтомъ, съ водою дающей желтоватый растворъ, какъ всѣ соли UO^2X^2 . Способность окиси урана UO^3 образовывать соли UO^2X^2 выражается въ томъ, что водная окись урана $UO^2(HO)^2$, которая получается изъ азотной, угольной и т. п. солей чрезъ потерю элементовъ кислоты, легко растворяется въ кислотахъ, также въ томъ, что низшія степени окисленія урана способны при дѣйствіи азотной кислоты образовывать легко кристаллизующуюся азотно-урановую соль $UO^2(NO^3)^2 \cdot 6H^2O$, составляющую обыкновеннѣйшій изъ урановыхъ препаратовъ [11].

[11] **Азотноурановая соль** $UO^2(NO^3)^2 \cdot 6H^2O$ кристаллизуется изъ растворовъ въ прозрачныхъ желтовато-зеленыхъ призмахъ (изъ крислага р.) или пластинкахъ (изъ средняго раствора), вывѣтривающихся на воздухѣ, легко растворимыхъ въ водѣ, спиртѣ и эфирѣ, имѣющихъ уд. вѣсъ 2,8, при нагреваніи плавящихся и теряющихъ NHO^3 и H^2O . Если самую соль (Верцелиусъ) или спиртовую ея растворъ (Малагutti) нагревать до выдѣленія окисловъ азота, то остается масса, которая послѣ выпариванія съ водою оставляетъ $UO^2(HO)^2$ (уд. вѣсъ 5,93). А если соль прокаливаетъ, то остается UO^3 въ видѣ кирпично-краснаго порошка, а потомъ теряется кислородъ и образуется темно-оливковая окись U^3O^8 . Растворъ азотной соли, полученный изъ руды, очищаютъ такъ: сперва въ него пропускаютъ сѣрнистый газъ, чтобы возстановить находящуюся въ растворѣ мышьяковую кислоту въ мышьяковистую, нагреваютъ до 60° и пропускаютъ сѣроводородный газъ, осаждающій Pb, As, Sn и нѣкоторыя другія. Отбѣдивъ жидкость, ее выпариваютъ съ поддѣянью азотной кислоты до кристаллизаціи и кристаллы растворяютъ въ эфирѣ. Или же предварительно растворъ обрабатываютъ хлоромъ, чтобы перевести $FeCl^2$ (происшедшее отъ дѣйствія H^2S) въ Fe^2Cl^2 , а потомъ осаждаютъ окиси аммакомъ, а полученный осадокъ, содержащій окиси Fe^2O^3 , UO^3 и соединенія послѣдней съ кали, известью, аммакомъ и т. п. основаниями, находящимися въ растворѣ (послѣднее основывается на способности окиси урана соединяться съ основаниями)—осадокъ этотъ промываютъ, растворяютъ въ крѣпкомъ

Уранъ, дающій окись UO^3 и отвѣчающія ей соли UO^2X^2 , а также закись UO^2 , которой соответствуютъ соли UX^4 , рѣдко встрѣчается въ природѣ. Урановая слюдка или двойная ортофосфорная соль окиси урана, $R(UO^2)H^2P^2O^8 \cdot 7H^2O$, гдѣ $R = Ca$ или Sa , урановый купоросъ $U(SO^4)^2 \cdot H^2O$, самарскитъ и ейксенитъ, также содержащія уранъ, встрѣчаются очень рѣдко и въ малыхъ количествахъ. Чаше и въ большихъ количествахъ находятъ некристаллическую, землистую, бурюю (удѣльный вѣсъ 7,2) урановую **смоляную руду**, содержащую преимушественно промежуточный окисель $U^3O^8 = UO^2UO^3$. Эта руда добывается въ Иохимсталѣ (въ Богеміи) и въ Корнвалисѣ (въ Англіи), обыкновенно содержитъ много подмѣсей, преимушественно сѣрнистыхъ и мышьяковистыхъ соединеній свинца и желѣза, также и известковыя и кремнеземистыя соединенія. Ее обжигаютъ, чтобы удалить As и S, измельчаютъ, промываютъ слабою HCl , нерастворяющею U^3O^8 , а остатокъ растворяютъ въ азотной кислотѣ, переводящей уранъ въ азотную соль $UO^2(NO^3)^2$. Должно замѣтить, что окись урана, отличенная (1789) Клапротомъ, долгое время считалась способной при дѣйствіи угля и т. п. возстановителей (при

слабо нагревомъ растворѣ углеаммиачной соли, который способенъ растворять гидратъ окиси урана, а окиси желѣза не растворяетъ. Растворъ процѣживаютъ, и изъ него осаждается при охлажденіи отлично кристаллизующаяся **углеураново-аммиачная соль** $UO^2(NH^4)^+(CO^3)^2$, въ видѣ блестящихъ, одноклиномерныхъ кристалловъ, способныхъ на воздухѣ выдѣлять H^2O , CO^2 , NH^3 , что при 310° совершается легко; остатокъ содержитъ тогда UO^3 . Вода мало растворяетъ упомянутую соль, легко растворимую въ растворѣ углеаммиачной соли. Очевидно, что эту соль можно превратить во всѣ другія соли окиси урана. Очищаютъ еще урановыя соли въ видѣ *укусной соли*, менѣе растворимой въ водѣ, чѣмъ азотная соль, и въ видѣ *шавелевой соли*, очень трудно растворимой и потому осаждающейся прямо изъ крѣпкаго раствора азотной соли при смѣшеніи со шавелевою кислотою.

Упомянемъ о **фосфорно-урановой соли** $HUPO^6$, которую должно разсматривать какъ ортофосфорную соль, въ которой два водорода замѣнены остаткомъ UO^2 , т. е. какъ $H(UO^2)PO^4$. Такая соль, въ видѣ воднаго, студенистаго, желтаго осадка, образуется при смѣшеніи раствора азотно-урановой соли съ Na^2HPO^4

накаливаніи) давать металлическій уранъ. Но оказалось, что при этомъ получается лишь **закись урана** UO^2 . Сложность этой закиси [12] или содержание въ ней кислорода доказалъ Пелиго (1841), накаливая ее съ углемъ въ струѣ хлора и получивъ ей отвѣчающій летучій **хлористый уранъ** UCl^4 [13], который при накаливаніи съ на-

[12] Закись урана или тотъ уранилъ UO^2 , который содержится въ соляхъ окиси UO^2X^2 , имѣетъ видъ и много свойствъ metalloïда. Окись урана есть окись уранила (UO^2O), ея гидратъ ($UO^2H^2O^2$) составленъ, какъ CaH^2O^2 , ея соли, какъ соли этого уранила. Зеленая окись урана (легко происходитъ изъ окиси урана чрезъ потерю части кислорода) $U^2O^3 = UO^2 \cdot 2UO^2$, накаленная съ углемъ или водородомъ (сухимъ), также ($UO^2K^2Cl^4$ въ струѣ водорода (по уравненію: $UO^2K^2Cl^4 + H^2 = UO^2 + 2HCl + 2KCl$), даетъ блестящую кристаллическую UO^2 , удѣльнаго вѣса около 11,0 (Урлаубъ), сходную по виду съ металлами, разлагающую при накаливаніи водяной паръ съ выдѣленіемъ водорода, неразлагающую, однако, HCl и H^2SO^4 , но окисляемую HNO^3 . Это то вещество (т. е. закись урана UO^2) и считали сперва metalloïдомъ урановыхъ соединений. Пелиго въ 1841 году нашелъ, что въ немъ заключаются кислородъ, потому что при накаливаніи смѣси его съ углемъ, въ струѣ хлора, образовались CO и CO^2 , и тогда изъ 272 частей вещества, считавшагося metalloïдомъ, образуется 382 части летучаго продукта, заключающаго 142 ч. хлора. Изъ этого должно было заключить, что во взятомъ веществѣ находится эквивалентное количество кислорода. Такъ какъ 142 ч. хлора соответствуютъ 32 частямъ кислорода, то должно было допустить, что $272 - 32 = 240$ ч. металла сдвинены въ веществѣ, считавшемся за металлъ, съ 32 ч. кислорода, а въ полученномъ хлористомъ соединеніи—съ 142 ч. хлора. Предшествующіе расчеты сведены уже на современный вѣсъ атома урана.

[13] Закиси урана UO^2 , какъ основанію, отвѣчаетъ **хлористый уранъ** UCl^4 , полученный Пелиго при накаливаніи окиси урана, смѣшанной съ углемъ, въ струѣ *сухой* хлора: $UO^2 + 3Cl - 2Cl^2 = UCl^4 + 3CO$ Это летучее соединеніе (вѣн. 12) зеленого цвѣта кристаллизуется правильными октаэдрами, притягиваетъ сильно влагу воздуха, легко растворяется въ водѣ, съ отдѣленіемъ значительнаго количества тепла, и изъ раствора уже не выдѣляется въ безводномъ видѣ, а при испареніи даетъ HCl . Растворъ UCl^4 въ водѣ зеленого цвѣта. Такой же получается при дѣйствіи цинка и мѣди (образующей $CuCl$) на растворъ UO^2Cl^2 , особенно въ присутствіи HCl и нашатыря. Растворы солей окиси UO^2 урана превращаются въ соли закиси UO^2 дѣйствіемъ разныхъ восстановителей и, между прочимъ, органическихъ веществъ или дѣйствіемъ свѣта, а на воздухѣ и окислителями—соли UX^4 переходятъ въ соли окиси. Растворы солей за-

рѣемъ даетъ **металлическій уранъ** въ видѣ сѣраго металла, имѣющаго удѣлъ 18,7 [14] и выдѣляющаго съ кислотами водородъ, чтобы образовать зеленые соли закиси урана UX^4 , спо-

киси урана зеленого цвѣта, дѣйствуютъ, какъ сильные раскислители, съ KHO и др. щелочами даютъ бурый гидратъ закиси UH^4O^4 , легко растворимый въ кислотахъ, но не въ щелочахъ. При прокаливаніи гидрата не образуется закиси UO^2 , т. е. она разлагаетъ воду, а при прокаливаніи высшихъ степеней окисленія урана въ струѣ водорода или съ углемъ образуется эта закись. Она и UCl^4 растворяются въ крѣпкой сѣрной кислотѣ, образуя зеленую соль $U(SO^4)^2 \cdot 2H^2O$. Та же соль происходитъ вмѣстѣ съ $UO^2(SO^4)$ при раствореніи въ нагрѣтой сѣрной кислотѣ зеленой окиси U^2O^3 . Для отдѣленія, полученный въ последнемъ случаѣ растворъ обливаютъ спиртомъ и выставляютъ на свѣтъ—спиртъ раскисляетъ соль окиси въ соль закиси, причемъ требуется избытокъ кислоты. Избытокъ воды разлагаетъ эту соль, образуя основную соль, происходящую легко и въ другихъ обстоятельствахъ и содержащую (что соответствуетъ соли окиси) $UO(SO^4) \cdot 2H^2O$. По Орлову (1902), если подкисленный сѣрн. кисл. или спиртовый растворъ UO^2SO^4 выставитъ на свѣтъ (идеть восстановленіе), то получатся зеленые кристаллы $U(SO^4)^2 \cdot 8H^2O$, уже ранее получавшіеся Раммельбергомъ. О перекиси урана или надурановомъ ангидридѣ UO^4 см. гл. 20, вѣн. 66.

[14] Урану придавали, вслѣдъ за Пелиго, атомный вѣсъ вдвое меньшій, чѣмъ имѣтъ: $U = 120$,—тогда окись его U^2O^3 , закись UO , зеленая окись UO^4 имѣли формы такія же, какъ у желѣза. При отдаленномъ сходствѣ съ элементами желѣзной группы, уранъ представляетъ много отличительныхъ признаковъ, заставляющихъ не допускать большого сближенія его съ желѣзомъ.

Измѣненіе или удвоеніе въ величинѣ атомнаго вѣса урана, т. е. принятія $U = 240$, въ первый разъ сдѣлано было въ первомъ изданіи послѣдней части этого сочиненія (1871), потому что при атомномъ вѣсѣ 120 уранъ не находить мѣста въ периодической системѣ. Въ этомъ отношеніи считаю не излишнимъ прибавить: 1) Въ другихъ группахъ ($K - Rb - Cs$, $Ca - Sr - Ba$, $Cl - Br - J$) съ возрастаніемъ атомнаго вѣса уменьшается кислотный и возрастаетъ основной характеръ окисловъ, а потому въ группѣ $Cr - Mo - W - U$ надо ждать того же самаго, и если CrO^3 , MoO^3 , WO^3 суть ангидриды кислотъ, то дѣйствительно въ нихъ очевидно уменьшеніе кислотнаго характера, а потому три-окись урана UO^3 должна быть ангидридомъ очень слабымъ, но и основными свойствами ея должны быть очень слабы. Эти свойства дѣйствительно имѣетъ окись урана, какъ указано выше (вѣн. 10). 2) Хромъ и его аналоги даютъ, кромѣ окиси RO^3 , еще и низшія степени окисленія: RO^2 , R^2O^3 ,—то же видно и въ уранѣ: онъ образуетъ UO^2 , UO^3 , U^2O^3 и ихъ соединенія. 3) Молибденъ и вольфрамъ, восстанавливаясь изъ RO^3 , легко и ча-

собныя дѣйствовать, какъ сильные восстановители [14 bis].

Такъ какъ соли окиси урана восстанавливаются въ присутствіи органическихъ веществъ отъ дѣйствія свѣта и окрашиваютъ стекло въ характеристической желтозеленой цвѣтъ [15], то эти соли находятъ нѣкоторое примѣненіе въ фотографіи и въ стеклодѣліи [15 bis].

сто даютъ промежуточную окись, окрашенную въ синій цвѣтъ, — тѣмъ же свойствомъ обладаетъ и уранъ, дающій такъ называемую зеленую окись, которую надо считать, по существующимъ изслѣдованіямъ, за $UO^3 = UO^2 \cdot 2UO^3$, аналогично Mo^3O^3 . 4) Высшее хлористое соединеніе RCl^4 , могущее существовать для элементовъ VI-й группы, или непрочное (WCl^4), или даже не существуетъ (Cr), но есть хоть одно низшее летучее соединеніе, притомъ водору измѣняемое и способное даѣе восстанавливаться въ летучій хлорный продуктъ и металлъ. То же замѣчается для урана, образующаго легко летучій UCl^4 , разлагаемый водою. 5) Высокій удѣльный вѣсъ урана (18,6) находитъ свое объясненіе по аналогіи съ вольфрамомъ (уд. вѣсъ 19,1). 6) Для урана, какъ для Cr и W, въ формѣ RO^3 преобладаютъ желтые цвѣта, а въ низшихъ формахъ — зеленые и синіе. 7) Циммерманнъ (1881 г.) опредѣлялъ плотности паровъ UBr^4 и UCl^4 , и онѣ оказались отвѣчающими указаннымъ формуламъ, то есть подтвердили предложенный мною атомный вѣсъ $U=240$. Роско, большой знатокъ металловъ этой группы, первый принялъ такой атомн. вѣсъ урана $U=240$, и вывѣдъ, послѣ работы Циммерманна, онъ сдѣлался общепринятымъ.

[14 bis] Уранъ въ электр. печи (1000 амперъ, 50 вольтъ) съ избыткомъ угля даетъ C^3U^2 , котор. дѣйствуетъ на воду, образуя газы (CH^4 , C^2H^2 и др.) и жидкіе углеводороды (Муассанъ, 1896 г.).

[15] Урановое стекло, получающееся чрезъ поджигъ къ стеклу желтой урановой краски $K^2U^2O^7$, обладающее зеленожелтымъ дихроизмомъ и употребляющееся иногда для украшеній, задерживаетъ фіолетовые лучи, какъ и другія соли окиси урана, то-есть обладаетъ спектромъ поглощенія, въ которомъ не достаетъ фіолетовыхъ лучей. Поглощенные лучи измѣняютъ показатель преломленія и разсѣиваются въ видѣ зеленожелтыхъ лучей; оттого соединеніе окиси урана, помѣщенное въ фіолетовую часть спектра, свѣтитъ зеленожелтымъ свѣтомъ, что и составляетъ одинъ изъ лучшихъ примѣровъ (другой составляетъ растворъ сѣрникоислаго хинина) явленія флуоресценціи лучей свѣта; прошедшіе чрезъ урановыя соединенія лучи свѣта не содержатъ лучей, которые возбуждаютъ явленія флуоресценціи и химическаго превращенія, какъ показали изслѣдованія Стокса.

[15 bis] Между всеми извѣстными химич. элементами уранъ выдается тѣмъ, что обла-

Если сличить кислотные элементы VI группы S, Se и Te изъ нечетныхъ

даетъ наивысшимъ атомнымъ вѣсомъ и, принадлежа къ VI группѣ и 12-му ряду (см. предисловіе), кругомъ него нѣтъ извѣстныхъ элементовъ, ни VI—11 и VI—13, ни V—12 и VII—12. Этимъ обстоятельствамъ нынѣ, когда періодическая система элементовъ оправдывается съ разнообразнѣйшихъ сторонъ, мнѣ кажется, должно приписать немалое значеніе для того интереса, который очевидно возрастаетъ по отношенію къ урану, особенно съ тѣхъ поръ, какъ съ нимъ, оказались связанными два изъ важнѣйшихъ — во множествѣ отношеній — открытія физики и химии нашего времени, а именно открытіе аргоновыхъ элементовъ (особенно гелія) и радиоактивныхъ веществъ. Тѣ и другіе представляютъ своего рода неожиданность и крайность, какими-то, еще глубоко сокрытыми способами связанные съ крайностію въ эволюціи элементовъ самого урана. Наивысшая, изъ извѣстныхъ, концентрація массы вѣсогого вещества въ недѣлимую массу атома, существующая въ уранѣ, уже а priori должна влечь за собою выдающіяся особенности, хотя я вовсе не склоненъ (на основаніи суровыхъ, но плодотворной дисциплины индуктивныхъ знаній) признавать даже гипотетическую превращаемость элементовъ другъ въ друга и не вижу никакой возможности происхожденія аргоновыхъ или радиоактивныхъ веществъ изъ урана или обратно. Убѣжденный въ томъ, что изслѣдованіе урана, начиная съ его природныхъ источниковъ, поведетъ еще ко многимъ новымъ открытіямъ, я смѣло рекомендую тѣмъ, кто ищетъ предметовъ для новыхъ изслѣдованій, особо тщательно заняться урановыми соединеніями и прибавлю здѣсь, что для меня лично, уранъ весьма знаменателенъ уже потому, что игралъ выдающуюся роль въ утвержденіи періодическаго закона, такъ какъ переимѣна его атомнаго вѣса (изъ $U=120$ въ $U=240$) вызвала была признаніе этого закона и оправдана (Роско, Раммелсбергъ, Циммерманнъ и др.) дѣйствительностію, а для меня служила (вмѣстѣ съ атомными вѣсами Se и Be) пробнымъ камнемъ общности этого закона: къ сожалѣнію природные урановые минералы по своей рѣдкости — мало доступны большинству изслѣдователей.

Радио-активныя вещества. Въ 1896 г. Генри Беккерель открылъ въ урановыхъ соединеніяхъ способность испускать особые невидимые лучи (подобные лучамъ Рентгена и катоднымъ), выделяющіеся постоянно и самостоятельно безъ всякой видимой затраты вѣшней энергіи (явное отличие отъ лучей рентгеновскихъ и катодныхъ). Эти лучи способны: а) производить хотя и довольно медленно химическія измѣненія разнаго рода, напр. дѣйствовать на свѣтосъчувствительную фотографическую пластинку, т. е. давать изображеніе (которое надо проявлять, какъ обыкновенную фотографію), окрашивать стекло въ фіолетовый или бурый цвѣтъ (окрашивание это происходитъ медленно, но затѣмъ остается), даже озонировать воздухъ и т. п.;

рядовъ съ Сг, Мо, W и U изъ четныхъ, то станетъ очевидно, что сход-

ство свойствъ соединеній высшей формы RO^3 уменьшается въ соед. низ-

б) проникать через непрозрачныя для свѣта тѣла, напримѣръ черезъ черную бумагу, тонкія пластинки металловъ, дерево и т. п. (эта способность проникать для различныхъ радиоактивныхъ лучей не вполне одинакова, такъ что должно считать радиоактивные лучи не всегда однородными); в) заставлять свѣтиться въ темнотѣ такія фосфорисцирующія вещества, какъ сѣрнистый цинкъ, платиново-синеродистый барій и т. п. (для полной очевидности необходимо, чтобы радиоактивная способность была весьма значительна); г) сообщать тѣламъ, освѣщеннымъ этими лучами, временную (иногда очень продолжительную) радиоактивность (это своего рода индукція, временная радиоактивность, напр. въ тѣхъ помѣщеніяхъ, гдѣ много работали съ радиоактивными веществами, многие изъ окружающихъ предметовъ приобрѣтаютъ ту же способность, и воздухъ не служитъ уже изоляторомъ) и д) сообщать воздуху, черезъ который эти лучи проникаютъ, способность быстро разряжать электростатическія заряды (въ электроскопахъ *). Последнее свойство, изслѣдованное особенно Рутерфордомъ и Г-ми Кюри, даетъ возможность измѣрять величину радиоактивности веществъ, такъ какъ, при прочихъ равныхъ условіяхъ (напр. упругости воздуха), способность разряжать въ большинствѣ случаевъ не зависитъ отъ толщины слоя радиоактивнаго вещества, а только отъ величины поверхности, отъ толщины слоя воздуха и радиоактивной способности изслѣдуемаго вещества, хотя бы взятаго въ растворѣ. Въ этомъ отношеніи должно замѣтить, что искусственно извлеченныя (какъ сказано далѣе) вещества превосходятъ природныя урановыя минералы въ сотню тысячъ разъ по своей радиоактивности.

Неожиданная своеобразность вновь открытаго свойства побудила къ тому, что многие вслѣдъ за Беккерелемъ (особенно же Г и г-жа Кюри, Рутерфордъ, Афанасьевъ, Гизель и др.) стали искать радиоактивность въ разнообразнѣйшихъ тѣлахъ природы и химическихъ препаратахъ. Съ перваго же раза оказалось, что способность эта почти исключительно принадлежитъ соединеніямъ двухъ элементовъ — урана и торія, которые по периодической системѣ отличаются тѣмъ, что обладаютъ наивысшимъ вѣсомъ атома между всеми элементами. Особенно характерно то обстоятельство, что радиоактивное свѣченіе оказалось почти вовсе независимымъ отъ предварительнаго освѣщенія, чѣмъ рѣзко отличаются лучи этого рода отъ тѣхъ, которые получаются при фосфоресценціи. Вещества, взятые прямо изъ копей или долгое время хранямыя въ темнотѣ, совершенно точно также радиоактивны, какъ и тѣ, которыя лежали на свѣту. Измѣненіе температуры также

мало вліяетъ на радиоактивность. Металлическій уранъ, сплавленный въ электрической печи, также радиоактивенъ, какъ и свѣжеприготовленный, но по видимости при холодѣ жидкаго воздуха радиоактивность возрастаетъ.

Говоря вообще, радиоактивность оказалась почти пропорціональною содержанию урана или торія, такъ что между препаратами урана самъ металлъ болѣе дѣятеленъ, чѣмъ его соединенія. Но такъ какъ нѣкоторые изъ природныхъ урановыхъ минераловъ, напр. урановая мѣдная руда, называемая хальколитомъ, и нѣкоторые сорта урановой смоляной руды (Pechblende) оказались болѣе радиоактивными, чѣмъ по пропорціи содержанія урана, и даже болѣе, чѣмъ самъ металлъ, и такъ какъ дробнымъ осажденіемъ или вообще раздѣленіемъ удалось выдѣлать вещества болѣе радиоактивныя, то Г.г. Кюри вывели заключение о существованіи особыхъ радиоактивныхъ элементовъ. До сихъ поръ признаютъ три такихъ элемента: радій, сходный съ баріемъ, полоній, сходный съ висмутомъ, и актиній, сходный съ торіемъ (а выдѣляется съ желтзомъ), но до нынѣ удалось выдѣлать въ болѣе чистомъ видѣ только радій. Соединенія радія, полонія и актинія извлекли изъ тѣхъ остатковъ, которые получаются при обработкѣ урановыхъ и торіевыхъ рудъ, но количественное содержаніе столь мало, что изъ многихъ тоннъ урановой смоляной руды до сихъ поръ удалось получить въ чистомъ видѣ едва нѣсколько дециграммовъ хлористаго радія. Урановая смоляная руда (Pechblende) представляетъ очень сложный составъ и содержитъ множество простыхъ тѣлъ, раздѣляя которыя получаютъ между прочимъ и вещества, реагирующія какъ барій, висмутъ и торій, и вотъ въ нихъ то и содержатся указанные радиоактивные элементы. Такъ, напр., полоній выдѣляется вмѣстѣ съ висмутомъ, и если его превратить въ сѣрнистый висмутъ, то первый возгонъ оказывается наиболѣе радиоактивнымъ и считается за соединенія полонія. Полоній осаждается H^2S изъ очень кислаго раствора ранѣе висмута и выпадаетъ изъ азотнокислаго раствора отъ воды также ранѣе висмута, но вмѣстѣ съ нимъ сурьма его выдѣляетъ изъ растворовъ (Marschwald, 1902). Актиній, признанный Дебьерномъ (Debiere), выдѣляется съ торіемъ и осаждается ранѣе его какъ отъ сѣрноватисто натровой соли, такъ и отъ перекиси водорода. Радій полученъ въ наиболѣе чистомъ видѣ Г-дами Кюри (въ 1899—1902 г.г.) на основаніи того, что хлористый радій менѣе хлористаго барія растворимъ какъ въ водѣ, такъ и въ водномъ спиртѣ, равно какъ и въ соляной кислотѣ; углеаміачная соль осаждаетъ соль радія только послѣ осажденія барія. Для него Демарсе изслѣдовалъ спектръ и въ немъ нашелъ характеръ сходственный со спектрами щелочно-земельныхъ металловъ, наиболѣе же рѣзкія (барію не свойственныя) линіи спектра отъ искры отвѣчаютъ длинамъ волнъ:

* Фосфоръ, окисляясь во влажномъ воздухѣ, также сообщаетъ ему ту же способность, или, какъ говорятъ линъ часто, ионизируетъ воздухъ. Лебонъ (1900) замѣтилъ, что безводный сѣрнистый хлоръ, притягивая влагу воздуха, также ионизируетъ его.

нихъ формъ и въ простыхъ тѣлахъ почти вовсе исчезаетъ, такъ какъ у

482,6; 468,3; 453,3; 434,1; 381,5 и 365,0 миллионныхъ миллим. Пламя окрашивается отъ радия въ карминово-красный цвѣтъ (Гизель). Въ 1902 г. г-жа Кюри опредѣлила, что атомный вѣсъ радия, въ наиболѣе чистомъ препаратѣ, придавая составъ $RdCl^2$, равенъ 223 до 225, т. е. въ среднемъ около 224, что и даетъ ему мѣсто во II группѣ въ 12 ряду периодической системы. Чистая соль, выдѣленная въ кристаллахъ, безцвѣтна и въ темнотѣ свѣтится, а при сохраненіи окрашивается въ желтый или розовый цвѣтъ, но растворенная опять даетъ безцвѣтные кристаллы. $RdBr^2$, озонируя воздухъ, становится щелочнымъ, причемъ Гизель (1902) замѣтилъ образованіе сильно радиоактивного газа, природа котораго еще не исследована. Дальнѣйшихъ свѣдѣній химическаго свойства объ радиоактивныхъ элементахъ еще до сихъ поръ не получено, и необходимо замѣтить, что существующія свѣдѣнія даютъ нѣкоторые поводы если не сомнѣваться въ существованіи отдѣльныхъ выше-названныхъ элементовъ, то не нмъ исключительно приписывать радиоактивность, т. е. считать ее состояніемъ вещества, но не качествомъ, принадлежащимъ исключительно атомамъ опредѣленныхъ элементовъ, особенно потому, что первоначально это качество казалось принадлежащимъ урану *) и торію. При томъ Гизель показалъ, что радиоактивность препаратовъ радия при ихъ храненіи увеличивается, а для полонія уменьшается (какъ видудированная), а Рутерфордъ нашель, что, осаждая амміакомъ растворъ торія почти до конца, получается въ остаткѣ растворъ наиболѣе радиоактивный, но уменьшающій свою способность съ теченіемъ времени, тогда какъ осадокъ главной массы гадрата торія первоначально мало активенъ, но въ немъ постепенно активность возрастаетъ. Гофманъ (1902) получилъ препараты урана и др. совершенно лишенные радиоактивности, но приобретающіе ее при сохраненіи въ запечатомъ сосудѣ. Особенно-же паразитично то обстоятельство, что незамкнутая мѣдная (или алюминіевая) проволока, наэлектризованная на отрицательномъ полюсѣ сильной ружкорфовой спирали (потенціалъ въ нѣсколько тысячъ вольтъ) приобретаетъ радиоактивность въ верхнемъ своемъ слои (Elster und Geitel, 1902) и снѣвъ его (напр. шкуркой) получаютъ радиоактивное вещество. По моему мнѣнію, въ настоящее время радиоактивность можно считать *свойствомъ или состояніемъ*, въ которое могутъ прѣйти довольно разнообразныя (но едва ли вслѣдствіе) вещества, подобно тому какъ нѣкоторыя тѣла могутъ быть намагничены, и на радиоактивныя вещества можно глядѣть какъ на такія, которыя способны приходить въ такое состояніе, подобно тому какъ желѣзо, сталь и кобальтъ могутъ быть намагничены. Мнѣ кажется затѣмъ вѣроятнымъ, что радиоактив-

С, Se и Te мало сходства съ Cr, Mo, W и U въ свободномъ видѣ. Другими словами это значитъ, что малые періоды, подобные Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl и заключающіе 7 элементовъ, вовсе не содержатъ ближайшихъ аналоговъ Cr, Mo и т. п., а потому ихъ истинное мѣсто среди другихъ элементовъ должно искать только въ тѣхъ большихъ періодахъ, которые содержатъ два малыхъ и которыхъ типомъ служить періодъ, содержащій: K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br. Въ такихъ большихъ періодахъ содержатся Ca и Zn, дающіе RO, Sc и Ga изъ III группы, Ti и Ge дающіе RO^2 , V и As, образующіе R^2O^5 , Cr и Se изъ VI группы и Mn и Br изъ VII группы. Fe, Co, Ni составляютъ соединительные члены переходной VIII группы, къ описанію представителей которой мы обратимся въ слѣдующихъ главахъ. Теперь же опишемъ марганецъ Mn=55, какъ элементъ VII-й группы изъ четныхъ рядовъ, прямо слѣдующій за хромомъ Cr=52 и настолько же отвѣчающій Вг=80, насколько Cr отвѣчаетъ селену Se=79. Для Cr, Se и Вг известны ближайшіе аналоги, но для марганца они до сихъ поръ не получены, то есть въ VII-й группѣ это есть единственный представитель изъ четныхъ

ность связана со свойствомъ вещества поглощать изъ окружающаго пространства и выдѣлять въ него особое, еще неизвѣстное, вещество, быть можетъ близкое къ тому, которое образуетъ мировой эфиръ и проникаетъ во всѣ тѣла. Особымъ указаніемъ въ этомъ послѣднемъ отношеніи служатъ два обстоятельства: во первыхъ то, что въ урановыхъ и торіевыхъ минералахъ найдены гелій, аргонъ и т. п. газы, въ особомъ состояніи (см. гл. 5 стр. 181), а эти газы повидимому составляютъ своего рода переходъ къ веществу, наполняющему небесное пространство, какъ видно изъ наслѣдованій солнечной короны, сѣверныхъ сияній и т. п. явленій, и во-вторыхъ то, что Г. Кюри и др. при накалываніи природныхъ урановыхъ соединений получили газъ, обладающій радиоактивными свойствами, но ихъ теряющій. Вообще же предметъ этотъ представляетъ одно изъ блистательнѣйшихъ открытій, но въ тоже время и одно изъ наиболѣе загадочныхъ конца XIX столѣтія, и можно надѣяться, что его разработка (предметомъ этимъ занимаются многие ученые) будетъ немало содѣйствовать дальнѣйшему реальному выясненію существующихъ свѣдѣній какъ о свѣтѣ и электричествѣ, такъ и объ мировомъ эфирѣ.

*) Кругомъ считается, что получить уранъ совершенно лишенный радиоактивности, подвергнувъ шафалито-урановую соль дробной кристаллизаци.

рядовъ. Сопоставляя марганецъ съ галоидами въ одну группу, періодическая система элементовъ заставляетъ для него ждать сродства съ галоидами только въ высшей формѣ окисленія, т. е. въ соляхъ и кислотахъ, ей отвѣчающихъ, для низшихъ же формъ и для простыхъ тѣлъ заставляетъ ждать столь же глубокаго различія, какъ то, которое существуетъ между хромомъ и сѣрю, или между молибденомъ и селеномъ. Оно такъ и есть въ дѣйствительности. Элементамъ VII группы свойственна высшая солеобразная окись R^2O^7 , ей отвѣчающіе гидратъ HRO^4 и соли, напр., $KClO^4$. Марганецъ въ видѣ марганцово-каліевой соли $KMnO^4$ дѣйствительно представляетъ во многихъ отношеніяхъ большую аналогію съ хлорнокаліевой солью $KClO^4$. Сходство кристаллическихъ формъ обѣихъ солей доказалъ Митчерлихъ. Соли марганцовой кисл. также почти всѣ растворимы въ водѣ, какъ и соли хлорной кислоты, и если у этой послѣдней серебряная соль $AgClO^4$ мало растворима, то такова же и $AgMnO^4$. Удѣльный объемъ $KClO^4$ равенъ 55, п. ч. уд. вѣсъ=2,54, уд. объемъ $KMnO^4$ равенъ 58, п. ч. уд. вѣсъ=2,71, т. е. и объемы эквивалентныхъ количествъ здѣсь близки, тогда какъ объемы атомовъ хлора ($35,5/1,3=27$) и марганца ($55/7,5=7,3$) относятся между собою почти какъ 4 : 1. Высшія кислоты $HClO^4$ и $HMnO^4$ въ свободномъ состояніи растворимы въ водѣ и летучи, обѣ сильно окисляютъ, словомъ, ихъ сродство еще болѣе, чѣмъ хромовой и сѣрной к., а тѣ различія, какія существуютъ между ними, проявляются также и между ближайшими аналогами, напр., H^2SO^4 и H^2TeO^4 , HCl и HJ и т. п. Сверхъ Mn^2O^7 , марганецъ даетъ низшую кислотную степень окисленія MnO^3 , аналогическую сѣрной и хромовой трех-окиси, и ей отвѣчаетъ марганцовистокаліевая соль K^2MnO^4 , изоморфная съ K^2SO^4 [16]. Въ еще болѣе низкихъ

формахъ окисленія, Mn^2O^3 и MnO , у марганца уже нѣтъ вовсе подобія съ хлоромъ, а въ простыхъ тѣлахъ, т. е. въ марганцѣ и хлорѣ, всякое подобіе исчезаетъ, п. ч. Mn есть металлъ, напоминающій желѣзо, и съ хлоромъ прямо соединяющійся въ солеобразное тѣло $MnCl^2$, сходное съ $MgCl^2$ [17].

Марганецъ принадлежитъ къ числу металловъ, широко распространенныхъ въ природѣ, особенно тамъ, гдѣ находится желѣзо, руды котораго часто содержатъ подмѣсь соединеній закиси марганца MnO , представляющей подобіе съ закисью желѣза FeO , а съ магнезіею. Во многихъ минералахъ магнезія и подобные ей окислы отчасти замѣняются закисью марганца. Известковый и магнезіальный шпаты, т. е. вообще RCO^3 , встрѣчаются часто съ подмѣсью $MnCO^3$ или марганцоваго шпата, который является также въ отдѣльности, хотя рѣдко. Въ почвѣ и золь растеній находится обыкновенно хотя незначительное количество марганца. При изслѣдованіи минеральныхъ веществъ обыкновенно марганецъ выдѣляютъ вмѣстѣ съ магнезіею, потому что, подобно ей, закись марганца въ присутствіи амміакальныхъ солей остается въ растворѣ, не осаждаясь реагентами. Однако способность закиси марганца MnO переходить въ высшія степени окисленія подъ влияніемъ жара, щелочи и воздуха, даетъ легкій способъ не только для открытія марганца въ подмѣси къ магнезіи, но и позволяетъ отдѣлить эти два, сходныя между собою, основанія. Магнезія не способна давать высшихъ солеобразныхъ степеней окисленія, а марганецъ даетъ ихъ очень легко. Такъ, напр., въ растворѣ солей закиси марганца *щелочной* растворъ хлорноватистонатріевой соли (жавелевая вода) производитъ осадокъ двуокиси марганца: $MnCl^2 + NaClO + 2NaHO = MnO^2 + H^2O + 3NaCl$, тогда какъ MgO при этомъ не измѣняется и остается въ видѣ $MgCl^2$. Если при этомъ отъ присутствія щелочи окись магнія также

[16] Сличеніе $KMnO^4$ съ $KClO^4$ или K^2MnO^4 съ K^2SO^4 прямо показываетъ, что множество физическихъ и химическихъ свойствъ зависитъ не отъ качества простыхъ тѣлъ, а отъ атомныхъ формъ, въ которыхъ они являются, отъ того вида движеній или отъ тѣхъ положеній, въ которыхъ находятся атомы, образующіе частицу.

[17] Если, однако, сличить спектры (стр. 407) Cl^2 , Br^2 и J^2 со спектромъ Mn, то нельзя не замѣтить нѣкотораго подобія или сродства, по которому Mn и Fe сближаются, какъ между собою, такъ и съ Cl^2 , Br^2 и J^2 .

осаждается, то она можетъ быть растворена въ *уксусной кислотѣ*, въ которой MnO^2 не растворяется. Можно также узнать присутствіе малыхъ количествъ марганца—по тому зеленому окрашиванію, которое приобретаютъ щелочи, накалиныя съ марганцовыми соединениями на воздухѣ. Это зеленое окрашиваніе зависитъ отъ способности марганца окисляться еще выше и давать зеленую марганцовисто-щелочную соль, отвѣчающую $MnO^3: MnCl^2 + 4KNO + O^2 = K^2MnO^4 + 2KCl + 2H^2O$. Такимъ образомъ **способность окисляться въ присутствіи щелочей** составляетъ существенный характеръ марганца. Высшія степени окисленія, содержащія Mn^2O^7 и MnO^8 , въ рудахъ совершенно неизвѣстны, и даже MnO^2 не такъ много распространена въ природѣ, какъ соединеніе закиси марганца, которая разсыяна почти всюду въ земной корѣ. Однако важнѣйшая, въ практическомъ отношеніи, руда марганца есть его **двуокись** или такъ называемая **перекись** MnO^2 , въ минералогіи **пирролюзитъ** (уд. вѣсъ 4,2, порошокъ черный). Затѣмъ, марганецъ встрѣчается въ видѣ окиси, соответствующей магнитному желѣзнику, $MnOMn^2O^3 = Mn^2O^4$, составляющей минералъ (уд. вѣсъ 4,3, порошокъ бурога пв.), извѣстный подъ названіемъ **гаусманита**. Окись марганца Mn^2O^3 встрѣчается также въ природѣ—какъ безводная, подъ названіемъ **браунита**, такъ и водная, $Mn^2O^3H^2O$, называемая **манганитомъ**. Обѣ послѣднія составляютъ часто подмѣсы пирролюзита. Сверхъ того, марганецъ встрѣчается въ природѣ въ видѣ розоваго камня, называемого **орлецомъ**, содержащаго кремнемарганцовистую соль $MnSiO^3$. На Кавказѣ, на Уралѣ и въ низовьяхъ Днѣпра найдены отличныя и богатыя руды марганца. Особенно богатое мѣстороженіе марганцевыхъ рудъ представляетъ Шарпанскій уѣздъ Кутаисской губ. и мѣстность на Днѣпрѣ близъ Николаполя. Изъ нихъ много этихъ рудъ (до 8 милл. пуд. въ годъ) вывозится за границу.

Изъ вышеуказаннаго уже видно, что марганецъ даетъ окислы:

MnO закись и соли закиси MnX^2 марганца отвѣчаютъ основанію, сход-

ному во множествѣ отношеніи съ магнетіей и закисью желѣза.

Mn^2O^3 основаніе очень слабое, дающее соли MnX^3 , сходныя съ глиноземными и съ солями окиси желѣза, легко раскисляющіяся въ MnX^2 .

MnO^2 двуокись окисель безразличный, или слабо-кислотныхъ свойствъ [18].

MnO^3 марганцовистый ангидридъ, дающій соли, подобныя K^2SO^4 [18 bis].

Mn^2O^7 марганцовый ангидридъ, который образуетъ соли, сходныя съ $KClO^4$.

Всѣ окислы марганца, нагрѣтые съ кислотами, даютъ соли, соответствующія низшей степени окисленія, а именно, MnX^2 , отвѣчающія **закиси марганца** MnO . Окись марганца Mn^2O^3 —основаніе мало-энергическое; хотя, въ соляной кислотѣ она растворяется и даетъ темный растворъ, содержащій соль $MnCl^3$, но она при слабомъ нагрѣваніи выделяетъ хлоръ и даетъ соль, соответствующую закиси $MnCl^2$, т. е. сперва: $Mn^2O^3 + 6HCl = 3H^2O + Mn^2Cl^6$, а потомъ Mn^2Cl^6 разлагается на $2MnCl^2 + Cl^2$. Всѣ же остальные, высшія степени окисленія марганца не имѣютъ основнаго характера, а въ присутствіи кислотъ **дѣйствуютъ, какъ окислительныя вещества**, отдѣляя кислородъ и превращаясь въ соли MnX^2 . Вслѣдствіе этого соли **закиси марганца** MnX^2 происходятъ очень часто, напр., ихъ получаютъ въ остаткѣ отъ примѣненія двуокиси для приготовления хлора [19]. Такъ какъ соли

[18] Двусѣрный марганецъ MnS^2 , соответствующій желѣзному колчедану FeS^2 , является иногда въ природѣ въ отлично образованныхъ октаэдрахъ (и кубо-октаэдрахъ), напр. въ Сициліи. Минералъ носитъ названіе гаузрита.

[18 bis] Сравнивая эмпирической составъ соли марганцовистой и марганцовой кислотъ, K^2MnO^4 съ $KMnO^4$, видимъ, что они различаются лишь атомомъ металла. Такое отношеніе состава при окисленіи встрѣчается нерѣдко, напр., $K^4Fe(CN)^6$ окисляясь даетъ $K^7Fe(CN)^6$; H^2O образуетъ HO или H^2O^2 и т. п.

[19] При полученіи кислорода изъ двуокиси марганца съ сѣрной кислотой образуется $MnSO^4$, при образованіи хлора изъ HCl съ MnO^2 получаютъ $MnCl^2$. Она обыкновенно содержитъ различныя подмѣсы, но особенно много въ ней солей желѣза (изъ природной MnO^2); кристаллизациею отдѣленія произведи нельзя. Для очищенія $MnSO^4$ часть жидкости смѣшиваютъ съ растворомъ соды; получается осадокъ $MnCO^3$, его, промывъ, прибавляютъ

закиси марганца весьма сходны (и изоморфны) съ солями магнeзiи MgX^2

во многихъ отношенiяхъ (кромѣ того, что MnX^2 имѣютъ розовый цвѣтъ и

къ остальной массѣ нечистаго раствора сѣрно-марганцовистой соли; при нагреванiи выдѣляется въ осадкѣ все желѣзо въ видѣ окиси. Это зависитъ оттого, что при растворенiи MnO^2 въ сѣрной кислотѣ все желѣзо переходитъ въ состоянiе окиси (такъ какъ перекиси марганца дѣйствуетъ окислительно), а эта послѣдняя, какъ весьма малоэнергическое основанiе, осаждаемое углекислотною и другими, сходными съ нею, солями, выдѣляется также и $MnCO^2$. Послѣ такого очищенiя растворъ $MnSO^4$ легко очищается кристаллизациею. Если онъ представляетъ яркое красное окрашиванiе, то это зависитъ отъ присутствiя еще высшихъ степеней окисленiя марганца; для разрушенiя ихъ достаточно растворъ прокипятить, тогда кислородъ отъ окисловъ марг. выдѣлится, и получается очень слабо окрашенный растворъ соли закиси марганца. $MnSO^4$ съ легкостью даетъ различныя степеня соединенiя съ водою. Испарянъ почти безцвѣтный растворъ сѣрномарганцовистой соли при очень низкихъ температурахъ и охлаждающа насыщенный растворъ при температурѣ около 0° , получаютъ кристаллы $MnSO^4 \cdot 7H^2O$, изоморфные съ желѣзнымъ купоросомъ. Эти кристаллы даже при 10° теряютъ около 5% воды; а при 15° совершенно вымѣтриваются, теряя около 20% воды. Испарянъ растворъ соли при обыкновенной температурѣ, но не выше 20° , получаютъ кристаллы $MnSO^4 \cdot 5H^2O$, изоморфные съ мѣднымъ купоросомъ, а при кристаллизацiи между 20 и 30° получаютъ большiе, прозрачныя, призматическiе кристаллы $MnSO^4 \cdot 4H^2O$, какъ для соли никеля. Кипящiй растворъ выдѣляетъ также эти кристаллы, вмѣстѣ съ кристаллами, содержащими $3H^2O$ воды, а сплавленiемъ первой соли или кипяченiемъ ея со спиртомъ получаютъ кристаллы, содержащiе 2 пая воды. Высушивая же кристаллы соли при температурѣ около 200° , Гремъ получилъ одноводную соль. Этотъ послѣднiй пай воды выдѣляется также трудно, какъ и у всѣхъ солей, сходныхъ съ $MgSO^4 \cdot nH^2O$. Кристаллы, содержащiе значительное количество воды, розоваго цвѣта, безводные — безцвѣтны. Растворимость $MnSO^4 \cdot nH^2O$ (гл. 1, вын. 24) на 100 ч. воды: 10° —127 ч.; $37,5^\circ$ —149 ч.; 75° —145 ч.; 101° —92 ч. соли, откуда видно, что при температурѣ кипѣнiя эта соль растворяется въ количествѣ меньшемъ, чѣмъ при низшихъ температурахъ, а потому насыщенный при обыкновенной температурѣ растворъ при кипяченiи мутится. $MnSO^4$, будучи сходственна съ $MgSO^4$, разлагается при накалыванiи, но оставляетъ при этомъ не закиси марганца, а промежуточную окись Mn^3O^4 . Съ сѣрнощелочными солями она даетъ двойныя соли. Съ сѣрноглиноземною солью она образуетъ тонкiе и лучистыя кристаллы, имѣющiе составъ, сходный съ составомъ квасцовъ, а именно, $MnAl^2(SO^4)^2 \cdot 24H^2O$. Эта соль легко растворяется въ водѣ и найдена въ природѣ.

Хлористый марганецъ $MnCl^2$ кристаллизуется съ 4 паями воды, какъ соль Fe, а не съ 6-ю, какъ многiя сходныя соли, напр., Co, Ca, Mg.

100 частей воды растворяютъ 38 безводной соли при температурѣ 10° , а при 62° растворяютъ 55 частей соли. Спиртъ также растворяетъ $MnCl^2$ и спиртовой растворъ горитъ краснымъ пламенемъ. Легко образуетъ двойныя соли, какъ $MnCl^2$. Съ растворомъ буры получается грязно-розовый осадокъ состава $MnH^4(VO^3)^2 \cdot H^2O$, прижигаемый какъ „сушка“ для ускоренiя высыханiя масляныхъ красокъ. Сянеродистый калий производитъ въ соляхъ закиси марганца желтоватосѣрый осадокъ Mn^2CN^2 , растворимый въ избыткѣ реагента, причѣмъ образуется двойная соль $K^2Mn^2CN^6$, соответствующая желтой соли (гл. 22). При испаренiи этого раствора часть марганца окисляется и осаждается, а въ растворѣ остается соль, соответствующая красной соли Гмелина: $K^2Mn^2CN^6$ (см. слѣд. гл.). Сѣрнистый водородъ не осаждастъ солей марганца, даже — уксусной соли закиси марганца, а сѣрнистый аммонiй производитъ осадокъ блѣднокраснаго (такъ-называемаго тѣлеснаго) цвѣта MnS . Этотъ сѣрнистый марг. при 320° переходитъ въ кристаллич. зеленое замѣненiе (Antony). Щавелевая кислота въ крѣпкихъ растворахъ закиси марганца производитъ бѣлый осадокъ C^2MnO^4 . Этотъ осадокъ, нерастворимый въ водѣ, употребляется для полученiя самой закиси марганца, потому что при накалыванiи (въ трубкѣ безъ доступа воздуха) разлагается, подобно самой щавелевой кислотѣ, образуя CO, CO^2 и MnO. При этомъ закиси марганца получается въ видѣ зеленого порошка, который, однако, столь легко окисляется, что достаточно прикоснуться къ нему накаленнымъ тѣломъ, чтобы онъ загорѣлся въ присутствiи воздуха и превратился въ красную промежуточную окись Mn^3O^4 . Щелочи въ растворѣ солей закиси марганца производятъ осадокъ гидрата MnH^2O^2 , который въ присутствiи воздуха поглощаетъ весьма быстро кислородъ и даетъ бурюю промежуточную окись (гидратъ). MnO можетъ быть получена не только вышеописаннымъ способомъ, но и изъ другихъ высшихъ окисловъ марганца при накалыванiи ихъ въ струѣ водорода, а также — и изъ углекислой соли. Прокаленная въ присутствiи водорода, MnO приобретаетъ большую плотность и тогда уже не такъ легко окисляется. Она можетъ быть получена въ кристаллическомъ видѣ, если при прокалыванiи углемарганцовистой соли, или какой-либо окиси марганца, въ струѣ водорода пропускать самое небольшое количество сухого хлористоводороднаго газа. При этомъ она получается въ видѣ прозрачныхъ, изумрудно-зеленыхъ кристалловъ правильной системы; но и въ этомъ состоянiи она легко растворяема въ кислотахъ.

Закиси марганца, окисляясь, даетъ красную окись марганца Mn^3O^4 . Это есть самый прочный изъ всѣхъ окисловъ марганца, не только при обыкновенной температурѣ, но и при высокой, то-есть не поглощаетъ и не выдѣляетъ кислорода. Самостоятельныхъ солей эта степень окисленiя не даетъ, но она растворяется въ сѣрной кислотѣ, образуя темло-

въ присутствіи щелочей легко окисляются), то мы особо надѣ ними не

красный растворъ, въ которомъ содержится одновременно соли закиси и окиси $Mn^{2}O^{3}$. Эта послѣдняя съ сѣрнакалиевою солью даетъ марганцовые квасцы, въ которыхъ окись желѣза замѣнена изоморфною ей окисью марганца. Но и эти квасцы, какъ и самый растворъ промежуточной окиси въ сѣрной кислотѣ, при слабомъ нагреваніи и новомъ раствореніи, выделяютъ кислородъ и оставляютъ соль закиси марганца, а при обработкѣ $Mn^{2}O^{3}$ азотною к. оставляетъ MnO^{2} (подобно сурнику), а потому на $Mn^{2}O^{3}$ можно смотрѣть, какъ на $MnOMnO^{2}$.

Двуокиси марганца MnO^{2} еще въ меньшей мѣрѣ обладаетъ основными характеромъ, чѣмъ окись марганца, и отъ присутствія кислотъ выделяетъ кислородъ или галогидъ, образуя, также какъ и окись, соли закиси марганца. Однако, если MnO^{2} облить эфиромъ и въ эфиръ пропускать хлористоводородный газъ, охлаждаемая смѣсь, то эфиръ приобретаетъ зеленый цвѣтъ, вслѣдствіе того, что въ немъ растворяется *четырехлористый марганецъ*, соответственный MnO^{2} . $MnCl^{4}$ очень не постояненъ и весьма легко разлагается съ выдѣленіемъ хлора (Верронъ). Гораздо болѣе постоянно соответственное фтористое соединеніе MnF^{4} , полученное Никласомъ (п. ч. фторъ сходнѣе съ кислородомъ, чѣмъ хлоръ) при дѣйствіи RF на MnO^{2} и способное образовать двойныя соли, напр. $K^{2}MnF^{6}$. Двуокиси марганца болѣе свойственъ кислотный характеръ, особенно проявляющійся въ упомянутыхъ сейчасъ MnF^{4} и $MnCl^{4}$ и въ способности двуокиси марганца соединяться со щелочами. Если высшей степени окисленія марганца раскисляются въ присутствіи щелочей, то происходяща двуокись — обыкновенно содержитъ щелочь, напр., въ присутствіи кали образуется соединеніе, содержащее $K^{2}O_{5}MnO^{2}$, указывающее на слабый кислотный характеръ MnO^{2} . При накаливаніи въ присутствіи натровыхъ соединеній перекись марганца часто образуетъ $Na^{2}O_{8}MnO^{2}$ и $Na^{2}O_{12}MnO^{2}$, а извѣстѣ при накаливаніи съ MnO^{2} даетъ, смотря по температурѣ, отъ $CaO_{3}MnO^{2}$ до $(CaO)^{2}MnO^{2}$ (Ronsseau). Природный псиломеланъ $Mn^{2}O^{6}$ можно разсматривать, какъ $MnO_{2}2MnO^{2}$. Сверхъ того, быть можетъ, MnO^{2} есть солеобразное соединеніе, содержащее $MnO_{2}MnO^{2}$ или $(MnO)^{2}Mn^{2}O^{7}$, и для такого предположенія есть реакціи (Спрингъ, Рихардсъ, Траубе и др.), такъ какъ $MnCl^{2}$ съ $KMnO^{4}$ въ присутствіи щелочи даетъ двуокись. Двуокись марганца MnO^{2} можетъ быть получена изъ солей закиси марганца дѣйствіемъ окислительныхъ веществъ. Если гидратъ закиси марганца или $MnCO^{2}$ взболтать въ водѣ и пропускать хлоръ, то не образуется хлорноватисто-марганцовистой соли, какъ при нѣкоторыхъ другихъ окислахъ, а происходитъ двуокись марганца: $2MnH^{2}O^{2} + Cl^{2} = MnCl^{2} + Mn^{2}OH^{2}O + H^{2}O$. Вслѣдствіе того же самого, хлорноватистыя соли въ присутствіи щелочей и уксусной кислоты даютъ въ растворѣ солей закиси марганца гидратъ двуокиси марганца, какъ было выше

останавливаемся и для выраженія химическаго характера марганца ограничиваемся описаніемъ металла и отвѣчающихъ ему кислотъ.

Уже изъ того обстоятельства, что при прокаливаніи въ водородѣ окислы марганца не восстанавливаются до металлическаго марганца (окислы желѣза при этомъ даютъ металлическое желѣзо), а лишь до закиси MnO , должно видѣть, что марганецъ трудно восстанавливается. Смѣсь одного изъ окисловъ марганца съ углемъ, или углеродистыми веществами, въ сильномъ жару, развиваемомъ коксомъ при искусственомъ дутьѣ, даетъ сплавленный **металлическій марганецъ**. Такъ въ первый разъ этотъ металлъ и былъ полученъ Ганномъ, послѣ того какъ Поттъ и особенно Шела, въ XVIII столѣтіи, указали различіе марганцовыхъ соединеній отъ желѣзныхъ (прежде ихъ смѣшивали между собою). Для полученія марганца примѣними всѣ тѣ способы, какими получается хромъ (стр. 665), наиболѣе же чистый продуктъ даетъ разложеніе $Mn^{2}O^{4}$ порошномъ алюминія и крѣпкаго раствора $MnCl^{2}$ амальгамою натрія. Въ послѣднемъ случаѣ послѣ удаленія ртуты (около 400°) получается порошковатый марганецъ, съ трудомъ сплавляющійся въ сплошной металлъ, п. ч. легко окисляется, въ первомъ же случаѣ прямо получается сплавленный металлъ [20].

указано. Азотная соль закиси марганца при накаливаніи до 200° также оставляетъ MnO^{2} . Она получается также изъ марганцовистыхъ и марганцовыхъ щелочныхъ солей, когда эти послѣднія разлагаются въ присутствіи малаго количества кислотъ; практический способъ превращенія солей MnX^{2} въ высшей степени окисленія указанъ въ гл. 11, вын. 6.

[20] Прежние наблюдатели получали часто марганецъ съ подмѣсью углерода. Муассанъ, накаливая окислы марганца съ углемъ, получалъ въ электрич. печи углеродистый марганецъ, $Mn^{2}C$, и замѣтилъ летучесть металла въ жару вольтовой дуги. На заводахъ готовить, обыкновенно не самый металлическій марганецъ или его сплавы съ углемъ (они легко и скоро окисляются), а зеркальный чугуны (до 20% Mn) и *ферроманганъ* или крупно кристаллическій сплавъ желѣза, марганца и углерода, получаемый въ шахтенныхъ печахъ, подобно бѣлому чугуну (см. слѣд. главу). Этотъ ферроманганъ примѣняется при полученіи стали бессемерованіемъ и др. способами (см. слѣд. главу) и для образованія марганцовой бронзы. Green and Wahl

Удѣльный вѣсъ 7,3 — 8,0. Металлъ имѣетъ блѣловато-сѣрый цвѣтъ съ красноватымъ оттѣнкомъ, слабо-металлическій блескъ, и хотя онъ значительно твердъ, но напилкомъ его пилить. Окисляется на воздухѣ весьма быстро, ржавѣетъ, превращаясь въ черный окиселъ; разлагаетъ воду съ отдѣленіемъ водорода, особенно быстро при кипяченіи и при содержаніи углерода.

Выше было указано, что, если двуокись марганца или какую-либо другую низшую степень окисленія марганца накалывать со щелочью въ присутствіи воздуха, то эта смѣсь поглощаетъ изъ воздуха кислородъ [21], образуя марганцовисто-щелочную соль

(1893) въ Америкѣ и др. получили однако заводскими способами почти чистый металлъ. Мп. Руду MnO^2 они обрабатываютъ сперва 30% сѣрною кисл., которая извлекаетъ подмѣсь окисловъ желѣза, потомъ накалываютъ въ восстановительномъ пламени, получая MnO , и ее смѣшиваютъ съ порошокомъ Al (это противъ пріема Гольдсмита), съ известью и CaF^2 (какъ плавень) и накалываютъ въ тиглѣ съ магнезійною набойкою, причемъ при вѣсок. температурѣ сразу совершается реакція и получается металлъ уд. вѣса 7,3, содержащій лишь малую подмѣсь желѣза.

Марганецъ даетъ два соед. съ азотомъ: Mn^4N^2 и Mn^2N^2 . Ихъ получилъ Прелингеръ (1894) при помощи амальгамы марганца Mn^2Hg^5 (получаемой на ртутномъ кадодѣ при дѣйствіи тока на растворъ $MnCl^2$; изъ нея, удаляя Hg накалываніемъ въ атмосферѣ H^2 полученъ металлъ Mn , представляющій сѣрую пористую массу, уд. вѣса 7,42). Если эту амальгаму накалывать въ сухомъ азотѣ, то образуется Mn^4N^2 (уд. вѣса 6,58, сѣрый порошокъ), а въ атмосферѣ NH^3 (также изъ Mn^4N^2) происходитъ Mn^2N^2 (уд. вѣса 6,21, темная масса съ металл. блескомъ), которая при накалываніи въ азотѣ переходитъ въ соед. Mn^4N^2 , при накалываніи въ водородѣ дающее амміакъ, а съ растворомъ NH^4Cl развивающее водородъ. Во всякомъ случаѣ, марганецъ оказывается металломъ, легче окисляемымъ и разлагающимъ воду, чѣмъ Fe или Co .

Изъ сплавовъ марганца, кромѣ сплавовъ съ Fe , особенно примѣняются мѣдные сплавы. Манганиномъ называется сплавъ 83% Cu , 13% Mn и 4% Ni , примѣняемый для проволоки въ магазинныхъ гальванич. сопротивленія, п. ч. сопротивленіе этого сплава (послѣ многократнаго нагрѣва до 120°) очень мало измѣняется при обык. комнатной темпер. Сплавы мѣди съ Sn и Zn (бронзы) отъ подмѣси Mn или ферромаганана (марганцовая бронза) приобретаютъ высшую твердость и способность видоизмѣнять по желанію свойства, а потому нынѣ часто примѣняются во многихъ бронзовыхъ надѣляхъ.

[21] См. гл. 3, вын. 7.

зеленаго цвѣта: $2KHO + MnO^2 + O = K^2MnO^4 + H^2O$. (При накалываніи выдѣляется водяной паръ, и если этого нѣтъ, то не происходитъ и поглощенія кислорода). Если предъ накалываніемъ смѣси прибавить бертолетовой соли или селитры, то окисленіе совершается еще быстрее, и этимъ способомъ обык. готовятъ марганцовисто-каліевую соль K^2MnO^4 . Получающаяся масса съ малымъ количествомъ воды даетъ темно-зеленый растворъ, который, при испареніи подъ колоколомъ воздушнаго насоса надъ сѣрною кислотой, выдѣляетъ зеленые кристаллы такой же точно кристаллической формы, какая свойственна и сѣрнокаліевой соли, т. е. въ формѣ шестигранныхъ ромбич. призмъ и пирамидъ. При новомъ раствореніи въ водѣ составъ продукта не измѣняется, если взята будетъ совершенно чистая вода, лишенная раствореннаго въ ней воздуха и не содержащая угольной кислоты. Въ присутствіи же кислотъ, даже очень слабыхъ, растворъ этой соли измѣняетъ свой цвѣтъ и становится краснымъ, выдѣляя двуокись марганца. Такое же разложеніе происходитъ при нагрѣваніи съ водою; а при разбавленіи большимъ количествомъ некипяченой воды двуокиси марганца не выдѣляется, а растворъ все-таки становится краснымъ. Такая перемѣна цвѣта зависитъ отъ того, что марганцовисто-каліевая соль K^2MnO^4 , растворъ которой имѣетъ зеленый цвѣтъ, превращается въ марганцово-каліевую соль $KMnO^4$, растворъ которой краснаго цвѣта. Подъ влияніемъ кислотъ и большого количества воды, реакція такого распада выражается слѣдующимъ образомъ: $3K^2MnO^4 + 2H^2O = 2KMnO^4 + MnO^2 + 4KHO$. Если кислота будетъ находиться въ большомъ количествѣ, и разложеніе будетъ сопровождаться нагрѣваніемъ, то и двуокись марганца, и марганцово-каліевая соль разложатся, образуя соль закиси марганца. То же распаденіе совершается при дѣйствіи раствора $MgSO^4$, которая во многихъ случаяхъ реагируетъ, какъ кислота. Когда на растворъ марганцовисто-каліевой соли дѣйствуетъ вода, содержащая растворенный кислородъ воздуха, то этотъ послѣдній непосред-

ственно присоединяется къ марганцовисто-калиевой соли и образуетъ марганцово-калиевую соль безъ выдѣленія двуокиси марганца: $2\text{K}^2\text{MnO}^4 + \text{O} + \text{H}^2\text{O} = 2\text{KMnO}^4 + 2\text{KNO}$. (Реакція эта не обратима, см. вын. 22 bis). Такимъ образомъ, подъ весьма незначительными вліяніями растворъ марганцовисто-калиевой соли подвергается весьма характеристическому измѣненію въ цвѣтъ, отчего эта соль и получила отъ Шеле название **минеральнаго хамелеона** [22].

Марганцово-калиевая соль KMnO^4 выдѣляется въ отлично образованныхъ длинныхъ, призматическихъ кристаллахъ, просвѣчивающихъ краснымъ цвѣтомъ, а блестящихъ зеленымъ, металлическимъ цвѣтомъ. Нерѣдко на практикѣ кали замѣняютъ натромъ, и другими щелочными основаніями, но ни одна соль марганцовой кислоты столь хорошо не кристаллизуется, какъ

[22] Подъ этимъ именемъ знали ее уже въ давнее время, но только благодаря изслѣдованіямъ Шивилле и Эдварса, Митчерлиха и Форхаммера — стало возможнымъ правильное объясненіе измѣненія цвѣтовъ. Измѣнчивость въ цвѣтъ марганцовокалиевой соли зависитъ, значитъ, отъ ея малаго постоянства и отъ распада на два другихъ марганцовыхъ соединенія, высшее и низшее: $3\text{MnO}^3 = \text{Mn}^2\text{O}^7 + \text{MnO}^2$. Трех-окись марганца (см. далѣе) такъ дѣйствительно и разлагается отъ дѣйствія воды: $3\text{MnO}^3 + \text{H}^2\text{O} = 2\text{MnHO}^4 + \text{MnO}^2$ (Franke, Thorge and Humbly). Непостоянство соли доказывается тѣмъ, что органическія вещества раскисляютъ ее, образуя двуокись марганца и щелочь, такъ что, напр., растворъ этой соли нельзя пропитывать чрезъ бумагу; присутствіе избытка щелочей увеличиваетъ постоянство этой соли; при нагреваніи она распадается въ присутствіи воды съ выдѣленіемъ кислорода.

Изъ предыдущаго понятенъ способъ полученія **марганцово-калиевой соли** KMnO^4 . Существуетъ много рецептовъ для полученія этого вещества, такъ какъ оно (и соль натрія) готовится для технического и лабораторнаго употребленія въ настоящее время въ значительныхъ количествахъ. Но существо способъ приготовления во всякомъ случаѣ одно и то же. Этотъ растворъ можно уже кипятить, такъ какъ въ жидкости будетъ найдена свободная щелочь, но до окончательнаго испаренія всей воды растворъ доводить не слѣдуетъ, потому что крѣпкій растворъ, какъ твердая соль, при нагреваніи разлагается.

Прибавляя MnSO^4 въ разбавленномъ растворѣ къ кипящей смѣси PbO^2 съ разбавленной азотной кислотой, можно превратить весь марганецъ въ марганцовую кислоту (Crum).

соль калия, а поэтому въ химической практикѣ употребляютъ исключительно KMnO^4 . Одна часть ея растворяется въ 15-ти частяхъ воды при обыкновенной температурѣ. Растворъ имѣетъ чрезвычайно интенсивный **красный цвѣтъ**, столь рѣзкій, что при громадномъ разбавленіи водою онъ явно замѣтенъ. Въ твердомъ состояніи соль эта разлагается при накаливаніи, оставляя низшіе окислы марганца и выдѣляя кислородъ [22 bis]. Смѣсь кристаллич. марганцово-кал. соли съ фосфоромъ и сѣркою воспламеняется при треніи и ударѣ; смѣсь съ углемъ загорается только при нагреваніи, но не при ударѣ. Непостоянство соли проявляется также и въ томъ, что растворъ ея разлагается перекисью водорода, разлагая и ее саму. Множество веществъ возобновляетъ марганцово-калиевую соль въ двуокись марганца, причемъ красный цвѣтъ раствора пропадаетъ [23]. Такъ напр. дѣйствуютъ многія (хотя далеко не всѣ, даже при кипяченіи съ растворомъ KMnO^4) органическія вещества, окисляющіяся при этомъ на счетъ части кислорода марганцовой соли. Такъ, растворъ сахара разлагаетъ на холоду растворъ марганцово-калиевой соли. При маломъ количествѣ сахара возобновленіе ведетъ къ образованію марганцовистой соли, если будетъ прибавленъ избытокъ щелочей, .п. ч. $2\text{KMnO}^4 + 2\text{KNO} = \text{O} + 2\text{K}^2\text{MnO}^4 + \text{H}^2\text{O}$, отъ чего красная жидкость становится зеленою. При значительномъ количествѣ сахара

[22 bis] Растворъ KMnO^4 съ избыткомъ продажныхъ нечистыхъ щелочей обыкновенно приобретаетъ зеленый цвѣтъ. Причину этого должно приписать тому, что образуется марганцовисто-щелочная соль, причемъ часть кислорода переходятъ къ органическимъ веществамъ, примѣшаннымъ къ щелочи; чистые же растворы щелочей не производятъ измѣненія въ цвѣтъ даже при кипяченіи и испареніи.

[23] Растворъ марганцовокалиевой соли представляетъ отличный примѣръ явленія поглощеннаго спектра (гл. 13). Замѣтимъ при этомъ, что слабій растворъ марганцовокалиевой соли образуетъ съ солями никкеля безцвѣтный растворъ, потому что зеленый цвѣтъ раствора никкеля составляетъ дополнителный цвѣтъ къ красному. Такой обезцвѣченный растворъ, содержащій много никкеля и мало марганцовой соли, разлагается современемъ, выдѣляя осадокъ и приобретаая вновь зеленый цвѣтъ, свойственный соли никкеля.

и болѣе продолжительномъ дѣйствиі, растворъ становится бурнымъ и выдѣляется или двуокись марганца, или даже окись. При окисленія многихъ органическихъ веществъ щелочнымъ растворомъ KMnO^4 обыкновенно дѣйствуютъ 3 изъ 8 паевъ кислорода соли: $2\text{KMnO}^4 = \text{K}^2\text{O} + 2\text{MnO}^2 + \text{O}^3$. Часть освобождающейся щелочи удерживается двуокисью марганца, а другая часть обыкновенно соединяется съ окисляющимся веществомъ, потому что это послѣднее чаще всего (при избыткѣ щелочей) даетъ кислоту. Растворъ іодистаго калия дѣйствуетъ подобнымъ же образомъ, превращаясь въ іодноватокаліевую соль на счетъ тѣхъ трехъ паевъ кислорода, которые выдѣляются изъ 2KMnO^4 . **Въ присутствіи кислотъ KMnO^4 дѣйствуетъ окислительнымъ образомъ** еще энергичнѣе, чѣмъ въ присутствіи щелочей. Во всякомъ случаѣ, при этомъ выдѣляется больше кислорода, а именно, не $\frac{3}{8}$, какъ въ присутствіи щелочей, а $\frac{5}{8}$, потому что въ первомъ случаѣ образуется двуокись марганца, а во второмъ—закись, г. е. соль MnX^2 . Такъ, напримѣръ, въ присутствіи избытка сѣрной кислоты разложеніе совершается слѣдующимъ образомъ: $2\text{KMnO}^4 + 3\text{H}^2\text{SO}^4 = \text{K}^2\text{SO}^4 + 2\text{MnSO}^4 + 3\text{H}^2\text{O} + \text{O}^5$. Такое разложеніе, однако, не совершается прямо при смѣшеніи раствора соли съ сѣрною кислотой; даже кристаллы соли растворяются въ купоросномъ маслѣ безъ выдѣленія кислорода, и такой растворъ только со временемъ мало-помалу разлагается. Зависитъ это отъ того, что сѣрная кислота освобождаетъ изъ марганцовой соли свободную марганцовую кислоту [24], кото-

рая постоянна въ растворѣ. Но если въ присутствіи кислотъ и марганцовой соли будетъ находиться вещество, способное поглощать кислородъ, напр., способное переходить въ высшую степень окисленія, то восстановленіе марганцовой кислоты въ закись марганца совершается иногда прямо,

жидкость, содержащую (по Franke, 1887) соединеніе $\text{Mn}^2\text{SO}^5 = (\text{MnO}^3)^2\text{SO}^4$, то есть H^2SO^4 , въ которой оба водорода замѣнены остаткомъ MnO^3 , соединеннымъ съ OK въ марганцово-каліевую соли. Это соединеніе съ малымъ количествомъ воды даетъ Mn^2O^7 , съ NaCl на холоду MnO^3Cl (т. е. хлорангидридъ марганцовой кислоты), сгущающійся при охлажденіи въ жидкость и очень непрочный, а при нагреваніи $\text{Mn}^2\text{O}^7\text{SO}^4$ до 30° даетъ марганцовистый ангидридъ или трех-окись марганца: $(\text{MnO}^3)^2\text{SO}^4 + \text{H}^2\text{O} = 2\text{MnO}^3 + \text{H}^2\text{SO}^4 + \text{O}$. Чистая трех-окись MnO^3 получается, если растворъ $(\text{MnO}^3)^2\text{SO}^4$ приливать по каплямъ на соду. Тогда вмѣстѣ съ CO^2 летятъ брызги MnO^3 , которые можно собрать въ хорошо охлажденномъ приемникѣ и убѣдиться, что реакція идетъ по равенству: $(\text{MnO}^3)^2\text{SO}^4 + \text{Na}^2\text{CO}^3 = \text{Na}^2\text{SO}^4 + 2\text{MnO}^3 + \text{CO}^2 + \text{O}$ (Торпѣ). Трех-окись водою разлагается, образуя MnO^3 и растворъ марганцовой кислоты: $3\text{MnO}^3 + \text{H}^2\text{O} = \text{MnO}^2 + 2\text{HMnO}^4$. Та же самая кислота получается при раствореніи Mn^2O^7 въ водѣ. Марганцово-баритовая соль $\text{Ba}(\text{MnO}^4)^2$ при дѣйствіи слабой сѣрной кислоты даетъ красный растворъ той же самой кислоты; а такая соль барита можетъ быть приготовлена, дѣйствуя BaCl^2 на малорастворимую марганцово-серебряную соль AgMnO^4 , осаждающуюся при смѣшеніи крѣпикаго раствора каліевой соли съ азотно-серебряною. Отъ дѣйствія свѣта на растворъ HMnO^4 выдѣляется двуокись марганца, также какъ и при нагреваніи выше 60° , и тѣмъ скорѣе, чѣмъ разбавленнѣе растворъ. Даже водородный газъ поглощается растворомъ марганцовой кислоты (?); уголь и сѣра окисляются ею, какъ KMnO^4 . Мелко измелченая платина тотчасъ разлагаетъ марганцовую кислоту. Съ іодистымъ калиемъ она выдѣляетъ іодъ (который потомъ можетъ окисляться въ HJO^3). Амміакъ окисляется, образуя азотъ. Окислительное дѣйствіе марганцовой кислоты въ крѣпкомъ растворѣ можетъ сопровождаться воспламененіемъ и образованіемъ фіолетовыхъ паровъ марганцовой кислоты; такъ, крѣпкій растворъ ея воспламеняется съ бумагой и спиртомъ, съ сѣрнисто-щелочными солями, жирами и т. п. Добавляемъ еще, что по Franke, 1 часть KMnO^4 съ 13 частями H^2SO^4 при 100° даетъ бурные кристаллы $\text{Mn}^2(\text{SO}^4)^2\text{H}^2\text{SO}^4\text{H}^2\text{O}$, а они съ водою осадокъ $\text{H}^2\text{MnO}^3 = \text{MnO}^3\text{H}^2\text{O}$. Спрингъ, осажда KMnO^4 посредствомъ Na^2SO^3 и промывая осадокъ декантациею, получаетъ коллоидальный растворимый окисель марганца состава среднего между Mn^2O^3 и MnO^3 , а именно, $\text{Mn}^2\text{O}^3/4(\text{MnO}^3\text{H}^2\text{O})$. Подъ уменьшеннымъ давлениемъ MnO^3 и Mn^2O^7 , уменьшимою, могутъ улетучиваться безъ разложенія.

[24] Если безъ особыхъ предосторожностей дѣйствовать H^2SO^4 на KMnO^4 , то выдѣляется много кислорода (даже можетъ быть взрывъ и пламя) и фіолетовыя брызги разлагающейся марганцовой кислоты. Если же въ чистой охлажденной сѣрной кислотѣ растворить чистую (особенно безъ Cl) марганцово-каліевую соль безъ повышенія температуры, то осажается жидкость зеленоватаго цвѣта, не содержащая сѣрной кислоты, а состоящая изъ марганцоваго ангидрида Mn^2O^7 (Aschoff, Tergel). Этимъ способомъ невозможно приготовить сколько либо значительное количество Mn^2O^7 . Накопляясь, она разлагается со взрывомъ, выдѣляя кислородъ. Mn^2O^7 , растворяясь въ крѣпкой сѣрной кислотѣ, даетъ зеленую

при обыкновен. темп., что замѣчается чрезвычайно явственно, потому что растворы марганцово-каліевой соли краснаго цвѣта, а солей закиси марганца почти безцвѣтны. Такъ, напр., азотистая кислота и ея соли превращаются въ азотную кислоту, обезцвѣчивая кислый растворъ KMnO_4 . Сѣрнистый ангидридъ и его соли тотчасъ обезцвѣчиваютъ растворъ этой соли, образуя сѣрную кислоту. Также точно дѣйствуютъ соли закиси желѣза и вообще соли низшихъ степеней окисленія, способныя подвергаться окисленію въ растворахъ. Сѣрнистый водородъ также окисляется въ сѣрную кислоту; даже ртуть окисляется на счетъ марганцовой кислоты и обезцвѣчиваетъ ея растворъ, превращаясь въ окись ртути. Реакція при этомъ можетъ быть прослѣжена до конца, а потому, заранѣе опредѣливъ *титръ* или содержаніе дѣйствующаго кислорода въ одномъ объемѣ раствора KMnO_4 и зная, сколько объемовъ раствора пошло на данное окисленіе, легко можно опредѣлять количество окисляющагося вещества, находящагося въ растворѣ, по количеству израсходованнаго KMnO_4 (способъ Маргерита). Многія органическія вещества также окисляются этимъ путемъ.

Окислительное дѣйствіе KMnO_4 , какъ и всякія другія химическія реакціи, совершается не моментально, а лишь мало-по-малу. А такъ какъ за ходомъ реакціи здѣсь легко возможно слѣдить при помощи опредѣленія во взятой въ данный моментъ пробѣ раствора количества не измѣнившейся соли [25], то окислительная реакція марганцово-каліевой соли въ кислой жидкости служила въ рукахъ Гаркура и Эссона (1865) однимъ изъ первыхъ случаевъ для изученія законовъ скорости [26]

[25] Для скорыхъ и точныхъ опредѣленій этого рода служатъ тѣ приемы химическаго анализа, которые носятъ названіе „титрованія“ и состоятъ въ измѣреніи объема заранѣе опредѣленныхъ потребныхъ растворовъ. Подробности, относящіяся къ теоріи и практикѣ титрованія, въ которомъ марганцовокаліевая соль применяется очень часто, должно искать въ курсахъ аналитической химіи.

[26] Измѣреніе скоростей и ускореній въ механикѣ служатъ для опредѣленія мѣры силъ, но при этомъ скорости суть величины линейныя, или пути, проходимые въ единицу

химическихъ превращеній, какъ одного изъ элементовъ большой важности для химической механики. Для опытовъ была взята щавелевая кислота $\text{C}^2\text{H}^2\text{O}^4$, которая, окисляясь, даетъ углекислоту и при избыткѣ сѣрной кислоты марганцово-каліевую соль превращаетъ въ сѣрномарганцовистую MnSO_4 , такъ что окончательное окисленіе выразится равенствомъ: $5\text{C}^2\text{H}^2\text{O}^4 + 2\text{MnKO}_4 + 3\text{H}^2\text{SO}^4 = 10\text{CO}^2 + \text{K}^2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 8\text{H}^2\text{O}$. Вліяніе относительнаго количества сѣрной кислоты видно изъ прилагаемой таблицы, гдѣ дана мѣра реагированія, чрезъ 4 минуты послѣ смѣшенія, на 100 частей взятой

времени. Скорость химическихъ превращеній составляетъ понятіе совершенно иного рода. Во-первыхъ, скорости реакцій суть величины массъ, вступившихъ въ химическія превращенія, во-вторыхъ, эти скорости не могутъ быть иными величинами, какъ относительными. Слѣдовательно, понятіе „скорости“ имѣетъ въ химіи совершенно иной смыслъ, чѣмъ въ механикѣ. Общее въ нихъ только время. Если чрезъ dt назовемъ элементъ времени, а чрезъ dx количество вещества, измѣняющагося въ этотъ элементъ времени, то частное (или производная) dx/dt будетъ выражать скорость реакціи. Естественное допущеніе, сдѣланное какъ Harcourt and Esson, такъ и раньше ихъ (1850) Wilhelmъ (изучившимъ скорость превращенія или инверсія сахара при переходѣ его въ глюкозу), состоитъ въ томъ, что скорость эта пропорціональна количеству вещества, еще неизмѣннаго, т. е. $dx/dt = C(A-x)$, гдѣ C есть постоянный коэффиц. пропорціональности и гдѣ чрезъ A означено количество вещества, взятаго для реакціи въ тотъ моментъ, когда $t=0$ и $x=0$, то есть при началѣ опыта, отъ коего считаются времена t и количества x измѣннаго вещества. Интегрируя предшествующее равенство, получаемъ $\log(A/(A-x)) = Kt$, гдѣ K есть постоянное. Отсюда, зная A , x и t для каждой реакціи, найдемъ K , и оно оказывается величиною постоянною. Такъ, изъ числа, приведенныхъ въ текстѣ для реакціи $2\text{KMnO}_4 + 10\text{C}^2\text{H}^2\text{O}^4 + 14\text{MnSO}_4$, можно вывести, что $K = 0,0114$, напр., $t=44$, $x = 68,4$ ($A=100$), откуда $Kt = 0,5004$ и $K = 0,0114$ (см. также въ гл. 19, вын. 3 и въ гл. 22, вын. 25 bis). Особое значеніе (для скоростей реагированія) имѣютъ здѣсь изслѣдованія, произведенныя Hood, van't Hoff, Ostwald, Warder, Меншуткинымъ, Коноваловымъ и др. Считая невозможнымъ здѣсь входить въ подробности этой части теоретической химіи, я совершенно увѣренъ въ томъ, что разработка ея должна принести плоды весьма важные, особенно по отношенію химическихъ равновѣсій, потому что Вайт-Гоффы и др. показали уже, что предѣлы реагированія въ обратимыхъ процессахъ опредѣляется достиженіемъ равныхъ скоростей противоположныхъ реакцій.

марганцово-каліевої соли въ процентахъ, p , при употребленіи n частицъ H^2SO^4 на $2\text{KMnO}^4 + 5\text{C}^2\text{H}^2\text{O}^4$:

$n =$	2	4	6	8	12	16	22
$p =$	22	36	51	63	77	86	92.

Отсюда видно, что въ данное время (4 минуты) окисленіе тѣмъ полнѣе, чѣмъ больше взято сѣрной кислоты на тѣ же колич. KMnO^4 и $\text{C}^2\text{H}^2\text{O}^4$. Затѣмъ, какъ и можно было ожидать, оказалось, что температура и относительное количество каждаго изъ дѣйствующихъ и происходящихъ веществъ оказываютъ свое вліяніе на относительную скорость реагированія; такъ, напр., прямой опытъ показалъ вліяніе подмѣси MnSO^4 . Когда на большую массу воды и на 2KMnO^4 взято было много щавелевой кислоты (108 частицъ) и прибавлено было MnSO^4 (14 частицъ),

тогда количество x , пореагировавшаго KMnO^4 (въ процентахъ всего взятаго KMnO^4) въ t минутъ было (при 16°) слѣдующее:

$t =$	2	5	8	11	14
$x =$	5,2	12,1	18,7	25,1	31,3
$t =$	44	47	53	61	68
$x =$	68,4	71,7	75,8	79,8	83,0.

Подобныя же явленія замѣчаются во всѣхъ случаяхъ, подвергавшихся изученію, и эта часть теоретической или физической химіи, нынѣ разрабатываемая многими, обѣщаетъ уяснить ходъ химическихъ превращеній съ новой точки зрѣнія, близко соприкасающейся съ ученіемъ о средствахъ, потому что скорость реагированія, безъ сомнѣнія, находится въ связи съ величиною средства, дѣйствующаго между реагирующими веществами.

ДВАДЦАТЬ ВТОРАЯ ГЛАВА.

Ж е л ѣ з о , к о б а л ь т ь и н и к к е л ь .

Судя по величинѣ атомнаго вѣса и по формамъ высшихъ окисловъ разсмотрѣнныхъ элементовъ, легко составляется понятіе о 7-ми группахъ періодической системы. Таковы, напр., типическій рядъ Li, Be, B, C, N, O, F или 3-й рядъ Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl. Имъ отвѣчаетъ 7 обычныхъ формъ высшихъ окисловъ (гл. 15) отъ R^2O до R^7O . Положеніе VIII-й группы совершенно особое и опредѣляется тѣмъ, что въ каждой группѣ элементовъ, обладающихъ атомнымъ вѣсомъ большимъ, чѣмъ калий, должно отличать, какъ мы видѣли во всемъ предшествующемъ изложеніи, элементы четныхъ и нечетныхъ рядовъ. Ряды четныхъ элементовъ, начинающіеся съ аргоновыхъ и рѣзко щелочныхъ элементовъ (K, Rb, Cs), вмѣстѣ съ слѣдующими за ними нечетными рядами, кончающимися галлоидами (Br, J), образуютъ большіе періоды, свойства членовъ которыхъ повторяются въ другихъ такихъ же періодахъ. Между же элементами четнаго ряда и слѣдующими за ними въ

такихъ большихъ періодахъ элементами нечетнаго ряда въ срединѣ помѣщаются элементы VIII-й группы, см. предисловіе стр. X. Во многихъ отношеніяхъ самостоятельныя и выдающіяся свойства элементовъ, относящихся къ VIII группѣ, выступаютъ ясно въ желѣзѣ, во многомъ сходномъ съ марганцемъ, а потому съ него начнемъ знакомство съ представителями этой группы.

Желѣзо принадлежитъ къ числу элементовъ значительно распространенныхъ не только въ массѣ земной коры, но и во всей вселенной. Его окислы и друг. соединенія находятся въ самыхъ разнообразныхъ частяхъ земной коры; но въ свободномъ видѣ желѣзо не находится на земной поверхности по той причинѣ, что легко окисляется дѣйствіемъ влажнаго воздуха. Его находятъ въ самородномъ состояніи изрѣдка въ метеорныхъ камняхъ, или аэролитахъ, падающихъ на землю. **Метеорическое желѣзо** образовалось внѣ земли [1]. Аэролиты — осколки,нося-

щіяся по орбитамъ вокругъ солнца и падающіе на землю, когда придуть въ близкое съ нею сосѣдство во время общаго ихъ движенія въ пространствѣ. Не упавшая метеорная пыль, проходящая въ верхнихъ частяхъ атмосферы и накалившаяся отъ тренія о газы, составляетъ то явленіе, которое извѣстно подъ именемъ падающихъ звѣздъ [2].

[1] Составъ метеорнаго желѣза различный. Обыкновенно находится никкель, иногда Р, С и др. Шрейбертъ метеорныхъ камней содержитъ $Fe^{Ni}P$.

[2] Кометы и кольцо Сатурна нынѣ должно представить состоящими изъ скопленія подобныхъ метеорныхъ, космическихъ твердыхъ отдѣльностей или тѣлъ. Быть можетъ, что роль этихъ мелкихъ, всюду въ пространствѣ носящихся тѣлъ, въ образованіи крупнѣйшихъ индивидуумовъ вселенной гораздо больше, чѣмъ то думали еще недавно. Разработка этихъ частей астрономіи, начатая въ послѣдніа десятилѣтія XIX вѣка, особенно благодаря Фая и Скиапарелли, должна отразиться на всемъ естествознаніи.

Но рождается вопросъ, отчего же въ аэролитахъ свободное, а на землѣ соединенное желѣзо? Не показываетъ-ли это громадной разности условий нашего и другихъ міровъ? На это отвѣтъ уже высказанъ мною въ гл. 8-й, вын. 57. Я думаю, что внутри земли находится именно масса, подобная метеорной, то-есть содержащая каменистыя породы и металлическое, частью углеродистое, желѣзо. Въ дополненіе считаю не бесполезнымъ прибавить слѣдующее. По теоріи распредѣленія давленій (см. мое сочиненіе „О барометрическомъ нивелированіи“, 1876, стр. 48 и др.) въ атмосферѣ смѣшанныхъ газовъ слѣдуетъ, что два газа, которыхъ плотности суть d и d_1 , а относительная количества или парціальныя давленія на нѣкоторомъ разстояніи отъ центра притяженія суть h и h_1 , эти два газа на другомъ, еще большемъ разстояніи отъ центра притяженія, будутъ представлять иное отношеніе $x : x_1$ своихъ массъ (то-есть парціальныя давленія), находящее изъ равенства: $d_1 (lg h - lg x) = d (lg h_1 - lg x_1)$. Если, напр., $d : d_1 = 2 : 1$, если $h = h_1$ (то-есть массы внизу равны) = 1000, то при $x = 10$ величина x_1 будетъ не 10 (то-есть масса газа, коего плотность = 1, не будетъ на высотѣ равна, какъ было внизу, массѣ газа, котораго плотность = 2), а гораздо больше, а именно, $x_1 = 100$, то-есть легкій газъ на большемъ разстояніи отъ центра будетъ преобладать надъ тяжелымъ. Слѣдовательно, когда вся масса земли была въ видѣ паровъ, около центра скопьялась (говоря относительно, напр., по отношенію къ единицѣ массы кислорода) вещества, имѣющія большую плотность пара, а на поверхности малую. А какъ плотности паровъ зависятъ отъ частичныхъ и атомныхъ вѣсовъ, то на поверхности должны были скопьяться вещества, имѣющія малые частичные и атомные вѣсы, а около центра тѣ, у которыхъ они велики, которыя наиме-

Таково представленіе объ аэролитахъ, а потому находеніе въ нихъ каменистыхъ (кремнеземистыхъ) породъ и металлическаго желѣза показывается, что въ земли элементы и ихъ сочетанія такіе же, какъ и на землѣ.

Наиболѣе распространенное на землѣ желѣзное соединеніе есть двусѣристое желѣзо FeS^2 , или **желѣзный или сѣрный колчеданъ**. Онъ находится какъ въ коренныхъ, такъ и въ водныхъ, напластанныхъ породахъ, а иногда встрѣчается громадными массами. Онъ представляетъ вещество сѣро-желтаго цвѣта, съ металлическимъ блескомъ, имѣющее удѣльный вѣсъ 5,0, принадлежитъ къ правильной системѣ [2 bis].

нѣе летучи и легче сгущаемы. Такъ понимается — почему на поверхности земли преобладаютъ такіе легкіе элементы, какъ Н, С, N, O, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca и ихъ соединенія — земную кору образующія. На солнцѣ и нынѣ много желѣза, какъ видно по спектральнымъ изслѣдованіямъ, а потому и въ массу земли и прочихъ планетъ оно вошло, но скопьялось у ихъ центра, потому что плотность его паровъ навѣрное велика и оно сгущается легко, ибо мало летуче. Около земного центра былъ и кислородъ, но его оказалось недостаточно для соединенія съ желѣзомъ. Наибольшая (относительная) масса кислорода, какъ элемента гораздо болѣе легкаго, скопьялась около поверхности, гдѣ и замѣчаемъ мы нынѣ все окисленныя соединенія и даже еще остатки свободного кислорода. Отсюда возможно не только согласовать космогоническія ученія и преобладаніе на поверхности земли кислородныхъ соед. съ находженіемъ внутри земли и въ метеоритахъ неокисленнаго желѣза, но и понять причину — почему плотность всей земли (болѣе 5) гораздо выше, чѣмъ плотность породъ (отъ 1 до 3) на поверхности. Если же справедливы всѣ предшествующія соображенія и послыки, то надо допустить, что внутри земли и др. планетъ содержится металлическое (неокисленное) желѣзо, хотя на поверхности оно находится только въ аэролитн. состояніи. А тогда, предполагая, что аэролиты суть осколки распылившейся (при охлажденіи) планеты, что не разъ высказывалось астрономамъ при изученіи путей движенія аэролитовъ, становится понятнымъ находженіе металл. желѣза въ аэролитахъ и должно предполагать его содержаніе въ ядрѣ земли, что положено нами въ основу объясненія образованія нефти (гл 8, вын. 57 — 60). На поверхности земли нашли зерна металл. желѣза вкрапленными въ нѣк. базальты и др. изверженныя породы, и быть можетъ, оно происходитъ отъ желѣза внутри земли находящагося.

[2 bis] Въ Россіи извѣстны залежи громадныхъ массъ желѣзнаго колчедана въ разнообразнѣйшихъ мѣстностяхъ. На Мстѣ, около

Главными рудами для получения металлическаго желѣза служатъ окислы этого металла. Большинство рудъ содержитъ окись желѣза, Fe_2O_3 , или въ свободномъ состояннн, или соединенную съ водой, или въ соединеннн съ закисью желѣза FeO . Окись желѣза въ отдѣльности является иногда въ кристаллическомъ видѣ и представляетъ тогда кристаллы ромбоэдрической системы, обладающн металлическимъ блескомъ и сѣро-стальнымъ цвѣтомъ; они хрупки, даютъ порошокъ краснаго цвѣта; удѣльный вѣсъ около 5,25. Окись желѣза, по своему составу сходственная съ Al_2O_3 , но въ кислотахъ даже безводная растворяется, хотя и съ трудомъ. Кристаллическая окись желѣза носитъ названн **желѣзнаго блеска**, но гораздо чаще она является въ неокристаллованномъ видѣ, — въ массахъ, представляющихъ красный изломъ, и тогда называется **краснымъ желѣзнякомъ**, хотя и въ этомъ видѣ она составляетъ довольно рѣдкую руду, встрѣчающуюся преимущественно въ жильныхъ мѣсторожденнхъ. Въ водныхъ или напластанныхъ породахъ чаще находятся **гидраты окиси желѣза**

Боровичей, издавна собираютъ сотни тысячъ пудовъ въ годѣ колчедана, вынимаемаго рѣкою изъ окрестныхъ породъ. Въ Тульской и Рязанской губерннхъ и въ Донецкомъ краѣ среди залежей каменныхъ углей находятъ многн сплошные пласты того же колчедана. На Кавказѣ во многихъ мѣстахъ также извѣстны мощные слои колчедановъ. Но особенно велика ихъ масса на Уралѣ, гдѣ давно начата и ихъ добыча. Укажемъ лишь для примѣра, среди многихъ иныхъ мѣсторожденнхъ, на Соименскую дачу близъ Кыштымскихъ заводовъ, на калитинское мѣсторожденн близъ Верхнеисетскихъ заводовъ (въ этомъ 1—2% Cu), на берега Кушайвы около Кушвы (здѣсь 3—5% Cu) и на Богословскнхъ заводы (также 3—5% Cu). Желѣзный колчеданъ (особенно содержащн мѣду, которую извлекаютъ изъ остатковъ послѣ обжиганн на SO_2) добывается нынѣ преимущественно для сжиганн при полученн сѣрной кисл., но остающаяся окись желѣза вполне пригодна для добычи чугуна, хотя и даетъ его съ содержаннмъ сѣры (которая при дальнейшей обработкѣ легко выдѣляется, особенно при помощи ферромаганна при бесемерованн). Большое техническое значенн желѣзнаго колчедана (особенно при содержанн мѣды) ведетъ къ тому, что его везутъ иногда очень далеко, напр., въ Англнн изъ Испанн. Сверхъ того FeS_2 при накалнванн въ ретортахъ даетъ сѣру, а окисляясь во влажномъ воздухѣ желѣзный купоросъ $FeSO_4$.

[3], извѣстные подѣ названнмъ **бурого желѣзняка**; они обладаютъ обыкновенно бурнымъ цвѣтомъ, даютъ бурый порошокъ, имѣютъ не металлическнй, а землистый видъ, легко растворяются въ кислотахъ, иногда проникаютъ массы другихъ породъ, въ особенности глины (такова, напр., охра), являются или пластами или въ видѣ желваковъ и тому подобныхъ образованнхъ, очевидно, воднаго происхожденн. Такова, напр., такъ-называемая **болотная** или **озерная** или **бобовая** руда, на днѣ болотъ и озеръ, а также подѣ торфяниками и среди ихъ. Образовались они изъ воды, содержащей въ растворѣ углелелѣзистую соль, которая, послѣ поглощенн кислорода, образуетъ водную окись. Въ рѣкахъ же и ключахъ желѣзо находится въ растворѣ при помощи угольной кислоты, какъ $CaCO_3$, а потому существуютъ желѣзистые минеральные источники, заключающн $FeCO_3$. Эта углелелѣзистая соль или **сидеритъ** встрѣчается, какъ аморфный (некристаллическнй) продуктъ явно воднаго происхожденн, или какъ окристаллованный шпатъ, называемый **шпатовымъ желѣзнякомъ** (стальнойю рудою). Въ первой формѣ особо примѣчательны желваки этой руды, называемые сферосидеритами, образующн иногда цѣлыя прослойки юрскихъ и каменноугольныхъ образованнхъ. По чистотѣ и большому практическому значенну особо важную руду желѣза составляетъ **магнитный желѣзнякъ** $Fe_3O_4 = FeOFe_2O_3$, т. е. соединенн закиси желѣза съ окисью; онъ составляетъ естественный магнитъ, имѣть уд. вѣсъ 5,1, кристаллизуется отличн образованными кристаллами правильной системы, трудно растворимъ въ кислотахъ и составляетъ иногда огромныя массы, какъ, напр., на сред. Уралѣ, въ горѣ Благодать и

[3] Форма или видъ, въ которомъ водная окись желѣза находится въ природѣ, двояка: довольно рѣдко встрѣчается она въ формѣ кристаллическаго минерала, называемаго **гетитомъ**, имѣющаго удѣльный вѣсъ 4,4 и представляющаго составъ $Fe^2H^2O^4$ или $FeHO^2$ или $Fe^2O^3H^2O$; чаще всего она находится въ составѣ бурого желѣзняка, образующаго въ сплошныхъ массахъ волокнистые желваки, содержащн 2 $Fe^2O^33H^2O$. Въ бобовой и тому подобныхъ рудахъ чаще всего встрѣчается смѣшенн этой водной окиси желѣза съ глиною и другими подмѣсями.

въ горѣ Магнитной Южного Урала. Однако, въ большинствѣ случаевъ, напр., въ Корсакъ-Могилѣ (на сѣверѣ отъ Бердянска и Ногайска около Азовскаго моря) или въ Кривомъ Рогѣ (на западѣ отъ Екатеринослава), магнитный желѣзнякъ смѣшанъ съ другими рудами желѣза. Россія обладаетъ на Уралѣ, на Кавказѣ (не говоря о Сибири) и въ мѣстахъ, прилегающихъ къ Донецкой угольной области, одними изъ богатѣйшихъ въ мѣрѣ рудами желѣза. На югѣ отъ Москвы, въ Тульской и Нижегородской губ., въ Олоднецкомъ краѣ въ Орловск. губ. (около Зноньева, Кромскаго уѣзда), и во множествѣ другихъ мѣстъ находятся также изобильныя желѣзныя руды среди отложенныхъ водныхъ образований и, напр., орловскіе сферосидериты отличаются большою чистотою [4].

Находится желѣзо также и въ состояніи различныхъ другихъ соединений, напр., въ нѣкоторыхъ кремнеземистыхъ соединенияхъ, въ нѣсколькихъ соединенияхъ съ фосфорною кислотою, но эти формы, сравнительно, рѣдки въ природѣ въ чистомъ видѣ и не имѣютъ того технического значенія, какимъ обладаютъ названныя выше природныя соединения желѣза. Въ маломъ же количествѣ желѣзо входитъ во всякую **почву**, во всѣ горныя породы. Такъ какъ закисъ желѣза FeO изоморфна съ магнезіею, а окисъ Fe^2O^3 съ глиноземомъ, то между ними возможны случаи изоморфнаго замѣщенія, а потому нерѣдко находятъ такіе минералы, въ которыхъ количество желѣза

[4] Руды желѣза, какъ и многія другія ископаемыя, извлекаются при помощи вертикальныхъ, горизонтальныхъ и наклонныхъ выемокъ, которыми достигаютъ и проникаютъ жилы, пласты и проч. мѣстонахожденія рудъ. Выломанная масса руды поднимается на поверхность, потомъ сортируется и подвергается накаливанію (обжиганію) и другимъ видамъ подготовки. Во всякомъ случаѣ, въ рудѣ остается подмѣсъ породы. При добычѣ желѣза, наиболѣе дешеваго изъ металловъ, обогащеніе руды въ большинствѣ случаевъ мало выгодно, — вырабатываются исключительно руды богатыя содержаніемъ желѣза, заключающія его по крайней мѣрѣ 20⁰/₁₀₀. Богатую содержаніемъ желѣза (до 70⁰/₁₀₀) и чистую руду часто находятъ выгоднымъ везти издалека. Подробности, относящіяся къ добычѣ металловъ, желающіе должны искать въ руководствахъ къ металлургіи и къ горному дѣлу.

значительно измѣняется; таковы пироксены, амфиболы, и нѣкоторыя слюды и т. п. Хотя больш. количество желѣзныхъ окисловъ вредно для развитія растений, но безъ ок. желѣза (особенно FeO) они не могутъ произрастать, — оно входитъ, какъ необходимая составная часть, въ каждый **организмъ**; въ золѣ растений находится всегда болѣе или менѣе желѣзныхъ соединений; желѣзо входитъ также въ кровь и составляетъ одну изъ причинъ окрашиванія крови. 100 ч. крови высшихъ животныхъ содержатъ около 0,05 желѣза.

Переработка кислородныхъ рудъ желѣза въ металлическое желѣзо по существу весьма проста, потому что окислы желѣза при сильномъ накаиваніи съ углемъ, водородомъ, окисью углерода и др. восстанавливаются веществами [5],

[5] Возстановленіе окисловъ желѣза водородомъ принадлежитъ къ числу обратимыхъ реакцій, а потому опредѣляется предѣломъ, который здѣсь выражается достиженіемъ того же давленія, какъ въ томъ случаѣ, когда водородъ дѣйствуетъ на окислы желѣза, такъ и въ томъ случаѣ, когда при той же температурѣ вода разлагается металлическимъ желѣзомъ. Генр. С. К. Девиалль (1870) произвелъ опредѣленія, сюда относящіяся, напр., въ трубку, имѣющую температуру t , клялось губчатое металлическое желѣзо, одинъ конецъ трубки соединялся съ сосудомъ, содержащимъ воду при 0° (упругость пара=4,6 мм.), а другой съ ртутнымъ насосомъ и манометромъ, которымъ опредѣлялась предѣльная упругость, достигаемая сухимъ водородомъ p (вычитая изъ наблюдаемой упругости упругость водяного пара). Затѣмъ взята была трубка съ избыткомъ окиси желѣза, наполненная водородомъ, и также опредѣлялась упругость p_1 остающагося водорода, когда образующаяся вода сгущалась при 0°:

$t = 200^\circ$	440°	860°	1040°
$p = 95,9$	$25,8$	$12,8$	$9,2$ милл.
$p^1 = -$	$-$	$12,8$	$9,4$ "

Равенство достигаемой упругости водорода очевидно. Когда Moissan бралъ Fe^2O^3 , то замѣтилъ, что при 350° она переходитъ въ Fe^3O^4 , при 500° въ FeO , а при 600° въ металл Fe . Wright and Luff (1878), нашли: а) что температура реакцірованія зависитъ отъ состоянія взятой окиси, напр., осажденная восстанавливается водородомъ при 85° , полученная же окисленіемъ металла или прокаиваніемъ азотнокислой соли при 175° , б) при прочихъ равныхъ условіяхъ восстановленіе CO начинается ранѣе, чѣмъ водородомъ, а это ранѣе, чѣмъ углемъ, в) восстановленіе начинается тѣмъ легче, чѣмъ болѣе тепла отдѣляется при реакціи. Fe^2O^3 , полученная прокаиваніемъ $FeSO^4$, начинаетъ восстанов-

взятыми въ избыткѣ, легко даютъ металлическое желѣзо. Но дѣло усложняется тѣмъ, что желѣзо въ жару, развиваемомъ горѣніемъ угля, не плавится, а потому не отдѣляется отъ тѣхъ механическихъ подмѣсей, которыя находятся вмѣстѣ съ желѣзною рудой. Это устраняется слѣдующимъ примѣчательнымъ свойствомъ желѣза: оно способно при высокой температурѣ соединяться съ небольшимъ количествомъ (отъ 2 до 5%) углерода, и тогда даетъ **чугунъ**, способный уже легко **плавиться** въ жару, развиваемомъ горѣніемъ угля въ воздухѣ. Поэтому металлическое желѣзо прямо изъ рудъ не получается, а образуется только чрезъ дальнѣйшую переработку чугуна; первый же продуктъ, извлекаемый изъ рудъ, есть **чугунъ**, содержащій углеродистое желѣзо [5 bis]. Сплавленная масса чугуна располагается въ печи подъ шлаками, то-есть сплавившимися въ жару печи рудными подмѣсями. Если бы эти рудныя подмѣси не плавись, то онѣ загромодили бы печь, въ которой производится выплавка руды, тогда невозможно было бы непрерывное [6] продолженіе выплавки

латься СО при 202°, Н² при 260°, углемъ при 430°, а магнитная окись Fe³O⁴ при 200°, 290° и 450°.

[5 bis] Углеродъ съ желѣзомъ образуетъ чаще и легче всего карбидъ состава Fe³C(6,7%С). Абыль извлечь его первоначально изъ стали. Муассанъ же показалъ, что зтогъ карбидъ (Fe³) образуется прямо въ электрической печи, при насыщеніи желѣза углемъ. Когда сплавъ или такой чугунъ, наиболее насыщенный углеродомъ, произошелъ, при дальнѣйшемъ нагрѣваніи массы наступаетъ моментъ, когда она застываетъ до того, что не выливается изъ тигля. Тогда при быстромъ остываніи въ водѣ (см. гл. 8, вын. 17 bis) образуется однородная кристаллическая масса карбида, уд. вѣса 7,07; въ сыромъ воздухѣ легко ржавѣетъ, порошокъ горитъ въ кислородѣ (см. вын. 9). Кристаллы карбида въ массѣ стали называются „цементитомъ“.

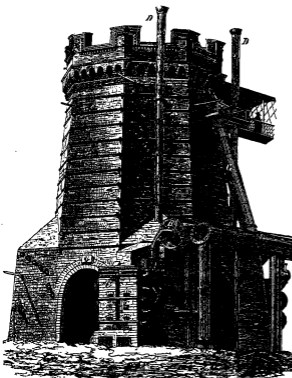
[6] Первые способы выдѣлки желѣза и были производимы способами періодическими въ горнахъ, подобныхъ кузнечнымъ. Начиная съ непрерывнаго дѣйствія паровиковъ и известе-обжигат. печей до непрерывнаго приготовления и сгущенія сѣрной кислоты и непрерывной выплавки чугуна — всякое техническое производство становится особо выгоднымъ и совершеннымъ при условіи непрерывнаго дѣйствія по возможности въѣхъ органовъ производства. Такой пріемъ уменьшаетъ расходъ труда, упрощаетъ присмотръ, придаетъ однообразіе продукту и, часто, содѣйствуетъ

чугуна, требовалось бы періодически охлаждать и снова нагрѣвать печь, а слѣдовательно, —напрасно тратить топливо, а потому при производствѣ чугуна стремятся получать всѣ каменистыя подмѣси, сопровождающія руду, въ видѣ стеклообразной сплавленной массы или **шлака**. Въ рѣдкихъ только случаяхъ само рудное смѣшеніе составляетъ уже массу, плавящуюся въ жару; но эти случаи могутъ быть невыгодны, если въ шлакѣ уносится много окисловъ желѣза. Подмѣси рудъ чаще всего состоятъ изъ нѣкотораго однороднаго смѣшенія, напр., изъ смѣси глины съ пескомъ, или изъ смѣшенія известняка съ глиною, или съ массой кварца и т. п. Эти рудныя подмѣси сами по себѣ въ отдѣльности не плавятся въ жару печей, какъ известь и кремнеземъ. Задача же производства состоитъ въ томъ, чтобы получить легкоплавкій шлакъ, въ который бы перешла вся масса рудныхъ подмѣсей и стекла бы на дно печи, поверхъ болѣе тяжелаго чугуна. Этой цѣли достигаютъ, примѣшивая къ смѣшенію руды съ углемъ извѣстныхъ **плавней** или **флюсовъ**. Плавнемъ называется такое вещество, которое вмѣстѣ съ рудною подмѣсью даетъ легкоплавкую, стеклообразную массу или шлакъ. Плавнемъ для кремнезема служитъ известнякъ съ глиною, для известняка — опред. количество кремнезема, какъ показали опыты, произведенные въ этомъ отношеніи, и многолѣтняя практика выплавки чугуна и др. металловъ [7].

громадной экономіи расходовъ на топливо, представляя простоту и совершенство уравновѣшенной системы. Поэтому всякія техническія производства стремятся сдѣлаться непрерывными.

[7] Составъ шлаковъ, удобныхъ для выплавки, приближается, чаще всего, къ содержащую 50—60% SiO², 20—5 Al²O³, а остальную массу составляютъ MgO, CaO, MnO, FeO. Такъ, легкоплавкій шлакъ, наблюдаемый Бодеманомъ, содержитъ Al²O³4CaO7SiO². При измѣненіи количества MgO и CaO, а особенно щелочей (плавкость возрастаетъ) и глинозема (плавкость уменьшается) измѣняется температура плавленія при томъ же отношеніи между количествомъ кислорода въ основаніяхъ и въ кремнеземѣ. Шлаки состава RO²SiO² легкоплавки, имѣютъ стекловатый видъ и часто встрѣчаются. Основные шлаки приближаются къ (RO)²SiO². Потому, зная составъ и количество подмѣси, находя-

Такимъ образомъ, въ печь, въ которой производится переработка же-



Общій наружный видъ домы или шахтенной печи для выплавки чугуна, въ $\frac{1}{2}$ нѣ натуральной величины. Внизу печи свода, дающие доступъ къ нижнимъ частямъ. Сверху домы бросаются руда, уголь и пламень, снизу выливается чугуна и шлакъ. Для горѣнія вдувается напичкою воздухъ въ ревернуаръ В, изъ котораго идетъ по трубкѣ h въ особую печь С для предварит. нагрѣванія, а потомъ по трубкѣ m и фурмамъ въ дому. Для нагрѣванія его въ печи С сжигаютъ окисъ углерода, выходящуюся въ домы по трубкѣ x и G въ А. g. Внутренность домы изъ огнеостойнаго кирпича.

лѣзныхъ рудъ, должны быть введены: 1) руда, содержащая окисель желѣза и рудную подмѣсь; 2) пламень или флюсъ, назначенный для образования изъ подмѣси легкоплавкаго шлака;

щейся въ рудѣ, легко уже узнать и количество и качество того пламеня, который долженъ быть прибавленъ для легкаго образования шлака. Выплавка чугуна усложняется тѣмъ, что въ шлаки при избыткѣ SiO_2 легко входятъ окислы желѣза. Чтобы желѣзо перешло въ наименьшемъ количествѣ въ шлакъ, необходимо, чтобы оно возстановилось раньше той температуры, при которой происходятъ шлаки (около 1000°), что и достигается возстановленіемъ руды не самымъ углемъ, а окисью углерода. Понятно послѣ этого, что по свойству шлаковъ можно судить о ходѣ всей выработки. Подробности этого сложнаго и хорошо изученнаго дѣла должно искать въ курсахъ технологій и специальной ея части металлургій.

3) уголь, назначаемый: а) для возстановленія, б) для соединенія съ возстановленнымъ желѣзкомъ, то-есть для превращенія его въ чугуна, и в) главнымъ же образомъ для горѣнія и слѣдующаго за нимъ накаливанія, необходимаго не только для возстановленія и превращенія желѣза въ чугуна, но также и для сплавленія шлаковъ и самаго чугуна, и 4) воздухъ, необходимый для горѣнія угли, долженъ имѣть доступъ въ печь для выплавки чугуна. Онъ вводится послѣ предварительнаго нагрѣванія, для того, чтобы соблюсти экономію въ топливѣ, достигая чрезъ это наиболѣе высокой температуры. Воздухъ вводится посредствомъ особыхъ воздушныхъ снарядовъ, вдувающихъ его подъ нѣкоторымъ давленіемъ. Это позволяетъ вполне управлять степенью жара и ходомъ всей выплавки. Для того, чтобы вести производство безъ перерыва, составныя части, необходимыя для выплавки желѣза, вводятся въ вертикальную, т. е. шахтенную печь, на днѣ которой должно находиться помѣщеніе для скопленія образовавшихся чугуна и шлака. Стѣнки этой печи

должны представлять большую массу огнепостояннаго матеріала, если желаютъ вести продолжительное время непрерывную добычу чугуна, бросая въ верхнее отверстіе такой печи руду, уголь и пламень, вдувая въ нижнюю часть печи воздухъ и выливая изъ нижнихъ частей печи скопившіеся чугуна и шлакъ. Все это достигается въ шахтенныхъ печахъ, называемыхъ **домнами** или доменными печами [8].

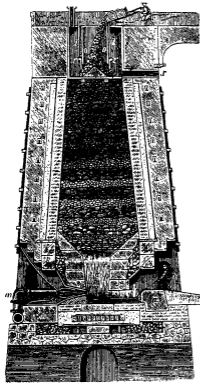
[8] Домна въ разрѣзѣ представляетъ два усѣченныхъ конуса, сложенныхъ своими основаніями; при этомъ верхній конусъ обыкновенно болѣе удлиненъ, чѣмъ нижній; нижній же конусъ кончается горномъ или почти цилиндрическимъ углубленіемъ, въ которомъ скопляются чугуна и шлакъ и въ одной стѣнкѣ котораго находится отверстіе, чрезъ открытіе котораго скопившіеся чугуна и шлаки выливаются. Воздухъ вдувается въ

Прилагаемая фигура изображают наружный вид и вертикальный разрез

доменной печи особыми трубками, съ нескольких сторонъ, расположенными надъ подомъ, какъ это видно въ разрезѣ. Этотъ воздухъ переходитъ первоначально рядъ чугунныхъ трубъ, накаливаемыхъ горниемъ той окиси углерода, которая выдѣляется изъ верхнихъ частей домы, дающей какъ

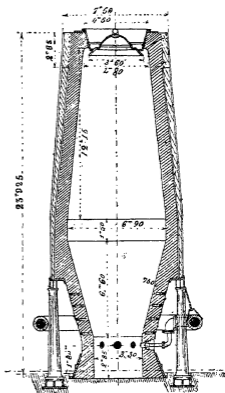
такой печи. Размѣры доменныхъ печей бываютъ обыкновенно весьма большіе,

шагося жара и выдержала болѣе долгую камианію. Доменные печи, дѣйствующія на древесномъ углѣ, менѣе высоки и вообще менѣе производительны сравнительно съ домами, дѣйствующими коксомъ, п. ч. этотъ послѣдній можетъ выдерживать большее давленіе, чѣмъ др. уголь. Въ консовыхъ до-



Вертикальный разрезъ домы. На фундаментъ укладывается глина, кладутся кирпичи съ продушниками и подовый камень (песчанникъ), составляющій дно горна а. Въ горнѣ входятъ фурмы в, вдувающія воздухъ, и охлаждающія (чтобы не сплавлялись) снаружи водою. Внутри кожуха выкладывается самая шахта, въ промежуткѣ между ними—сухая набойка, препятствующая охлажденію и дающая возможность расширенія стѣнкамъ. Между камианіями з и а находится отверстие для выпуска чугуна и шлаковъ, закрываемое каменіемъ и глиною. Въ колошникѣ вѣдлѣтъ цилиндръ о о, изходящій до конической задержки, находящейся поль ямъ. На цилиндрѣ о о движется другой г г посредствомъ прутьевъ II. Это устройство необходимо для правильнаго и полнаго улавливанія окиси углерода, выдѣляющейся изъ домы и направляющейся въ трубы х. Когда засмыкаютъ и руда падаетъ въ домы, а во все остальное время цилиндръ г г опускаетъ и газы домы не выходятъ изъ колошника иначе, какъ чрезъ х.

генераторъ, окись углерода. Количество горючихъ домы. газовъ, содерж. СО, такъ велико, что ихъ не только достаетъ для накаливанія воздуха, но и для двигателей, дѣйствующихъ взрывами. Дома дѣйствуетъ непрерывно, пока не испортится; раза два въ сутки выпускаютъ изъ нея чугунъ, по временамъ ей даютъ немного охладиться, чтобы печь не такъ портилась отъ усилив-



Разрезъ большой (дающей въ сутки около 200 тоннъ чугуна) доменной печи, работающей на коксѣ, американскаго типа, съ улавливаніемъ разсѣровъ въ метрахъ.

нахъ въ годъ выплавляютъ по миллиону и болѣе пуд. чугуна. Въ С. Америкѣ, а въ послѣднее время и въ З. Европѣ и Россіи существуютъ даже доменные печи высотой около 30 метр., вмѣстимостію до 600 куб. метр., дающія въ годъ до 130.000 тоннъ (около 8 милл. пуд.) чугуна, и требующія въ минуту около 750 куб. метр. воздуха, нагрѣтаго до 600°, расходующія на 1 ч. чугуна около 0,85 ч. кокса. Во всемъ свѣтѣ нынѣ добывается около 40 милл. тоннъ (около 2400 милл. пуд.) чугуна, изъ котораго около $\frac{2}{10}$ передѣлывается въ желѣзо и сталь. Главными производителями являются С. Америк. Соед. Штаты (около 15 мил. тоннъ въ годъ) и Англія (около 9 мил. тоннъ); Россія получаетъ въ годъ около $2\frac{1}{2}$ мил. тоннъ. Желѣзнаго колчедана добываютъ во всемъ свѣтѣ около одного миллиона тоннъ.

т. е. достигаютъ нѣсколькихъ саженъ въ вышину. Онѣ часто прислаиваются къ какой-либо возвышенности, для того, чтобы имѣть легкій доступъ къ верхнимъ частямъ домны, откуда выпадаютъ въ нее руда и уголь или коксъ [8 bis].

[8 bis] Чтобы получить болѣе полное понятіе о химическихъ процессахъ, совершающихся въ доменной печи, должно рассмотретьъ путь движенія засыпаемой сверху массы и воздуха, проходящаго черезъ домну. На 100 ч. чугуна расходуются отъ 50 до 200 частей кокса и угля. Руда, плавень и коксъ слоями насыпаются въ верхнее отверстіе домны; по мѣрѣ того, какъ въ нижнихъ частяхъ домны образуются чугуны и шлакъ, стекающіе на дно, все содержимое печи опускается, слѣдовательно, въ верху образуется пространство, которое вновь наполняется вышеназваннымъ смѣшеніемъ. Опускаясь въ печи, это смѣшеніе мало-по-малу встрѣчаетъ все болѣе и болѣе жаркія части печи. Это повышение температуры содѣйствуетъ первоначально выдѣленію влаги изъ рудной смѣси, потомъ ведетъ къ образованію продуктовъ сухой перегонки угля, если онъ взятъ неокончательно прокаленный. Мало-по-малу температура понижающейся массы достигаетъ до того, что раскалившійся уголь реагируетъ уже съ углекислотой, проходящей въ печи снизу вверхъ, и превращаетъ ее въ окись углерода. Это составляетъ причину того, что изъ домны не выдѣляется углекислый газъ, а предпочтительно окись углерода. Что касается до самой руды, то, нагрѣвшись до 600—800°, она восстанавливается на счетъ окиси углерода, а не самаго угля (см. выш. 5) напр.: $Fe_2O_3 + 3CO = Fe_2 + 3CO_2$. Восстановившееся желѣзо, при дальнѣйшемъ опусканіи въ прикосновеніи съ углемъ, даетъ чугуны, который и стекаетъ на дно печи. Въ этихъ же низшихъ слояхъ, гдѣ температура самая высшая (около 1300°), рудыя подмѣсы съ плавнями окончательно образуютъ шлакъ, также плавящійся. Воздухъ же, вдуваемый снизу, чрезъ такъ называемыя фурмы, встрѣчаетъ въ низшихъ слояхъ домны уголь и сжигаетъ его, превращая въ CO_2 . Очевидно, что при этомъ развивается въ этихъ низшихъ слояхъ домны самая высшая температура, по той причинѣ, что здѣсь происходитъ непосредственно горѣніе угля на счетъ нагрѣтаго воздуха. Происшедшая CO_2 , поднимаясь выше, встрѣчаетъ накаливаемый уголь и даетъ съ нимъ окись углерода. Эта накаливаемая окись углерода дѣйствуетъ восстановительно на желѣзную руду, а чрезъ то сама превращается вновь въ углекислый газъ; этотъ газъ вновь встрѣчаетъ уголь, даетъ опять окись углерода, которая снова дѣйствуетъ восстановительно. Окончательное же превращеніе CO_2 въ CO происходитъ въ такихъ частяхъ домны, гдѣ восстановленіе окисловъ желѣза еще почти не происходитъ и гдѣ, однако, температура столь высока, что она достаточна для раскисленія угольной кислоты.

Чугуны, образующіеся въ доменныхъ печахъ, имѣютъ не всегда одинаковыя свойства. Медленно охлажденный, онъ обладаетъ мягкостью, сѣрымъ цвѣтомъ, неполною растворимостью въ кислотахъ; онъ оставляетъ тогда при дѣйствіи кислотъ остатокъ графита и составляетъ то, что называютъ сѣрымъ или мягкимъ чугуномъ. Это есть обыкновенная форма, въ которой употребляется чугуны для отливки разнообразныхъ предметовъ, потому что въ этомъ состояніи чугуны не столь хрупки, какъ въ видѣ бѣлаго чугуна, не оставляющаго при раствореніи частицъ графита, а выдѣляющаго углеродъ, въ немъ содержащійся, въ видѣ углеродистыхъ водородовъ. Бѣлый чугуны отличается бѣловато-сѣрымъ цвѣтомъ, матовымъ блескомъ, кристаллическимъ (болѣе однороднымъ, чѣмъ у сѣраго чугуна) строеніемъ въ изломѣ и такою твердостью, что напилькомъ съ трудомъ беретъ этотъ металлъ. Бѣлый чугуны, полученный (изъ марганцовистыхъ рудъ) при высокихъ температурахъ (и при избыткѣ извести), при маломъ содержаніи сѣры и кремнія, но при значительномъ содержаніи углерода (до 5%), пріобрѣтаетъ круп-

Поднимающаяся смѣсь CO съ N_2 , CO_2 и др. высасывается чрезъ особыя боковыя отверстія, находящіяся въ верхнихъ, холодныхъ частяхъ стѣнокъ домны (см. приложенные рисунки) и проводится трубами въ тѣ печи, которыя назначены для накаливанія воздуха, также въ другія печи, назначаемыя для дальнѣйшей переработки чугуна и даже (съ самаго конца XIX вѣка) во взрывныя двигательныя машины. Топливомъ въ домнахъ служатъ уголь древесный (это наиболѣе дорогое топливо, но получаемый на немъ чугуны наиболѣе чисты, п. ч. въ деревѣ нѣтъ сѣры, а въ коксѣ много), антрацитъ (напр., въ Пенсильваніи, а у насъ на заводѣ Пастухова въ землѣ Войска Донскаго), коксъ, даже дерево и торфъ. Надо думать, что при помощи нефти, нефтяныхъ остатковъ и горючихъ газовъ возможно очень выгодное производство чугуна, но до нынѣ металлургія чугуна основана исключительно на приложеніи твердаго топлива.

Рядомъ съ описаннымъ процессомъ совершается и рядъ другихъ, напр., въ доменной печи образуется значительное количество синеродистыхъ соединений. Это происходитъ отъ того, что азотъ вдуваемаго воздуха приходитъ въ доменной печи въ прикосновеніи съ накаливаемымъ углемъ и разнообразными щелочными веществами, находящимися въ рудныхъ смѣшеніяхъ.

не кристаллическое сложение, могущее возрастать по мѣрѣ увеличения содержания марганца, и тогда носить название зеркальнаго чугуна, переходящаго въ ферроманганъ [9].

Чугунъ составляетъ матеріалъ, или непосредственно употребляющійся въ дѣло, а именно — отливаемый изъ расплавленнаго состоянія въ формы, или поступающій въ передѣлку на желѣзо и

[9] Бѣлый чугуны имѣютъ удѣльный вѣсъ около 7,5. Сѣрый чугуны—около 7,0. Въ сѣромъ чугунѣ обыкновенно меньше марганца и больше кремнія, чѣмъ въ бѣломъ; но тотъ и другой содержатъ, кромѣ желѣза, отъ 2 до 5 процентовъ углерода. Причина, по которой образуется то или другое видоизмѣненіе чугуна, зависитъ отъ того состоянія, въ которомъ находится углеродъ, входящій въ составъ чугуна. Въ бѣломъ чугунѣ углеродъ находится въ соединеніи съ желѣзомъ, а именно, въ видѣ соединения CFe^3 (вмн. 5 tr). Абель, Черновъ и др. извлекли это соединеніе, называемое иногда просто „карбидомъ“, изъ закаленной стали, которая относится къ отпущенной стали, какъ бѣлый чугуны къ сѣрому. Во всякомъ случаѣ, соединеніе углерода съ желѣзомъ, находящееся въ бѣломъ чугунѣ, химически весьма непрочно, потому что оно разлагается, выдѣляя графитъ, при медленномъ охлажденіи, подобно тому, какъ растворъ способенъ выдѣлять при медленномъ охлажденіи часть вещества, въ немъ раствореннаго. Выдѣленіе угля въ формѣ графита, при превращеніи бѣлаго чугуна въ сѣрый, никогда не бываетъ полнымъ, какъ бы медленно не велось охлажденіе; часть углерода остается въ соединеніи съ желѣзомъ—и именно въ той формѣ, въ какой углеродъ содержится въ бѣломъ чугунѣ. Поэтому при обработкѣ сѣраго чугуна кислотами не весь углеродъ остается въ видѣ графита, а нѣкоторая часть его выдѣляется въ видѣ углеродистыхъ водородовъ. Достаточно переплавить сѣрый чугуны и вновь его быстро охладить, чтобы онъ опять превратился въ бѣлый чугуны. Не одинъ углеродъ вліяетъ на свойства чугуна; при содержаніи значительнаго количества сѣры, чугуны остаются бѣлыми даже при медленномъ охлажденіи. То же самое замѣчается въ чугунѣ, весьма богатомъ марганцемъ (5—7%), и въ этомъ послѣднемъ случаѣ изломъ получающагося чугуна всегда явственно кристаллическій и блестящій. При значительномъ содержаніи марганца въ чугунѣ можно увеличивать и количество углерода. Сѣрый чугуны, представляя большую неоднородность, гораздо болѣе доступны разнымъ дѣятелямъ, нежели сплошной и болѣе однородный бѣлый чугуны. Бѣлый чугуны прижигаются не только для передѣлки на желѣзо и сталь, но и тамъ, гдѣ требуется большая твердость, хотя бы и соединенная съ нѣкот. хрупкостью, напр. для прокатныхъ валовъ, для плужныхъ лемеховъ и т. п.

Эти послѣднія отличаются отъ чугуна преимущественно тѣмъ, что содержатъ меньше углерода, а именно—въ стали содержится отъ 1% до 1/2% углерода и гораздо меньше кремнія и марганца, чѣмъ въ чугунѣ; въ желѣзѣ обыкновенно не болѣе 1/4% углерода и всѣхъ остальныхъ примѣсей также не болѣе 1/4%. Такимъ образомъ, сущность переработки чугуна въ сталь и желѣзо состоитъ въ выдѣленіи изъ массы чугуна большей части углерода, въ немъ заключающагося (равно какъ другихъ элементовъ S, P, Mn, Si и т. п.). Это производится при помощи окисленія, потому что кислородъ воздуха, окисляя при высокой температурѣ желѣзо, образуетъ съ послѣднимъ твердые окислы, а эти послѣдніе, приходя въ соприкосновеніе съ углеродомъ, находящимся въ чугунѣ, раскисляются, образуя желѣзо и окисъ углерода, выдѣляющуюся изъ массы въ газообразномъ состояніи. Очевидно, что для такого окисленія необходимо накаливать при доступѣ воздуха расплавленную массу чугуна и перемѣшивать ее, чтобы такимъ образомъ привести въ прикосновеніе съ кислородомъ всю массу углерода, находящагося въ чугунѣ, или же подбавлять кислородныхъ соединеній (окисловъ, окалины, руды, какъ въ способѣ Мартена). Чугуны гораздо легче плавятся, чѣмъ желѣзо и сталь, а потому, по мѣрѣ выдѣленія углерода, расплавленная въ печи (при пудлингованіи) или въ горнѣ (при т. н. кричной переработкѣ) масса чугуна, переходя въ сталь и желѣзо, становится все болѣе и болѣе густою, твердѣею, и, уже по степени вязкости, можно судить до нѣкоторой степени о количествѣ выдѣливаемаго такимъ образомъ углерода, а вслѣдствіе этого, можно остановиться или на стали, или на желѣзѣ [10].

[10] Прямой способъ выдѣленія углерода изъ расплавленнаго чугуна, производимый въ отражательныхъ печахъ, называется **пудлингованіемъ**. На полу печи помѣщается масса чугуна, она плавится и, чрезъ особое окошко, работникъ перемѣшиваетъ окисляющуюся массу чугуна, вдавливая окислы внутрь расплавленнаго чугуна. Это походить на замѣшивание тѣста, отчего такой процессъ, введенный въ Англій, и получилъ название пуд-

Желѣзо, употребляющееся въ практикѣ, во всякомъ случаѣ содержитъ

лингованія. Очевидно, что пудлингованная масса, или крица, представляетъ вещество неоднородное, полученное чрезъ перемѣшиваніе, а потому нѣкоторая часть массы будетъ богата еще углеродомъ, другая будетъ бѣдна, въ нѣкоторыхъ частяхъ будетъ находиться окисель, еще не возстановившійся и т. п. Дальнѣйшая переработка пудлинговой массы состоитъ въ ея проковкѣ и вытягиваніи напередней массы въ полосы, чрезъ проковку которыхъ масса приобретаетъ однородность, а чрезъ свариваніе въ жару нѣсколькихъ полосъ и новое ихъ проковываніе получается еще болѣе однородная масса. Достоинство стали и желѣза, такимъ образомъ полученныхъ, зависитъ главнымъ образомъ отъ ихъ однородности. Для наиболѣе однороднаго металла, какой требуется въ стальныхъ вещахъ, получаютъ тонкіе прутья металла, связываютъ ихъ пучками и потомъ опять сковываютъ. Какъ самую крайнюю форму такого производства, можно привести подлѣнную дамасскую сталь, состоящую изъ сплоченныхъ и перепутанныхъ проволоку, скovanýchъ потомъ въ сплошную массу. Настоящая узорчатая сталь (вудъ, амсовская сталь) можетъ быть получена сплавленіемъ лучшаго желѣза съ графитомъ ($\frac{1}{12}$) и желѣзной окалиной, полученное издѣліе вытравляютъ кислотой—остается карбидъ въ видѣ узора. Пудлингованіемъ приготавливаются изъ чугуна и сталь, и желѣзо. Они готовились издавна кузнечнымъ или кричнымъ способомъ, состоящимъ въ томъ, что въ горнѣ, похожей на кузнечный, помещаютъ уголь, которые раздуваютъ мѣхомъ, и въ этотъ горнъ всовываютъ мало-по-малу чугунный брусокъ, части котораго плавятся и стекаютъ на дно горна, приходя въ прикосновеніе съ струей вдуваемого воздуха, и, такимъ образомъ, окисляются при его помощи. Полученную крицу подвергаютъ проковкѣ, вытягиванію и т. д. Очевидно, что кричный способъ применимъ только въ тѣхъ случаяхъ, когда уголь горна не содержитъ подмѣсей, вредящихъ достоинству желѣза и стали, напр., сѣры или фосфора; это свойственно только древесному углю, поэтому кричный способъ применяется только тамъ, гдѣ переработка чугуна производится при помощи древеснаго угля. Каменный уголь и коксъ содержатъ вышеназванныя подмѣси и потому дали бы хрупкое желѣзо; вслѣдствіе этого необходимо было прибѣгнуть къ пудлингованію, въ которомъ топливо сжигается въ особомъ очагѣ, въ отдаленности отъ чугуна, и, такимъ образомъ, подмѣси топлива не имѣютъ прикосновенія съ самимъ металломъ. Переработка чугуна въ сталь можетъ быть также ведена въ горнахъ; но, кромѣ того, сталь производится нынѣ еще многими другими приемами. Одинъ изъ давно извѣстныхъ способовъ, называемый цементованіемъ, даетъ сталь изъ желѣза, а не изъ чугуна. Для этого накаляютъ желѣзныя полосы, пересыпанные углемъ, въ теченіе долгаго времени: при этомъ желѣзо съ поверхности соединяется съ

подмѣси. Чтобы получить химически-чистое желѣзо, можно осаждаютъ желѣзо

углеродомъ, но внутри остается съ малымъ его содержаніемъ; послѣ этого полосы желѣза перековываютъ, вновь вытягиваютъ и вновь цементуютъ, повторяя это до тѣхъ поръ, пока послѣ новой перековки не получится сталь желаемого качества, то-есть съ желаемымъ содержаніемъ углерода. Между болѣе новыми способамъ приготovenія стали на первомъ планѣ стоитъ бессемерованіе, отъ имени Бессемера, изобрѣтшаго этотъ способъ въ 1855 г. Способъ этотъ состоитъ въ томъ, что черезъ расплавленный чугунъ, помѣщенный въ такъ называемыхъ ретортахъ (конверторахъ, имѣющихъ до 6 тоннъ чугуна), то-есть яйцеобразныхъ сосудахъ, могущихъ вращаться на осяхъ (для вливанія чугуна и выливанія стали), пропускаютъ чрезъ мелкія отверстія струи воздуха, имѣющаго значительное давленіе. На счетъ пузырьковъ кислорода, проникающихъ такимъ образомъ чрезъ массу чугуна, происходитъ горніе желѣза (Mn и др.) и угля и повышеніе температуры. Но уголь сгораетъ въ большемъ количествѣ, чѣмъ желѣза, а потому получается масса, болѣе бѣдная углеродомъ, нежели чугунъ. Такъ какъ горніе совершается быстро, то температура повышается до того, что даже желѣзо, могущее образоваться при этомъ, остается въ расплавленномъ состояніи, а сталь, плавящаяся легче желѣза, остается весьма жидкою. Въ полчаса времени масса готова. Чугунъ для бессемеровской стали берутъ возможно чистый, потому что Si и P не сгораютъ, какъ C, Si, Mn. Присутствіе Mn содѣйствуетъ легкому удаленію въ шлаки сѣры, а присутствіе ивести или магнезій, которыя вводятъ въ стѣнки конвертора, содѣйствуетъ удаленію фосфора. Такое щелочное бессемерованіе или томасированіе, введенное въ 80-хъ годахъ, позволяетъ получать нынѣ хорошій металлъ изъ такихъ фосфористыхъ рудъ, какія еще недавно не переплавлялись на желѣзо и сталь, а переплавлялись лишь на чугунъ. Наивысшею однородностью, конечно, будетъ обладать вновь переплавленный металлъ. Переплавку стали производятъ въ самодувныхъ горнахъ, въ небольшихъ массахъ, не превышающихъ 30 килограммовъ; образуется жидкій металлъ, могущій отливаться въ формы. Часто берутъ смѣсь чугуна и желѣза, чтобы сплавленіемъ имѣть сталь (прибавка къ массѣ сплава небольшого количества металл. Al улучшаетъ однородность отливки, содѣйствуя переходу подмѣсей въ шлаки). Прихвѣная одновременно плавку во многихъ горнахъ и тигляхъ, отливаютъ и весьма большіе (въ 80 и болѣе тоннъ) стальные предметы, напр., большія стальные орудія. Такая сплавленная и, вслѣдствіе того, однородная сталь носитъ названіе литой стали. Въ послѣднюю четверть XIX вѣка распространился способъ Мартена для приготovenія стали, данный имъ въ 60-хъ годахъ во Франціи и позволяющій въ регенеративныхъ печахъ сразу получать большія массы сплавленной стали. Основанъ онъ на сплавленіи чугуна съ желѣзомъ и окислами, напр., съ чистыми рудамъ,

изъ раствора (смѣси FeSO_4 съ MgSO_4 или съ нашатыремъ) медленнымъ дѣй-

шлаками и т. п. Углеродъ чугуна съ кислородомъ окисла даетъ при этомъ окисъ углерода, а потому углеродъ выгораетъ и, слѣдовательно, изъ чугуна получается, конечно, при соответственной пропорціи и надлежащей степени жара, сплавленная сталь. Выгода этого способа особенно та, что при немъ на счета кислорода окисловъ желѣза стораются не только С, Si и Mn чугуна, но также большая часть сѣры и фосфора. Производство стали и ея примѣненіе для рельсовъ, брони, пушекъ, балокъ, котловъ и т. п. крупныхъ потребностей развилось въ громадной мѣрѣ, именно благодаря тому, что найдены способы дешеваго изготовленія большаго массы однородной сплавленной стали. Желѣзо также можетъ быть сплавлено; но въ самодульномъ горнѣ оно не плавится, потому что жаръ для этого недостаточенъ. Въ пламени же гремучаго газа и въ регенеративныхъ печахъ (гл. 9 вын. 22), желѣзо легко плавится. Оно можетъ быть получено въ сплавленномъ состояніи прямо изъ чугуна, если чугунъ сплавлять съ селитрою при постоянномъ перемѣшиваніи. Тогда происходитъ внутри массы чугуна значительное окисленіе, и отъ этого температура до того возвышается, что образующееся желѣзо остается сплавленнымъ. Зажигая смѣсь Fe^2O_3 съ порошокъ алюминія (термитъ, гл. 3, вын. 42) также можно получить прямо сплавненное желѣзо. Известенъ также способъ превращенія дѣйствіемъ окиси углерода богатыхъ желѣзныхъ рудъ прямо въ желѣзо, которое получается тогда въ видѣ губчатой массы (процѣживая чрезъ нее воду, можно отлично последнюю очистить — для питья), изъ которой ковкою или раствореніемъ въ сплавъ чугуна добывается желѣзо и сталь.

Всякому болѣе или менѣе извѣстно различіе въ свойствахъ стали и желѣза. Желѣзо отличается мягкостью, гибкостью и малою упругостію, тогда какъ сталь характеризуется тѣмъ, что можетъ пріобрѣтать упругость и твердость, если, послѣ прокаливанія до определенной температуры, будетъ быстро охлаждена, или, какъ говорятъ, если она *закалена*. Но если закаленную сталь снова нагрѣть и медленно охладить, то она становится мягкой, какъ желѣзо, и тогда легко пилится напилькомъ, выковывается, и вообще пріобрѣтаетъ всѣ формы, какія можно придавать мягкому желѣзу. Въ этомъ мягкомъ состояніи сталь называется *отпущенною*. Переходъ изъ закаленного въ отпущенное состояніе производится, значитъ, подобно тому переходу, какой замѣчается между бѣлымъ и сѣрымъ чугуномъ. Сталь, если она однородна, представляетъ значительный блескъ и столь мелкое зернистое строеніе, что она способна къ отличной политурѣ. Строеніе ея зернистое, что легко замѣчается въ изломѣ. Способность стали закаливаться даетъ возможность приготовить изъ нея разнообразныя рѣзкушіе, пиляшіе и разныя другіе инструменты, потому что въ отпущенномъ состояніи стали придаютъ форму кованиемъ, обтачиваніемъ (на

ствіемъ слабого гальваническаго тока. Тогда желѣзо можетъ быть получено

токарныхъ станкахъ), вытягиваніемъ (въ вальцахъ, напр., для полученія рельсовъ, полосъ и т. п.), напилькомъ и тому подобнымъ способами, а потомъ только закалываютъ, полируютъ, натицаиваютъ и т. п. Способъ и температура закалыванія стали и слѣдующаго за нимъ отпусканія опредѣляютъ ея твердость и др. свойства. Закалываніе стали до желаемой степени твердости производятъ обыкновенно такъ, что сперва сильно накалываютъ (примѣрно до 600°) и бросаютъ въ воду, то есть быстрымъ охлажденіемъ закалываютъ сталь (тогда она крупна, какъ стекло), а потомъ закаленную сталь нагрѣваютъ до появленія определенного цвѣта и тогда или быстро охлаждаютъ, или оставляютъ ее медленно охлаждаться. При нагрѣваніи стали до 220° появляется уже на ея поверхности желтый цвѣтъ (хирургическіе инструменты); онъ имѣетъ первоначально соломенный (бритвы и т. п.), а потомъ золотистый отливъ; потомъ онъ переходитъ при температурѣ около 250° въ бурый (ножницы), потомъ въ красный, потомъ въ свѣтло-синій при температурѣ 285° (пружинны), потомъ при температурѣ около 300° (пилы) въ индиговый и, наконецъ, въ зеленый цвѣтъ морской воды при температурѣ около 340° . Эти цвѣта суть ни что иное, какъ явленія цвѣтовъ тонкихъ пластинокъ, подобныя, напр., цвѣтамъ мыльных пузырей, и появляются на стали вслѣдствіе того, что на ея поверхности образуется тонкій слой окисловъ, первоначально просвѣчивающихся и играющихъ цвѣтами тонкихъ пластинокъ. Сталь ржавѣетъ медленнѣе желѣза, въ кислотахъ растворяется легче чугуна, но труднѣе желѣза. Уд. вѣсъ ея около 7,6 — 7,9.

Образованіе и строеніе стали, вліяніе на нее всякихъ подмѣсей и измѣненіе ея въ разныхъ обстоятельствахъ составляютъ въ настоящее время одну изъ болѣе выработанныхъ частей металлургіи, и въ нашемъ курсѣ неумѣстно вдаваться въ эту специальность. Однако замѣчу, что нынѣ, когда сплавненное желѣзо въ печахъ Мартена или въ конверторахъ получается столь же легко, какъ сталь, разлеченіе желѣза отъ стали (для „литого“ или сплавленного металла) утратило свое прежнее рѣзкое отличіе и значеніе, хотя оно должно быть сохранено для металла не подвергшагося плавленію. А такъ какъ свойства металла (вообще называемаго сталью) — поименованныя закони измѣнчивы въ зависимости отъ содержанія углерода, то привожу классификацію Кокерилля (1878 г.): 1) *очень мягкая сталь* содержитъ углерода отъ 0,05 до $0,20\%$, рвется при грузѣхъ 40—50 кило на кв. миллиметръ, удлиняясь на 30—20%, она, какъ желѣзо, сваривается и не способна къ закаткѣ, употребляется въ листахъ для котловъ, брони и мостовъ, гвоздей, заклепокъ и т. п.; замѣняя мягкое желѣзо; 2) *мягкая сталь* углерода отъ 0,20 до $0,35\%$, рвущій грузъ 50—60 кило, удлиненіе 20—15%, трудно сваривается и плохо закаливается, употребляется для осей, рельсовъ и ободьевъ колесъ желѣз-

и въ видѣ сплошной массы. Способъ этотъ (Ботчеръ и Клейнъ), даетъ, какъ показалъ Р. Ленцъ, желѣзо, содержащее окклюзиванный водородъ, выдѣляемый накаливаніемъ, послѣ котораго оно становится мягкимъ. Если чистую водную окись желѣза (легко приготовляемую чрезъ осаждение аммакомъ растворовъ солей окиси желѣза) накалить въ струѣ водорода, то сперва получается матовый черный порошокъ, воспламеняющійся на воздухѣ (пирофорическое желѣзо), а потомъ сѣрый порошокъ чистаго желѣза, которое не пирофорично. Полученное сперва порошкообразное ве-

сныхъ дорогъ, для пушекъ и ружей и для частей машинъ, подвергающихся гнугію и крученію; 3) *твердая сталь*, углерода 0,35—0,50%, грузъ 60—70 кило на кв. милл., удлиненіе 15—10%, не сваривается, принимаетъ закалку, употребляется на рельсы, ресоры всякія, на холодное оружіе, движущіяся съ треніемъ части машинъ, на верена на прядильн., на молотки, кирки и т. п.; 4) *очень твердая сталь*, углерода 0,5—0,65%, рвущій грузъ 70—80 кило, удлиненіе 10—5%, не сваривается и легко закаливается; употребляется для мелкихъ пружинъ, пилъ, напильковъ, ножей и т. п. инструментовъ.

Разнообразіе въ свойствахъ стали и желѣза много зависитъ отъ подмѣсей, въ нихъ содержащихся. Вообще желѣзо, употребляющееся въ практикѣ, содержитъ еще углеродъ и всегда нѣкоторое количество кремня, марганца, сѣры, фосфора и др. При разнообразіи въ отношеніи этихъ составныхъ частей могутъ измѣняться и качества желѣза. Замѣчательно при этомъ то измѣненіе, которое претерпѣваетъ мягкое желѣзо, имѣющее волокнистое строеніе: при продолжительныхъ ударахъ и соприкосненіяхъ оно становится тогда зернистымъ и хрупкимъ. Это и объясняетъ до нѣкоторой степени измѣненіе прочности желѣзныхъ предметовъ, напр., осей въ вагонахъ, которыя послѣ нѣкотораго времени служенія непременно должны быть перемѣнены, а иначе становятся хрупкими. Очевидно, что отъ желѣза къ стали и чугуну будутъ всевозможные переходы.

Замѣчу, что Уралъ, область Дона и Кузнецкій каменноугольный бассейнъ З. Сибири представляютъ сумму всѣхъ благоприятныхъ условий для успѣшнаго будущаго развитія обширнѣйшей желѣзной производительности, потому что въ этихъ мѣстахъ не только найдены громадныя запасы превосходныхъ желѣзныхъ рудъ, но и каменные угли, необходимые для ихъ переработки, а на сѣверѣ Урала и массы дешеваго древеснаго угля, особо пригоднаго для легкаго и дешеваго полученія высшихъ сортовъ стали, какъ доказываются въ сочиненіи „Уральская желѣзная промышленность въ 1899 г.“, редактированномъ мною послѣ поѣздки на Уралъ.

щество представляетъ закись желѣза; выброшенное на воздухъ, оно загорается, образуя окалину Fe^3O_4 . Сплавляя небольшое количество чистаго порошковатаго желѣза, въ пламени гремучаго газа (при избыткѣ кислорода), въ известковой печи съ подмѣсью толченаго стекла, можно получить сплавленное чистое желѣзо, потому что въ пламени гремучаго газа желѣзо не только плавится, но при избыткѣ кислорода и горитъ, и при этомъ подмѣшанныя къ желѣзу вещества окисляются раньше, чѣмъ все желѣзо будетъ окислено. Чистое желѣзо имѣетъ серебристо-бѣлый цвѣтъ и удѣльный вѣсъ 7,84; плавится оно при температурѣ, которая выше температуры плавленія серебра, золота, никкеля и стали, т. е. около 1400° — 1500° , ниже, чѣмъ платина (1750°) [11]. Но гораздо ранѣе сплавленія чистое желѣзо становится мягкимъ и тогда легко куется, сваривается и вытягивается въ листы и проволоку [11 bis]. Чистое желѣзо можетъ быть вытянуто въ весьма тонкій листъ, вѣсящій не болѣе, чѣмъ листъ тончайшей бумаги.

[11] По свидѣнію, сообщенному мнѣ А. П. Скиндеромъ, опыты обуховскаго сталелитейнаго завода показываютъ, что 140 объемовъ жидкой расплавленной стали, послѣ остыванія, даютъ 128 объемовъ остывшаго металла. Употребляя гальв. токъ большаго напряженія и плотный уголь, какъ одинъ электродъ, желѣзо же какъ другой, Бернадосъ сплавляетъ желѣзо, проплавляетъ отверстія въ его листахъ и т. п. Въ регенеративныхъ печахъ Сименса и въ горнахъ, нагреваемыхъ нефтью, мягкое желѣзо легко сплавлять, подобно стали или мягкому ковкому чугуну.

[11 bis] Gore (1869). Tait, Barret, Черновъ, Osmond и другіе замѣтили, что при температурѣ близкой къ 600° , то есть между темными и яркими красными каленіемъ, всѣ сорта желѣза претерпѣваютъ особое измѣненіе, названное *рекалесценціею* или *самонагрѣваніемъ* (см. гл. 14, вын. 4). Если желѣзо значительно раскалить и дать ему охладиться, то можно замѣтить, что при этой температурѣ охлажденіе останавливается, то есть выдѣляется скрытое тепло, отвѣчающее перемѣнѣ состоянія. Теплоемкость, гальванопробность, магнетизмъ и другія свойства также тогда мѣняются. Закаливаніе требуетъ нагрѣва до температуры самонагрѣва, при отпусканіи стали нагрѣвъ не долженъ доходить до этой температуры и т. д. Очевидно, что мы встрѣчаемся здѣсь съ перемѣною внутренняго состоянія, совершенно сходною съ переходомъ отъ твердаго тѣла къ жидкому, хотя нѣтъ видной физической перемѣны.

Эта вязкость и составляет важнѣйшее свойство желѣза во всѣхъ его видоизмѣненіяхъ, начиная отъ самаго чистаго желѣза — до чугуна, въ которомъ вязкость сравнительно съ желѣзомъ мала [12].

Что касается до **химическихъ свойствъ желѣза**, то о нихъ мы уже часто упоминали въ предыдущихъ главахъ. При обыкновенной температурѣ желѣзо на воздухѣ **ржавѣетъ**, т. е. покрывается слоемъ водныхъ окисловъ желѣза; при этомъ, безъ сомнѣнія, принимаетъ участие влажность воздуха, потому что въ сухомъ воздухѣ желѣзо вовсе не окисляется, и въ особенности потому, что въ желѣзной ржавчинѣ всегда находится амміакъ, происходящій отъ дѣйствія водорода, въ моментъ его выдѣленія, на азотъ воздуха. Наиболѣе трудно ржавѣетъ хорошо полированная сталь; но и она, смоченная водою, легко покрывается ржавчиною. Такъ какъ ржавчина зависитъ отъ доступа влаги, то покрытие желѣзныхъ предметовъ веществами, не допускающими доступа влаги, предохраняетъ ихъ отъ ржавчины. Сюда относится покрытие

[12] Сталь обладаетъ сцепленіемъ или связностью частицъ въ большей мѣрѣ, чѣмъ другіе металлы, какъ видно изъ того, что она **разрывается** только при грузѣ 50—80 килограммовъ на квадрат. миллиметръ, тогда какъ желѣзо—при грузѣ около 30 кило, чугунъ 10, мѣдъ 25, серебро 23, платина 30, дерево 8 килограммовъ. Упругость желѣза, стали также больше, чѣмъ другихъ металловъ. Она выражается, такъ называемымъ, **коэффициентомъ упругости**. Взявъ пруть длиною L , напомнимъ на конецъ его грузъ P , пруть удлинится на l . Чѣмъ меньше это удлиненіе при прочихъ равныхъ условіяхъ, тѣмъ матеріалъ упруге, если только по снятіи груза онъ приметъ первоначальную длину L . Исслѣдованіе показало, что величина упругаго удлинена l прямо пропорціональна дліи L и грузу P и обратно пропорціональна сѣченію, но измѣняется отъ матеріала. Коэф. упругости выражаетъ тотъ грузъ (въ килограмм. на квадратный миллиметръ), при коемъ пруть съ сѣченіемъ, принятымъ условно за 1 (мы беремъ 1 квадрат. милл.) удвоивается въ дліи упругимъ образомъ. (Но такого удлинена въ дѣйствительности, конечно, матеріалы не выдерживаютъ, при нѣкоторомъ грузѣ они достигаютъ предѣла упругости, т. е. растягиваются, измѣняются пластически или рвутся). Отбрасывая мелкія дробя (тѣмъ болѣе, что упругость металловъ измѣняется не только съ температурою, но и съ ковкою, отъ подмѣсей и т. д.), коэф. упруг. для стали и желѣза около 20000, мѣди, латуни, бронзы около

желѣза парафиномъ [13], лакомъ, масляными красками, глазурью (т. е. стекловиднымъ сплавомъ, обладающимъ тѣмъ же коэфф. расширенія, какъ желѣзо), сплошною окалиною (получается въ жару, отъ перегрѣтаго вод. пара и др.) и сплошнымъ слоемъ разныхъ металловъ. Желѣзные листы и предметы, чугунъ и сталь покрываютъ нерѣдко оловомъ, мѣдью, свинцомъ, никкелемъ и тому подобными металлами, не допускающими прикосновенія воздуха. Эти металлы предохраняютъ хорошо желѣзо отъ ржавчины, когда составляютъ совершенно сплошную поверхность; въ тѣхъ же мѣстахъ, которыя случайно, или вслѣдствіе дальнѣйшей обработки, будутъ отчасти освобождены отъ покрова, ржавчина появляется еще быстрѣе, чѣмъ на сплошной поверхности желѣза, такъ какъ желѣзо относительно названныхъ металловъ (и относительно самой ржавчины) занимаетъ въ гальванической парѣ электроположительную роль и потому притягиваетъ кислородъ. Только покрытие цинкомъ не имѣетъ этого неудобства, потому что желѣзо по отношенію къ цинку электро-отрицательно, вслѣдствіе чего желѣзо, покрытое цинкомъ, трудно ржавѣетъ, и даже желѣзный котель, въ которомъ лежатъ куски цинка при варкѣ въ немъ раствора солей, менѣе ржавѣетъ, чѣмъ безъ цинка [14].

Желѣзо при высокой температурѣ образуетъ, окисляясь, **желѣзную ока-**

10000, серебра 7000, стекла 6000, свинца 2000 и дерева около 2000.

[13] Парафинъ защищаетъ лучше многихъ другихъ веществъ желѣзо отъ ржавленія на воздухѣ, какъ показали мнѣ опыты въ 60-хъ годахъ, о чемъ я неоднократно упоминалъ. Нынѣ очень часто многіе примѣняютъ этотъ способъ.

[14] См. глава 18, вып. 34 bis. На основаніи быстрого ржавленія и увеличенія объема желѣза въ присутствіи воды и амміачныхъ солей, для водопроводныхъ и паропроводныхъ трубъ примѣняютъ желѣзную набойку, плотно укладываемую въ стыкъ двухъ чугунныхъ трубъ или въ тому подобныхъ мѣстахъ. Для этого смѣшиваютъ мелкій порошокъ желѣзныхъ или чугунныхъ опилокъ съ небольшимъ количествомъ нашатыря (и сѣры) и смоченную массу туто убиваютъ въ шели; послѣ нѣкотораго времени, особенно послѣ пропусканія воды или паровъ, она разбухаетъ до того, что герметически запираетъ забитое отверстіе.

лину, состоящую изъ соединенія закиси съ окисью $Fe^{2+}O$ и, какъ мы знаемъ, разлагаетъ воду и кислоты, съ выдѣленіемъ водорода. Оно способно разлагать также соли и окислы другихъ металловъ, что и употребляется нерѣдко въ технику, при извлеченіи мѣди, серебра, свинца, олова и др. Потому желѣзо растворяется въ растворахъ многихъ солей, напр., $CuSO_4$, образуя Cu и $FeSO_4$ [15]. Дѣйствуя на кислоты, желѣзо образуетъ соединенія FeX^2 , отвѣчающія закиси FeO , т. е. соответствующія магnezіальнымъ соединеніямъ, и, значить, при этомъ 2 атома водорода замѣщаются 1 атомомъ желѣза. Такія сильно окисляющія кислоты, какъ азотная, могутъ переводить образующуюся закись въ высшую степень окисленія или окись $Fe^{2+}O_3$, но это будетъ уже второстепеннымъ явленіемъ. Однако, желѣзо, легко растворяющееся въ слабой азотной кислотѣ, будучи погружено въ крѣпкую дымящуюся азотную кислоту, теряетъ способность растворяться въ другихъ кислотахъ, пока наружный слой, образовавшійся отъ дѣйствія крѣпкой азотной кислоты, не будетъ механически удаленъ. Такое состояніе желѣза называется пассивнымъ. Пассивность желѣза зависитъ отъ образования на его поверхности слоя окисла, происходящаго отъ дѣйствія на желѣзо низшихъ степеней окисленія, находящихся въ дымящейся азотной кислотѣ [16]. Крѣпкая азотная кислота, не

содержащая этихъ низшихъ степеней окисленія, не дѣлаетъ желѣзо пассивнымъ; но стоитъ только прибавить спирта или другого восстанавлиющаго вещества, производящаго изъ азотной кислоты эти низшіе окислы, и желѣзо въ такой кислотѣ приобретаетъ пассивность.

Желѣзо легко соединяется съ различными другими металлоидами, напр., съ хлоромъ, іодомъ, бромомъ, сѣрой, фосфоромъ и углеродомъ; въ желѣзѣ также развита способность соединенія съ другими металлами, хотя оно и трудно плавко. Mn , Cr , W , Cu и др. растворяются и соединяются съ Fe , влияя на его свойства, съ другой стороны Fe , растворяясь въ Cu , Al и др., также сильно влияетъ на ихъ свойства, но опредѣленныхъ соединеній здѣсь неизвѣстно, п. ч. изслѣдованія эти трудны. Болѣе изслѣдованы сплавы желѣза съ никкелемъ и они будутъ далѣе описаны. Ртуть, дѣйствующая на большинство металловъ, не дѣйствуетъ непосредственно на желѣзо, и та желѣзная амальгама, или растворъ желѣза въ ртути, которая употребляется для электрическихъ машинъ, получается только особеннымъ способомъ, именно, при содѣйствіи амальгамы натрія, въ которой желѣзо растворяется и которою оно восстанавливается изъ растворовъ своихъ солей.

Желѣзо при дѣйствіи на кислоты образуетъ соли закиси желѣза по типу FeX^2 , а онѣ, на воздухѣ и въ присутствіи окисляющихъ веществъ, переходятъ въ соли окиси FeX^3 . Способность перехода закиси въ окись особо сильно развита въ гидратѣ закиси. Если къ раствору сѣрножелѣзистой соли, или желѣзнаго купороса $FeSO_4$ [17], при-

[15] При этомъ, однако, можетъ получиться (когда все желѣзо растворится, а соль окиси мѣди еще будетъ въ избыткѣ) и соль окиси желѣза, п. ч. соли окиси мѣди восстанавливаются солими закиси желѣза. Чугунъ также растворяется.

[16] Порошковатое восстановленное желѣзо пассивно по отношенію къ азотной кисл. уд. вѣсъ 1,37, но при нагреваніи кислота дѣйствуетъ на него. Въ магнитномъ полѣ пассивность эта исчезаетъ. Сентъ-Эдмъ приписываетъ пассивность Fe (и Ni) образованию на поверхности металла азотистаго желѣза, потому что при накалываніи въ водородѣ замѣтилъ, что пассивное желѣзо выдѣляетъ NH^3 . Репсенъ замѣтилъ, что желѣзная полоса, помещенная въ магнитное поле, растворяется преимущественно въ средней своей части, то есть кислота на полюсы дѣйствуетъ слабѣе. По Егару (1891) крѣпкая азотная кисл. хотя очень медленно, но все же немного растворяетъ желѣзо, дѣлая его пассивнымъ.

[17] Желѣзный или зеленый купоросъ, или сѣрножелѣзистая соль, кристаллизуется изъ растворовъ, какъ и горькая соль, обыкновенно съ семью паями воды $FeSO_4 \cdot 7H^2O$. Образуется не только при дѣйствіи желѣза на азотную кислоту, но и при дѣйствіи влаги и воздуха на колчеданы, особенно предварительно слабо обожженные ($FeS^2 + O^2 = FeS + SO^2$) и въ этомъ состояніи поглощающіе легко кислородъ влажнаго воздуха ($FeS + O^2 = FeSO^4$). Получается также при многихъ производствахъ, какъ побочный продуктъ. Желѣзный купоросъ представляетъ, какъ и всѣ соли закиси желѣза, блѣдный зеленоватый цвѣтъ, въ растворѣ едва замѣтный. Если же-

бавить ѣдкой щелочи, то получается бѣлый осадокъ водной **закиси желѣза** $\text{Fe}(\text{OH})^2$, но даже подъ водою, оставаясь на воздухѣ, она уже зелѣнѣетъ, становится сѣрою и подъ конецъ бурѣетъ, что зависитъ отъ окисленія, съ нею совершающагося. Водная закись желѣза весьма слабо растворима въ водѣ; растворъ ея имѣетъ, однако, ясную щелочную реакцію, зависящую отъ того, что она есть довольно энергической основной окисель. Во всякомъ случаѣ, закись гораздо болѣе энергична, чѣмъ окисъ желѣза, такъ что если въ растворѣ будетъ смѣсь солей закиси и окиси желѣза, то отъ прибавленія амміака осаждается первоначально только окисъ желѣза. Углебаритовая соль BaCO^3 , взболтанная на холоду съ солями закиси желѣза, ихъ

даютъ его сохранить безъ измѣненія, т. е. такъ, чтобы онъ не содержалъ окиси желѣза, то необходимо устранить доступъ воздуха. Простѣйшимъ способомъ можетъ служить вытѣсненіе воздуха посредствомъ сѣрнистаго газа; SO^2 отнимаетъ кислородъ отъ окиси Fe^3O^3 , могущей образоваться, а самъ переходитъ въ сѣрную кислоту, а потому въ его присутствіи окисленія закиси не происходитъ. Безъ этихъ предосторожностей желѣзный купоросъ бурѣетъ, поглощая кислородъ и переходя отчасти въ соль окиси желѣза. Побурѣвшій онъ не вполне растворимъ въ водѣ, п. ч. при окисленіи его образуется часть свободной нерастворимой окиси желѣза: $6\text{FeSO}^4 + \text{O}^2 = 2\text{Fe}^2(\text{SO}^4)^3 + \text{Fe}^3\text{O}^3$. Для очищенія такого замѣниваемаго купороса отъ соединеній окиси, должно прибавить нѣсколько сѣрной кислоты и желѣза и смѣсь кипятить; тогда соль окиси опять переходитъ въ соль закиси: $\text{Fe}^2(\text{SO}^4)^3 + \text{Fe} = 3\text{FeSO}^4$. Применяется для получения нордгаузенской сѣрной кислоты (гл. 20), окиси желѣза, во многихъ красильныхъ (напр., для приготовления индиговаго куба или для возобновленія синяго индиго въ бѣлое) и др. производствахъ, для дезинфекціи и, какъ дешевѣйшая соль, для приготовления другихъ соединений желѣза.

Другія соли закиси желѣза весьма мало (кромя желтой соли, о которой говорится далѣе) употребляются и потому мы надъ ними особо не останавливаемся. Упомянемъ только о **хлористомъ желѣзѣ**; которое въ кристаллическомъ видѣ имѣетъ составъ $\text{FeCl}^2 \cdot 4\text{H}^2\text{O}$. Оно получается весьма легко, напр., при дѣйствіи соляной кислоты на желѣзо, а въ безводномъ видѣ—при дѣйствіи хлористо-водороднаго газа на металлическое желѣзо, накаленное докрасна. Безводное хлористое желѣзо FeCl^2 улетучивается въ видѣ безцвѣтныхъ кубическихъ кристалловъ. Щавелевая соль закиси желѣза и двойная ея налевая соль дѣйствуютъ, какъ сильный восстановитель, а потому применяются въ фотографіи (какъ проявитель).

не осаждается, т. е. не превращаетъ въ углележѣзистую соль, но изъ солей окиси желѣза вполне выделяетъ всю окисъ желѣза: $\text{Fe}^2\text{Cl}^6 + 3\text{BaCO}^3 + 3\text{H}^2\text{O} = \text{Fe}^2\text{O}^3 \cdot 3\text{H}^2\text{O} + 3\text{BaCl}^2 + 3\text{CO}^2$. Если водную закись желѣза кипятить съ растворомъ ѣдкаго кали, то вода, разлагаясь, выделяетъ водородъ, и закись желѣза окисляется. Соли закиси желѣза представляютъ во всѣхъ отношеніяхъ сходство съ солями магнія и цинка; онѣ съ ними и изоморфны, но, въ отличіе отъ нихъ, водная закись желѣза не растворяется ни въ ѣдкомъ кали, ни въ ѣдкомъ амміакѣ. Впрочемъ, въ присутствіи избытка амміачныхъ солей, нѣкоторая часть желѣза не осаждается щелочами и углещелочными солями, что указываетъ на образованіе двойныхъ амміачныхъ солей [18]. Соли закиси желѣза имѣютъ **зеленый**, но не яркій, цвѣтъ и даютъ растворы также слабо-зеленоватаго цвѣта, тогда какъ соли окиси имѣютъ **бурый** или **краснобурый** цвѣтъ. Соли закиси, будучи способны къ окисленію, составляютъ явственные возстановители, напр., при дѣйствіи ихъ хлорное золото AuCl^3 выделяетъ металлическое золото, азотная кислота превращается въ низшія степени окисленія, высшія степени окисленія марганца переходятъ въ низшія и т. п. Всѣ эти реакціи совершаются особенно хорошо въ присутствіи избытка кислоты. Это зависитъ оттого, что, дѣйствуя возстановительно, закись желѣза FeO переходитъ въ окисъ Fe^2O^3 , а въ состояніи окиси она требуетъ больше кислоты—для образованія средней соли, чѣмъ въ состояніи закиси. Дѣйствительно, въ средней, наприм., сѣрнокислой соли закиси на 1 пай желѣза приходится 1 пай сѣры въ сѣрной кислотѣ FeSO^4 , а въ средней соли окиси желѣза $\text{Fe}^2(\text{SO}^4)^3$ на 1 пай металла находится $1\frac{1}{2}$ пая сѣры въ видѣ элементовъ сѣрной кислоты [19]. Простѣйшее окислитель-

[18] FeSO^4 , какъ и горькая соль, весьма легко даетъ двойныя соли, напр., $\text{N}^3\text{H}^2\text{SO}^4 \cdot \text{FeSO}^4 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$. Соль эта труднѣе окисляется на воздухѣ, чѣмъ желѣзанный купоросъ, и применяется поэтому для установки титра KMnO^4 .

[19] Превращеніе закиси въ окисъ не совершается вполне на воздухѣ; тогда только нѣкоторая часть закиси переходитъ въ окисъ.

ное средство для превращенія солей закиси желѣза въ соли окиси составляетъ хлоръ въ присутствіи воды, напр.: $2\text{FeCl}_2 + \text{Cl}_2 = \text{Fe}_2\text{Cl}_6$, или вообще: $2\text{FeO} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{HCl}$. Когда требуется произвести такое превращеніе, лучше всего прибавлять къ раствору соли закиси желѣза бертолетовой соли и соляной кислоты; чрезъ ихъ взаимодѣйствіе образуется хлоръ, который и дѣйствуетъ окислительно. Подобное же дѣйствіе производитъ, хотя медленнѣе, азотная кислота. Полное и быстрое окисленіе солей закиси желѣза въ соли окиси производится хромовой или марганцовой кисл.

Чаще всего при этомъ происходитъ такъ называемая **магнитная окисъ желѣза**, содержащая пайныя количества закиси и окиси, а именно: $\text{FeOFe}^{\text{O}} = \text{Fe}^{\text{O}}\text{O}$. Это вещество встрѣчается, какъ мы видѣли, въ природѣ и въ желѣзной окалинѣ. Оно же образуется при накаливаніи на воздухѣ большинства солей закиси и окиси желѣза, такъ, напр., если углежелѣзистую соль FeCO_3 (природную или осадокъ отъ соды въ FeX^2) накалять, то она выдѣляетъ элементы угольной кислоты и оставляетъ магнитную окисъ. Эта степень окисленія желѣза притягивается магнитомъ, отъ чего и получила свое названіе; но она не всегда обладаетъ магнитными свойствами. Если магнитную окисъ растворять въ какой-либо кислотѣ, какъ HCl , не дѣйствующей окислительно, то первоначально образуется соль закиси желѣза, и остается окисъ желѣза, которая сама также можетъ переходить въ растворъ. Лучшимъ способомъ для приготовления гидрата магнитной окиси можетъ служить осажденіе амміакомъ смѣси солей закиси и окиси желѣза; но тогда необходимо приливать эту смѣсь къ амміаку, а не наоборотъ, потому что въ послѣднемъ случаѣ первоначально осаждаются только закисъ, а потомъ окисъ. Полученное соединеніе имѣетъ ярко-зеленый цвѣтъ и при высушиваніи даетъ черный порошокъ. Известны также и другія степени соединенія закиси желѣза съ окисью желѣза, также какъ и соединенія окиси желѣза съ другими основаніями. Такъ, напр., известны соединенія 4-хъ паевъ закиси желѣза съ 1-мъ паемъ окиси и 6-ти паевъ закиси съ 1 паемъ окиси. Они также магнитны и образуются при накаливаніи желѣза при доступѣ воздуха. Подобно имъ составлено магнезіальное соединеніе MgOFe^{O} . Получено оно при пропусканіи газообразнаго хлористаго водорода чрезъ накаленную смѣсь магнезій съ окисью желѣза. Тогда получаются кристаллическая окисъ магнезіи и черныя, блестящія, октаэдрическія кристаллы, имѣющіе вышеприведенный составъ. Это аналогъ алюминатовъ, напр., шпинели. Берггеймъ (1888) и Руссо (1891) получили много подобныхъ соед. окиси желѣза, и по видимому составъ ихъ отвѣчаетъ гидратамъ (вын. 22), известнымъ для окиси.

HMnO_4 , въ присутствіи кислотъ, напр.: $10\text{FeSO}_4 + 2\text{KMnO}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 = 5\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$. Эту реакцію легко наблюдать по измѣненію цвѣтовъ, легко уловить и конецъ ея, потому что KMnO_4 даетъ растворы ярко-краснаго цвѣта, и если приливать ихъ къ раствору соли закиси желѣза, то *въ присутствіи кислоты* тотчасъ происходитъ написанная реакція, и тогда растворъ обезцвѣчивается, потому что всѣ происходящія вещества очень слабо окрашиваютъ растворы. Лишь только вся FeO перешла въ $\text{Fe}^{\text{O}}\text{O}$ — прилитый избытокъ KMnO_4 сообщаетъ жидкости красный цвѣтъ (см. гл. 21).

Такимъ образомъ, при дѣйствіи окисляющихъ веществъ соли закиси желѣза FeX^2 переходятъ въ соли окиси FeX^3 , а при дѣйствіи восстанавливающихъ средствъ — обратно: соль окиси желѣза переходитъ въ соль закиси. Для полного превращенія можетъ служить, напр., сѣрнистый водородъ, при дѣйствіи котораго на соль окиси желѣза выдѣляется сѣра, напр.: $\text{Fe}^{\text{O}}\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{S} = 2\text{FeCl}_2 + 2\text{HCl} + \text{S}$. Подобнымъ же образомъ дѣйствуетъ сѣрноватисто-натровая соль: $\text{Fe}^{\text{O}}\text{Cl}_2 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{FeCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl} + \text{S}$. Металлическое желѣзо или металлическій цинкъ [20] въ присутствіи кислотъ, амальгама натрія и т. п. дѣйствуютъ водородомъ, выдѣляемымъ ими, также восстановительнымъ образомъ, и это составляетъ лучший способъ для восстановленія солей окиси въ соли закиси, напримѣръ: $\text{Fe}^{\text{O}}\text{Cl}_2 + \text{Zn} = 2\text{FeCl}_2 + \text{ZnCl}_2$. Такимъ образомъ **возможенъ всегда переходъ отъ соли закиси въ соли окиси и на оборотъ** [21].

[20] Мѣдь и ея закисъ также восстанавливаютъ окисъ желѣза въ закисъ, а сами переходятъ въ соль окиси. Сущность реакцій выражается уравненіями: $\text{Fe}^{\text{O}}\text{O} + \text{Cu}^{\text{O}} = 2\text{FeO} + 2\text{CuO}$ и $\text{Fe}^{\text{O}}\text{O} + \text{Cu} = 2\text{FeO} + \text{CuO}$; этимъ пользуются даже при анализѣ мѣдныхъ соединеній, причемъ о количествѣ мѣди судятъ по количеству полученной соли закиси желѣза. Для окончанія реакціи требуется избытокъ соли окиси желѣза. Здѣсь мы имѣемъ новый примѣръ обратной реакціи, такъ какъ закисъ желѣза или ея соль въ присутствіи щелочей переводитъ окисъ мѣди въ закисъ и въ самую мѣдь (Левель, Кнопль и др.).

[21] Упомянемъ также о реакціяхъ, которыми можно узнать, вполнѣ ли произошло

Окись желѣза Fe^2O^3 является въ природѣ и образуется въ видѣ краснаго порошка многими способами искусственно. Такъ, желѣзный купоросъ при накаливаніи оставляетъ красную окись желѣза, называемую колькотаромъ или мумією, употребляющеюся въ видѣ масляной красной краски, преимущественно для окраски кровель. То же вещество въ видѣ мельчайшаго порошка употребляется для полированія стекла, стальныхъ и др. металлическихъ предметовъ. Если сильно накалывать смѣсь желѣзнаго купороса съ избыткомъ поваренной соли, то образуется кристаллическая окись желѣза темно-фіолетоваго цвѣта, сходная съ нѣкоторыми природными видоизмѣненіями этого вещества. Когда желѣзный колчеданъ обжигается для полученія сѣрнистаго газа, то остается также окись желѣза (мумія). Если въ растворъ солей окиси желѣза прибавить щелочей, то осаждается бурый осадокъ водной окиси желѣза, при накаливаніи (даже при кипяченіи въ водѣ, то есть около 100° , по показанію Томази) легко выдѣляющій воду и оставляющій красную, безводную окись желѣза. Чистая окись желѣза не имѣетъ магнитныхъ свойствъ, но если ее накалить до бѣлокальнаго жара, то она выдѣляетъ кисло-

родъ и даетъ магнитную окись. Безводная окись желѣза, накаленная до высокой температуры, растворяется съ трудомъ въ кислотахъ (но въ крѣпкихъ растворима при нагрѣваніи, также при сплавленіи съ $KHSO^4$), тогда какъ водная окись желѣза, по крайней мѣрѣ та, которая осаждается изъ солей посредствомъ щелочей, весьма легко растворяется въ кислотахъ. Осаждающійся гидратъ окиси желѣза имѣетъ составъ $2Fe^2O^3 \cdot 3H^2O$ или $Fe^4H^6O^9$. Если эту обыкновенную водную окись обезводить нагрѣваніемъ, то она при накаливаніи въ нѣкоторый моментъ какъ бы загорается, то есть теряетъ нѣкоторое количество тепла. Это самонакалываніе зависитъ отъ внутренняго перемѣщенія, происходящаго при переходѣ изъ легко растворимаго (въ кислотахъ) состоянія въ трудно растворимое, но не зависитъ отъ потери воды, потому что совершается уже съ безводною окисью. Притомъ существуетъ гидратъ или водная окись желѣза, столь же плохо растворимая въ кислотахъ, какъ и сильно прокаленная безводная окись желѣза. Этотъ гидратъ, теряя воду или послѣ потери воды, не подвергается подобному самонагрѣванію, потому что при этомъ не происходитъ того внутренняго перемѣщенія (потери энергіи или тепла), какое свойственно обыкновенной окиси желѣза. Гидратъ окиси, трудно растворимый въ кислотахъ, имѣетъ составъ $Fe^2O^3 \cdot H^2O$. Этотъ гидратъ получается при продолжительномъ кипяченіи воды, въ которой взболтанъ гидратъ, полученный окисленіемъ закиси, а также, повидимому, иногда и изъ обычнаго гидрата при кипяченіи съ водою, послѣ долгаго стоянія. Переходъ одного гидрата въ другой замѣтенъ по перемѣнѣ цвѣта; гидратъ, легко растворяющійся, имѣетъ болѣе красный, а гидратъ малорастворимый—болѣе желтый цвѣтъ [22].

превращеніе соли закиси въ окись, или обратно. Лучшими реакціями для этой цѣли служатъ два вещества: красная соль Гмелина $FeK^3C^3N^6$ (см. далѣе) и роданистый калий $KCNS$. Первая соль съ солями закиси желѣза даетъ синій осадокъ нерастворимой соли, имѣющей составъ $Fe^5C^{12}N^{12}$, а съ солями окиси не даетъ осадка, а даетъ только бурое окрашиваніе, а потому, когда превращаютъ соль закиси въ соль окиси, судятъ о полнотѣ превращенія посредствомъ того, что берутъ каплю испытываемой жидкости на бумагу или на бѣлый фарфоровый предметъ и прибавляютъ къ этой каплѣ каплю раствора красной соли. Если произойдетъ при этомъ замѣтное синее окрашиваніе, то еще осталась часть закиси; если же его нѣтъ, то, значитъ, вся закись превращена въ окись. Роданистый калий съ солями закиси желѣза не даетъ замѣтнаго окрашиванія, а съ солями окиси въ самомъ разбавленномъ состояніи даетъ ярко-красное растворимое соединеніе, а потому, когда превращаютъ соль окиси въ соль закиси, поступаютъ, какъ выше сказано, испытывая каплю раствора роданистымъ калиемъ, по отсутствію краснаго цвѣта судятъ о полнотѣ превращенія всей окиси въ закись; если же окрашиваніе происходитъ, то превращеніе еще не совершено вполне.

[22] Два гидрата окиси желѣза характеризуются не только вышеуказанными свойствами, но также и тѣмъ, что первый гидратъ съ желтою солью $K^4Fe^6C^3N^3$ тотчасъ даетъ синее окрашиваніе, зависящее отъ образованія берлинскаго лазури, тогда какъ второй гидратъ нисколько не реагируетъ съ желтою солью. Если первый гидратъ облить азотной, соляной или какою-либо другою кислотою, то онъ вполне растворяется, а

Окиси желѣза отвѣчаютъ нормальныя соли Fe^2X^6 или FeX^3 , напр., чрезвычайно легко летучее **хлорное желѣзо** Fe^2Cl^6 , легко получающееся въ безводномъ состояннн при дѣйстви хлора на накалинное желѣзо [23]. Такова

второй гидратъ въ этихъ обстоятельствахъ, дающъ (и то не всегда) жидкость кирпичнаго цвѣта, которая кажется мутною и характеризуется тѣмъ, что не дающъ реакцн, свойственныхъ солямъ окиси желѣза (Пезанъ де-Сенъ-Жиль, Шереръ-Кестнеръ). Притомъ, эта жидкость осаждаетъ отъ малѣйшаго количества щелочныхъ солей водную окись желѣза. Такимъ образомъ здѣсь происходитъ коллоидальный растворъ (гидрозоль), совершенно соответствующій гидрозолу глинозема (гл. 17), по примѣру котораго можно получить и гидрозоль окиси желѣза. Если обыкновенный гидратъ окиси желѣза растворить въ уксусной кислотѣ, то получится растворъ вишне-краснаго цвѣта, имѣющій всѣ реакцн, свойственныя обыкновеннымъ солямъ окиси желѣза. Но если этотъ растворъ (полученный на холоду) нагрѣть до температуры кипѣнн, то его окрашиванне возрастаетъ, появляется запахъ уксусной кислоты, и въ растворѣ тогда уже содержится новое видоизмѣненн окиси желѣза. Если растворъ продолжать кипятить, то уксусная кислота выдѣляется и осаждается измѣненная водная окись желѣза. Если воспрепятствовать (въ закрытомъ или запаянномъ сосудѣ) испаренно уксусной кислоты и продолжать время нагрѣвать жидкость, то вся водная окись желѣза переходитъ въ нерастворимое видоизмѣненн и тогда, по прибавленн щелочной соли (къ полученному гидрозолу), осаждается вполне вся окись желѣза въ нерастворимомъ своемъ видоизмѣненн. Всѣ явленн, замѣчаемыя по отношенно къ окиси желѣза (коллоидальныя свойства, различныя видоизмѣненн, образование двойныхъ и основныхъ солей и т. п.), показываютъ, что это вещество, какъ SiO^2 , Al^2O^3 , Cr^2O^3 , Pb и т. п., полимеризовано, то есть представляетъ составъ $(Fe^2O^3)_n$.

[23] Изъ соединенн окиси желѣза наибольшее употребленн въ практикѣ (напр., въ медицинѣ для прижиганн, для остановки крови и т. п., oleum Martis) имѣетъ **хлорное желѣзо** Fe^2Cl^6 , легко происходящее при растворенн обыкновеннаго гидрата окиси желѣза въ соляной к. Въ безводномъ состоянн оно получается при дѣйстви хлора на накалинное желѣзо. Опытъ производится въ фарфоровой трубкѣ и тогда образуется твердое, летучее вещество, въ видѣ блестящихъ фиолетовыхъ чешуекъ, сильно притягивающихъ влажность воздуха, а при накалнванн съ водою разлагающихся на кристаллическую окись желѣза и хлористый водородъ: $Fe^2Cl^6 + 3H^2O = 6HCl + Fe^2O^3$. Хлорное желѣзо столь легко улетучивается, что его плотность паровъ можно было опредѣлить. При 440° она равна по отношенно къ водороду 164,0, формулѣ Fe^2Cl^6 соответствуетъ плотность 162,5. Водяной растворъ этой соли имѣетъ бурый цвѣтъ. При испаренн и охла-

же нормальная соль азотной кислоты, $Fe^2(NO^3)^6$. Она получается при раство-

женн раствора выдѣляются кристаллы, содержащн 6 или 12 частей кристаллизацонной воды, и можно думать, что тогда въ растворѣ имѣется не Fe^2Cl^6 , а $Fe^2(OH)^6HCl$, что, однако, нельзя утверждать съ увѣренностно. Хлорное желѣзо растворяется не только въ водѣ, но также и въ спиртѣ (сходно съ $MgCl^2$ и др.) и эфирѣ. Растворы въ послѣднихъ веществахъ, выставленныя на дѣйстви лучей солнца, обезвѣчиваются и осаждаются хлористое желѣзо $FeCl^2$, причемъ, конечно, выдѣляется хлоръ. Водяной растворъ хлорнаго желѣза, оставаясь долгое время, разлагается, выдѣляя осадокъ основной соли, что показываетъ нестойкость хлорнаго желѣза, какъ и другихъ солей окиси желѣза (вын. 22). Въ видѣ двойныхъ солей эта соль опять гораздо больше постоянна, какъ и всѣ соли окиси желѣза и какъ соли многихъ другихъ

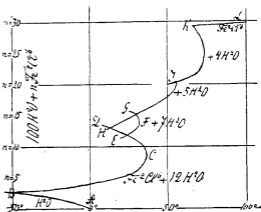


Диаграмма растворимости Fe^2Cl^6 . По оси абсциссъ отложены температуры, а ординатами служатъ п. если составъ раствора выражать $100H^2O + nFe^2Cl^6$. Кривая А В отличаетъ выдѣленн льда, а остальная образованно указанными кристалло-гидратовъ (по В. Розебу).

слабыхъ оснований. Хлористый калий, хлористый аммоній даютъ съ Fe^2Cl^6 весьма красивыя, красныя кристаллы двойной соли, имѣющн составъ $Fe^2Cl^6 \cdot 4KCl \cdot 2H^2O$. Эта соль при испаренн раствора разлагается, выдѣляя хлористый калий. В. Розебу (1892) подробно (какъ для $CaCl^2$, гл. 14, вын. 50) изучалъ, при измѣн. концентр. и темпер., выдѣленн разныхъ гидратовъ изъ насыщенныхъ растворовъ Fe^2Cl^6 и показалъ, что существуетъ 4 кристаллогидрата: съ 12, 7, 5 и 4-мя частями воды. Легче всего и обыкновенно получается желтооранжевый малогироскоп. гидр. $Fe^2Cl^6 \cdot 12H^2O$, который плавится при 37° ; его растворимость при разныхъ темпер. выражена на прилагаемомъ чертѣжъ кривою BCD, гдѣ точка В отвѣчаетъ образованно при -55° криогидрата, содержащаго около $Fe^2Cl^6 + 36H^2O$, точка С соответствуетъ темпер. плавленн ($+37^\circ$), а вѣтъ CD — пониженно темпер. кристаллизацн при повыш. содержания соли или при уменьшенн сод. воды (на прилаг. рисункѣ по оси абсциссъ

рени желѣза въ избыткѣ азотной кислоты, по возможности предупреждая

нагрѣваніе [24]. Средняя соль выдѣляется изъ бурого раствора, когда онъ

отложены температуры, а по оси ординатъ отложены y въ формулѣ $y\text{Fe}^2\text{Cl}^6 + 100\text{H}^2\text{O}$. Когда къ расплавленному предшествующему гидрату ($12\text{H}^2\text{O}$) прибавлять безводной соли Fe^2Cl^6 или его отчасти испарять, то легче всего образуются красно-бурые крупные весьма гигроскопич. кристаллы $\text{Fe}^2\text{Cl}^6 \cdot 5\text{H}^2\text{O}$ (Фришпе), плавящіяся при 56° , растворимость которыхъ изображена кривою HJ , представляющею также небольшую вѣтвь у конца J , выражающею опять пониженіе температуры кристаллизаціи при повыш. содержанія Fe^2Cl^6 . Кромѣ этихъ кривыхъ и растворимости безводной соли, выраженной линіею KL (до 100° , выше начинаетъ выдѣляться хлоръ), Розебумъ даетъ еще двѣ кривыя EFG и JK , отвѣчающія кристаллогидратамъ $\text{Fe}^2\text{Cl}^6 \cdot 7\text{H}^2\text{O}$ (плавится $+32^\circ,5$, то-есть ранѣе, чѣмъ всѣ другіе) и $\text{Fe}^2\text{Cl}^6 \cdot 4\text{H}^2\text{O}$ (плавится $73^\circ,5$), замѣченнымъ Розебумомъ при систематическомъ изученіи растворовъ хлорнаго желѣза.

Еще болѣе образцовымъ изслѣдованіемъ того же голландскаго ученаго должно считать опредѣленіе нѣк. условій образованія кристалловъ двойной соли $(\text{NH}^4\text{Cl})_4\text{Fe}^2\text{Cl}^6 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$, полученной въ 1839 г. Фришпе, легко образующейся изъ крупнаго раствора Fe^2Cl^6 , по прибавленіи нашатыря, въ видѣ гранатовыхъ ромбическихъ кристалловъ, которые послѣ растворенія въ водѣ вновь не образуются при испареніи раствора — пока не выдѣлится масса нашатыря. Розебумъ (1892) нашелъ, что когда на 100 частей H^2O содержится въ растворѣ a частицъ NH^4Cl и b частицъ Fe^2Cl^6 , то при 15° выдѣляются или: 1) кристаллы $\text{Fe}^2\text{Cl}^6 \cdot 12\text{H}^2\text{O}$, когда a отъ 0 до 1,1 и b отъ 4,65 до 4,8, или 2) смѣсь этихъ кристалловъ и двойной соли, когда $a = 1,36$ и $b = 4,47$, или 3) двойная соль $\text{Fe}^2\text{Cl}^6 \cdot 4\text{NH}^4\text{Cl} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$, когда a отъ 2 до 11,8 и b отъ 3,1 до 4,63, или 4) смѣсь нашатыря съ солью желѣза (она кристаллизуется въ отдѣльныхъ кубкахъ, Retgers, Lehmann), когда a отъ 7,7 до 10,9, а b менѣе 3,38, или 5) нашатырь, когда $a = 11,88$. А такъ какъ въ двойной соли $a : b = 4 : 1$, то и очевидно, что двойная соль выдѣляется только тогда, когда это отношеніе $a : b$ менѣе, чѣмъ $4 : 1$ (т. е. когда Fe^2Cl^6 преобладаетъ). Чтобы сдѣлать очевиднымъ указанное, прилагаемъ чертежъ, въ которомъ по оси абсциссъ отложены a или число частицъ NH^4Cl на $100\text{H}^2\text{O}$, а по ординатамъ b или число частицъ Fe^2Cl^6 . Кривыя $ABCD$ отвѣчаютъ насыщенію и представляютъ изотерму 15° . Часть AB соответствуетъ выдѣленію Fe^2Cl^6 (возсхожденіе этой кривой показываетъ, что растворимость Fe^2Cl^6 отъ подмѣси NH^4Cl возрастаетъ, растворимость же NH^4Cl отъ подмѣси Fe^2Cl^6 убываетъ), часть BC двойной соли и часть CD — смѣсь нашатыря съ солью желѣза, прямая же OF отвѣчаетъ отношенію $\text{Fe}^2\text{Cl}^6 : 4\text{NH}^4\text{Cl}$ или $a : b = 4 : 1$. Часть кривой CE означаетъ, что въ растворѣ еще можетъ быть введена двойная соль безъ разрушенія, но изъ раствора выдѣляется уже смѣсь нашатыря съ солью желѣза (см. гл. 24, вын.

9 bis). Умноженіе подобныхъ, хорошо изученныхъ случаевъ растворенія, могло бы значительно продвинуть свѣдѣнія о растворахъ,

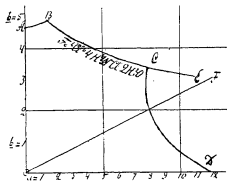


Диаграмма образованія, при 15° двойной соли $\text{Fe}^2\text{Cl}^6 \cdot 4\text{NH}^4\text{Cl} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$ или $\text{Fe}(\text{NH}^4)_4\text{Cl}_4 \cdot \text{H}^2\text{O}$ (по Б. Розебуму). По оси абсциссъ отложено число a частицъ NH^4Cl , а по оси ординатъ b число частицъ Fe^2Cl^6 на $100\text{H}^2\text{O}$. Образованію двойной соли отвѣчаетъ кривая BCD .

двойныхъ соляхъ, вліянію воды, равновѣсіяхъ, изоморфныхъ смѣсяхъ и т. п. сторонахъ химическихъ отношеній. Этотъ предметъ входитъ въ физич. химію.

[24] Нагрѣваніе и даже вода разлагаетъ среднія соли окиси желѣза, образуя основныя соли, которыя могутъ быть приготовлены различными способами. Обыкновенный гидратъ окиси желѣза растворяется въ растворахъ $\text{Fe}^2(\text{NO}^3)_6$, если въ нихъ находится двойное количество желѣза, то-есть тогда происходитъ основная соль, въ которой находится Fe^2O^3 (въ видѣ гидрата) $+ 2\text{Fe}^2(\text{NO}^3)_6 = 3\text{FeO}(\text{NO}^3)_4$, по типу Fe^3OX^4 (вѣроятно въ ея составъ входитъ вода). При значительномъ количествѣ окиси желѣза получаютъ нерастворимыя основныя соли, содержащія различныя количества водной окиси желѣза. Такъ, при кипяченіи раствора вышеуказанной основной соли, выдѣляется осадокъ, содержащій $4(\text{Fe}^2\text{O}^3)_2 \cdot 2(\text{N}^2\text{O}^4)_3 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$, который, вѣроятно, содержитъ $2\text{Fe}^2\text{O}^3(\text{NO}^3)_2 + (\text{Fe}^2\text{O}^3)_2 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$. Если растворъ основныхъ азотныхъ солей запаять въ трубку и потомъ погрузить въ кипящую воду, то цвѣтъ раствора переищляется, точно такъ же, какъ и (вын. 22) растворъ въ уксусной кислотѣ и какъ въ соляхъ Cr^2O^3 . Полученный растворъ имѣетъ сильный запахъ азотной кислоты и отъ капли сѣрной или соляной кислоты осаждаютъ нерастворимое видоизмѣненіе водной окиси желѣза.

Средняя орто-фосфорно-желѣзная соль, растворимая въ сѣрной, соляной и азотной кислотахъ, не растворяется въ уксусной кислотѣ. Составъ этой средней соли окиси желѣза въ безводномъ состояніи FePO^5 , потому что въ орто-фосфорной кислотѣ три водорода, а желѣзо, въ состояніи солей окиси, замѣняетъ три пая водорода. Для полученія этой соли должно взять уксусную соль окиси желѣза,

сгущенъ подъ колоколомъ надъ сѣрною кислотою. Тогда средняя соль $\text{Fe}^2(\text{NO}^3)_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется въ отличіи образованныхъ совершенно безцвѣтныхъ кристаллахъ, расплывающихся на воздухѣ, плавающихъ при 35° , растворимыхъ и водою разлагаемыхъ [25]. О разложеніи этомъ можно су-

а не какую-либо другую, а она съ $\text{Na}^+\text{HPO}_4^-$ даетъ бѣлый осадокъ FePO_4 , содержащій воду. Если желто-красный растворъ Fe^2Cl^+ смѣшать съ растворомъ уксусно-натровой соли въ избыткѣ, жидкость принимаетъ тогда интенсивный бурый цвѣтъ, что и доказываетъ образование уксусной соли окиси желѣза, а тогда прибавить $\text{Na}^+\text{HPO}_4^-$, то также образуется бѣлый студенистый осадокъ FePO_4 . При этомъ желѣзо все можетъ быть переведено въ осадокъ, и тогда жидкость обезцвѣчивается. Если эту среднюю соль облить растворомъ орто-фосфорной кислоты, то происходитъ кристаллическая кислая соль $\text{FeH}^+(\text{PO}_4)^-$. Если въ растворѣ будетъ избытокъ не фосфорной кислоты, а окиси желѣза, въ осадкѣ будетъ основная соль. Если растворить FePO_4 въ HCl и прибавить NH_3 , то, при нагреваніи, осаждается соль, которая, послѣ долгаго промыванія водою и прокалыванія (для удален. воды), имѣетъ составъ $\text{Fe}^2\text{P}^2\text{O}_7$, т. е. $(\text{Fe}^2\text{O}^3)_2(\text{P}^2\text{O}_7)$. Въ водномъ состояніи эту соль можно представить, какъ гидратъ окиси желѣза $\text{Fe}^2(\text{HO})^2$, въ которомъ $(\text{HO})^2$ замѣнены эквивалентною группою PO_4^- . Вообще, когда къ раствору, содержащему избытокъ соли окиси желѣза и нѣкоторое количество фосфорной кислоты, прибавить аммиака—получается осадокъ, содержащій всю фосфорную кислоту въ массѣ окиси желѣза.

Окись желѣза характеризуется, какъ слабое основаніе, еще и тѣмъ, что легко даетъ двойныя соли, напр., поташные желѣзные квасцы имѣютъ составъ $\text{Fe}^2(\text{SO}_4)^2 \cdot \text{K}^2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ или $\text{FeK}(\text{SO}_4)^2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Получаются они въ видѣ слегка розовыхъ, большихъ октаэдровъ правильной системы, при простомъ смѣшеніи раствора сѣрно-кальевой соли съ растворомъ сѣрно-желѣзной соли $\text{Fe}^2(\text{SO}_4)^2$, получаемой раствореніемъ окиси желѣза въ сѣрную кислоту. Рубидіево-желѣзные квасцы хорошо кристаллизуются при $+2^\circ$, $+3^\circ$, а при 33° плавятся, разлагаясь (Ердманъ), что можетъ служить для отдѣленія Rb отъ K .

[25] Повидимому, всѣ среднія гидратныя соли окиси желѣза безцвѣтны, а тотъ бурый цвѣтъ, который свойственъ ихъ растворамъ, надо думать, принадлежитъ основнымъ солямъ окиси. Замѣчательный примѣръ кажущагося измѣненія цвѣта солей представляютъ шавелевыя соли закиси и окиси желѣза. Первая изъ нихъ въ сухомъ видѣ желтаго цвѣта, хотя обыкновенно соли закиси зеленого цвѣта, а соль окиси безцвѣтна или слабо-зеленовата. Когда средняя соль окиси растворяется въ водѣ, то она, какъ многія соли, вѣроятно, разлагается водою на кислоту и основную соль, и эта послѣдняя даетъ растворъ бурого цвѣта. Желѣзные квасцы

идутъ по тому, что растворъ получается бурый и вновь всей соли онъ уже не выделяетъ, а даетъ отчасти основную соль. Средняя соль (постоянная только при избыткѣ HNO^3) разлагается очень легко и вполнѣ при нагреваніи, даже съ водою, при 130° , чѣмъ и пользуются для удаленія желѣза (а также и нѣкоторыхъ другихъ окисловъ вида R^2O^3) отъ многихъ другихъ основаній (вида RO), азотнокислыя соли которыхъ гораздо болѣе постоянны. Соли окиси желѣза FeX^3 , переходя въ соли закиси FeX^2 , дѣйствуютъ окислительно, что видно не только въ томъ, что съ H_2S даютъ сѣру, но и въ томъ, что съ KJ выделяютъ, какъ многіе окислители, іодъ [25 bis].

Кромѣ окиси и закиси, желѣзо даетъ еще одну степень окисленія, содержащую вдвое больше кислорода, чѣмъ окись, но столь непостоянную, что ни въ состояніи свободномъ, ни въ видѣ

почти безцвѣтны, водою легко разлагаются и служатъ лучшимъ доказательствомъ указанного предположенія. Параллельное изученіе явленій, свойственныхъ растворамъ солей Fe^2O^3 и Cr^2O^3 , могло бы, по моему мнѣнію, быть весьма полезнымъ пріобрѣтеніемъ для исторіи водныхъ растворовъ вообще.

[25 bis] Реакція $\text{FeX}^3 + \text{KJ} = \text{FeX}^2 + \text{KX} + \text{J}$ въ растворахъ совершается сравнительно медленно, не доходя до конца (зависитъ отъ массы) и обратима. Приводимъ въ этомъ отношеніи нѣкоторыя числа изъ обширнаго изслѣдованія Seubert и Rohrer (1894). Для изслѣдованія взяты растворы, содержащія $\frac{1}{10}$ граммаго эквивалента вѣса $\text{Fe}^2(\text{SO}_4)^2$ (т. е. содерж. въ литрѣ 20 гр. соли) и соответственный растворъ KJ , а освобождающійся іодъ опредѣляется (по прибавленіи крахмала) опредѣленнымъ (также $\frac{1}{10}$ нормальнымъ) растворомъ $\text{Na}^+\text{S}_2\text{O}_3^-$ (см. гл. 20, вын. 42). Ходъ реакціи выраженъ количествомъ освобожденнаго іода въ процентахъ противу теоретическаго. Измѣнялось, напр., количество диоксига калия, т. е. брали: $\text{Fe}^2(\text{SO}_4)^2 + ?\text{KJ}$:

n =	1	2	3	6	10	20
Черезъ 15'	11,4	26,3	40,6	73,5	91,6	96,0
— 30'	14,0	35,8	47,8	78,5	94,3	97,4
— 1 часть	19,0	42,7	56,0	84,0	95,7	97,6
— 10 —	32,6	56,0	75,7	93,2	96,5	97,6
— 48 —	39,4	67,7	82,6	93,4	96,6	97,6

Подобныя же результаты получены для FeCl^3 , но тогда колич. освобождающагося іода немного болѣе. Увеличивая массу FeX^3 на KJ и замѣняя его HJ , получаютъ подобныя же результаты (см. гл. 21, вын. 26). Подобныя примѣры показываютъ, что въ скоростяхъ реагированія и во вліяніи дѣйствующихъ массъ содержитсяъ особый интересъ современной теоретической химіи.

гидрата этотъ окисель не получается, и каждый разъ, когда наступаютъ такія условія двойного разложенія, что онъ долженъ выдѣлиться въ свободномъ состояніи, онъ разлагается на кислородъ и окись желѣза. Известенъ онъ въ видѣ солей, а именно — постоянно въ присутствіи щелочей, образуетъ съ ними соль, имѣющую, впрочемъ, явственно щелочную реакцію, и потому онъ есть слабый кислотный окисель. Мелкое желѣзо, накаленное съ селитрою или бертолетовою солью, даетъ поташную соль состава K^2FeO^4 , та же соль образуется, когда чугунъ (но не желѣзо) служитъ анодомъ въ растворѣ ѣдкаго кали. Гидратъ, отвѣчающій этой соли, долженъ имѣть составъ H^2FeO^4 . Его называютъ **желѣзною кислотою**. Ангидридъ ея долженъ содержать FeO^3 или Fe^2O^6 — вдвое болѣе кислорода, чѣмъ окись. Если растворъ желѣзно-каліевой соли смѣшать съ кислотою, то долженъ образоваться свободный гидратъ, но онъ тотчасъ разлагается: $(2K^2FeO^4 + 5H^2SO^4 = 2K^2SO^4 + Fe^2(SO^4)^3 + 5H^2O + O^3)$, выдѣляя кислородъ. Если взято будетъ мало кислоты или если растворъ K^2FeO^4 нагрѣвать съ растворомъ солей другихъ металловъ, то все же выдѣляется окись желѣза, напр.: $2CuSO^4 + 2K^2FeO^4 = 2K^2SO^4 + O^3 + Fe^2SO^4 + 2CuO$ (обѣ послѣднія окиси выдѣляются, конечно, въ видѣ гидратовъ). Это показываетъ, что не только гидратъ H^2FeO^4 , но и соли тяжелыхъ металловъ, отвѣчающія этой высшей степени окисленія желѣза, не образуются реакціями двойного разложенія. Но баритовая соль $BaFeO^4$, мало растворимая въ водѣ, происходитъ отъ прибавленія раствора $BaCl^2$, указывая сходство съ сѣрною кислотою. Растворъ K^2FeO^4 дѣйствуетъ, очевидно, какъ сильное окисляющее средство, переводитъ, напр., MnO въ MnO^2 , SO^2 въ SO^3 , $C^2H^2O^4$ въ CO^2 и т. д. [26].

[26] Если пропускать хлоръ черезъ крѣпкій растворъ ѣдкаго кали, въ которомъ разболтана водная окись желѣза, то мутная жидкость приобретаетъ темный, гранатно-красный цвѣтъ и содержитъ желѣзно-каліевую соль: $10KNO + Fe^2O^3 + 3Cl^2 = 2K^2FeO^4 + 6KCl + 5H^2O$. Хлоръ не должно пропускать въ избытокъ, иначе соль вновь разрушается, хотя способъ распадаенія при этомъ и неизвѣстенъ, впро-

Основныя химіи.

Желѣзо даетъ, такимъ образомъ, слѣдующія степени окисленія: RO , R^2O^3 и RO^3 ; можно было бы ждать промежуточныхъ степеней RO^2 (отвѣчаетъ ж. колчедану FeS^2) и R^2O^5 , но онѣ неизвѣстны для желѣза [26 bis]. Низшая степень окисленія имѣетъ ясный основной характеръ, высшая — слабый кислотный; въ свободномъ видѣ постоянна только окись Fe^2O^3 , а закись FeO поглощаетъ кислородъ, FeO^3 выдѣляетъ его. То же имѣемъ и для другихъ элементовъ: характеръ cadaго опредѣляется относительно степени постоянства извѣстныхъ степеней окисленія. Закиси отвѣчаютъ соли FeX^2 , окиси FeX^3 или Fe^2X^6 , а въ желѣзной кислотѣ виденъ типъ FeX^6 , такъ какъ ея соль есть $FeO^6(KO)^2$, подобно K^2SO^4 , K^2MnO^4 , K^2CrO^4 и т. п. Слѣдовательно, желѣзо даетъ соединенія типовъ FeX^2 , FeX^3 и FeX^6 , но этотъ послѣдній, какъ типъ NX^5 , не является отдѣльно, а только тогда, когда X разнородны, напр., для азота

чѣмъ, вѣроятно, образуются Fe^2Cl^6 и бертолетова соль.

[26 bis] Когда было получено Мондомъ и его сотрудниками примѣчательнѣйшее летучее соединеніе $Ni(CO)^4$, далѣе (въ этой главѣ) описываемое, тогда Мондъ и Квинке (1891), а также Бертелло показали, что желѣзо въ струѣ окиси углерода, при нѣкоторыхъ условіяхъ, также способно улетучиваться и образуетъ соедин., подобное никкелевому. Роско и Скуддеръ тогда же показали, что при проведеніи и сохраненіи въ скатомъ (давл. 8 атм.) видѣ водяного газа (а равно и обыкновеннаго газа, содержащаго немного CO) замѣчается улетученіе части желѣза черезъ стѣнки сосуда, и при горѣніи такого газа осаждается нѣкоторое количество окисловъ желѣза. Чтобы получить летучее соединеніе желѣза съ окисью углерода, Мондъ приготовляетъ порошокатое желѣзо прокаливаніемъ шавелевой соли въ струѣ водорода и послѣ охлажденія до $80^\circ - 45^\circ$ пропускаетъ CO , причѣмъ желѣзо (хотя и очень медленно) образуетъ летучее соединеніе, содержащее $Fe(CO)^4$ (какъ бы по типу очень высокому FeX^2); оно при охлажденіи стужается въ жидкость (слегка окрашенную, вѣроятно, отъ начала разложенія) уд. вѣса 1,47, застывающую при -21° , кипящую около 103° и обладающую плотностію пара (около 6,5 въ отнош. къ воздуху); соответствующею выше указанной формулѣ; при 180° она разлагается. Вода и слабыя кислоты на нее не дѣйствуютъ, а отъ дѣйствія свѣта она разлагается и образуетъ твердое нелетучее кристаллическое желтое соединеніе $Fe^2(CO)^7$, которое уже при 80° разлагается, образуя вновь $Fe(CO)^4$.

въ видѣ $\text{NO}^2(\text{HO})$, NH^4Cl и т. п., для желѣза въ видѣ $\text{FeO}^2(\text{OK})^2$; но все же типъ FeX^6 существуетъ и, слѣдова- тельно, FeX^2 и FeX^3 суть соединенія такія, какъ NH^3 , которыя способны къ дальнѣйшимъ присоединеніямъ до FeX^6 и далѣе, что отчасти, быть можетъ, и выражается въ способности солей закиси и окиси желѣза давать соединенія съ кристаллизационною водою, двойныя и основныя соли, прочность которыхъ опредѣляется качествомъ элементовъ, присоединяющихся къ типамъ FeX^2 и FeX^3 . Поэтому уже можно ждать усложненныхъ соединеній, отвѣчающихъ закиси и окиси желѣза. Въ числѣ ихъ особенно интересенъ рядъ синеродистыхъ соединеній, образование и характеръ которыхъ опредѣляется не только свойствомъ желѣза давать соединенія сложныхъ типовъ, но и такою же способностью синеродистыхъ соединеній, какъ нитриловъ (гл. 9), у которыхъ ясно развито свойство полимеризоваться и вообще давать усложненные соединенія [27].

Изъ синеродистыхъ соединеній желѣза можно было бы ожидать двѣ степени: $\text{Fe}(\text{CN})^2$, соответственно закиси, и другую $\text{Fe}(\text{CN})^3$, соответствующую окиси. Въ дѣйствительности же, кромѣ нихъ, известны многія другія соединенія, гораздо болѣе сложныя, промежуточныя. Они соответствуютъ двойнымъ солямъ, столь легко образуемымъ синеродистыми металлами. Особенно известны, весьма постоянны, часто употребляются и легко получаютъ двѣ слѣдующія двойныя соли: 1) **желѣзисто-синеродистый калий** или **желтая соль**, двойная соль синеродистаго калия и синеродистаго желѣза, соответствующаго закиси; ея составъ $\text{Fe}^2\text{CN}^4\text{KCN}$, въ кристаллахъ содержитъ три пая воды

[27] Для пониманія способности Fe давать различныя соединенія съ CN, быть можетъ, не излишне обратить вниманіе на то, что Fe соединяется не только съ углеродомъ, но и съ азотомъ. *Азотистое желѣзо* Fe^2N получено Fowler'омъ при нагреваніи порошка желѣза въ струѣ NH^3 при температурѣ плавленія свинца, но опытъ не повторенъ. Судя по реакціямъ желѣзисто-синерод. соед., ихъ должно причислить къ „комплекснымъ“, представляющимъ нѣк. средство съ органическими соед., ибо Fe и CN въ первыхъ не реагируютъ обычными способами, какъ въ органич. соед. кислотные элементы.

$\text{K}^4\text{Fe}^2\text{CN}^6\text{N}^3\text{O}^2$ 2) Другая есть **желѣзисто-синеродистый калий**, или **красная соль**, или **соль Гмелина**; она содержитъ также синеродистый калий съ синеродистымъ желѣзомъ, но отвѣчающимъ окиси; ея составъ $\text{Fe}(\text{CN})^3\text{KCN}$ или $\text{K}^3\text{Fe}^2\text{CN}^6$. Въ ея кристаллахъ не содержится воды. Она получается изъ первой при дѣйствіи хлора, отнимающаго одинъ пай калия. Этимъ обыкновеннымъ солямъ отвѣчаетъ цѣлый рядъ другихъ **желѣзисто-синеродистыхъ** соединеній. Прежде чѣмъ говорить о приготовленіи и свойствахъ этихъ двухъ замѣчательныхъ и въ обычныхъ условіяхъ весьма постоянныхъ солей, должно обратить вниманіе на то, что ни въ одной изъ нихъ обыкновенные реагенты не производятъ такихъ двойныхъ разложеній, какія соответствуютъ другимъ солямъ закиси и окиси желѣза, и обѣ показываютъ рядъ примѣчательныхъ и самобытныхъ реакцій [27 bis]. Такъ, растворы этихъ солей имѣютъ среднюю реакцію (у KCN она щелочная), ни воздухомъ, ни слабыми кислотами, ни водою не измѣняются (что свойственно раствору KCN), вѣдкія щелочи не осаждаютъ изъ раствора этихъ солей гидратовъ закиси и окиси желѣза; съ Na^2CO^3 также не происходитъ осадковъ. Это заставило прежнихъ изслѣ-

• [27 bis] Что свойственно именно такъ называемымъ „комплекснымъ“ соединеніямъ, о природѣ которыхъ личное мое мнѣніе болѣе или менѣе выражено ранѣе и вслѣдствіе этого, въ текстѣ. По моему мнѣнію, признаніе сложныхъ радикаловъ или остатковъ болѣе всего и чаще всего есть лишь простое описаніе или выраженіе факта, очень мало дающее для предвидѣнія (а оно составляетъ прямую цѣль совершенствующагося познанія). Напр. признаніе $\text{Fe}(\text{CN})^3$ не указываетъ на то, что этотъ остатокъ соединяется съ K^3 или K^4 , въ свободномъ видѣ не является, $\text{R}(\text{OH})^3$ или $\text{R}(\text{NH}^2)^3$ не даетъ и т. п., и эти явленія, которыя представляютъ его соединенія, проще и плодотворнѣе понимаются, когда признаемъ въ нихъ просто двойныя соли закиси и окиси желѣза и признаемъ, что вообще, сложныя частицы, содержащія многоэквивалентныя атомы, по существу дѣла, легко могутъ перестраиваться (изомерія), чему примѣры даютъ какъ углеродистыя, такъ и комплексныя соединенія. Для того же, чтобы судить о строеніи и перестройкѣ, необходимо столь подробное изученіе реакцій, какое существуетъ для органическихъ соединеній. На основаніи соображеній этого рода я считаю признаніе радикала $\text{Fe}(\text{CN})^3$ (желѣзистаго синерода) излишнимъ.

дователей признавать въ описываемыхъ соляхъ особыя самостоятельныя группировки. Считали желтую соль содержащимъ сложный радикалъ FeC^{N}_6 , соединенный съ калиемъ, а именно съ K^4 , а въ красной соли признавали другую степень соединения, а именно съ K^5 . Это подкрѣпляли тѣмъ, что K въ обѣихъ соляхъ можно замѣнить любымъ другимъ металломъ, и даже водородомъ, а желѣзо въ нихъ такъ не замѣнимо, какъ въ синеродистыхъ, аммиачныхъ или азотныхъ соляхъ азотъ не вступаетъ въ двойныя разложения, находясь въ видѣ сложныхъ радикаловъ CN , NH^4 , NO^2 . Такое представление, однако, совершенно излишне для объясненія особенностей въ реакціяхъ такихъ соединений, каковы двойныя соли. Если соль магнія, осаждаемая ѣдкимъ кали, не даетъ осадка въ присутствіи нашатыря, то это очень явственно понимается изъ того, что нашатырь съ солью магнія образуетъ растворимую двойную соль, не разлагаемую щелочами, слѣд. нѣтъ надобности объяснять особенности реакцій этой двойной соли образованіемъ новаго сложнаго радикала. Точно также, въ присутствіи избытка винной кислоты, соли окиси мѣди не даютъ осадка съ KNO потому, что образуется двойная соль. Для синеродистыхъ соединений эти особенности еще понятнѣе, чѣмъ для всякихъ другихъ, потому что во всѣхъ синеродистыхъ соединенияхъ, какъ непредѣльныхъ, ясно проявляется склонность къ усложненію, а въ двойныхъ соляхъ эта склонность находить удовлетвореніе. Проявленіе особаго характера именно въ синеродистыхъ двойныхъ соляхъ тѣмъ удобнѣе понимается, что въ самомъ KCN , равно какъ и въ HCN , мы видѣли не мало своеобразнаго, не встрѣчающагося у тѣхъ галлоидныхъ соединений KCl и HCl , съ которыми привыкли сравнивать синеродистыя соединенія. Если обратимся къ сравненію синеродистыхъ соединений съ аммиачными, то эти особенности отчасти станутъ явственными. Такъ и въ присутствіи амміака реакціи многихъ соединений значительно измѣняются. Если прибавимъ къ этому, что присутствіе многихъ углеродистыхъ (органическихъ) соединений зачастую

совершенно извращаетъ реакціи солей, то особенности нѣк. двойныхъ синеродистыхъ металловъ еще менѣе покажутся странными, такъ какъ онѣ содержатъ углеродъ. Измѣненіе же реакцій отъ присутствія углерода или азота можно уподобить тому, что кислородъ, входя въ составъ, также и очень глубоко мѣняетъ реакціи. Хлоръ не открывается азотно-серебряною солью, если онъ входитъ въ видѣ хлорноватой соли KClO^3 , какъ онъ открывается въ KCl , желѣзо въ закиси и окиси имѣетъ разныя реакціи и т. д. Сверхъ всего этого должно обратить вниманіе также и на то обстоятельство, что легкая измѣнчивость азотной кислоты въ ея щелочныхъ соляхъ значительно уменьшилась, и вообще свойства соли и кислоты часто во многомъ отличаются. А на всякую двойную соль должно смотрѣть, какъ на особый родъ солеобразныхъ соединеній. KCN есть какъ бы основаніе, FeC^{N}_6 — какъ бы кислотная часть соли. Въ отдѣльности они могутъ быть неустойчны, а соединенные вмѣстѣ образуютъ болѣе или менѣе постоянное двойное соединеніе; при актѣ соединенія энергія элементовъ выдѣлилась, они, какъ говорится, насытили другъ друга. Конечно, все это — не окончательныя объясненія, но въѣдъ допущеніе особаго сложнаго радикала тѣмъ менѣе заслуживаетъ этого названія.

Желтая соль $\text{K}^4\text{FeC}^{\text{N}}_6$ происходитъ весьма легко при смѣшеніи растворовъ FeSO^4 и 2KCN . Сперва образуется бѣлый, синѣющій на воздухѣ, осадокъ FeC^{N}_6 , но онъ растворяется въ избыткѣ KCN , образуя желтую соль. Прокаливая животный, азотистый уголь, напр., роговой, изъ кожаныхъ обрѣзковъ и т. п., съ поташомъ въ желѣз. сосудахъ [27 tri], и кипятя потомъ на воздухѣ полученную массу съ водою, получаютъ ту же желтую соль, причѣмъ сперва происходитъ KCN , который даетъ желтую соль. Приэтомъ можно замѣнить азотистый (животный) уголь обыкновеннымъ древеснымъ, пропитывая его поташомъ и прокаливая

[27 tri] Сѣра животныхъ остатковъ даетъ при этомъ соед. FeKS^2 , которое съ KCN и образуетъ при дѣйствіи воды K^5S , KCNS и желтую соль.

въ азотѣ или въ амміакѣ и кипятя полученную массу въ водѣ съ окисью желѣза [28]. Такъ получаютъ на заводахъ большія массы желтой соли, называемой у насъ **синь-каля** (prussiate de potasse, Blutlaugensalz — кровещелочная соль).

Калій желтой соли двойнымъ разложениемъ легко замѣняется въ растворахъ многими другими металлами. Водородная соль или **желѣзисто-синеродистая кислота** $H^4FeC^6N^6$ получается, смѣшивая крѣпкіе растворы желтой соли и соляной кислоты. По прибавленіи эфира и устраниая доступъ воздуха, получаютъ приэтомъ кислоты прямо въ видѣ бѣлаго, едва кристаллическаго осадка, синѣющаго на воздухѣ (какъ и FeC^2N^2 , отъ образованія синихъ соединений FeC^2N^2 съ FeC^3N^3 , а потому примѣняется въ ситцепечатаніи). Она растворима въ водѣ и спиртѣ, но не въ эфирѣ, имѣетъ ясныя кислыя свойства, разлагаетъ углекислыя соли, что и даетъ возможность легко приготовить растворимыя, имѣющія среднюю реакцію и сходныя съ желтою, соли щелочныхъ и щелочно-земельныхъ металловъ. Растворы этихъ солей съ солями прочихъ металловъ даютъ осадки, потому что желѣзисто-

синеродистыя соли тяжѣлыхъ металловъ не растворимы. Приэтомъ K^4 желтой соли или только часть его замѣняется эквивалентнымъ количествомъ тяжелаго металла. Такъ, прибавляя соли окиси мѣди къ раствору желтой соли, получаютъ красный осадокъ, заключающій еще половину калія желтой соли: $K^4FeC^6N^6 + CuSO^4 = K^2CuFeC^6N^6 + K^2SO^4$, а если поступить обратно (тогда соль мѣди будетъ въ избыткѣ), то весь калій замѣняется мѣдью, образуется краснобурый осадокъ $Cu^2FeC^6N^6 \cdot 9H^2O$. Реакція эта, равно и другія, подобныя ей [28 bis], очень чувствительныя и могутъ служить для открытія металловъ въ растворахъ, тѣмъ болѣе, что цвѣтъ осадковъ часто различается весьма ясно съ замѣною одного металла другимъ. Соли Zn, Cd, Pb, Sb, Sn, закиси мѣди, Ag, Au даютъ бѣлые осадки, соли окиси мѣди, урана, титана и молибдена — **краснобурые**, никкеля, кобальта и хрома — **зеленые**. Съ солями закиси желѣза желтая соль даетъ, какъ уже упоминали, бѣлый синѣющій осадокъ, $Fe^2FeC^6N^6$ или FeC^2N^2 , а съ солями окиси желѣза она даетъ синій осадокъ, называемый **берлинскою лазурью**. Приэтомъ калій мѣняетъ мѣсто съ желѣзомъ, а потому реакція выражается такъ: $2Fe^2C^2N^2 + 3K^4FeC^6N^6 = 12KCl + 4Fe^4Fe^3C^18N^18$. Последняя формула и выражаетъ составъ берлинской лазури. Слѣдовательно, это есть соединеніе $4Fe(CN)^3 + 3Fe(CN)^2$. Именно для этой синей краски приготавливаютъ на заводахъ много желтой соли, а берлинскою лазурью красятъ сукна, ткани, ее употребляютъ какъ сыпучую, словомъ — это одна изъ обыкновеннѣйшихъ синихъ красокъ. Она нерастворима въ водѣ, а потому окрашивание ею совершаютъ — погружая ткань послѣдовательно въ растворъ соли окиси желѣза и въ желтую соль. Однако, при избыткѣ желтой соли происхо-

[28] Та же желтая соль получается изъ берлинской лазури, кипятя съ растворомъ бѣлаго калія, изъ красной соли въ присутствіи щелочи и восстановленихъ веществъ (потому что красная соль есть соль окиси, восстанавливаемая въ соль закиси) и т. д. На многихъ заводахъ (особенно въ Германіи и Франціи) готовятъ желтую соль изъ (леминговой) массы, содержащей окисъ желѣза и примѣняемой для очищенія свѣтлагаго газа (стр. 273), который обык. содержитъ синеродистыя соединенія, а именно изъ 100 ч. азота, содержащагося въ кам. углѣ, около 2 ч. переходитъ въ синеродъ, а остъ въ очистительной массѣ образуетъ берлинскую лазурь и родановыя соли. Обработывая нерастворимую часть массы содою и известью, извлекаютъ желѣзосинерод. соед., а они съ K^2CO^3 даютъ желтую соль. Растворъ ж. соли при испареніи выдѣляетъ большіе легкіе кристаллы, содержащіе 3 пая воды легко выдѣляемой при нагреваніи выше 100°. 100 частей воды растворяютъ при обыкновенной температурѣ 25 частей соли; удѣльный вѣсъ ея 1,83. При накалываніи даетъ синеродистый калій и FeC^2 (гл. 13, вын. 12). Окисляющія вещества переводятъ въ красную соль. Крѣпкая сѣрная кислота даетъ окисъ углерода, а слабая сѣрная даетъ при нагреваніи синильную кислоту.

[28 bis] При реакціи растворовъ $ZnSO^4$ и желтой соли Miller and Danziger (1902), смотря по избытку той или др. соли, по присутствію кислотъ, амміака и т. п., получили осадки съ очень разнообразнымъ содержаниемъ Fe, K и Zn, а при избыткѣ соли Zn послѣ промыванія растворомъ амміака, въ предѣлѣ $Zn^2Fe(CN)^6$, а при избыткѣ желтой соли въ предѣлѣ $K^2Zn^2Fe^2(CN)^{12}$.

дить неполное замѣщеніе между K^3 и Fe и образуется **растворимая лазурь** $KFe^2(CN)^3 = KCNFe(CN)^2Fe(CN)^3$. Эта синяя соль явно коллоидальна, растворимая въ чистой водѣ, она осаждается отъ присутствія въ растворѣ другихъ солей даже въ маломъ количествѣ, напр., KCl , $NaCl$, а потому сперва получается въ осадкѣ [29].

Красная соль $K^3Fe^3CN^6$ носить названіе соли Гмелина, потому что получена этимъ ученымъ при дѣйствіи хлора на растворъ желтой соли: $K^3Fe^3CN^6 + Cl = K^3Fe^3CN^6 + KCl$. Смыслъ реакціи тотъ, что соль закися здѣсь при дѣйствіи хлора переходитъ въ соль окиси. Изъ растворовъ выдѣляется въ безводныхъ, отлично образованныхъ призмахъ краснаго цвѣта, а растворъ даетъ оливковаго цвѣта; въ 100 ч. воды растворяется 37 частей соли при 10° и 78 част. при 100° [30]. Съ солями закиси желѣза крас-

[29] Скраунъ получилъ эту соль какъ изъ желтой (закисной) соли съ $FeCl^2$, такъ и изъ красной (окисной) соли съ $FeCl^3$, чѣмъ доказывается явно содержаніе въ ней какъ окисной, такъ и закисной формы желѣза. Съ $FeCl^2$ она даетъ берлинскую лазурь, а съ $FeCl^3$ турнбульскую. Берлинскую лазурь открылъ въ началѣ XVIII столѣтія Диббахъ. Берлинская лазурь не имѣетъ кристаллическаго сложенія, образуетъ массы синяго цвѣта, съ красновато-мѣднымъ, металлическимъ блескомъ. Кислоты и щелочи дѣйствуютъ на нее. Первое дѣйствіе обращается на соль окиси, находящуюся въ ней. Такъ, щелочи даютъ окисъ желѣза и желѣзисто-синеродистый металлъ въ растворѣ: $2Fe^2CN^3 + Fe^3CN^6 + 12KNO = 2(Fe^2O^3 + 3H^2O) + 3K^2Fe^3CN^6$. Берлинская лазурь растворяется въ водяномъ растворѣ щавелевой кислоты и даетъ синія чернила. Они на воздухѣ, при дѣйствіи свѣта, свѣтлѣютъ, но въ темнотѣ опять поглощаютъ кислородъ и синѣютъ, что замѣчается иногда съ синими сукномъ. Избытокъ желтой соли переводитъ берлинскую лазурь въ состояніе, растворимое въ водѣ, но нерастворяющееся въ растворахъ разныхъ солей, т. е. въ растворимую лазурь. Крѣпкая HCl также растворяетъ лазурь.

[30] При ея приготовленіи не должно брать много хлора, иначе реакція идетъ далѣе. Легко узнать, когда должно прекратить дѣйствіе хлора на желтую соль: стоитъ взять пробу жидкости и прибавить къ ней раствора соли окиси желѣза—если образуется синій осадокъ лазури, должно еще пропускать хлоръ, потому что еще есть желтая соль, красная же не даетъ осадка съ солями окиси желѣза. Красная соль, также какъ и желтая, легко мѣняется двойными разложеніями свой калий на водородъ и разные металлы. Съ солями Sn , Ag , Hg она даетъ желтые, съ солями U , Ni ,

ная соль даетъ синій осадокъ: **турнбульскую лазурь**, очень сходную съ съ берлинскою, потому что содержитъ, также какъ и она (и какъ растворимая лазурь), синеродистое и синеродное желѣзо, хотя и въ другомъ отношеніи, а именно, образуется такъ: $3FeCl^2 + 2K^3Fe^3CN^6 = 6KCl + Fe^3Fe^2C^{12}N^{12}$ или $3(Fe^2C^6N^6)Fe^2C^6N^6$; тогда какъ въ берлинской лазури Fe^7 , Cy^{18} , здѣсь Fe^5 и Cy^{12} . Соль окиси желѣза съ красною солью должна дать синеродистое желѣзо $Fe^2C^6N^6$, а это послѣднее растворимо, и потому осадка не происходитъ, только жидкость бурѣетъ [31].

Co , Cu , Bi бурные осадки. Соль свинца при дѣйствіи H^2S даетъ PbS и водородную соль или кислоту, соответствующую красной соли $H^2Fe^3CN^6$, растворимую, кристаллизующуюся въ красныхъ иглахъ, очень сходную съ $H^2Fe^3CN^6$. Красная соль переходитъ отъ дѣйствія восстановителей, напримѣръ, H^2S , Cu , въ желтую соль, особенно легко въ присутствіи щелочей; съ ними соль составляетъ даже довольно энергическое **окисляющее** средство, переводящее, напр., закисъ марганца въ перекиси, бѣлѣе ткани и т. п.

[31] Необходимо упомянуть объ особомъ рѣдѣ легко кристаллизующихся солей, образуемыхъ желтою солью и др. желѣзисто-синеродистыми соединеніями при дѣйствіи азотной кислоты. Эти соли содержатъ элементы окиси азота, а потому называются **нитрожелѣзистосинеродистыми** (нитропрूसидами). Чаще всего получаютъ хорошо кристаллизующуюся соль натрія: $Na^3Fe^3CN^6O^2H^2O$. Эта соль по составу отличается отъ красной натровой соли $Na^3Fe^3CN^6$ тѣмъ, что въ ней $NaCN$ замѣщено окисью азота NO . Для приготовленія, желтую соль въ порошокъ обלאгаютъ $\frac{5}{6}$, по вѣсу частями крѣпк. азотной кислот., смѣшанной съ равнымъ объемомъ воды. Смѣсь оставляютъ сперва при обыкновен. температурѣ, а потомъ нагреваютъ въ водяной ваннѣ. При этомъ сперва происходитъ красная соль (осадокъ съ $FeCl^2$), а потомъ эта послѣдняя исчезаетъ (нѣтъ осадка съ $FeCl^2$) и образуется зеленый осадокъ. Тогда охлажденная жидкость выдѣляетъ кристаллы селитры. Къ остатку прилѣпляютъ соли, кипятятъ, дѣлятъ, выпариваютъ, — кристаллизуются $NaNO^3$ и описываемая соль. Она выдѣляется въ красныхъ призмахъ. Щелочныя и щелочно-земельныя соли не даютъ осадковъ — растворимы, но соли Fe , Zn , Cu , Ag даютъ осадки, мѣшныя Na на эти металлы. Замѣчательно, что съ сѣрыстыми щелочными металлами описываемая соль даетъ ярко напряженное красное окрашваніе. Открытъ этотъ рядъ соединеній Гмелиномъ, изученъ Плейфромъ (1849) и др.

Къ нему до нѣкоторой степени близокъ рядъ нитросѣрыстыхъ соединеній, описанныхъ Русенномъ. Исходнымъ соединеніемъ служатъ здѣсь черныя кристаллы, получае-

Если хлоръ и натрій суть представители самобытныхъ группъ элементовъ, то въ этомъ значеніи нельзя отказать и желѣзу. Только его ближайшіе аналоги обладаютъ, кромѣ сходства въ характерѣ, еще и близостию физическихъ свойствъ и атомныхъ вѣсовъ. Желѣзо занимаетъ между своими ближайшими аналогами среднее положеніе какъ по свойствамъ и способности давать извѣстные соляные окислы, такъ и по атомному вѣсу. Съ одной стороны, къ желѣзу (56) примыкаютъ кобальтъ (59) и никкель (59)—металлы болѣе основнаго характера, прочныхъ кислотъ и высшихъ степеней окисленія не образующіе, составляющіе переходъ къ мѣди (63) и цинку (65). Съ другой стороны, къ желѣзу близки марганецъ (55) и хромъ (52), дающіе и основные, и кислотные окислы. При близкомъ вѣсѣ атома Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu имѣютъ и близкіе удѣльные вѣса, такъ что и объемы ихъ атомовъ и частицъ ихъ аналогическихъ соединений близки между собою (см. таблицу стр. 478). Кромѣ того, сходство названныхъ элементовъ видно въ слѣдующемъ: они даютъ закиси RO , какъ основанія довольно энергическія, изоморфныя съ магнезіею, напримѣръ, соль $RSO^4 \cdot 7H^2O$, сходную съ $MgSO^4 \cdot 7H^2O$ и $FeSO^4 \cdot 7H^2O$, или сходная сѣрноокислы соли съ меньшимъ содержаніемъ воды; всѣ даютъ двойныя (съ сѣрнощелочными солями) соли, кристаллизующіяся съ $6H^2O$, способны давать двойныя амміачныя соли и т. д. Закиси кобальта и никкеля дов. постоянны, трудно окисляемы (для Ni труднѣе, чѣмъ для Co, переходъ къ Cu), для Mn и особенно для Cr онѣ окисляемы легче, чѣмъ для Fe, и переходятъ въ высшіе

ые такъ: смѣшиваютъ растворы KHS съ KNO^2 и прибавляютъ, помѣшивая растворъ, Fe^2Cl^6 , кипятить и цѣдять — при охлажденіи выделяются черныя кристаллы состава $Fe^2S^2(NO)^2 \cdot 12H^2O$ (Розенбергъ), или, по Демелю, $FeNO^2 \cdot NH^2S$. Они имѣютъ слабый металлическій блескъ, растворимы въ водѣ, спиртѣ и эфирѣ. Последніе поглощаютъ такъ же легко, какъ $CaCl^2$ — воду. Въ присутствіи щелочей кристаллы сохраняются неизмѣнными, но съ кислотами выделяютъ окислы азота. Описывать подробнѣе эти ряды веществъ въ краткомъ курсѣ нѣтъ нужды, потому что связь ихъ съ другими соединениями еще не ясна и они пока не имѣютъ примѣненія.

окислы. Всѣ они образуютъ также окиси вида R^2O^3 , притомъ для Ni и Co эта окись очень непостоянна и легче раскисляется, чѣмъ Fe^2O^3 , а для Cr она очень постоянна и составляетъ обыкновеннѣйшій видъ солей хрома. Co щелочью и окислителями Cr, Mn и Fe окисляются, образуя соли сходныя съ Na^2SO^4 , а Co и Ni окисляются съ трудомъ, кислоты ихъ неизвѣстны съ достовѣрностью и, вѣроятно, будутъ еще менѣе прочны, чѣмъ соль желѣзной кисл. Cr, Mn и Fe образуютъ соединенія R^2Cl^6 , сходныя во многомъ съ Fe^2Cl^6 ; у Co эта способность уже ослаблена, у Ni она уже почти исчезла. Синеродистыя соединенія, особенно для Mn и Co, весьма близки къ соотвѣственнымъ желѣзисто-синеродистымъ соединеніямъ. Окислы Ni и Co легче раскисляются въ металлъ, чѣмъ Fe, а Mn и Cr еще труднѣе, и для нихъ самые металлы получаются съ трудомъ въ чистомъ видѣ, способны образовать родъ чугуна. Получаемые металлы Cr, Mn, Fe, Co и Ni сѣраго желѣзнаго цвѣта, весьма трудноплавки, но Ni и Co все же плавятся въ горнахъ, легкоплавче желѣза, тогда какъ хромъ труднѣе плавится, чѣмъ платина (Девилль). Металлы эти разлагаютъ воду, при этомъ тѣмъ труднѣе, чѣмъ выше атомный вѣсъ, образуя переходъ къ Cu, которая уже воды не разлагаетъ. Соединенія всѣхъ этихъ металловъ окрашены въ различныя, иногда, особенно же высшія степени окисленія, въ яркіе цвѣта.

Металлы желѣзнаго ряда и въ природѣ часто встрѣчаются вмѣстѣ. Повсюду почти марганецъ сопровождаетъ желѣзо, а желѣзо составляетъ примѣсъ марганцовыхъ рудъ. Хромъ находится преимущественно въ видѣ хромистаго желѣзняка, т. е. особаго рода магнитной окиси, гдѣ Fe^2O^3 замѣнено Cr^2O^3 . Никкель и кобальтъ столь же неразлучные спутники, какъ желѣзо и марганецъ, а въ метеоритахъ Ni сопровождается Fe.

Сходство ихъ простирается даже до столь отдаленныхъ свойствъ, каковы магнитныя. Въ ряду этихъ металловъ находятся наиболѣе магнитныя: желѣзо, Co и Ni; даже для хромовыхъ

соединеній известна магнитная окись, какой не знаютъ въ другихъ рядахъ. Никкель въ крѣпкой азотной кислотѣ легко становится пассивнымъ. Водородъ поглощается имъ, подобно тому, какъ желѣзомъ. Однимъ словомъ въ рядѣ Cr, Mn, Fe, Co и Ni — существуетъ много общаго и самостоятельнаго, что выясняется еще болѣе при знакомствѣ съ кобальтомъ и никкелемъ.

Въ природѣ кобальтъ встрѣчается преимущественно въ соединеніи съ мышьякомъ и сѣрой. Мышьяковистый или шпейсовый кобальтъ $CoAs^2$ встрѣчается въ блестящихъ кристаллахъ правильной системы, преимущественно въ Саксоніи. Кобальтовый блескъ $CoAs^2CoS^2$ очень сходенъ съ нимъ и также правильной системы; известны шведскій, норвежскій, кавказскій. Рудю никкеля служитъ купферниккель, который есть мышьяковистый никкель, но составленный иначе, чѣмъ мышьяковистый кобальтъ, а именно, $NiAs$; встрѣчается въ Богеміи и Саксоніи; имѣетъ красно-мѣдный цвѣтъ, рѣдко кристалличенъ; названіе получилъ оттого, что саксонскіе рудокопы приняли его первоначально за руду мѣди (Kupfer), но этой послѣдней не могли изъ нея извлечь. Соотвѣственно кобальтовому блеску, извѣстенъ никкелевый блескъ NiS^2NiAs^2 . Никкель сопровождаетъ руды кобальта, а кобальтъ сопровождаетъ руды никкеля, такъ что эти два металла составляютъ взаимные спутники. За Кавказомъ, въ Елисаветпольской губерніи, выработываются руды кобальта. На Уралѣ (Ревдинскъ) найдены никкелевыя руды, образованныя водною кремнениккелевою солью. Изъ Новой Каледоніи въ Европу везутъ много подобной же руды. Обѣ содержатъ около 12% Ni. Въ новокаледонской рудѣ преобладаетъ гарньеритъ $(RO)^2(SiO^2)^4 \cdot 1\frac{1}{2}H^2O$, гдѣ $R=Ni$ и Mg . Массу никкеля нашли въ Канадѣ, гдѣ руда (никкелистый колчеданъ) не содержитъ мышьяка. Кобальтъ перерабатывается преимущественно въ соединенія кобальта, а никкель — преимущественно въ металлъ, который нынѣ часто примѣняется въ сплавахъ, напр., съ желѣзомъ (никкелистая сталь), въ никкелевой размѣнной монетѣ многихъ европейскихъ государствъ и для по-

крытія другихъ металловъ, п. ч. Ni не окисляется на воздухѣ. Переработкѣ на кобальтовыя соединенія подвергается преимущественно мышьяковистый кобальтъ и сѣрнисто-мышьяковистый, которые сперва сортируютъ, отбирая горную породу, а потомъ обжигаютъ. При этомъ большая часть сѣры и мышьяка удаляется, мышьяковистый ангидридъ улетучивается вмѣстѣ съ SO^2 . Металлъ при этомъ также окисляется [32]. Имѣя окиси никкеля

[32] Остатокъ отъ такого обжиганія кобальтовыхъ руд носитъ названіе саффлера и поступаетъ часто въ продажу. Отсюда добываютъ уже болѣе чистыя кобальтовыя соединенія. Никкелевыя руды также сперва обжигаютъ, а послѣ окиселъ растворяютъ въ кислотахъ, причѣмъ получается соль закиси. Дальнѣйшая переработка кобальтовыхъ и никкелевыхъ руд облегчается, если мышьякъ почти окончательно будетъ удаленъ, для чего достаточно вновь обжечь саффлеръ съ небольшою подмѣсью селитры и соды; отъ дѣйствія селитры образуется мышьяковистая соль, которую вода извлекаетъ. Остальную массу растворяютъ въ соляной кислотѣ съ небольшою подмѣсью азотной. Въ растворѣ переходятъ: мѣдь, желѣзо, марганецъ, никкель, кобальтъ и др. Пропуская чрезъ растворъ H^2S , выдѣляютъ въ видѣ сѣристыхъ металловъ Cu, Bi, Pb, As; но желѣзо, кобальтъ, никкель и марганецъ останутся въ растворѣ. Къ жидкости прибавляютъ азотной кислоты, чтобы перевести желѣзо въ окись, и тогда прибавляютъ соды. Окись желѣза осаждается раньше, чѣмъ угольные соли кобальта, никкеля и марганца. Если къ оставшейся смѣси солей названныхъ металловъ прибавить щелочнаго раствора бѣлильной извести, то сперва осажается весь марганецъ въ видѣ MnO^2 , потомъ осажается кобальтъ въ видѣ водной окиси кобальта, а наконецъ — и никкель. При этомъ только нельзя ручаться за то, что произведено будетъ раздѣленіе полное, тѣмъ болѣе, что высшіе окислы трехъ названныхъ металловъ всѣ имѣютъ черныи цвѣтъ, но послѣ нѣсколькихъ пробъ легко можно узнать то количество бѣлильной извести, которое осажаетъ марганецъ, и то количество, которое осажаетъ весь кобальтъ. Марганецъ можно удалить отъ кобальта также и тѣмъ способомъ, что смѣсь растворовъ обоихъ металловъ (въ видѣ солей закиси) осаждаютъ сѣристымъ аммоніемъ и потомъ осадокъ растворяютъ въ уксусной кислотѣ или въ слабой соляной, въ которыхъ сѣристый марганецъ легко растворяется, а сѣристый кобальтъ вовсе почти нерастворимъ. Дальнѣйшія подробности, касающіяся отдѣленія Co отъ Ni, должно искать въ сочиненіяхъ по аналитической химіи, въ практикѣ довольствуются грубымъ раздѣленіемъ, основаннымъ на томъ, что Ni возстаивается раньше и труднѣе окисляется, чѣмъ кобальтъ. Новокаледонскую руду Ni плавятъ съ $CaCO^2$ и $CaSO^4$ на коксѣ и получаютъ

и кобальта, легко получить самые металлы. Для этого растворы ихъ солей осаждаютъ содою и накаливаютъ угольную соль, — получаютъ закиси, а эти послѣднія, въ струѣ водорода и даже при накаливаніи съ нашатыремъ, остаются металлы. Если они получаютъ въ порошкообразномъ видѣ, то легко окисляются. Накаливая хлористые никкель и кобальтъ въ струѣ водорода, получаютъ эти металлы въ видѣ блестящихъ чешуекъ. *Никкель всегда становится гораздо легче и раньше кобальта* и въ порошокватомъ (возстановленный въ водородѣ) видѣ дѣйствуетъ подобно платиновой черни, во многихъ случаяхъ какъ контактное вещество. Плавится никкель легче кобальта; въ жару горновъ никкель еще можетъ сплавляться, и это составляетъ даже способъ для испытанія способности горна давать возвышенную температуру. Кобальтъ плавится выше, чѣмъ никкель, а именно — немногимъ только ниже температуры плавленія желѣза. Вообще кобальтъ ближе къ желѣзу, чѣмъ никкель: никкель ближе къ мѣди [32 bis]. Уд. вѣсъ возста-

металл. сплавъ, содержащій Ni, Fe и S, его обжигаютъ съ SiO_2 и этимъ удаляютъ всѣ шлаки Fe, а Ni остается съ S; этотъ остатокъ при дальнѣйшемъ обжиганіи даетъ NiO, а онъ съ углемъ металл Ni.

Въ технику часто употребляютъ довольно нечистый кобальтовый соединеніи, превращая ихъ въ лазурь (синю) или шмальту. Шмальта есть стекло съ подмѣсю оксидовъ кобальта; отъ этой послѣдней подмѣси стекло приобретаетъ весьма яркій синій цвѣтъ, такъ что и порошокъ этого стекла можетъ служить, какъ синяя краска, притомъ постоянная при высокихъ температурахъ, отчего она и употреблялась прежде очень часто, какъ синяя краска; нынѣ для этого употребляютъ лазурь, ультрамаринъ и др. Въ настоящее время шмальта идетъ почти исключительно для окрашиванія стекла, фаянса и фарфора. Для приготовленія шмальты употребляютъ сафлоръ, который плавятъ въ тигляхъ съ кварцемъ и поташомъ. Тогда образуется сплавленная масса кобальтоваго стекла и металлическая масса на днѣ тигля, заключающая всѣ почти посторонніе металлы: мышьякъ, никкель, мѣдь, серебро и др. Эта металлическая масса носитъ названіе шейсы и употребляется, какъ никкелевая руда. Шмальта содержитъ обыкновенно около 70% кремнезема, около 25% кали, натра и др. и около 5—6% закиси кобальта.

[32 bis] Вся совокупность свѣдѣній о Co и Ni, по сравненію ихъ съ Fe и Cu, заставляетъ утверждать, что Co ближе къ Fe, а Ni къ Cu, а такъ какъ атомный вѣсъ Fe=56 и

новленного водородомъ Ni=9,1, а кобальта=8,9. Сплавленный кобальтъ имѣетъ удѣльный вѣсъ 8,5; такова же почти плотность и обыкновеннаго никкеля. Никкель имѣетъ сѣроватый, серебристо-бѣлый цвѣтъ, блестящій и весьма тягучъ, такъ что изъ него легко вытянуть весьма тонкія проволоки, сопротивленіе которыхъ разрыву не меньше желѣзныхъ. Красивый цвѣтъ никкеля, блестящая политура, которую онъ можетъ принимать и которую сохраняетъ на воздухѣ, потому что не окисляется, — дѣлаютъ этотъ металлъ пригоднымъ на многія издѣлія и во многомъ сходнымъ съ серебромъ [32 tri]. Особенно часто стали въ послѣднее время покрывать никкелемъ другіе металлы (никкелированіе). Это производится при помощи осажденія никкеля изъ раствора его купороса гальваническимъ токомъ. Цвѣтъ кобальта болѣе темень и красноватъ; кобальтъ также тягучъ, сопротивляется разрыву гораздо больше, чѣмъ желѣзо. Слабыя кислоты на никкель и кобальтъ дѣйствуютъ очень медленно; лучшимъ растворителемъ для нихъ нужно считать азотную кислоту. Растворы, во всякомъ случаѣ, содержатъ соли, соответствующія солямъ закиси желѣза, т. е. соли закиси этихъ металловъ CoX^2 , NiX^2 . Эти соли типически сходны съ солями Mg и Fe. Соли никкеля въ водномъ состояніи обыкновенно зеленаго цвѣта и даютъ яркій зеленый растворъ; безводныя соединенія чаще всего желтаго цвѣта. Соли

Cu = 63, то, по началу періодической системы элементовъ, должно ждать, что атомный вѣсъ Co будетъ около 59, а для Ni болѣе, чѣмъ для Co, но менѣе, чѣмъ для Cu, т. е. около 60. Однако большинство сравнительныхъ опредѣленій атомныхъ вѣсовъ Co и Ni до сихъ поръ даетъ другой результатъ, но здѣсь едва ли доннынъ существуетъ требуемая точность, какъ и высказано уже въ гл. 15-й, вын. 25.

[32 tri] Такъ, напр., щелочи можно сплавлять въ никкелевыхъ сосудахъ, какъ въ серебряныхъ, п. ч. они на оба металла не дѣйствуютъ. Слабыя кислоты на никкель также не дѣйствуютъ, какъ на Ag. Азотная к. одна хорошо растворяетъ оба металла. По его твердости и тугоплавкости никкель превосходить серебро. При отливкѣ никкеля къ нему прибавляютъ малое ($\frac{1}{1000}$ по вѣсу) колич. магнезія (какъ къ стали — алюминія) для приданія однородности.

кобальта имѣють обыкновенно розовый цвѣтъ, а въ безводномъ видѣ — обыкновенно синий. Водной растворъ ихъ розоваго цвѣта; хлористый кобальтъ легко растворяется въ спиртѣ и даетъ растворъ интензивнаго синяго цвѣта [33].

[33] Эта перемѣна цвѣта, зависящая, по всей вѣроятности, отъ соединенія съ водою, даетъ поводъ употреблять растворъ хлористаго кобальта, какъ симпатическя чернила. Если написать разведеннымъ растворомъ хлористаго кобальта на бѣлой бумагѣ, то написанное не будетъ видно, вслѣдствіе весьма слабого цвѣта, свойственнаго раствору кобальтовой соли, и послѣ высыханія написанное будетъ незамѣтно. Но если нагрѣть бумагу, приложивъ ее, напр., къ печи, то розовая соль переходитъ въ менѣе-водную голубую, и написанное проявляется весьма яственно; при охлажденіи оно опять пропадаетъ.

Измѣненіе цвѣта водныхъ растворовъ CoCl_2 , въ зависимости не только отъ растворенія въ водѣ или спиртѣ, но и отъ перемѣнъ температуры, является характерною особенностью всѣхъ галлоидныхъ солей кобальта. Кристаллическій иодидный кобальтъ $\text{CoI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ между -22° и $+20^\circ$ даетъ темнокрасный растворъ. Выше $+20^\circ$ жидкость бурбѣтъ, переходя черезъ оливковый цвѣтъ къ зеленому и отъ $+35^\circ$ до 320° растворъ остается зеленымъ. Измѣненіе цвѣта, по Этару (1891), объясняется тѣмъ, что вначалѣ въ растворѣ содержится гидратъ $\text{CoI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а выше 35° $\text{CoI}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, отчего могутъ быть выкристаллизованы изъ растворовъ, первый при обыкновенной температурѣ, а второй — при нагрѣваніи. Растворъ шестиводнаго гидрата хлористаго кобальта $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ между -22° и $+25^\circ$ розоваго цвѣта; начиная же съ 25° цвѣтъ раствора мѣняется, принимая вплоть до 50° всѣ отбѣнки отъ краснаго до синяго цвѣта; настоящій синий цвѣтъ устанавливается лишь при 55° и сохраняется до 300° . Этотъ синий растворъ содержитъ гидратъ $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или, по Потылицыну, $\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Это подобно тому, что мы видѣли уже многократно (напр. гл. 22, вын. 23 для FeCl_3): водные растворы видѣются при разныхъ температурахъ различныя кристаллогидраты и при повышеніи t все съ меньшимъ и съ меньшимъ содержаніемъ воды. Нѣтъ особенности и въ томъ, что цвѣтъ соли при различномъ содержаніи H_2O различенъ. Но здѣсь характерно то обстоятельство, что перемѣна цвѣта совершается въ растворѣ при избыткѣ воды. Это какъ бы указываетъ на то, что въ самомъ растворѣ можетъ быть или $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, или $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. А такъ какъ известно, что въ растворѣ можетъ быть какъ метасоф. к. HPO_3 , такъ и ортофосф. к. $\text{H}_3\text{PO}_4 = \text{HPO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, равно какъ и нѣк. др. ангидриды, то вопросъ о состояніи веществъ въ растворахъ еще болѣе усложняется (см. соли Cr_2O_3). Быть можетъ, что розовый цвѣтъ свойственъ $\text{CoX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, а синий $\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot \text{HX}$?

Замѣтимъ, что по многимъ испытаніямъ ра-

Если къ раствору солей кобальта прибавить раствора ѣднаго кали, то

створъ азотнокобальтовой соли составляетъ, употребленный въ должное время, вѣрное противоядіе противу отравы сильнѣюю кислотою и синеродистымъ калиемъ.

Стрѣнокобальтовая соль или никкелевый купоросъ изъ среднихъ растворовъ при температурѣ $15-20^\circ$ кристаллизуется въ ромбическяхъ кристаллахъ, содержащихъ $7\text{H}_2\text{O}$, чрезвычайно близкихъ съ формою солей цинка и магнія. Площадя вертикальной призмы наклонены для соли Mg подъ угломъ $90^\circ 30'$, для соли Zn подъ угломъ $91^\circ 7'$, для соли Ni подъ угломъ $91^\circ 10'$. Такова же форма селеновыхъ и хромовыхъ солей Zn и Mg. Стрѣнокобальтовая соль, содержащая 7 паевъ воды, выдѣляется въ кристаллахъ *одноклиномерной* системы, какъ и соответственныя соли желѣза и марганца. Уголъ вертикальной призмы для соли Fe = $82^\circ 20'$, для Co = $82^\circ 22'$, а наклоненіе горизонтальнаго пинакоида къ вертикальной призмѣ для соли Fe = $90^\circ 2'$, а для соли Co = $99^\circ 36'$. Такую же форму имѣють всѣ изоморфныя смѣшенія солей Mg, Ca, Fe, Co, Ni, Mn, если въ нихъ содержится $7\text{H}_2\text{O}$ и преобладаютъ Fe или Co, если же изобилуютъ Mg, Zn или Ni, то кристаллы представляютъ форму ромбическую — горькой соли. Следовательно, купоросы диморфны, но для однихъ одна, для другихъ другая форма болѣе постоянна. Брукъ, Мосъ, Митчерлихъ, Раммельсбергъ и Мариньякъ уяснили эти отношенія. Брукъ и Митчерлихъ полагали притомъ, что въ $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ соединяется способность принимать не только эти формы, но и форму *квадратной системы*, потому что въ этой формѣ она выдѣляется, когда кристаллизуется изъ кислыхъ и особенно слабо нагрѣтыхъ ($30-40^\circ$) растворовъ. Но Мариньякъ показалъ, что квадратныя кристаллы содержатъ не семь, а шесть паевъ воды $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Притомъ онъ замѣтилъ, что растворъ, испаряющійся при $50-70^\circ$, выдѣляетъ одноклиномерныя кристаллы, но иной формы, чѣмъ для $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, а именно, уголъ призмы $71^\circ 52'$, пинакоида $95^\circ 6'$. Эта соль оказалась также съ 6-ю паями воды, какъ и квадратная. Съ 6-ю паями воды получилъ Мариньякъ и соли магнѣзии и цинка, испаряя растворы ихъ при нѣсколько возвышенной температурѣ, и эти соли оказались изоморфны одноклиномерной соли никкеля. Должно замѣтить, сверхъ того, что ромбическіе съ $7\text{H}_2\text{O}$ кристаллы никкелеваго купороса отъ дѣйствія тепла и свѣта становятся мутными, теряютъ H_2O и переходятъ въ квадратную соль. Одноклиномерныя кристаллы современемъ также мутятся, перемѣняютъ строеніе, такъ что квадратная форма этой соли есть самая прочная. Прибавимъ, сверхъ того, что никкелевый купоросъ во всѣхъ формахъ даетъ кристаллы очень красиваго, изумрудно-зеленаго цвѣта, при накалываніи до 230° , потерявъ воду, приобретаетъ нечистый сѣрожелтый цвѣтъ, но тогда содержитъ еще одинъ пай воды.

Укажемъ на то, что при смѣшенія эквивалентныхъ водныхъ растворовъ NiX^2 (зеле-

образуется голубой осадокъ основной соли. Если растворъ кобальтовой соли будетъ нагрѣтъ почти до кипѣнія и кипящій будетъ смѣшанъ съ кипящимъ же растворомъ ѣдкой щелочи, то прямо образуется **розовый осадокъ водной закиси кобальта** $\text{Co}(\text{HO})^2$. Если при этомъ осажденіи не будетъ вполне устраненъ доступъ воздуха кипяченіемъ, то въ осадкѣ будетъ заключаться, кромѣ основной соли, еще бурая водная окись кобальта, происшедшая на счетъ дальнѣйшаго окисленія закиси кобальта [34]. Въ этихъ обстоятельствахъ соли никкеля даютъ **зеленый осадокъ водной закиси никкеля** $\text{Ni}(\text{OH})^2$, образованію котораго не препятствуетъ аммоніакальная соль, только

наго цв.) и CoX^2 (красн. цв.) получается почти безцвѣтный (сѣроватый) растворъ смѣси, въ которомъ отъ сочетанія дополнительныхъ цвѣтовъ исчезаетъ зеленое и красное окрашивание составныхъ частей (гл. 21, вын. 23).

При накаливаніи NiCl^2 съ KFH въ платиновомъ тиглѣ при 220° получается двойная соль NiKF^2 . Аналогичнымъ путемъ получается KCoF^2 . Соль никкеля представляетъ красивыя зеленыя пластинки, легко растворимыя въ водѣ и едва растворимыя въ спиртахъ этиловомъ и метиловомъ; при нагрѣваніи въ струѣ воздуха она разлагается на зеленую окись никкеля и фтористый калий. Аналогичная соль кобальта кристаллизуется въ формѣ пластинокъ гранатовокраснаго цвѣта. Кристаллическій фтористый никкель NiF^2 , получаемый при нагрѣваніи аморфнаго порошка, образующагося при разложеніи двойной аммоніевой соли въ струѣ фтороводорода, представляется въ видѣ прекрасныхъ зеленыхъ призмъ, уд. вѣса 4,63, нерастворимыхъ въ водѣ, спиртѣ, эфирѣ; кислоты сѣрная, соляная, азотная на нихъ также вовсе не дѣйствуютъ даже при нагрѣваніи; пары воды NiF^2 разлагается съ образованіемъ черной окиси, сохраняющей кристаллическое сложеніе взятой соли. Фтористый кобальтъ CoF^2 (уд. вѣсъ 4,4) сходенъ съ NiF^2 , но труднѣе (1400°) его плавится (Пуленъ 1892).

[34] Водную закись кобальта Шудтень (1889) получалъ, нагрѣвая растворъ $\text{CoCl}^2 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$ съ ѣдкимъ кали въ струѣ свѣтлignaго газа. Выдѣляющийся гидратъ растворяется въ ѣдкомъ кали, образуя растворъ темно-голубого цвѣта. Оставляя стоять спокойно втеченіе сутокъ въ атмосферѣ свѣтлignaго газа (чтобы избѣгнуть окисленія), изъ раствора выпадаетъ $\text{Co}(\text{OH})^2$ представляющій фиолетовый порошокъ, подъ микроскопомъ обнаруживающій кристаллическое сложеніе. Плотность гидрата 3,597 при 15° . На воздухѣ гидратъ не измѣняется; теплая уксусная кислота его растворяетъ, но какъ въ холодныхъ, такъ и теплыхъ растворахъ амміака и нашатыря—гидратъ нерастворимъ.

въ этомъ послѣднемъ случаѣ требуется больше щелочи для полнаго выдѣленія никкеля. Закись никкеля, полученная прокаливаніемъ гидрата, или изъ угольной, или изъ азотной соли, представляетъ сѣрый порошокъ, легко растворимый въ кислотахъ и легко восстанавливаемый, но то же самое вещество получается и въ кристаллическомъ видѣ измѣненія, какъ побочный продуктъ выплавки рудъ, въ правильныхъ октаэдрахъ, съ металлическимъ блескомъ, сѣраго цвѣта. Въ этомъ состояніи кислоты на закись никкеля почти не дѣйствуютъ [34 bis].

Замѣчательно отношеніе водныхъ закисей кобальта и никкеля къ амміаку: ѣдкій амміакъ растворяетъ образующійся осадокъ водныхъ закисей Co и Ni . Голубой амміачный растворъ ник-

[34 bis] Синеродистый калий производитъ въ соляхъ кобальта осадокъ, растворяющійся въ избыткѣ реагента и образующій зеленый растворъ. При нагрѣваніи его съ прибавленіемъ нѣкотораго количества кислоты образуется двойная синеродистокобальтовая соль, соответствующая красной соли. Образованіе ея сопровождается выдѣленіемъ водорода и основывается на способности кобальта окисляться въ щелочномъ растворѣ, развигіе чего видно въ значительной мѣрѣ въ кобальтiаковыхъ соляхъ (см. вын. 35) и въ способ. окисляться въ Co^2O^3 . Процессъ, происходящій при этомъ, можетъ быть выраженъ слѣдующимъ уравненіемъ: $\text{Co}^2\text{N}^2 + 4\text{KCN}$; образуются сперва $\text{CoK}^4\text{C}^2\text{N}^6$, потомъ эта соль съ водою H^2O даетъ ѣдкое кали KHO , водородъ H и соль $\text{K}^2\text{Co}^2\text{N}^6$. Понятно, вследствие этого, почему здѣсь такъ необходимо присутствіе кислоты: она соединяется со щелочью. Изъ водныхъ растворовъ эта соль кристаллизуется въ прозрачныхъ, шестигранныхъ призмахъ желтоватаго цвѣта, легко растворимыхъ въ водѣ. Реакціи двойного разложенія и даже образованіе соответствующей кислоты здѣсь совершенно тѣ же, какъ и для красной соли. Если точно такъ обрабатывать никкелевую соль, то происходитъ разложеніе. Подобное же отношеніе CoX^2 представляетъ при реакціи въ избытокѣ азотистонастровой соли, тогда въ растворѣ (при подмѣсѣ уксусной кисл.) происходитъ $\text{Na}^2\text{Co}(\text{NO}^2)^2$, причеиъ отдѣляется NO , происходящій отъ окисленія Co изъ формы CoX^2 въ форму CoX^3 . Указанная натровая соль хорошо растворима въ водѣ, но соответственная соль калия (также Rb и Cs) очень мало (менѣе чѣмъ для PtCl^4) растворима въ водѣ, такъ что этимъ путемъ можно отдѣлять K отъ Na . Такія двойныя азотисто-кобальтовыя соли постоянны и вообще очень сходны съ желѣзисто синеродною солью. Никкель не образуетъ такихъ соединеній.

келя походить на такой же растворъ окиси мѣди, но только имѣть нѣсколько красноватый отливъ. Онъ характеризуется тѣмъ, что растворяет шелкъ, подобно тому, какъ амміачный растворъ окиси мѣди растворяет клѣтчатку. Амміакъ растворяет также осадокъ водной закиси кобальта, образуя буроватую жидкость, которая на воздухѣ становится темнѣе и подъ конецъ приобретаетъ ярко-красный цвѣтъ; при этомъ поглощается кислородъ. Подмѣсъ нашатыря препятствуетъ осажденію кобальтовыхъ солей амміакомъ, и тогда получается, по прибавленіи амміака, буроватый растворъ, изъ котораго, какъ изъ предыдущаго раствора, ѣдкое кали уже не выдѣляетъ закиси кобальта. Въ этомъ растворѣ происходятъ особые, сравнительно прочныя, содержащія NH^3 и избытокъ кислорода, соединения, посящія название амміачно-кобальтовыхъ или кобальтіаковыхъ солей. Изслѣдованы онѣ преимущественно Гентомъ, Фреми, Йоргенсенномъ, Вернеромъ и др. Гентъ замѣтилъ, что кобальтовая соль, смѣшанная съ избыткомъ нашатыря, по прибавленіи амміака, оставаясь на воздухѣ, выдѣляетъ по истеченіи нѣкотораго времени (отъ прибавленія соляной кислоты и кипяченія) красный порошокъ соли, а оставшійся растворъ содержитъ оранжевую соль. Изученіе этихъ соединений привело къ открытію цѣлага ряда подобныхъ солей, причемъ оказалось, что они соответствуютъ высшимъ степенямъ окисленія кобальта [35], которыя далѣе описываются. Ник-

(35) Между кобальтіаковыми солями можно отличить по крайней мѣрѣ слѣдующіе классы, повторяющіеся для Cr, Jg, Rh (надъ нами мы особо не останавливаемся, п. ч. они по существу очень сходны съ кобальтіаками) и др. Йоргенсенъ и Вернеръ въ 1897 и близкіе къ нему годамъ много дополнили свѣдѣнія объ этихъ сложныхъ соединеніяхъ.

а) Амміачно-кобальтовые соли суть ни что иное, какъ прямые соединенія кобальтовыхъ солей закиси CoX^2 съ амміакомъ, подобныя разнообразнымъ другимъ соединеніямъ солей серебра, мѣди и даже кальція, магнія съ NH^3 . Онѣ легко кристаллизуются изъ раствора, содержащаго амміакъ, и имѣютъ розовый цвѣтъ. Такъ, напр., хлористый кобальтъ, смѣшанный въ растворѣ съ амміакомъ до того, чтобы образовавшійся осадокъ вновь растворился, выдѣляетъ октаэдрическіе кристаллы $\text{CoCl}^2 \cdot \text{H}^2\text{O} \cdot 6\text{NH}^3$. Эти соли суть ни что иное,

кель не обладаетъ этою способностью поглощать въ аммоніакальномъ ра-

какъ соединенія съ кристаллизационнымъ амміакомъ, если можно такъ выразиться, уподобляя соединенія этого рода соединеніямъ съ кристаллизационною водою. Это подобие ясно и по составу, и по способности отдавать амміакъ при разныхъ температурахъ. Важнѣе всего замѣтить, что во всѣхъ этихъ соляхъ на пай кобальта содержится именно 6 паевъ амміака и этотъ амміакъ удерживается довольно прочно. Вода разлагаетъ эти соли. (Никкель даетъ подобныя же соединенія, но образуя иныхъ видовъ, отвѣчающихъ настоящимъ кобальтіакамъ).

б) Растворъ предыдущихъ солей при дѣйствіи воздуха становится бурнымъ, поглощаетъ кислородъ и въ крѣпкихъ растворахъ покрывается кристаллической корою окиси-кобальтіаковыхъ солей. Эти послѣднія вообще мало растворимы въ амміачной жидкости, имѣютъ бурый цвѣтъ и характеризуются тѣмъ, что съ теплою водою выдѣляютъ кислородъ, образуя соли слѣдующаго разряда. Прифрромъ этого рода солей можетъ служить азотно-кислая соль: $\text{CoNO}^2 \cdot 7\text{H}^2\text{O}$. Отъ $\text{Co(NO}^2)^2$ она отличается лишнимъ паемъ кислорода; то-есть она отвѣчаетъ дву-окиси кобальта CoO^2 , какъ первыя соли отвѣчаютъ закиси. Въ нихъ 5, а не 6 амміака, какъ будто NH^3 замѣненъ O, но мы и далѣе встрѣтимъ соединенія, содержащія на Co или 5NH^3 , или 6NH^3 .

с) Лутео-кобальтіаковыя соли $\text{CoX}^3 \cdot 6\text{NH}^3$ названы такъ потому, что имѣютъ желтый (luteus) цвѣтъ. Получаются изъ солей перваго рода, оставленныхъ въ слабомъ водномъ растворѣ на воздухѣ; въ этомъ послѣднемъ случаѣ солей втораго рода не произойдетъ, потому что эти послѣднія избыткомъ воды разлагаются съ выдѣленіемъ кислорода и образованіемъ лутео-кобальтіаковыхъ солей. Розкобальтіаковыя соли (см. далѣе) при дѣйствіи амміака также даютъ лутео-кобальтіаковыя соли. Эти послѣднія обыкновенно кристаллизуются легко и имѣютъ желтый цвѣтъ, сравнительно гораздо болѣе постоянны, чѣмъ предыдущія, и сопротивляются даже нѣкоторое время дѣйствію кипящей воды. Кипящее ѣдкое кали выдѣляетъ изъ нихъ амміакъ и водную окись кобальта Co(OH)^2 . Это показываетъ, что лутео-соли соответствуютъ окиси кобальта CoX^3 , если соли втораго рода—дву-окиси. При дѣйствіи ѣдкаго барита на растворъ сѣрно-лутео-кобальтіаковой соли, $\text{Co}^2(\text{SO}^4)^3 \cdot 12\text{NH}^3 \cdot 4\text{H}^2\text{O}$, получается осадокъ сѣрнобаритовой соли, а въ растворѣ водная лутео-кобальтіаковая окись $\text{Co(HO)}^3 \cdot 6\text{NH}^3$, растворяемая въ водѣ, сильно щелочная, притягивающая кислородъ воздуха и при нагреваніи разлагающаяся съ выдѣленіемъ амміака. Въ лутео-кобальтовыхъ соляхъ опять содержится на каждый атомъ кобальта 6NH^3 , какъ въ соляхъ перваго рода. Въ лутео соляхъ всѣ X реагируютъ (іонированы, какъ говорятъ нѣкоторые), какъ въ обыч. соляхъ, напр. всѣ Cl^1 осаждаются растворомъ AgNO^2 , всѣ $(\text{SO}^4)^2$ даютъ осадокъ съ BaX^2 и т. п. Двойная соль съ PtCl^4 составлена подобно

створѣ кислородъ воздуха. Для пониженія этого различія и, вообще, отно-

соли калия (K^2PtCl^6), то есть содержать ($CoCl^2 \cdot 6NH^3$) $\cdot 3PtCl^4$, или хлора въ $PtCl^4$ въ два раза болѣе, чѣмъ въ щелочной соли. [Въ соляхъ розентаминовыхъ е и розтетраминовыхъ f также всѣ X реагируютъ или ионизированы, но въ соляхъ g и h только часть, а они равны солямъ е и f безъ воды; это значитъ, что вода, хотя и растворяетъ ихъ, съ ними не соединена, какъ RHO^3 отличается отъ RHO^2 ; явления этого рода совершенно отвѣчаютъ тому, что выше (гл. 21 вын. 7) указано было для зеленыхъ и фиолетовыхъ солей окиси хрома, т. е. мы здѣсь имѣемъ дѣло съ разрядомъ соединений, которымъ придаютъ обыкновенно название комплексныхъ].

д) Фузкобальтіановыя соли. Амміачный растворъ кобальтовыхъ солей на воздухѣ принимаетъ бурый цвѣтъ, зависящій отъ образования этихъ солей. Онѣ получаютъ также при разложеніи солей второго рода; онѣ худо кристаллизуются и изъ растворовъ выделяются спиртомъ или избыткомъ амміака, при кипяченіи выделяютъ заключающійся въ нихъ амміакъ и окись кобальта. Солиная и сѣрная кислоты выделяютъ изъ раствора этихъ солей желтый осадокъ, который при кипяченіи становится краснымъ, и даетъ соли слѣдующаго разряда. Для примѣра приведемъ составъ двухъ фузкобальтіановыхъ солей: $Co^2O(SO^4)^2 \cdot 8NH^3 \cdot 4H^2O$ и $Co^2OCl^2 \cdot 8NH^3 \cdot 3H^2O$. Очевидно, что фузкобальтіановыя соли отвѣчаютъ амміачнымъ соединениямъ основныхъ солей окиси кобальта. Средняя сѣрная соль окиси кобальта Co^2O^2 должна имѣть составъ $Co^2(SO^4)^2 = Co^2O^2 \cdot 2SO^4$, простѣйшія основныя соли будутъ $Co^2O(SO^4)^2 = Co^2O^2 \cdot 2SO^4$ и $Co^2O^2(SO^4) = Co^2O^2 \cdot SO^4$. Фузкобальтіановыя соли отвѣчаютъ первому виду основныхъ солей. Онѣ превращаются (въ крѣпкомъ растворѣ) въ оксидобальтіановыя соли, поглотивъ пай кислорода, т. е. $Co^2O^2(SO^4)^2$. Фузкобальтіановыя соли легко превращаются во многія обстоятельствахъ въ слѣдующій разрядъ солей. Въ соляхъ описываемаго ряда на пай кобальта—4 пай амміака.

е) Розкобальтіановыя (или розентаминовыя или аквентаминокобальтовыя) соли $CoX^2 \cdot H^2O \cdot 5NH^3$ соответствуютъ опять, какъ и лутеокобальтіановыя соли, CoX^2 , но заключаютъ меньше амміака, чѣмъ послѣднія, но взазмѣнъ того частицу воды. Такъ, сѣрниокислая соль, получающаяся изъ кобальтоваго купороса, раствореннаго въ амміакѣ и оставленнаго на воздухѣ до превращенія въ бурый растворъ фузкобальтіановой соли, по прибавленіи сѣрной кислоты, выделяетъ кристаллическій порошокъ розкобальтіановой соли $Co^2(SO^4)^2 \cdot 10NH^3 \cdot 5H^2O$. Эта соль образуетъ квадратныя кристаллы краснаго цвѣта, мало растворимыя въ холодной, но легко растворяющіеся въ горячей водѣ. При дѣйствіи на сѣрниокислую соль баритовой воды образуется въ растворѣ водная окись розкобальтіака, поглощающая углекислоту воздуха. Получаются изъ слѣдующаго ряда при дѣйствіи щелочей.

г) Розтетраминовыя кобальтіакъ $CoCl^2 \cdot 2H^2O \cdot 4NH^3$ получены Йоргенсономъ и относятся къ типу

шенія Co къ Ni важно обратить вниманіе на то, что ковальтъ (особенно

лутео-солей, только H^2O замѣняетъ 2 раза NH^3 . Какъ лутео и розо-соли, они даютъ, подобно щелочамъ, двойныя соли съ $PtCl^4$, напр., $(Co2H^2O \cdot 4NH^3)_2(SO^4)^2 \cdot Cl^2 \cdot PtCl^4$. Цвѣтомъ темнѣе предшествующихъ, но также хорошо кристаллизуются. Для полученія, при опредѣленныхъ концентраціяхъ, растворяютъ $CoCO^2$ въ сѣрн. кисл., прибавляютъ NH^3 и углеамміачной соли, пропускаютъ воздухъ (для окисленія) до появленія краснаго цвѣта и растворъ испаряютъ съ кусками углеамміачной соли, отдѣжживаютъ отъ осадка и кристаллизуютъ соль состава $Co^2(CO^3)^2(SO^4)(2H^2O \cdot 4NH^3)^2$, изъ которой легко приготовить другія соли.

г) Пурпуркобальтіановыя (пентаминовыя) соли, $CoX^2 \cdot 5NH^3$, суть также продукты прямого окисленія амміачныхъ растворовъ кобальтовыхъ солей. Легко происходятъ изъ лутео и розкобальтіановыхъ солей при нагреваніи съ крѣпкими кислотами. Это суть такія же соли, какъ розкобальтіановыя, только безводныя. Хлористый пурпуркобальтіакъ $CoCl^2 \cdot 5NH^3$ и $Co^2Cl^2 \cdot 10NH^3$ получается при кипяченіи окси-кобальтіановыхъ солей съ нашатыремъ. Между солями этого рода и предыдущими существуетъ такое же различіе, какъ между разными соединениями $CoCl^2$ съ водою. Въ пурпуркобальтіановыхъ сол. изъ X^2 реагируетъ солеобразно (ионизированы) только X^2 . Розтетраминовымъ солямъ (f) отвѣчаютъ пурпуртетраминовыя соли $CoX^2 \cdot H^2O \cdot 4NH^3$. Особо легко получается соответственная хромовая пурпуреопентаминовая соль $CrCl^2 \cdot 5NH^3$ (Христенсенъ, 1893). Берется сухой безв. хлорный хромъ, и въ охладительной смѣси изъ жидк. CO^2 и хлора обливается безводнымъ жидкимъ амміакомъ и послѣ нѣкотораго времени вынимается изъ охладительной смѣси, такъ что масса NH^3 закипаетъ, и тогда сразу фиолетовыя кристаллы преобрѣтаютъ красный цвѣтъ образовавшейся соли $CrCl^2 \cdot 5NH^3$; продуктъ обмывается водою (извлекается лутео соль $CrCl^2 \cdot 6NH^3$), которая не растворяетъ соль, и кристаллизуютъ ее изъ нагрѣтаго раствора соляной кислоты.

h) Празеокобальтіановыя соли $CoX^2 \cdot 4NH^3$ зеленаго цвѣта, составляютъ въ отношеніи къ розтетраминовымъ солямъ (f) продукты окончательнаго обезвоженія (наприм. вродѣ метафосфор. кисл. въ отнош. къ орто-фосф. к.), но, растворяясь въ водѣ, не даютъ розтетраминовыхъ или тетрамин. солей. (Надо, по мнѣнію Нюмъ, ждать солей съ еще меньшимъ колич. NH^3 , но съ H^2O —синяго цвѣта, свойственнаго маловоднымъ соед. кобальта, зеленый цвѣтъ празео-солей уже представляетъ переходъ къ синему). Получены Йоргенсономъ для этилендіамина $N^2H^4 \cdot C^2H^4$, замѣняющаго $2NH^3$. Долго сохранялась въ водномъ растворѣ, онѣ даютъ розтетраминовыя соли, какъ метафосфорная к. даетъ ортофосфорную, а розтетраминовыя переходятъ въ празео-соли подѣ влияніемъ Ag^2O и $NaHO$. Изъ X^2 здѣсь только одинъ X реактивенъ (ионизированъ). Существуютъ и основныя соли того же типа, но изъ нихъ болѣе извѣстна хромовая соль, на-

въ присутствіи хлорноватистой кислоты) легче образуетъ высшую степень

званная рододохромою: $\text{Cr}^2(\text{OH})^2\text{Cr}^6\text{NH}^2\text{H}^2\text{O}$, получающаяся при долгомъ дѣйствіи воды на соотвѣстн. розо-соль.

Амміачно-металлическія соли представляютъ наиболѣе разнородное качественное и количественное сходство съ водными металлическими солями. Составъ послѣднихъ есть $\text{MX}^m\text{mNH}^2\text{O}$, гдѣ M = металлу, X = галоиду, простому или сложному, а m и n — количества галоида и такъ называемой кристаллизационной воды, соединенной съ солью. Составъ амміачно-металлическихъ солей есть MX^mmNH^2 . Кристаллизационная вода съ болѣею или меньшею прочностью удерживается солью, а иныя соли и не удерживаютъ ея; однѣ теряютъ воду на воздухѣ легко, другія — въ жару, и съ трудомъ; для нѣкоторыхъ металловъ всѣ соли соединяются съ водою, для другихъ — немногія, и присоединенная вода изъ такихъ легко выдѣляется. Все то же относится и до соединеній солей съ амміакомъ, а потому присоединенный амміакъ можно назвать кристаллизационнымъ амміакомъ. Какъ вода, присоединяющаяся къ соли, ею удерживается съ различною силою, такъ и амміакъ. PtCl_2 , соединяясь съ 2NH^2 , развиваетъ 31 т. калорій, а CaCl_2 только 14 т. к., и первое соед. труднѣе, только выше 200° , выдѣляетъ NH^2 (притомъ вмѣстѣ съ HCl), а второе около 180° . Количество присоединяющагося NH^2 столь-же разнообразно, какъ и количество кристалл. воды, такъ напр. извѣстны Sn_2^4NH^2 , CrCl_3NH^2 , $\text{CrCl}_3\text{RNH}^2$, CrCl_3NH^2 , PtCl_4NH^2 и т. д. И очень часто NH^2 замѣняется H^2O и обратно. Безцвѣтная, безводная соль окиси мѣди, напр. CuSO_4 , соединившись съ водою, даетъ голубую и зеленія соли, а съ амміакомъ — фіолетовыя. Если пропускать чрезъ безводную сѣрноокисную соль водяной паръ, то соль притягиваетъ воду и нагревается; если воду замѣнить амміакомъ, то разогрѣваніе совершается еще въ высшей мѣрѣ, соль разсыпается въ мелкій фіолетовый порошокъ. Съ H^2O образуется $\text{CuSO}_4\text{H}^2\text{O}$, съ NH^2 — CuSO_4NH^2 . Количество частицъ воды и амміака, удерживаемыхъ солью, одно и то же; а въ доказательство того, что это не случайное отношеніе, должно привести тотъ замѣчательный фактъ, что вода и амміакъ послѣдовательно, пай за пай, способны вытѣснить другъ друга и образовать соединенія: $\text{CuSO}_4\text{H}^2\text{O}$; $\text{CuSO}_4\text{H}^2\text{O}$; NH^2 ; $\text{CuSO}_4\text{H}^2\text{O}$; 2NH^2 ; $\text{CuSO}_4\text{H}^2\text{O}$; 3NH^2 ; $\text{CuSO}_4\text{H}^2\text{O}$; 4NH^2 и $\text{CuSO}_4\text{H}^2\text{O}$. Последнее изъ этихъ соединеній получено Генрихомъ Розе, и мои опыты показали, что болѣе этого въ обычныхъ условіяхъ амміака не удерживается. Прибавивъ къ рѣпкому раствору мѣднаго купороса столько амміака, чтобы осадокъ окиси вѣсылся, и затѣмъ приливъ спирта, Верделюсъ получилъ $\text{CuSO}_4\text{H}^2\text{O}$ и т. д. Законъ замѣщеній и здѣсь помогаетъ пониманію явленія, потому что соединеніе NH^2 съ H^2O даетъ гидратъ аммонія $\text{NH}^2\text{H}^2\text{O}$, а потому частицы NH^2 и H^2O , другъ съ другомъ соединяющіяся, могутъ и другъ друга замѣщать, какъ

окисленія, а именно, окись кобальта Co^2O^3 , чѣмъ никкель. Если къ раствору

равносильныя. А такъ какъ амміакъ способенъ соединяться съ кислотами и такъ какъ однѣ изъ солей, образованныхъ мало энергическими основаніями, болѣе приближаются по свойствамъ къ кислотамъ (то есть къ солямъ водорода), сравнительно съ другими, то должно ждать болѣе прочныхъ и легче образующихся амміачно-металлическихъ солей для металловъ и ихъ окисловъ, обладающихъ болѣе слабыми основными свойствами, чѣмъ для тѣхъ, которые даютъ энергическія основанія. Этимъ объясняется — почему соли калия, барія и т. п. съ трудомъ даютъ мало прочныя амміачно-металлическія соли, тогда какъ соли серебра, мѣди, цинка и т. п. ихъ легко образуютъ, а соли RX^2 еще легче и прочнѣе. Изъ этого соображенія становится также понятною болѣе большая прочность амміачныхъ соединеній мѣди, сравнительно съ окисью серебра, ибо первая вытѣсняется второю. Становится также яснымъ и то различіе, какое существуетъ въ прочности кобальтовыхъ, содержащихъ соли высшихъ окисловъ кобальта, потому что послѣдніе суть болѣе слабыя основанія, чѣмъ CoO . *Природа силъ и качества прочнѣйшихъ амміачныхъ соединеній и такихъ соединеній, какъ кристаллизационныя, одна и та же, хотя мѣра проявленія этихъ силъ и можетъ быть разною.* Это, по моему мнѣнію, лучше всего можно подтвердить, рассматривая соединенія углерода, потому что для этого элемента хорошо извѣстна природа силъ, дѣйствующихъ при образованіи его соединеній. Возьмемъ для примѣра два непрочныхъ углеродныхъ соединенія: уксусная кислота $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$ (уд. вѣсъ 1,06) съ водою даетъ гидратъ $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2\text{H}^2\text{O}$ болѣе плотный (1,07), чѣмъ составная часть; но непрочный, легко разложимый, относимый обыкновенно прямо къ растворамъ. Таково же кристаллическое соединеніе цвѣтцовой кислоты $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^4$ съ водою $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^4\text{H}^2\text{O}$. Образованіе ихъ можно предугадать, исходя изъ углеводорода C^2H^4 , въ которомъ, какъ во всякомъ другомъ, можно замѣнять водородъ хлоромъ, водянымъ остаткомъ и т. п. Первое замѣщеніе водянымъ остаткомъ $\text{C}^2\text{H}^4(\text{HO})$ — прочно, перегоняется безъ измѣненія, выдерживаетъ температуры выше 100° и тогда воды не выдѣляетъ. Это обыкновенный спиртъ. Второе — $\text{C}^2\text{H}^4(\text{HO})^2$ также перегоняется безъ измѣненія, но можетъ разлагаться уже на H^2O и $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}$ (окись этилена или алдегидъ), кипитъ оно около 197° , тогда какъ первый гидратъ — при 78° , разность около 100. Соединеніе $\text{C}^2\text{H}^4(\text{HO})^3$ будетъ третій продуктъ такого замѣщенія; онъ, можно думать, долженъ бы кипѣть около 300° , но этой температуры не выдерживаетъ — разлагается на H^2O и $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$. Такой распадающийся гидратъ и есть вышеупомянутый гидратъ уксусной кислоты, то есть то, что называютъ растворомъ. Еще меньше можно ждать постоянства отъ слѣд. гидратовъ (дающихъ гликолевую $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^3$ и глицеральную $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^4$ кислоты). Последній

соли кобальта подмѣшать углекислотной соли и прибавить избытокъ хлор-

гидратъ, долженствующій получаться изъ C^2H^6 и содержать $\text{C}^2(\text{HO})^6$ —я есть кристаллическое соединеніе щавелевой кислоты $\text{C}^2\text{H}^2\text{O}^4$ (два водныхъ остатка) съ водою $2\text{H}^2\text{O}$, о которомъ говорено выше. Гидратъ $\text{C}^2(\text{HO})^6 = \text{C}^2\text{H}^2\text{O}^4 + 2\text{H}^2\text{O}$ долженъ бы кипѣть, судя по вышесказанному, около 600° , но этой температуры онъ не выдерживаетъ, а гораздо раньше распадается на воду $2\text{H}^2\text{O}$ и гидратъ $\text{C}^2\text{O}^2(\text{HO})^2$, который самъ еще способенъ выдѣлять воду. Не останавливаясь на дальнѣйшихъ соображеніяхъ, относящихся сюда, замѣтимъ, что составъ гидратовъ или соединеній съ кристаллизационною водою уксусной и щавелевой кислотъ нашелъ здѣсь объясненіе, исходя изъ закона замѣненій, что мы и хотѣли доказать, утверждая, что соединенія съ кристаллизационною водою управляются такими же силами, какія ведутъ къ образованію другихъ сложныхъ тѣлъ, а легкое выдѣленіе кристаллизационной воды есть только особенностъ совершенно частнаго свойства, а не главнѣйшій родовый признакъ. Слѣдовательно, силы, влекущія соли къ соед. съ H^2O или съ H^2NH^2 безъ сомнѣнія, того же самаго порядка, какъ и силы, управляющія образованіемъ обычныхъ „атомныхъ“ и солеобразныхъ соединеній. [Большую задержку въ изученіи первыхъ составлю предубѣжденіе, господствовавшее въ 60-хъ и 70-хъ годахъ, о томъ, что „атомныя“ соединенія глубоко отличаются отъ „молекулярныхъ“ (напр. кристаллогидратовъ), въ которыхъ предполагали соединенія цѣлыхъ частицъ, какъ бы безъ участія атомныхъ силъ]. Если связь хлора съ различными металлами не одинаково велика, то также и связь присоединенныхъ H^2O и H^2NH^2 весьма различна—ничего особаго тутъ нѣтъ. Въ томъ же обстоятельстве, что отъ присоед. различныхъ количествъ NH^3 и H^2O измѣняется способность галонидовъ X соли RX къ реакціи (напр. въ лутео-соляхъ всѣ X^2 , а въ пурпурею только 2 изъ 3-хъ, въ пурпе-соляхъ только 1 изъ 3-хъ X въ реактируетъ), должно прежде всего видѣть явленіе, сходное съ тѣмъ, что извѣстно для многихъ „комплексныхъ“ соединеній, для органическихъ и для Cr^2Cl^3 (гл. 21, вып. 7 bis). Тамъ и здѣсь дѣло подвижноту лишь въ отнятій воды; частица $\text{RCl}^3\text{H}^2\text{O}$ или $\text{RCl}^3\text{H}^2\text{NH}^2$ содержитъ галондъ вполнѣ подвижный, реактируетъ (ионированный), а въ частицѣ $\text{RCl}^3\text{H}^2\text{O}$ или $\text{RCl}^3\text{H}^2\text{NH}^2$ часть галонда почти потеряла способность реактировать съ AgNO^3 , точно такъ, какъ хлоръ металлептической потерялъ эту способность, развитую въ хлорангидридахъ. Пока не будетъ ясно, въ чемъ причина этого послѣдняго различія—нельзя ждать, чтобы обычныя точки зрѣнія и обобщенія могли дать здѣсь ясный отвѣтъ. Однако можно полагать, что дѣло сведется здѣсь на родъ и видъ движенія атомовъ въ частицахъ, хотя нынѣ еще и не видно какимъ образомъ. Тѣмъ не менѣе я считаю не излишнимъ, обратить здѣсь вновь (гл. 1) вниманіе на то, что присоединеніе воды, а потому и каждого

новатистой кислоты, или пропускать хлорный газъ, то при обыкновенной температурѣ, при взбалтываніи, выдѣляется весь кобальтъ въ видѣ черной окиси кобальта: $2\text{CoSO}^4 + 2\text{BaCO}^3 + \text{ClHO} = \text{Co}^2\text{O}^3 + 2\text{BaSO}^4 + 2\text{CO}^2 + \text{HCl}$. Въ этихъ обстоятельствахъ закисъ никкеля не даетъ тотчасъ черной окиси, спустя же долгое время и она также выдѣляется въ видѣ окиси Ni^2O^3 , но во всякомъ случаѣ послѣ кобальта, что указываетъ относительную трудностъ дальнѣйшаго окисленія закиси никкеля. Но такъ какъ закисъ никкеля все-таки можетъ окисляться, то возболтвъ NiH^2O^2 въ водѣ и пропуская хлорный газъ, получаютъ хлористый никкель, растворимый въ водѣ, и нерастворимую окись никкеля, въ видѣ чернаго осадка: $3\text{NiH}^2\text{O}^2 + \text{Cl}^2 = \text{NiCl}^2 + \text{Ni}^2\text{O}^3\text{H}^2\text{O}$. Гидраты Ni^2O^3 и Co^2O^3 чернаго цвѣта. Окись никкеля выдѣляетъ кислородъ съ обычными кислотами и, вслѣдствіе этого, не выдѣляется въ видѣ осадка въ присутствіи кислотъ; съ соляной

другого элемента, ведетъ за собою весьма различныя послѣдствія: вода въ студ. гидратѣ глинозема или въ 10-ти водной глауберевой соли очень подвижна, легко реактируетъ, какъ вода въ свободномъ видѣ, но та же вода, присоединенная къ окиси калия или къ C^2H^4 (напр. въ $\text{C}^2\text{H}^2\text{O}$ и въ $\text{C}^2\text{H}^2\text{O}$) или къ P^2O^5 —стала какъ бы иною, уже не дѣйствующею подобно свободной водѣ. Хлоръ въ хлорноватыхъ соляхъ уже не даетъ съ AgNO^3 —хлористаго серебра. На основаніи вышесказаннаго, хотя случай, встрѣчающійся въ различіи розе- и пурпуре-солей, достоинъ подробнаго изученія по своей простотѣ, но онъ далеко не исключительный, и полнаго рѣшенія его можно ждать только при совмѣстномъ рѣшеніи массы подобныхъ же случаевъ, весьма обычныхъ въ средѣ химическихъ соединеній.

Курнаковъ (1894) показалъ, что растворимостъ лутео-соли $\text{CoCl}^3\text{H}^2\text{NH}^2$ при $0^\circ = 4,30$ (на 100 воды), при $20^\circ = 7,7$, что при переходѣ въ розе-соль $\text{CoCl}^3\text{H}^2\text{O}^5\text{NH}^2$ растворимостъ сильно возрастаетъ, именно при $0^\circ = 16,4$, а при 20° около 27, при превращеніи же въ пурпурею-соль $\text{CoCl}^3\text{H}^2\text{NH}^2$ сильно падаетъ, а именно при $0^\circ = 0,23$, а при 20° около 0,5. А такъ какъ обыкновенно кристаллогидраты съ меньшимъ содержаніемъ воды растворимѣе вышнихъ кристаллогидратовъ (Ле Шателье), здѣсь же вышло, что съ потерю воды растворимостъ (пурпурею-соли) упала, то воду, содержащуюся въ розею-соли, нельзя приравнивать съ кристаллогидратной, а потому Курнаковъ связываетъ потерю растворимости (при перех. отъ розею- къ пурпурею-солямъ) съ потерю при семь въ реакціонной способ. хлора.

кислотой она даетъ хлоръ, совершенно какъ MnO^2 , растворяясь въ ѣдкомъ амміакѣ, выдѣляетъ азотъ, причемъ получается амміачный растворъ закиси никкеля, а при накаливаніи выдѣляетъ кислородъ, образуя закись. Окись кобальта Co^2O^3 представляетъ нѣсколько большее постоянство и обладаетъ слабыми основными свойствами, растворяясь въ уксусной кислотѣ безъ выдѣленія кислорода [35 bis]. Но обыкновенныя кислоты, особенно при нагреваніи, выдѣляютъ кислородъ, образуя растворъ соли закиси кобальта. Присутствіе окиси кобальта въ растворахъ солей закиси узнаютъ по бурому цвѣту раствора и черному осадку, происходящему отъ прибавленія щелочи, а также и потому, что съ соляною кислотою такіе растворы выдѣляютъ хлоръ при нагреваніи. Окись кобальта можетъ быть получена не только вышеописанными способами, но также и при нагреваніи азотнокобальтовой соли, причемъ остается масса стального цвѣта, удерживающая нѣкоторые слѣды азотной кислоты, а при дальн. накаливаніи она выдѣляетъ уже кислородъ, оставляя соединенія окиси съ закисью, подобныя магнитному желѣзняку. Кобальтъ (но не никкель) несомнѣнно, сверхъ Co^2O^3 образуетъ и **двуокись кобальта**, CoO^2 . Она происходитъ [36] при окисленіи закиси іодомъ или перекисью барія [37].

[35 bis] Маршалъ (1891) получилъ сѣрно-кислую соль окиси $Co^2(SO^4)^3 \cdot 18H^2O$, дѣйствую гальв. токомъ на крѣпкій растворъ $CoSO^4$.

[36] По Шредеру и Карно, осадокъ отъ хлорноватистыхъ щелочей отвѣчаетъ формулѣ $Co^{10}O^{12}$, а отъ іода въ присутствіи щелочи получается окисель, содержащій еще большее колич. кислорода. Фортманнъ (1891) изслѣдовалъ вновь составъ высшаго кислороднаго окисла, получающагося при окисленіи іодомъ въ присутствіи щелочи, и нашелъ, что осадокъ зеленовато-чернаго цвѣта (при нагреваніи до 100° уже выдѣляется кислородъ) отвѣчаетъ формулѣ CoO^2 . Реакцію надо выразить равенствомъ: $CoX^2 + J^2 + 4KHO = CoO^2 + 2KX + 2KJ + 2H^2O$.

[37] Ранжъ и Фортманна Руссо (1889) пытались рѣшить вопросъ о способности CoO^2 къ соединенію съ основаніями и получили $2(CoO^2)BaO$ и $CoO^2BaO = BaO^2CoO$. Соль эта образуется въ довольно узкихъ предѣлахъ темпер. между 1000° и 1100° ; выше и ниже этихъ предѣловъ образуются соединенія болѣе или менѣе богатыя CoO^2 . Происхожденіе CoO^2 отъ дѣйствія BaO^2 и легкая разлагаемость CoO^2 съ

сплавъ никкеля характеризуются свойствами, дѣлающими ихъ драгоценными для практики: изъ нихъ особенно замѣчательнъ сплавъ никкеля съ желѣзомъ. Въ природѣ такой сплавъ встрѣчается въ **метеорномъ желѣзѣ**. Палласовская масса метеорнаго желѣза, хранящаяся въ Петербургской Академіи и выпавшая въ Сибири въ прошломъ столѣтіи, вѣситъ около 50 пудовъ, содержитъ на 88 желѣза около 10% никкеля, съ небольшою подмѣсью другихъ металловъ. Прибавка небольшого колич. Ni къ желѣзу и стали увеличиваетъ сопротивленіе разрыву и упругость, а потому для многихъ практическихъ цѣлей, напр. для брони военныхъ кораблей, стали примѣняютъ никкелевую сталь, содержащую до 3% (но не болѣе 10%) Ni. Особый теоретическій и практический интересъ сплавы Fe съ Ni получили, когда (1898) Гильомъ (Guillaume) въ международномъ бюро мѣръ и вѣсовъ (въ Бретейль, близъ Парижа) методически изслѣдовалъ эти сплавы особенно въ отношеніи ихъ способности къ намагничиванію и ихъ коэффициентъ расширенія. Въ первомъ отношеніи оказалось, что сплавъ, содержащій около 28% Ni (вѣроятно $NiFe^3$, $26,0\%$ Ni), не способенъ къ намагничиванію. Но еще примѣчательнѣе, что сплавы, содержащіе около 35% Ni (вѣроятно: $NiFe^2$, т. е. $34,5\%$ Ni), представляютъ коэффициентъ линейнаго расширенія (на 1° стоградус. термом.) необыкновенно малый, около 0,000.000.90, менѣе, чѣмъ сплавъ 10% иридия съ 90% Pt, у котораго онъ = 0,000.008.67, чѣмъ желѣзо или сталь (0,000.010.46), никкель (0,000.012.65) и вообще обычные металлы [37 bis]. Это свойство сплава,

выдѣленіемъ кислорода даютъ поводъ думать, что они относятся къ числу перекисей (какъ Cr^2O^2 , CaO^2 и т. п.), но доннынъ неизвѣстно, чтобы они давали перекись водорода, какъ истинныя перекиси, полученіе же при помощи іода (вѣроятно чрезъ посредство HJO) и болѣе подобіе съ MnO^2 , скорѣе, заставляютъ считать CoO^2 очень слабою солеобразною окисью. Форма CoO^2 повторяется въ кобальтіакахъ (вып. 35), и давно на этомъ основаніи должно было принимать существованіе CoO^2 .

[37 bis] По частному сообщенію (Сент. 1902) г. Гильомъ получилъ затѣмъ тотъ же $IrCr$ въ такомъ состояніи (обработкою ли или под-

близкаго къ NiFe^2 (онъ получилъ название (invar), дѣлаетъ его драгоценнымъ матеріаломъ для многихъ научныхъ цѣлей, напр. для изготовленія основныхъ мѣръ длины, стержней маятниковъ и т. п., тѣмъ болѣе, что сплавы этого рода отличаются большою однородностію, имѣютъ прекрасный видъ и легко обрабатываются и полируются. Сплавы Ni съ Cu, при значительномъ содержаніи Ni, обладаютъ также бѣлымъ, серебристымъ цвѣтомъ и пригодностію къ многимъ примѣненіямъ при изготовленіи научныхъ приборовъ, п. ч. не ржавѣютъ и отлично полируются, что необходимо напр. для нанесенія тонкихъ дѣлевій. Въ практикѣ употребляется преимущественно **аргентанъ** или мельхиоръ, **новое серебро** — сплавъ, содержащій никкель, мѣдь и цинкъ въ различныхъ пропорціяхъ; но обыкновенно въ немъ содержится около 50% Cu, 25% Zn и около 25% Ni. Сплавъ имѣетъ бѣлый цвѣтъ, свойственный серебру, не ржавѣетъ, отчего и можетъ замѣнять серебро въ большинствѣ его примѣненій. Сплавы, содержащіе, кромѣ никкеля, серебро, обладаютъ еще въ высшей мѣрѣ свойствами серебра. Никкелевые сплавы употребляются для производства разнѣнной монеты, и если открыты будутъ новыя богатая мѣсторожденія никкеля, то этому металлу предстоитъ обширное практическое примѣненіе, какъ въ чистомъ состояніи (потому что онъ не ржавѣетъ и красивъ), такъ и въ формѣ сплавовъ [37 tri].

До 1890 г. для кобальта и никкеля не было извѣстно ни одного столь летучаго соединенія, чтобы имъ можно было воспользоваться для опредѣленія частичнаго вѣса соединеній этихъ элементовъ, а въ 1890 г. Л. Мондъ, занимаясь, вмѣстѣ съ Лангеромъ и Квинке, изслѣдованіемъ дѣйствія никкеля на окись углерода (гл. 9, вын. 24 bis),

всѣми—неизвѣстно), что онъ при нагреваніи расширяется, а немного укорачивается. Всѣ указанныя данныя относятся къ предѣламъ температуръ отъ 0° до 30°, но не къ высшимъ, когда строеніе металла, а потому и коэф. расширенія, можетъ измѣняться.

[37 tri] Соли никкеля ядовиты, подобно солямъ мѣди и серебра, но Ni, какъ Ag, трудно окисляется и въ обычныхъ условіяхъ солей не даетъ, тогда какъ Cu — ихъ легко образуетъ.

замѣтилъ, что въ струѣ окиси углерода никкель мало-по-малу, но только при низкихъ температурахъ, улетучивается, что замѣтно уже по окрашиванію пламени горячей окиси углерода. Это наблюденіе привело къ открытію замѣчательнѣйшаго летучаго соединенія никкеля съ окисью углерода, представляющаго частичный, судя по плотности паровъ и по повиженію темп. замерзанія бензолнаго раствора, составъ $\text{Ni}(\text{CO})^4$ [38]. Кобальтъ и многіе другіе металлы не даютъ въ этихъ условіяхъ летучихъ продуктовъ, только желѣзо образуетъ подобный же продуктъ (вын. 26 bis). Для приготовленія $\text{Ni}(\text{CO})^4$ берется мелкій порошокъ Ni, получаемый возстановленіемъ NiO чрезъ накаливаніе въ струѣ водорода (или щавелевой соли NiC^2O^4 [39]), и, по охлажденіи, чрезъ него пропускается (при темпер. ниже 50°, при 60° уже можетъ быть разложеніе и взрывъ) токъ CO, которые и уносятся пары соединенія, которые сгущаются въ хорошо охлаждаемомъ приемникѣ въ совершенно безцвѣтную, весьма подвижную жидкость уд. вѣса при 0° = 1,356, кипящую безъ слѣда разложенія при +

[38] Это вещество называется тетракарбонилемъ никкеля (Nickeltracarbonyl). Мнѣ кажется, что нинѣ еще рано суждать о строеніи столь необыкновеннаго вещества, какъ $\text{Ni}(\text{CO})^4$. Давно извѣстно, что калий соединяется съ CO, образуя $\text{K}(\text{CO})^2$ (гл. 9, вын. 31), но это вещество, повидимому, солеобразное и нелетучее, и въ немъ столь же мало общаго съ $\text{Ni}(\text{CO})^4$, какъ въ NaH съ SHH^2 . Однако, Бертелло замѣтилъ, что NiC^4O^4 при сохраненіи на воздухѣ окисляется и даетъ безцвѣтное соединеніе $\text{Ni}^2\text{C}^2\text{O}^4 \cdot 10\text{H}^2\text{O}$, повидимому, солеобразныхъ свойствъ. Замѣтимъ еще, что Шютценбергеръ, возстановляя NiCl^2 накаливаніемъ въ струѣ водорода, замѣтилъ улетучиваніе съ HCl части никкелеваго соединенія, дающаго металлческ. никкель при новомъ прокаливаніи. Наибольшую аналогію съ $\text{Ni}(\text{CO})^4$ представляетъ платиновое соед. $\text{PtCl}^2(\text{CO})^2$ (гл. 23, вын. 11), получающееся по Шютценбергеру (1868) при слабомъ (до 235°) нагреваніи металл. Pt въ смѣси хлора и окиси углерода въ видѣ летучаго вещества. Если чрезъ Y означить CO, а чрезъ X атомъ хлора, то, принимая во вниманіе, что Ni, по период. системѣ, есть аналогъ Pt, въ составѣ NiY^4 и PtX^2Y^2 видна и извѣстная степень соответствія. Было бы интересно сравнить реакціи обоихъ соединеній.

[39] По эмпирическому составу безводная щавелево-никкелевая соль NiC^2O^4 содержитъ никкель съ 2CO.

+43°, при охлажденіи до — 25° кристаллизующуюся въ иглахъ, нерастворимую въ водѣ, растворимую въ спиртѣ и бензинѣ, горящую сильно коптящимъ (отъ выдѣляющагося Ni) пламенемъ. Пары, проходя чрезъ накалившую (до 180° и выше) трубку, отлагаютъ блестящій слой металла, выдѣляя CO. Это разложеніе при быстромъ разогрѣваніи сопровождается взрывомъ. Растворъ CuCl_2 возстановляется до металла отъ

пропусканія паровъ $\text{Ni}(\text{CO})_4$; таково же дѣйствіе на амміачный растворъ AgCl ; крѣпкая азотная кислота окисляетъ $\text{Ni}(\text{CO})_4$, слабые растворы кислотъ не дѣйствуютъ; при пропусканіи паровъ въ крѣпкую сѣрную кислоту выдѣляется CO; хлоръ даетъ NiCl_2 и CoCl_2 ; простыхъ двойныхъ разложеній для $\text{Ni}(\text{CO})_4$ однако до сихъ поръ не найдено, такъ что связь съ другими углеродистыми соединеніями невыяснена [40].

ДВАДЦАТЬ ТРЕТЬЯ ГЛАВА.

Платиновые металлы.

Шесть металловъ: рутеній Ru, родій Rh, палладій Pd, осмій Os, иридій Ir и платина Pt встрѣчаются вмѣстѣ въ природѣ, всегда съ преобладаніемъ платины, отчего и называются **платиновыми металлами**. По своему химическому характеру, они занимаютъ въ періодической системѣ мѣсто въ VIII группѣ, соответствующей Fe, Co, Ni.

Естественность перехода отъ Ti, Cr, къ Cu, Zn при посредствѣ элементовъ желѣзной группы оправдывается всѣми свойствами этихъ элементовъ и точно

также переходъ отъ Zr, Nb, Mo къ Ag, Cd, In, при посредствѣ Ru, Rh, Pd, вполне согласенъ съ ихъ свойствами и съ величиною атомныхъ вѣсовъ, точно также какъ и помѣщеніе Os, Ir, Pt, между Ta, W — съ одной стороны и Au, Hg — съ другой. Во всѣхъ этихъ трехъ случаяхъ элементы меньшаго атомнаго вѣса (Cr, Mo, W) способны въ своихъ высшихъ степеняхъ окисленія давать кислотные окислы, обладающіе свойствами ясныхъ, но мало-энергическихъ кислотъ (въ низшихъ окислахъ они даютъ основанія), а элементы большаго атомнаго вѣса (Zn, Cd, Hg) даже и въ высшихъ своихъ степеняхъ окисленія даютъ только основанія, но и то сравнительно не сильныя. Таковы же, какъ мы знаемъ уже по желѣзу, и свойства элементовъ VIII группы; таковы переходныя свойства и платиновыхъ металловъ, дающихъ съ кислородомъ только слабые по энергіи окислы.

Въ платиновыхъ металлахъ промежуточные свойства — **слабо-кислотныхъ и слабо-основныхъ металловъ** — развиты съ положительною ясностью, такъ что между ихъ окислами нѣтъ ни одного рѣзкаго кислотнаго ангидрида, хотя есть большое разнообразіе въ степеняхъ окисленія, отъ формы RO^4 до R^2O . Такая слабость химическихъ силъ, замѣчаемая у платиновыхъ металловъ, находится въ связи съ легкою разла-

[40] Приводимъ (по Томсену) термохимическія данныя (отнесенныя къ граммому вѣсу, выражаемому формулами, въ большихъ калоріяхъ или тысячахъ единицъ тепла) для образованія соответственныхъ соед. Mn, Fe, Co, Ni и Cu (чрезъ + Aq означается, что реакція происходитъ въ избыткѣ воды):

R =	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
$\text{R} + \text{Cl}^2 + \text{Aq}$	128	100	95	94	63
$\text{R} + \text{Br}^2 + \text{Aq}$	106	78	73	72	41
$\text{R} + \text{J}^2 + \text{Aq}$	76	48	43	41	32
$\text{R} + \text{O} + \text{H}^2\text{O}$	95	68	63	61	38
$\text{R} + \text{O}^2 + \text{SO}^2 + \text{nH}^2\text{O}$	193	169	163	163	130
$\text{RCl}^2 + \text{Aq}$	+ 16	18	18	19	11

Изъ этихъ примѣровъ уже видно, что при аналогическихъ реакціяхъ количество выдѣляемаго тепла, при переходѣ отъ Mn къ Fe, Co, Ni и Cu, измѣняется въ правильной послѣдовательности съ возрастаніемъ атомнаго вѣса, что повторяется и въ другихъ группахъ и рядахъ, показывая, что термохимическія явленія подчиняются закону періодичности. Особо примѣчательно, что Co и Ni даютъ почти одинаковыя колич. тепла и имѣютъ почти одинаковые атомные вѣса.

гаемостью ихъ соединенийъ. Окислы Pt, Ir, Os нельзя почти назвать ни основными, ни кислотными: они способны къ соединениямъ обоихъ родовъ, и притомъ, тѣ и другія слабы, т. е. это промежуточные окислы.

Атомный вѣсъ платины, иридія и осмія близокъ къ 191—196, а палладія, родія и рутенія — къ 104—106. Такимъ образомъ здѣсь, собственно говоря, есть два разряда металловъ, притомъ совершенно параллельныхъ между собою; три члена въ первомъ разрядѣ и три члена во второмъ, а именно — платина Pt представляетъ сходство съ палладіемъ Pd, иридій Ir съ родіемъ Rh, осмій Os съ рутеніемъ Ru. А между тѣмъ вся группа платиновыхъ металловъ характеризуется **множествомъ общихъ признаковъ**, какъ въ физическомъ, такъ и въ химическомъ отношеніяхъ, и притомъ между платиновыми металлами и металлами **железными** (гл. 22) существуетъ также много общихъ признаковъ. Атомные объемы (стр. 478) всѣхъ упомянутыхъ металловъ **близки** между собою и притомъ **весьма малы**. Железные металлы имѣютъ объемъ атомовъ близкій къ 7, у металловъ, близкихъ къ палладію, объемъ около 9, у ближайшихъ же аналоговъ платины (Pt, Ir, Os) — къ 9,4. Малый атомный объемъ отвѣчаетъ значительной тугоплавкости и вязкости, свойственнымъ всѣмъ железнымъ и платиновымъ металламъ, и малой ихъ химической энергичности, что особенно рѣзко выступаетъ въ тяжелыхъ платиновыхъ металлахъ. Всѣ платиновые металлы весьма **легко восстанавливаются** при накаливаніи и при дѣйствіи разныхъ восстановителей, причемъ отдѣляется изъ соединенийъ кислородъ или галогидныя группы, и остается металлъ. Это такой признакъ для платиновыхъ металловъ, который опредѣляетъ множество ихъ реакцій и то обстоятельство, что эти металлы встрѣчаются въ природѣ почти исключительно **въ самостоятельномъ состояніи**. Въ Россіи на Уралѣ (открыта 1819 г.) и въ Бразиліи (узнали 1735 г.) платину добываютъ изъ россыпей, а въ 1892 г. проф. Иностранцевъ нашелъ ея коренное мѣсторожденіе, а именно въ звѣвикѣ около Тыгила на Уралѣ [1]. Въ настоящее

время почти вся добываемая платина (около 6 тоннъ въ годъ) идетъ съ Урала.

Восстанавливаемость платиновыхъ металловъ такъ велика, что растворы нѣк. ихъ хлористыхъ соедин. разлагаются газообразнымъ водородомъ, въ особенности при взбалтываніи, нагреваніи и при нѣкоторомъ давленіи. По-нятно при этомъ, что такіе металлы, какъ цинкъ, желѣзо и т. д., выдѣляютъ ихъ изъ растворовъ чрезвычайно легко, чѣмъ и пользуются даже въ практикѣ и при химической обработкѣ платиновыхъ металловъ [1 bis].

Всѣ платиновые металлы имѣютъ сѣрый цвѣтъ, сравнительно малый металлическій блескъ и очень тугоплавки. Въ послѣднемъ отношеніи ихъ порядокъ такой же, какъ и металловъ железнаго ряда: никкель болѣе легкоплавокъ и бѣлѣе, чѣмъ кобальтъ и желѣзо, точно также палладій бѣлѣе и легкоплавче родія и рутенія, и платина сравнительно легкоплавче и бѣлѣе, чѣмъ иридій и осмій. Солеобразныя соединения этихъ металловъ имѣютъ красные или желтые цвѣта. Но и здѣсь, какъ у желѣза, разныя формы окисленія представляютъ разныя окрашиванія. Притомъ, нѣкоторыя сложныя соединения платиновыхъ металловъ, какъ нѣкоторыя сложныя соединенія железнаго ряда, или имѣютъ особенно характерные и яркіе цвѣта, или же безцвѣтны.

[1] Wells and Penfield (1888) описали минералъ сперилитъ (speryllite), найденный въ канадскихъ золотоносныхъ кварцахъ и содержащій двумишьяковистую платину PtAs². Примѣчательно, что минералъ этотъ ясно подтверждаетъ положеніе платины въ одной группѣ съ желѣзомъ, потому что по кристаллической формѣ (додекаэдръ правильной системы) и по химическому составу онъ отвѣчаетъ железнаму колчедану FeS².

[1 bis] Для того чтобы легкая разлагаемость платиновыхъ соед. выяснилась, полезно привести изъ данныхъ Томсена, что при избыткѣ воды (+Aq) образование изъ платины такой двойной соли, какъ PtCl²2KCl, влечетъ за собою сравнительно (см. гл. 21, вын. 40) небольшое выдѣленіе тепла, а именно $Pt + Cl^2 + 2KCl + Aq$ отдѣляетъ лишь около 33 тыс. калор. (слѣд. реакція $Pt + Cl^2 + Aq$, очевидно, еще менѣе, п. ч. $PtCl^2 + 2KCl$ отдѣляетъ нѣк. колич. тепла), тогда какъ, напр., $Fe + Cl^2 + Aq$ даетъ 100 тыс. калорій и даже реакція съ мѣдью (для образованія двойной соли) развивается 63 тыс. к.

Сопутствуя другъ другу въ природѣ, платиновые металлы находятся въ розсыпныхъ немногихъ мѣстностяхъ, откуда добываются промывкою на основаніи того, что имѣютъ весьма значительную плотность, что и дозволяетъ струѣ воды отмывать отъ нихъ легко подмѣсь песка и глины. Платиновые розсыпы извѣстны преимущественно въ нѣкоторыхъ мѣстахъ средняго Урала, а также въ Бразиліи и немногихъ другихъ мѣстностяхъ. Промытая изъ розсыпей платиновая руда представляетъ болѣе или менѣе крупныя зерна, иногда какъ бы полусплавленные желваки [2].

Все платиновые металлы дають соединения съ галоидами, и высшая галогидная форма соединения для всѣхъ есть RX^4 . Для большинства платиновыхъ металловъ она чрезвычайно мало прочна; прочнѣе низшая форма, отвѣчающая типу RX^2 . Въ этой формѣ RX^2 платиновые металлы представляютъ не мало сходнаго съ такими же соединениями желѣзнаго ряда, напр., съ $NiCl^2$, $CoCl^2$ и т. д. Это выражается даже близостью объемовъ ($PtCl^2$ объемъ 46, $NiCl^2 = 50$), но, однако, въ формахъ RX^2 истинные желѣзные металлы дають очень прочныя соединения, а платиновые нерѣдко реагируютъ, какъ недокиси, распадаясь на металлъ и высшую форму: $2RX^2 = R + RX^4$. Это зависитъ, вѣроятно, отъ легкой разлагаемости RX^2 на R и X^2 , причемъ X^2 и соединяется съ остальною частію RX^2 .

[2] Изъ промытой платины на Уралѣ извлекается еще нѣк. количество золота при посредствѣ ртути, нерастворяющей платины, и растворяющей золото, сопровождающее платину въ ея розсыпяхъ. Промытая и механически отобранная руда содержитъ въ болѣе части случаи въ около 70—80% платины. около 5—8% иридия и нѣсколько менѣе того осмія. Прочихъ платиновыхъ металловъ: палладія, родія и рутенія находится меньше, чѣмъ названныхъ. Иногда попадаются въ платиновыхъ рудахъ зерна почти чистаго осмистаго иридия, содержащаго только небольшое количество другихъ подмѣсей. Этотъ осмистый иридій очень хорошо отдѣляется отъ другихъ платиновыхъ металловъ, на основаніи того, что эти послѣдніе растворяются въ царской водкѣ, а на осмистый иридій царская водка почти не дѣйствуетъ. Есть зерна платины, обладающія магнитностію. Зерна осмистаго иридия обладаютъ большою твердostí и ковкостію, на основаніи чего находятъ свое примѣненіе, напр., изъ нихъ выдѣлываютъ концы неизмѣнныхъ металл. перьевъ для письма.

Подобно тому, какъ изъ ряда Fe , Co , Ni никкель даетъ NiO и Ni^2O^3 , а кобальтъ и желѣзо, кромѣ того, болѣе высокія и разнообразныя формы окисленія, такъ точно между платиновыми металлами платина и палладій дають только формы RX^2 и RX^4 , а родій и иридій, кромѣ того, образуютъ еще промежуточную форму RX^3 , отвѣчающую такой окиси, которая встрѣчается и для кобальта и представляетъ составъ R^2O^3 , и, сверхъ того, они образуютъ еще кислотный окисель, подобный желѣзной кислотѣ и также извѣстный въ формахъ солей, но во всѣхъ отношеніяхъ мало прочный. Осмія и рутенія, какъ марганецъ, образуютъ еще болѣе высокія формы окисленія и представляютъ въ этомъ отношеніи наиболѣе разнообразія. Они дають не только RX^2 , RX^3 , RX^4 и RO^2X^2 , но еще высшую, ни въ какомъ другомъ рядѣ не встрѣчающуюся, форму окисленія RO^4 , чрезвычайно характерную въ томъ отношеніи, что окислы OsO^4 и RuO^4 представляютъ вещества летучія и слабо-кислотныя. Въ этомъ отношеніи они наиболѣе подобны марганцовому ангидриду, который также обладаетъ нѣкоторою летучестью [3].

Будучи растворена въ царской водкѣ (образуется $PtCl^4$) и потомъ выдѣлена изъ раствора нашатыремъ (образуется $(NH^4)^2PtCl^6$) и прокаливаніемъ восстановлена (что можетъ быть достигнуто и прямо Zn и т. п. восстановителями изъ раствора $PtCl^4$), платина [3 bis]

[3] Платиновые металлы способны образовывать родъ непрочныхъ соединений съ водородомъ, а именно, поглощаютъ его и выдѣляютъ только при довольно значительномъ накаливаніи. Эта способность особенно развита у платины и палладія и, что очень характерно, никкель, отвѣчающій въ системѣ какъ разъ платинѣ и палладію, представляетъ такую же способность удерживать значительное количество водорода (опыты Грема и Рауля). Другое характерное свойство платиновыхъ металловъ состоитъ въ томъ, что они, подобно кобальту, образующему кобальтани, дають комплексныя и солеобразныя соединения съ аммиакомъ и, какъ Fe и Co , двойныя соли съ синеродистыми щелочными металлами, въ особенностіи въ низшихъ формахъ своего окисленія.

[3 bis] Платина получена въ первый разъ въ XVIII столѣтіи изъ Бразиліи, гдѣ она называлась серебромъ (platinas). Уатсонъ характеризовалъ платину, какъ отдѣльный, самостоятельный металлъ. Въ 1803 г. Вола-

образует порошокобразную массу, известную под названием губчатой платины или платиновой черни. Если такой порошок платины, при накаливании, сжимать или сковывать в цилиндр, то зерна спекаются, сковываются и образуют сплошной, хотя еще не вполне однородный металл. Этим путем платина первоначально и перерабатывалась. Так выдвигалась во второй четверти XIX-го столетия употреблявшаяся у нас платиновая монета. Сентъ-Клеръ-Девилль в пятидесятих годах в первый раз в значительных количествах **сплавил платину**, употребляя для того особую печь, сделанную в виде маленькой отражательной печи, составленной из двух кусков извести, неспособной изменяться в жару, достигаемом гремучим газом. В эту печь, т. е.

стонъ открыл в платинѣ палладій и родій, и около того же времени Теннантъ отличил в ней иридій и осмій. Казанскій проф. Клаусъ, в сороковых годах исследовавший платиновые металлы, открыл в них рутеній, и ему обязана наука многими важными усовершенствованиями платиновых элементов и указанием замѣчательнаго сходства между радами Pd—Rh—Ru и Pt—Ir—Os.

Переработка платиновой руды ведется преимущественно для добывания самой платины (и ея сплавовъ съ иридиемъ и родиемъ), потому что этотъ металлъ представляетъ наибольшее сопротивление дѣйствию химическихъ реагентовъ и высокой температуры изъ всѣхъ ковкихъ и вязкихъ металловъ, а потому изъ него выдвигаютъ проволоку, столь часто употребляемую в лабораторіяхъ и в техникѣ (особенно въ электротехникѣ), и разные сосуды, назначаемые для химическихъ дѣлей в лабораторіяхъ и на заводахъ. Такъ, в платиновыхъ ретортахъ перегоняютъ серную кислоту, в платиновыхъ тигляхъ и на платиновыхъ пластинкахъ плавятъ, прокаливаютъ и испаряютъ в лабораторіяхъ многія вещества. В чашкахъ, сделанныхъ изъ иридовой платины, растворяютъ золото и т. п., потому что платиново-иридовые сплавы даже мало подвергаются дѣйствию царской водки. Незамѣнность отъ дѣйствія воды, воздуха и остальныхъ реагентовъ, сравнительно большая плотность (около 21,5), твердость близкая къ стали (Pt мягка), тягучесть и тугоплавкость (въ жару печей не плавится, а сплавляется только в пламени гремучаго газа или в жару электрической печи) сплава 90 частей Pt съ 10% иридия (иридовая платина или сплавъ Девиля) дѣлаютъ его драгоценнымъ матеріаломъ для устройства прототиповъ (основныхъ образцовъ) мѣръ длины и вѣса, напр., метра и килограмма, аршина и фунта, а потому всѣ новѣйшіе прототипы многихъ странъ исполняются изъ этого сплава.

въ углубленіе, сделанное в нижнемъ кускѣ извести, вводится платина, и продвигаются два отверстія: черезъ одно, верхнее или боковое, вводится горѣлка, проводящая гремучій газъ или смѣсь кислорода и свѣтлignaго газа, а черезъ другое выходятъ продукты горѣнія и уносятся при этомъ нѣкоторыя подмѣси, болѣе летучія, чѣмъ платина, в особенности окисленные соединенія осмия и рутенія (и палладія), сравнительно, легко улетучивающіяся в жару. Такимъ образомъ, платина превращена въ сплошной металлическій видъ посредствомъ плавленія [4].

Если желаютъ получить чистую платину, то необходимо прибѣгнуть къ растворенію руды царской водкой. В царской водкѣ остается нетронутымъ только осмистый иридій. Растворъ заключаетъ платиновые металлы в формахъ RCl^4 и в низшихъ формахъ окисленія RCl^3 и RCl^2 , потому что нѣкоторые платиновые металлы, напр. палладій, родій, образуютъ столь непрочныя хлористыя соединенія состава RX^4 , что они, даже при простомъ разбавленіи водою, уже отчасти разлагаются и переходятъ в болѣе постоянныя низшія формы соединеній, при-

[4] Это измѣнило техническую обработку платины в значительной мѣрѣ. В особенности легка добыча изъ чистыхъ платиновыхъ рудъ иридатаго и родистаго сплавовъ платины, потому что достаточно сплавить платиновую руду, чтобы изъ нея выгорѣло большое количество осмия и чтобы масса сплавилась в однородный, способный коваться сплавъ, находящій примѣненіе в практикѣ. Рутенія же очень немного в рудахъ платины. Если къ платиновой рудѣ будетъ прибавленъ свинецъ, то онъ растворяетъ платину (и ея спутниковъ), потому что способенъ съ нею образовать весьма характерный сплавъ, содержащій PtPb. Если сплавъ Pt съ Pb оставить во влажномъ воздухѣ, то свинецъ в присутствіи воды и угольной кислоты даетъ угольную соль (бѣлила), а PbPt остается нетронутымъ. Бѣлила можно извлечь слабою кислотою, а PtPb остается нетронутымъ. Легкоплавкость такого сплава даетъ возможность отдѣлить платиновые металлы отъ подмѣси горныхъ породъ, сопровождающихъ платиновые металлы, а имѣя какой-либо сплавъ свинца и платины и подвергая его окисленію в печахъ, снабженныхъ подстилкою изъ костяной золы, можно извлечь весь свинецъ, потому что этотъ послѣдній окисляется и даетъ легкоплавкій окиселъ, тогда какъ платиновые металлы къ этому неспособны (Генр. С. К. Девиль, 1865).

чемъ хлоръ выдѣляется особенно легко, если встрѣчаетъ вещества, на которыя можетъ дѣйствовать. Въ этомъ отношеніи платина лучше всѣхъ прочихъ своихъ спутниковъ сопротивляется нагрѣванію и различнымъ возстановляющимъ дѣйствіямъ, т. е. изъ формы $PtCl^4$ трудно переходить въ низшую форму $PtCl^2$. На этомъ основывается и способъ полученія болѣе или менѣе чистой платины. Именно, къ полученному раствору въ царской водкѣ прибавляютъ или извести, или ѣдкаго натра. Въ томъ и въ другомъ случаѣ реакція не доводится до рѣзко щелочной, а только до насыщенія и развѣ до небольшого избытка щелочи. Лучше, если предварительно растворъ былъ испаренъ и слабо нагрѣтъ, чтобы выдѣлить избытокъ кислотъ и нагрѣваніемъ уже перевести отчасти высшую форму окисленія платиновыхъ спутниковъ въ низшую. Прибавленная щелочъ производитъ это окончательно, потому что хлоръ, заключающійся въ формахъ RX^4 , дѣйствуетъ на щелочъ, какъ свободный хлоръ, переводя щелочъ въ хлорноватистыя соли. Такъ, напр., $PdCl^4$ этимъ путемъ переводится въ $PdCl^2$, по уравненію: $PdCl^4 + 2NaHO = PdCl^2 + NaCl + NaClO + H^2O$. Точно также $IgCl^4$ переводится этимъ путемъ въ $IgCl^2$. Когда такое превращеніе совершилось, платина остается еще въ растворѣ въ формѣ $PtCl^4$. Затѣмъ можно пользоваться нѣкоторымъ различіемъ въ свойствахъ высшихъ и низшихъ формъ охлоренія платиновыхъ металловъ. Такъ, известъ осаждаетъ низшія формы окисленія спутниковъ платины, находящіеся въ растворѣ, не дѣйствуя на $PtCl^4$, и потому прибавка извести въ значительномъ количествѣ сразу осаждаетъ спутники платины, оставляя самую платину въ растворѣ въ видѣ двойной растворимой платиновой соли $PtCl^4CaCl^2$. Еще лучше и гораздо полнѣе **отдѣленіе** совершается **при посредствѣ нашатыря**, потому что нашатырь съ четыреххлористою платиною даетъ осадокъ, очень мало растворимый въ водѣ, желтаго цвѣта $PtCl^4 \cdot 2NH^4Cl$, а съ высшими формами соединенія RCl^3 и RCl^2 нашатырь даетъ растворимыя двойныя соли, потому-то нашатырь осаждаетъ изъ

полученнаго предыдущимъ способомъ раствора одну платину. Этими путями и пользуются для полученія той платины, которая употребляется для выдѣлки платиновыхъ издѣлій, потому что, имѣя платину въ растворѣ въ видѣ двойной известковой соли $PtCaCl^6$, или въ видѣ нерастворимой **нашатырной платины** $Pt(NH^4)^2Cl^6$ —во всякомъ случаѣ платиновыя соединенія, послѣ высушиванія и прокаливанія, выдѣляютъ изъ $PtCl^4$ весь хлоръ и оставляютъ порошкообразную металлическую платину, которую или сжиманіемъ и кованиемъ, или сплавленіемъ можно превратить въ сплошной металлъ [5].

[5] Для окончательнаго очищенія Pt отъ Pd и Ig вновь металлъ растворяютъ въ царской водкѣ и растворъ испаряютъ до начала выдѣленія изъ остатка хлора и вновь осаждаютъ нашатыремъ или KCl. Осадокъ можетъ содержать нѣкоторое количество иридия, не сразу переходящаго изъ $IgCl^4$ въ $IgCl^2$, но въ немъ уже не содержится палладія, потому что этотъ послѣдній очень легко теряетъ свой хлоръ и переходитъ въ $PdCl^2$, дающій съ KCl легко растворимую соль. Осадокъ, содержащій малую подмѣсь иридия, накаливаютъ въ смѣси съ содою; платина получается въ металлическомъ состояніи, а иридій — въ видѣ окиси. Если былъ взятъ хлористый калий, то остатокъ отъ прокалыванія промываютъ водою и потомъ обрабатываютъ царской водкой. Окись иридия остается нерастворенною, а платина легко переходитъ въ растворъ. Нужно употреблять только холодную и разбавленную водою царскую водку. Тогда въ растворѣ будетъ содержаться уже чистая $PtCl^4$, составляющая исходный пунктъ для полученія всѣхъ платиновыхъ соединеній. Для испытанія Pt на подмѣсь Ir, Rh, Rn, Pd (осмія обыкновенно въ платинѣ развѣ очищенной нѣтъ, съ Cl^2 и CO^2 онъ легко улетучивается, при начальной обработкѣ онъ выдѣляется при накаливаніи въ видѣ OsO^4 или не растворяется), Fe, Cu, Ag и Pb очень чувствительны (до тысячныхъ долей %) слѣдующія три испытанія: 1) пробу сплавляютъ съ 10 ч. чистаго Pb, сплавъ обрабатываютъ слаб. азотной кисл. (для удаленія большей части Pb) и растворяютъ въ царской водкѣ, въ остаткѣ будутъ Ir и Ru; изъ раствора же въ азотной кислотѣ осаждаютъ Pb сѣрною кислотою, а прочіе оставшіеся платиновые металлы изъ испареннаго раствора возстановляютъ муравьиною кисл. и полученный осадокъ сплавляютъ съ $KHSO^4$, причемъ Pd и Rh переходятъ въ растворимыя соли, изъ которыхъ первый опредѣляютъ осажденіемъ HgC^2N^2 . 2) Желѣзо узнается обычными реагентами, если нечистую платину растворить въ царской водкѣ и платиновые металлы осадить изъ раствора муравьиною кислотою. 3) Если платину (въ тонкомъ листѣ или въ видѣ губчатой массы) накаливать въ смѣси хлора и

Металлическая платина в сплавленном состоянии представляет уд. вѣсъ около 21, сѣраго цвѣта, мягче желѣза, но тверже мѣди, весьма тягуча, отчего легко даетъ и проволоку, и тонкіе листы, выковывается въ тигли, вытягивается въ длинныя трубки и т. п. Въ томъ состояніи, въ которомъ она получается, при накаливаніи, изъ своихъ соединеній, она образуетъ губчатую массу, называемую платиною губкою или губчатою платиною, или въ видѣ порошка (платиновая чернь) [6],

окиси углерода, то Pt (и часть Ir, Pd, Fe и др.) улетучивается (въ видѣ $PtCl^2CO$ (вын. 11), но Rh, Ag и Cu остаются, не улетучиваясь. Изъ другихъ реакцій, характерныхъ для платиновыхъ металловъ, укажемъ еще на то: 1) что изъ раствора послѣ сплавленія съ $KHSO^4$ (гдѣ Pt не растворяется) родитъ осаждается послѣ прибавки NH^3 , уксусной и муравьиной кислотъ, 2) что слабый растворъ царской водки растворяетъ осажденную Pt, но не Rh, 3) что нерастворимый въ царской водкѣ остатокъ платиновыхъ металловъ (Ir, Ru, Os), сплавленный съ смѣсью 1 ч. KNO^3 и 3 ч. K^2CO^3 (въ золотомъ тиглѣ), даетъ затѣмъ при обработкѣ водою растворъ, содержащій Ru (и часть Ir), а онъ выдѣляетъ весь Ru съ парами воды при кипяченіи, если будетъ насыщенъ хлоромъ; 4) что иридій при сплавленіи со смѣсью KNO и KNO^3 даетъ растворимую калийную соль IrK^2O^4 (растворъ голубого цв.), которая послѣ насыщенія хлоромъ даетъ $IrCl^4$, который осаждается NH^4Cl (осадокъ чернаго цв.), а двойная наташтырная соль при прокаливаніи оставляетъ металл Ir; 5) что родій, смѣшанный съ NaCl, при накаливаніи въ струѣ хлора даетъ растворимую двойную соль (наташтырь отсюда удаляетъ Pt и Ir), которая (по Jorgensen) съ NH^3 даетъ трудно растворимую пурпурею-соль (гл. 22, вын. 35) $Rh^2Cl^5NH^3$, въ видѣ коей легко очищается, а при прокаливаніи въ водородѣ даетъ металл Rh, и 6) что палладій, растворенный въ царской водкѣ, послѣ высушиванія (откуда NH^4Cl удаляетъ Pt) даетъ рванъ $PdCl^2$, который съ NH^3 образуетъ хорошо кристалл. палладозаминую соль $PdCl^2NH^3$ (желтаго цв.), легко (Вильмъ) очищаемую кристаллизациею, а при накаливаніи въ водородѣ дающую металл Pd. Отсюда видны способы получения въ отдѣльности спутниковъ платины.

[6] Вліяніе размельченной платины на многія газообразныя вещества уже знакомо намъ изъ предшествующаго. Для этой цѣли лучше всего служить такъ-называемая платиновая чернь, образующая сѣрый или черный порошокъ, остающійся при дѣйствіи сѣрой кислоты на сплавъ цинка съ платиною, или осаждающійся при дѣйствіи металлическаго цинка на разбавленный растворъ платины. Во всякомъ случаѣ, измельченная платина сгущаетъ тѣмъ сильнѣе и скорѣе газы, чѣмъ болѣе она раздроблена или пориста. Въ при-

во всякомъ случаѣ обладаетъ сѣрымъ цвѣтомъ, мало блестяща и характеризуется извѣстною уже намъ способностью сгущать водородъ и другіе газы. На платину не дѣйствуютъ HCl , HF , HNO^3 , H^2SO^4 , также какъ и смѣсь плавиковою и азотной кислотъ. Царская водка и всякія жидкости, содержащія или могущія развить хлоръ, а также бромъ, растворяютъ платину. Щелочи при накаливаніи разлагаются платиною, что основывается на способности образующейся окиси платины соединяться со щелочными основаниями, такъ какъ платиновая окись PtO^2 имѣетъ, хотя слабо развитой, кислотный характеръ (см. вын. 8). Сѣра, фосфоръ (происх. PtP^2), мышьякъ, кремній, особенно же сурьма при накаливаніи дѣйствуютъ на платину болѣе или менѣе быстро. Изъ металловъ многіе съ нею даютъ сплавы. Даже уголь соединяется съ платиною при накаливаніи, и потому углеродистыя вещества не могутъ быть подвергаемы сильному и продолжительному накаливанію въ платиновыхъ сосудахъ. Оттого-то въ коптящемъ пламени платиновый тигель скоро становится съ поверхности матовымъ. Платина сплавляется съ Zn, Pb, Sn, Sb, Cu, Au, Ag и др. [7].

суствіи такой платины SO^2 , H^2 , C^2H^6O (спиртъ) и многія органическія вещества легко окисляются кислородомъ воздуха, хотя непосредственно съ нимъ и не соединяются. Сгущеніе кислорода простирается до иѣсколькихъ сотъ объемовъ по отношенію къ одному объему платины, и окислительнымъ свойствомъ такого сгущеннаго платиною кислорода пользуются не только въ химическихъ лабораторіяхъ, но даже и въ технику. Въ особенности для этой цѣли полезны азбестъ или уголь, пропитанные растворомъ хлористой платины и потомъ прокаленные, потому что на нихъ осаждается платиновая чернь (гл. 20, вын. 48 bis). Если 50 гр. $PtCl^4$ растворить въ водѣ до 60 куб. с., прибавить 70 куб. с. крѣпкаго (40%) раствора муравьиного альдегида, охладить и прибавить растворъ 50 гр. $NaHO$ въ 50 гр. воды, то платина осаждается. При промываніи водою осадокъ переходитъ въ растворъ и образуетъ черную жидкость, содержащую растворимую коллоидальную платину (Loew 1890). Оставляя осѣвшую Pt поглощать на фильтрѣ кислородъ, замѣчаютъ поднятіе темп. на 40° и получаютъ очень пористую платиновую черню, сильно содѣйствующую окисленію.

[7] Необходимо замѣтить, что платина, сплавленная съ серебромъ или въ видѣ амальгамы, растворяется уже въ азотной кислотѣ.

Ртуть хотя и не растворяет непосредственно платины, но съ губчатой платиной, въ присутствіи амальгамы натрія, происходитъ платиновая амальгама, получающаяся также и дѣйствіемъ амальгамы натрія на растворъ хлористой платины; употребляется для физическихъ опытовъ.

Платиновые соединения бываютъ двухъ родовъ: PtX^4 и PtX^2 . Первые происходятъ при избыткѣ галоида на холоду, а вторыя чрезъ нагреваніе или распаденіе первыхъ. Исходнымъ пунктомъ служитъ **четыре-хлористая или хлорная платина** $PtCl^4$, получаемая при раствореніи платины въ царской водкѣ [7 bis]. Эти растворы кристаллизуются на холоду и въ эксикаторѣ въ видѣ красно-бурыхъ, расплывчатыхъ кристалловъ, содержащихъ соляную кислоту, $PtCl^4 \cdot 2HCl \cdot 6H^2O$, и образующихъ настоющую кислоту, которая отвѣчаетъ солямъ R^2PtCl^6 , какъ, напр., нашатырной платинѣ [7 tri]. При слабомъ нагреваніи соединенія съ HCl (еще лучше послѣ дѣйствія $2AgNO^3$) выдѣляется соляная кисл. и образуется красно-бурая масса, дающая съ водою растворъ желто-краснаго цвѣта, при охлажденіи выдѣляющій кристаллы $PtCl^4 \cdot 8H^2O$. **Склонность $PtCl^4$ къ соединенію съ HCl и H^2O** , т. е. къ образованію высшихъ кристаллическихъ соединеній, проходитъ чрезъ всѣ платиновые соединенія и должна быть принята во вниманіе при объясненіи образованія многихъ другихъ сложныхъ ея соединеній. Слабые растворы хлорной пла-

тины имѣютъ желтый цвѣтъ и въ состояніи вполнѣ водородомъ. Сѣрный газъ и многіе возстановители первоначально переводятъ хлорную платину въ низшую форму окисленія, образуютъ $PtCl^2$. Та способность, которая выразилась въ четырех-хлористой платинѣ при ея соединеніи съ кристаллизационною водою и съ HCl , проявляется весьма рѣзко и ясно въ знакомомъ уже намъ свойствѣ четырех-хлористой платины давать осадки съ солями калия, аммонія, рубидія и т. п. Вообще, $PtCl^4$ даетъ легко двойныя соли $R^2PtCl^6 = PtCl^4 + 2RCl$, гдѣ R есть металлъ одноатомный, какъ NH^4 или K . Оттого отъ прибавленія къ раствору четырех-хлористой платины растворовъ KCl , NH^4Cl образуются осадки желтаго цвѣта, трудно растворимые въ водѣ и почти вовсе нерастворимые въ спиртѣ и эфирѣ (сама $PtCl^4$ растворима въ спиртѣ, IrK^3Cl^6 , т. е. соед. $IrCl^3$, въ водѣ растворима, но не въ спиртѣ). Замѣчательно особенно то, что калиевыя соединенія здѣсь, какъ и во многихъ другихъ случаяхъ, выдѣляются въ безводномъ видѣ, натровыя же, растворимыя въ водѣ и спиртѣ, образуютъ красные кристаллы, содержащіе воду. Ихъ составъ, $Na^2PtCl^6 \cdot 6H^2O$ какъ разъ отвѣчаетъ составу выше-упомянутаго хлористоводороднаго соединенія. Соединеніе барія $BaPtCl^4 \cdot 4H^2O$, стронція $SrPtCl^4 \cdot 8H^2O$, а также Ca , Mg , Fe , Mn и многихъ другихъ — растворимы въ водѣ [8].

и въ этомъ отношеніи платина отличается отъ золота, такъ что есть возможность, сплавивъ золото съ серебромъ, узнать присутствіе въ золотѣ платины — при дѣйствіи на полученный сплавъ азотной кислоты, потому что азотная кислота на золото, сплавленное съ серебромъ, не дѣйствуетъ.

[7 bis] Платина даетъ также $PtCl^4$ при дѣйствіи смѣси паровъ HCl и воздуха и при дѣйствіи газообразнаго хлора.

[7 tri] Прибавляя къ крѣпкому раствору $PtH^2Cl^6 \cdot 6H^2O$ крѣпкой сѣрной кисл., Пижонъ (1891) получилъ желтые прекрасно образованные крист. $PtH^2Cl^4 \cdot 4H^2O$. Если же въ пустотѣ сплавить (60°) кристаллы $H^2PtCl^6 \cdot 6H^2O$ въ присутствіи безв. поташа, то остается коричнев. твердый гидратъ, содержащій менѣе воды и HCl , выдѣляющій при 200° остатокъ ихъ и оставшающій безводную $PtCl^4$, которая до 220° не выдѣляетъ хлора и въ водѣ совершенно растворима.

[8] Нильсонъ (1877), изслѣдуя велѣдъ за Бондсдорфомъ, Топсое, Клеве, Мариньякомъ и др. хлороплатиновые соединенія разныхъ металловъ, нашелъ, что такіе одно и двухквалентные металлы, какъ H^2 , K^2 , $(NH^4)^2$, . . . Be , Ca , Ba , . . . даютъ соединенія такого состава, что въ хлористой платинѣ всегда вдвое болѣе хлора, чѣмъ въ присоединенномъ хлористомъ металлѣ, напр., $K^2Cl^2PtCl^4$, $BeCl^2PtCl^4 \cdot 8H^2O$ и т. п. Такіе трехквалентные металлы, какъ Al , Fe (въ окисл.), Cr , Di , Ce (закисъ) образуютъ соединенія типа RCl^3PtCl^4 , то-есть въ нихъ количества хлора относятся какъ 3 : 4. Только индій да иттрій даютъ соли иного состава: $2(InCl^3)_5PtCl^4 \cdot 36H^2O$ и $4(YtCl^3)_5PtCl^4 \cdot 51H^2O$. Такіе 4-хъ эквивалентные металлы, какъ Th , Sn , Zr , даютъ соединенія типа RCl^4PtCl^4 , то-есть въ нихъ отношеніе хлора = 1 : 1. Такимъ образомъ, по составу двойныхъ солей, образованныхъ $PtCl^4$, можно до нѣкоторой степени судить объ эквивалентности элемента-

При накаливании $PtH^{2}Cl^{6}$ до 300° или платины в струе хлора до 230° образуется $PtCl^{2}$. Промывая остаток водою, извлекают неразложившееся четырех-хлористое соединение и получают зеленовато-сѣрую или бурю массу переставривомой въ водѣ **дву хлористой платины** $PtCl^{2}$, уд. вѣсъ которой

Четырехъ-бромистая платина, равно какъ и $PtBr^{2}$, сходны съ $PtCl^{2}$, но йодистое соединеніе разлагается легче, чѣмъ хлористое. Если къ четырехъ-хлористой платинѣ прибавить сѣрной кислоты и растворъ испарить, то образуется черная, пористая масса, подобная углю, расплывающаяся на воздухѣ и представляющая составъ $Pt(SO^{4})^{2}$. Но эта единственная кислородная соль типа PtX^{4} чрезвычайно непрочна. Это зависитъ оттого, что **окиси платины**, то-есть окисель того же типа PtO^{2} , имѣетъ слабый кислотный характеръ. Это проявляется во множествѣ случаевъ. Такъ, если къ крепкому раствору $PtCl^{2}$ прибавить раствора соды и этотъ растворъ выставить на дѣйствіе свѣта или испарить до-суха, а потомъ промывать водою, то остается платиново-натровая соль $Pt^{2}Na^{2}O^{2}6H^{2}O$. Такой составъ, будучи рассматриваемъ въ томъ же смыслѣ, въ какомъ мы изображали соли кремневой, титановой, молибденовой и другихъ кислотъ. будетъ представлять составъ $PtO(ONa)^{2}2PtO^{2}6H^{2}O$, то-есть здѣсь опять повторился тотъ же самый типъ, какой мы видѣли и въ кристаллическомъ соединеніи четырехъ-хлористой платины съ хлористымъ натріемъ или съ хлористымъ водородомъ, а именно, типъ $PtX^{4}Y$, гдѣ Y есть частица $H^{2}O$, HCl и т. п. Подобное же соединеніе получается и при посредствѣ другихъ щелочей. Это будутъ платинощелочные соли, гдѣ окись платины PtO^{2} играетъ роль кислотной окиси. Руссо (1889, накаливалъ смѣсь $PtCl^{2}$ съ ѣдк. баритомъ) получилъ различныя степени соед. $BaOPtO^{2}$, $3(BaO)2PtO^{2}$ и др. Если щелочное соединеніе PtO^{2} обрабатывать уксусной кислотой, то щелочь переходитъ къ этой послѣдней и остается гидратъ **окиси платины** $Pt(OH)^{4}$, въ видѣ бурой массы, способной при накаливаніи выделять воду и кислородъ, причемъ она разлагается со слабымъ взрывомъ. При слабомъ накаливаніи этотъ гидратъ сперва теряетъ воду и даетъ безводную, очень мало прочную окись PtO^{2} . Къ тому же типу относится и сѣрнистая платина PtS^{2} , выделяющаяся при дѣйствіи сѣрвоводорода на растворъ четырехъ-хлористой платины. Влажный осадокъ способенъ на воздухѣ притягивать кислородъ и тогда превращается въ упомянутую выше соль сѣрной кислоты, растворимую въ водѣ. Это поглощеніе кислорода и превращеніе въ сѣрнокислую соль вновь указываютъ на основныя свойства PtO^{2} , такъ что въ ней ясно видны свойства основаній и кислотъ. Последніе проявляются, напр., въ томъ, что сѣрнистая платина PtS^{2} даетъ кристаллическія соединенія съ сѣрнистыми щелочами.

5.9. Она растворима въ соляной кислотѣ и тогда даетъ кислый растворъ состава $PtCl^{2}2HCl$, отвѣчающій типу двойныхъ солей $PtH^{2}Cl^{4}$. Хотя $PtCl^{2}$ ранѣе 500° разлагается, но отчасти образуется и при высшихъ температурахъ. Тростъ съ Готфрейлемъ и Зеельгеймъ наблюдали, что при сильномъ прокаливаніи платины въ струѣ хлора платина какъ бы медленно улетучивается, отлагаясь въ кристаллы. При этомъ, конечно, образуется легучее хлористое соединеніе, вѣроятно, $PtCl^{2}$, которое разлагается вслѣдъ за своимъ образованіемъ, производя кристаллы платины.

Описанныя выше свойства платины повторяются, иногда съ большою отчетливостію, иногда съ разными отбѣнками различій, въ упомянутыхъ выше спутникахъ и аналогахъ этого металла. Такъ палладій, хотя образуетъ $PdCl^{2}$, но эта форма чрезвычайно легко переходитъ въ $PdCl^{2}$ [9]. Родій же и

[9] Для сравнительной характеристики платиновыхъ металловъ не маловажно замѣтить, что палладій въ своихъ формахъ соединенія PdX^{2} даетъ своеобразныя тѣла довольно большой прочности. Изъ нихъ **хлористый палладій** образуется при прямомъ дѣйствіи Cl^{2} или парской водки (не въ избыткѣ или въ разбавленныхъ растворахъ) на палладій, даетъ бурый растворъ, который въ растворахъ йодистыхъ металловъ даетъ черный осадокъ **йодистаго палладія** PdI^{2} , нерастворимаго въ водѣ (въ этомъ, какъ и во многихъ другихъ отношеніяхъ, Pd сходенъ съ Hg въ формѣ HgX^{2}), а съ растворомъ $Hg^{2}C^{2}N^{2}$ — желтовато-бѣлый осадокъ $Pd^{2}C^{2}N^{2}$ синеродистаго палладія, растворимаго въ синеродистомъ калиѣ и дающаго другія двойныя соли $M^{2}PdC^{2}N^{4}$. Та часть платиновой руды, которая растворяется въ парской водкѣ и осаждена нашатыремъ или KCl , не содержитъ палладія. Онъ остается въ растврѣ, потому что $PdCl^{2}$ разлагается, а происходящій $PdCl^{2}$ не осаждается нашатыремъ, какъ и всѣ другія низшія хлористыя соединенія платиновыхъ металловъ. Цинкъ (и желѣзо) выделяется изъ неосаждаемаго нашатыремъ раствора всѣхъ платиновыхъ металловъ (а также мѣди и др.). Вотъ въ этихъ-то осажденныхъ Zn, платиновыхъ остаткахъ и находится палладій. Если такую смѣсь металловъ обработать слабой парскою водкой, то весь Pd будетъ въ растврѣ въ видѣ $PdCl^{2}$, вмѣстѣ съ частию $PtCl^{2}$. При этомъ главная часть Ir, Rh и др. остаются почти нерастворенными, а изъ смѣси $PdCl^{2}$ и $PtCl^{2}$ платину отдѣляютъ растворомъ нашатыря, а растворъ палладія осаждаютъ KJ или $Hg^{2}C^{2}N^{2}$. Вильмъ (1881) показалъ, что изъ нечистаго раствора палладія можно легко выделить чистое его

иридий, растворяясь в царской водке, также образуют $RhCl^4$ и $IrCl^4$, но

соединение, насыщая раствор избытком аммиака; тогда все железо осаждается и, после прощивания, жидкость от HCl осаждает желтый осадок палладозаминного соединения $PdCl^2NH^3$, а друг. всё почти остается в растворе. Прокаливая $PdCl^2NH^3$ или аммиачное соединение, получим металлический палладий. Он хотя ртдко, но падается в самородном виде, имеет вид металла, более блгаго цвта, чмь платина, уд. вств 11,4, плавится около 1500° и гораздо раньше улетучивается, чмь Pt, при накаливании отчасти с поверхности окисляется. Вильм, накаливая $PdCl^2NH^3$, получил губчатый палладий и замѣтил, что он, накаленный в кислород, дает PdO (по Рамзаю в смѣси с Pd^2O), а эта окись при дальнейшем прокаливании образует смѣсь Pd^2O и Pd, а при дальнейшем возвышеннн температуры теряет поглощенный кислород. На воздухѣ при обыкновенной температурѣ не чернѣет и не тускнѣет (не поглощает сѣры), а потому сь выгодою противь серебра употребляется для вызываннн двлений на кругахъ астрономическихъ и т. п. приборовъ, гдѣ необходимо взять блый металл, чтобы тонкія черты были ясно видимы. Самое замѣчательное свойство палладія, открытое Гремье, состоитъ вь способности его поглощать много водорода. Накаленный палладий поглощает до 940 объемовъ водорода или около 0,7% по вѣсу его, что близко подходитъ къ образованию соединения Pd^2H^2 и, вѣроятно, соотвѣтствуетъ образованию водороднаго палладія Pd^2H . Такое поглощеніе происходитъ и при обыкновенной температурѣ, напр., когда Pd служитъ электродомъ, на которомъ выдѣляется водородъ. Поглощая водородъ, палладій на видѣ не измѣняется, остаются всѣ его металлическія свойства, только объемъ увеличивается примѣрно на $10\frac{1}{100}$, т. е. входящій водородъ раздвигаетъ, раздѣляетъ частицы палладія, а самъ сжимается до $\frac{1}{100}$ своего объема. Такое сдвиганіе указываетъ на большую силу химическаго притяженія и сопровождается выдѣленіемъ тепла (гл. 2, вын. 38). При поглощенн 1 гр. водорода металл палладіемъ (Фавръ) выдѣляется 4,2 тыс. кал. (для Pt 20, для Na 13, для K 10 тыс. ед. тепла). Тростъ показалъ, что диссоціонное давленіе водородстаго палладія, незначительное при обик. темпер., достигаетъ атмосфернаго давленія около 140° . При 440° весь водородъ вь пустотѣ отдѣляется. Эту сторону предмета разслѣдовалъ затѣмъ (1894) А. А. Кракау, показавшій, что первоначальное поглощеніе водорода палладіемъ совершается, подобно растворенію, слѣдуя закону Генри-Дальтона, подь-конецъ же идетъ какъ диссоціонное явленіе вь опредѣленныхъ соединеннхъ, чмь вновь укрѣплится связь между раствореніемъ и образованіемъ опредѣленныхъ атомныхъ соединеннй.

При накаливанн и при уменьшенномъ давленн водородъ изъ Pd^2H легко выдѣляется. При обыкновенной температурѣ полученное

переходятъ очень легко при нагрѣванн и отъ слабаго дѣйствія веществъ, отнимающихъ хлоръ (даже щелочей, дающихъ блыльныя соли), вь $RhCl^3$ и $IrCl^3$ [9 bis]. Рутеній и осміи изъ

соединеніе не разрушается, но на воздухѣ металл иногда самъ собою раскаляется, потому что водородъ горитъ на счетъ кислорода воздуха. Поглощенный палладіемъ водородъ дѣйствуетъ и на многие растворы восстановительно, словомъ — всѣ признаки указываютъ на образование здѣсь опредѣленнаго соединенія и вь то же время сжатого физически газа — примѣръ, одинъ изъ лучшихъ, той связи химическихъ и физическихъ процессовъ, на какую мы много разъ указывали. Напомнимъ еще разъ, что другіе металлы VIII группы, даже итѣд, способны соединиться сь водородомъ — подобно палладію и платинѣ. Проходимость или проницаемость желѣзныхъ и платиновыхъ трубокъ водородомъ основывается, конечно, на образовании подобныхъ же соединеннй, п. ч. палладій наиболее проницаемъ.

[9 bis] Родій выдѣляется изъ остатковъ отъ обработкн самородной платины (предш. вын.) обыкновенно вмѣстѣ сь иридіемъ, п. ч. палладій легко отдѣляется отъ нихъ, рутеній мало, а осміи во всякомъ случаѣ легко выдѣляется, какъ это мы вскорѣ увидимъ; смѣсь Rh и Ir, остающаяся нерастворенною вь слбой царской водкѣ, растворяется вь хлорной водѣ или при дѣйствн Cl на смѣсь металловъ и NaCl. Вь обоихъ случаяхъ оба переходятъ вь растворъ. Ихъ можно раздѣлить многими способами. Родій при этомъ получается (если только было нагрѣваніе) вь видѣ $RhCl^3$, а иридій вь видѣ $IrCl^3$. Оба сь NaCl даютъ двойную соль, растворимую вь водѣ, но соль иридия растворяется отчасти и вь спиртѣ, а соль родія вь спиртѣ нерастворима. Смѣсь хлористыхъ металловъ при дѣйствн слабой царской водки даетъ $IrCl^4$, а родій остается вь видѣ $RhCl^3$, и тогда нашатырь осаждаетъ иридій вь видѣ $Ir(NH^4)^3Cl^6$, а при испаренн розоваго раствора и родій даетъ кристаллическую соль $Rh(NH^4)^3Cl^6$. Родій и его разная степени окисленія растворяются при сплавленн сь двуфторокислѣвою солью и даютъ тогда двойную, растворимую вь водѣ, сѣрниокислую соль (а иридій не измѣняется), что весьма характерно для этого металла, представляющаго по своимъ свойствамъ много сходнаго сь желѣзными металлами. При сплавленн сь KNO и $KClO^3$, онъ, какъ иридій, окисляется, но вь растворѣ потомъ не переходитъ, чмь отличается отъ рутенія. Этимъ пользуются для отдѣленія Rh, Ru, Ir. Во всякомъ случаѣ, родій постоянно вь обычныхъ условіяхъ даетъ соли вида RX^3 , а не какихъ-либо другихъ формъ, и по этому типу извѣстны соли не только галоидныя, но и кислородныя, что рѣдкость для платиновыхъ металловъ. $RhCl^3$ извѣстенъ вь нерастворимой, безводной формѣ и вь растворимомъ видѣ (сходство сь CrX^3 или солями окиси хрома), и тогда даетъ легко двойныя соли и соеди-

всѣхъ платиновыхъ металловъ обла- даютъ наиболѣе кислотнымъ характе-

венія съ кристаллизационною водою, а при раствореніи даютъ розовые растворы. Въ этомъ видѣ родія легко даетъ двойныя соли двухъ типовъ: RhM^2Cl^3 и RhM^2Cl^2 , напр., $K^2RhCl^3 \cdot 3H^2O$ и $K^2RhCl^2 \cdot H^2O$. Соли перваго рода (по крайней мѣрѣ соль аммонія) при кипяченіи растворовъ даютъ соли втораго рода. Если къ красному раствору $RhCl^3$ прибавить крѣпкаго KNO и кипятить, то осѣдаетъ гидратъ окиси $Rh(OH)^3$ въ видѣ чернаго осадка, но если растворъ KNO прибавлять понемногу, то выдѣляется желтый осадокъ, содержащій болѣе воды. Этотъ желтый гидратъ окиси родія при раствореніи въ кислотахъ даетъ желтый растворъ, который только при кипяченіи становится вновь розовымъ. Очевидно, что здѣсь происходятъ измѣненія, подобныя переимѣнамъ для солей окиси хрома. И то еще замѣчательно здѣсь, что черный гидратъ, какъ и многія другія окисленные соединения платиновыхъ металловъ, не растворяется въ обыкновенныхъ кислотныхъ растворахъ, а желтый легко растворимъ и даетъ желтые растворы, выдѣляющіе плохо кристаллизующіяся соли. Прокаливая окисленные и др. соединения родія въ водородѣ или ожаждая цинкомъ, легко получить этотъ металлъ, удѣльнаго вѣса 12,1 — сходный съ платиною. Онъ при обыкновенной температурѣ разлагаетъ муравьиную кислоту на H^2 и CO^2 (Девилль). Въ формѣ RX^3 соли родія и иридія даютъ съ сѣрнисто-щелочными солями мало-растворимые осадки двойныхъ солей состава $R(SO^3Na)^2H^2O$, что позволяетъ выдѣлить эти металлы изъ раствора, а также и раздѣлить между собою, потому что смѣсь такихъ солей Rh, Ir при дѣйствіи крѣпкой сѣрной кислоты даетъ растворимую сѣрни-иридіевую соль и оставляетъ красную, нерастворимую двойную соль родія и натрія. Необходимо замѣтить далѣе, что окиси Ir^2O^3 и Rh^2O^3 сравнительно прочны и очень часто образуются и что онѣ легко даютъ разнообразныя двойныя соли и соед., подобныя кобальтѣкамъ (напр. луго-соли $RhX^3 \cdot 6NH^3$, розо- соли $RhX^3 \cdot H^2O \cdot 5NH^3$, пурпуре- соли $IrX^3 \cdot 5NH^3$ и т. п.). **Полтурная окись иридія** Ir^2O^3 получается при накаливаніи $IrCl^3$ и его соединений съ Na^2CO^3 и обработкѣ полученнаго сплава водою. Окись тогда остается въ видѣ чернаго порошка, способнаго въ сильномъ жару давать O и Ir , восстанавливаемою легко, а въ кислотахъ нерастворимаго, что указываетъ на слабый основный характеръ этой окиси, во многомъ подобной такимъ окисямъ, какъ Co^2O^3 , SeO^2 , PbO^2 и т. п. Сплавленная съ $KHSO^4$, она не растворяется въ немъ. Не такова, а гораздо болѣе энергична, какъ основаніе, окись Rh^2O^3 . Она при сплавленіи растворяется въ $KHSO^4$.

Изъ сказаннаго выше объ отдѣленіи платины и родія уже понятно, какъ получаютъ соединенія иридія, который является главѣйшимъ по массѣ спутникомъ платины. При описаніи обработки оснѣстаго иридія мы будемъ имѣть случай еще разъ узнать путь из-

ромъ и, хотя даютъ $RuCl^4$ и $OsCl^4$, но при дѣйствіи хлора, въ присутствіи воды, очень легко окисляемы до RuO^4 и OsO^4 , которые летучи и съ водою и хлористымъ водородомъ могутъ оттопиться отъ раствора другихъ платиновыхъ металловъ [9 tri]. Такимъ обра-

влеченія соединеній этого металла, нашедшаго примѣненіе въ техникѣ въ видѣ своей окиси Ir^2O^3 , получающейся изъ многихъ соединеній иридія при накаливаніи съ водою, восстанавливаемой легко водородомъ и нерастворимой въ кислотахъ. Она примѣняется въ живописи на фарфорѣ, для полученія черныхъ цвѣтовъ. Самъ иридія плавится труднѣе, чѣмъ Pt ; сплавленный, не разлагаетъ кислоты, даже царской водки, чрезвычайно твердъ, мало-ковокъ, удѣльный вѣсъ 22,4. Порошкообразный растворяется въ царской водкѣ, даже окисляется отчасти при накаливаніи, воспламеняетъ водородъ, словомъ — тогда очень сходенъ съ Pt . При избыткѣ хлора и при нагреваніи онъ даетъ $IrCl^5$, но эта соль уже при 50° выдѣляетъ хлоръ; въ видѣ же двойныхъ солей, обладающихъ характернымъ чернымъ цвѣтомъ, напримеръ $Ir(NH^4)^2Cl^6$, постояннѣе, но и онѣ съ сѣрною кислотою даютъ $IrCl^5$.

[9 tri] Важнѣйшее свойство рутенія и осмія состоитъ въ томъ, что они даже при накаливаніи на воздухѣ окисляются, и въ томъ, что они способны давать летучіе и пахучіе (какъ J или N^2O^3) окислы вида RuO^4 и OsO^4 . Оба эти высше окисла суть тѣла твердыя, перегоняются весьма легко около 100° , первый желтаго цвѣта, второй безцвѣтенъ. Ихъ называютъ рутеновымъ и осмовымъ ангидридами, хотя водной ихъ растворъ (растворяются въ водѣ оба медленно) не обладаетъ кислотою реакціею, хотя они не вытѣсняють даже CO^2 изъ K^2CO^3 , кристаллическихъ солей съ основными они не даютъ, и щелочные ихъ растворы при кипяченіи отчасти выдѣляютъ ангидриды (это избытокъ воды разлагаетъ соль). Формулы OsO^4 и RuO^4 отвѣчаютъ плотности пара этихъ окисловъ. Такъ, Девилль для OsO^4 нашелъ плотность по водороду 128 (по формулѣ 127,5). Теннантъ и Вокенанъ открыли эту форму, Берцеліусъ, Велеръ, Фрише и Струве, Девилль, Клаузеъ, Жоли и др. содѣйствовали ея изученію; но все-таки многіе вопросы, относящіеся къ ней, еще далеко не рѣшены. Слѣдуетъ замѣтить, что форма RO^4 есть высшая кислородная; а RH^4 есть высшая изъ извѣстныхъ формъ соединеній водорода, высшія формы кислотныхъ гидратовъ содержатъ: SiH^4O^4 , PH^4O^4 , SB^4O^4 , $ClHO^4$ — все по четыре атома кислорода, а потому въ этомъ числѣ есть, повидимому, предѣлъ для простѣйшихъ формъ соединеній водорода и кислорода. На мѣстокаждо атомовъ элемента или элементовъ можетъ заключаться и болѣе, чѣмъ O^4, H^4 , но на одинъ атомъ въ частицѣ никогда болѣе не содержится. Такимъ образомъ, простѣйшіе виды соединеній водорода и кислорода исчерпываются сопоставленіемъ: RH^4 , RH^3 , RH^2 , RH, RO, RO^2, RO^3, RO^4 . Крайніе примѣры RH^4 и RO^4 встрѣчаются, только для

зомъ по отношенію къ формамъ соединеній всѣ платиновые металлы даютъ

такихъ элементовъ, какъ С, Si, Os, Ru, дающихъ и съ хлоромъ соединенія RCl^4 . Въ этихъ крайнихъ RH^4 и RO^4 формахъ соединенія наименѣе прочны (сравнимъ SiH^4 съ PH^3 , SH^2 и CuH или RuO^4 съ MoO^3 , ZrO^2 , SrO), легко отдающія часть или даже весь свой O или H, соединяемый съ нами

Первоначальнымъ продуктомъ для полученія рутеновыхъ и осмиевыхъ соединеній служить или осмистый иридій (въ немъ преобладаетъ осмій, отъ $IrOs$ до $IrOs^4$, удѣльный вѣсъ отъ 16 до 21), встрѣчающійся въ платиновыхъ рудахъ (отличается кристаллическимъ сложениемъ, твердостью и нерастворимостью въ царской водкѣ, почему легко отдѣляется отъ зеренъ платины), или тѣ нерастворимые остатки, которые получаются, какъ видѣли выше, при обработкѣ платины царскою водкою. Въ этихъ материалахъ преобладаетъ осмій, его иногда до 30—40%, рутенія рѣдко болѣе 4—5%. Для обработки сплавляютъ зерна металла съ 6 част. цинка и потомъ Zn извлекаютъ слабою соляною кислотою. Затѣмъ, по способу Фрише и Струве, въ желѣзномъ тиглѣ плавятъ ѣдкое кали съ бертолетовой солью и прибавляютъ обработаннаго осмистаго иридія; тогда при началѣ выдѣленія кислорода масса дѣйствуетъ на металлъ, и реакція затѣмъ продолжается уже сама собою. Облитый водою, темный продуктъ даетъ въ растворѣ осмій и рутеній въ видѣ растворимыхъ солей R^2OsO^4 и R^2RuO^4 , а въ остаткѣ получается смѣсь окисловъ иридія (отчасти Os, Rh, Ru) и неизмѣнившихся зеренъ металла. По способу Фреми, прямо нагреваютъ куски $OsIr$ въ струѣ воздуха или кислорода, въ фарфоровой трубкѣ при флюкальничномъ жарѣ, причемъ получается прямо очень летучій основной ангидридъ OsO^4 , который собирается въ хорошо охлаждаемомъ приемникѣ, а рутеній тогда даетъ кристаллическій возгонъ RuO^2 , который, однако, очень мало летучъ (улетучивается вмѣстѣ съ OsO^4), а потому остается въ болѣе холодныхъ частяхъ трубки; летучій RuO^4 при этомъ не происходитъ, иридій же и прочіе не окисляются или даютъ нелетучіе продукты. Приемъ этотъ простъ и сразу даетъ сухой, чистый OsO^4 въ приемникѣ и RuO^2 въ возгонѣ. Воздухъ, проходящій чрезъ трубку, долженъ быть предварительно пропущенъ чрезъ сѣрную кислоту не только для сушенія, но и для удаленія органической, восстанавливающей пыли. Пары OsO^4 надо сильно охладять, а подъ конецъ пропускать чрезъ ѣдкое кали. Третій способъ обработки, чаще другихъ употребляемый, предложень Велеромъ и состоитъ въ слабомъ (чтобы $NaCl$ не плавилась) накалываніи тѣсной смѣси осмистаго иридія съ поваренною солью въ струѣ влажнаго (т. е. невысушеннаго) хлора. Тогда металлы даютъ соединенія съ Cl и $NaCl$, а Os, образовавъ $OsCl^4$, съ влагою даетъ пары OsO^4 , которые и сгущаются. Рутеній при этой, какъ и при другихъ операціяхъ, не даетъ прямо RuO^4 и всегда извлекается въ видѣ растворимой рутенистой соли K^2RuO^4 , получаемой

при извѣстныхъ условіяхъ соединенія типа RX^4 , напр., RO^2 , RCl^4 и т. п.

сплавляемъ съ KNO_3 , $KClO^4$, KNO^3 . Когда оравяженный растворъ рутеновой соли K^2RuO^4 смѣшивають съ кислотою, то освобождаящаяся рутенистая кислота тотчасъ разлагается на летучій рутеновій ангидридъ и нерастворимую рутеновую окись: $2K^2RuO^4 + 4HNO^3 = RuO^4 + RuO^2 \cdot 2H^2O + 4KNO^3$. Имѣя одно изъ вышеупомянутыхъ соединеній рутенія или осмія, легко уже получить и всѣ остальные, а восстановленіемъ (металлами, водородомъ, муравьиною кислотою и др.) — и самыя металлы.

Основной ангидридъ OsO^4 раскисляется очень легко и множествомъ способовъ. Органическія вещества онъ окрашиваетъ въ черныя цвѣта отъ восстановленія (отчего употребляется при изслѣдованіи подъ микроскопомъ растительныхъ и животныхъ, особенно нервныхъ препаратовъ). Хотя въ водородѣ и можно переносить осмистый ангидридъ, но даже при слабомъ накалываніи смѣси H^2 и OsO^4 совершается уже восстановленіе. Если осмій помѣстить въ пламя, то онъ окисляется, даетъ пары OsO^4 , они восстанавливаются и пламя ярко свѣтитъ. Съ накаленнымъ углемъ OsO^4 вспыхиваетъ, какъ селитра; Zn, даже Hg, Ag восстанавливаютъ осмистый ангидридъ изъ водныхъ растворовъ до низшихъ окисловъ или до металла. Такіе восстановители, какъ H^2S , $FeSO^4$, SO^2 , спиртъ и т. п., производятъ это очень легко.

Низшіе окислы осмія, рутенія, а равно и другихъ элементовъ платиноваго ряда, нелетучи, и весьма достойно примѣчанія то обстоятельство, что для другихъ элементовъ явленіе иное. Сравнивая SO^2 — SO^3 , As^2O^3 — As^2O^5 , P^2O^3 — P^2O^5 , CO — CO^2 и т. п., видимъ явленіе обратное: высшій окисель менѣе летучъ, чѣмъ низшій. Для осмія всѣ окислы, кромѣ высшаго, нелетучи, почему должно думать, что эта высшая форма составлена проще низшихъ. Можетъ быть, OsO^2 относится къ OsO^4 такъ, какъ C^2H^4 къ CN^4 , т. е. можетъ быть, низшій окисель есть Os^2O^4 или представляетъ еще высшую полимерность, и тогда будетъ понятно, что, имѣя большой частичный вѣсъ, низшіе окислы менѣе летучи, чѣмъ высшія, подобно тому, какъ это видимъ между N^2O и NO .

Рутеній и осмій, полученные при прокалываніи или восстановленіи своихъ соединеній въ порошокатомъ видѣ, имѣютъ гораздо меньшую плотность, чѣмъ въ сплавленномъ, и отличаются въ этихъ формахъ по способности къ реагированію, а плавятся гораздо труднѣе платины и иридія, притомъ рутеній всетаки легче, чѣмъ осмій. Порошковатый рутеній имѣетъ удѣльный вѣсъ 8,5, сплавленный 12,2, осмій въ порошокѣ 20,0, полусплавленный, правильнѣе, спекшійся въ пламени гремучаго газа 21,4, сплавленъ 22,5. Порошокъ слабо-прокаленнаго осмія весьма легко окисляется на воздухѣ, а накаленный горитъ, какъ трутъ, образуя прямо пахучій (откуда и самое названіе, отъ греческаго пахнутъ) и сильно ядовитый осмистый ангидридъ OsO^4 ; рутеній

Но эта форма есть высшая только для платины и палладія, остальные платиновые металлы даютъ еще, какъ **железо, кислоты** типа RO^3 или гидраты $H^2RO^4 = RO^2(NO)^2$ (типъ сѣрной кислоты); но онѣ, какъ и желѣзная или марганцовистая кислоты, извѣстны преимущественно въ соляхъ состава K^2RO^4 или $K^2R^2O^7$ (какъ двухромовая соль). Получаются эти соли, также какъ марганцовистая и желѣзная соли, сплавлениемъ окисей и даже самыхъ металловъ съ селитрою и еще лучше съ перекисью калия. Такія соли растворимы въ водѣ, легко раскисляются, съ кислотами не выдѣляютъ кислотныхъ ангидридовъ, а распадаются—или (какъ соль желѣзной кислоты) образуя кислородъ и соль основанія (такъ реагируютъ прирідий и родій, такъ какъ они не даютъ еще высшихъ формъ окисленія), или переходя въ низшую и высшую формы окисленія, т. е. реагируютъ, какъ соль марганцовистой (или отчасти какъ азотистой, фосфористой) кислоты. По этой послѣдней формѣ реагируютъ осмій и рутеній, способные давать **высшія формы окисленія** OsO^4 и RuO^4 , а

окисляется, но труднѣе, образуя окисъ RuO^2 . Окислы состава RO , R^2O^2 и RO^2 (и ихъ гидраты) получены восстановленіемъ изъ высшихъ окисловъ и изъ такихъ же хлористыхъ соединений, какія даютъ и другіе платиновые металлы, съ которыми въ этомъ отношеніи осмій и рутеній очень сходны. Замѣтимъ еще, что на Борнео рутеній найденъ въ платиновыхъ россыпяхъ въ видѣ *лаурита*, т. е. Ru^2S^3 , въ черныхъ октаэдрахъ, удѣльный вѣсъ 7,0, и что для осмия Mohr и Wischin (1893) получили изъ K^2OsO^4 свободную осмистую кислоту H^2OsO^4 , разлагая первую водою и осаждавъ спиртомъ въ струѣ водорода (п. ч. на воздухѣ образуется летучій OsO^4 ; она съ H^2S при обык. темпер. даетъ $OsO^2(HS)^2$).

Debray et Joly показали, что RuO^4 плавится при 25° , кипитъ при 100° , растворяется въ KNO_3 , выдѣляетъ кислородъ и даетъ $KRuO^4$ (не изоморфно съ MnK^2O^4). Жоли (1891), послѣдовавъ подробнѣе рутеновымъ соединеніямъ, показалъ, что легко получаются $KRuO^4$ при прокалываніи даетъ $RuK^2O^4RuO^2$, но во многомъ отношеніи сходно съ $KMnO^4$ и вообще въ Ru много сходнаго съ Mn . Жоли (1889) показала также, что если къ раствору $RuCl^3$, содержащему HCl , прибавить KNO^3 , то жидкость нагревается и образуется соль $RuCl^2NO^2KCl$, вступающая въ двойныя разложенія и очень постоянная. Если же на $RuCl^3$ дѣйствовать избыткомъ азотной кис., то при нагреваніи (до кипѣнія) и прибавкѣ HCl происходитъ соль $RuCl^2NOH^2O$. Плотность паровъ RuO^4 (Дебре и Жоли) отвѣчаетъ указанной формулѣ.

потому сущность реакціи распада для нихъ представится равенствомъ: $2OsO^3 = OsO^2 + OsO^4$ [10].

Платина и ея аналоги, какъ железу и его аналоги, способны образовать сложные, сравнительно прочныя синеродистыя и амміачныя соединенія, отвѣчающія желѣзисто-синеродистымъ соединеніямъ и кобальтово-амміачнымъ, съ которыми мы познакомились въ прошлой главѣ.

Если двухлористую платину $PtCl^2$ (въ водѣ нерастворимую) прибавлять понемногу къ раствору синеродистаго калия, то происходитъ полное раствореніе (какъ для $AgCl$) и при испареніи выдѣляются ромбическія призмы **платиново-синеродистаго калия** $PtK^2(CN)^43H^2O$. Соль эта, какъ и всѣ, ей соответствующія, обладаетъ замѣчательною игрою цвѣтовъ, зависящею отъ явленій дихроизма и даже полихроизма, свойственныхъ всѣмъ платиново-синеродистымъ солямъ. Такъ, эта соль калия просвѣчиваетъ желтымъ цвѣтомъ, а отраженный отъ нея свѣтъ оказывается ярко-голубымъ. Она легко растворяется

[10] Палладій хотя даетъ (съ Cl) такія же формы соединенія, какъ Pt , но восстановленіе его до RX^2 идетъ гораздо легче, чѣмъ $PtCl^4$; для иридія также оч. легко. $IrCl^4$ дѣйствуетъ, какъ окислитель, легко отдаетъ $\frac{1}{4}$ своего хлора множеству веществъ, при нагреваніи его легко отдѣляется и только при низкихъ температурахъ хлоръ и царская вода переводятъ его въ $IrCl^3$. Выдѣляя хлоръ, иридій даетъ легче, чѣмъ $IrCl^3$, и чаще весьма прочную, нерастворимую въ водѣ (но растворимую въ KCl , потому что образуется K^2IrCl^6) $IrCl^3$ (можетъ быть это тѣло есть $Ir^2Cl^6 = IrCl^2IrCl^4$). Эта форма, отвѣчающая IrX^3 , очень прочна и отвѣчаетъ основной окиси Ir^2O^4 , подобной окисямъ Fe^2O^3 и особенно Co^2O^3 . Этихъ формъ соответствующихъ и такія же амміачныя соединенія, какъ окиси кобальта. Хотя иридій и даетъ кислоту въ видѣ соли $K^2Ir^2O^6$, но отвѣчающаго хлористаго соединенія $IrCl^6$ онъ, какъ и железу (и хрому), не даетъ. Вообще здѣсь, какъ и въ другихъ элементахъ, нельзя еще по окисленнымъ формамъ судить о хлорныхъ. Съ иридіемъ въ этомъ отношеніи очень сходенъ родій (какъ Pt съ Pd). Для него $RhCl^4$ чрезвычайно легко разлагается, а $RhCl^3$ —очень прочна, какъ и многія соли вида RhX^3 . Столь же между собою сходны осмій и рутеній. Вообще, въ Os и Ru развитъ кислотный характеръ болѣе, чѣмъ въ Pt , Ir . Вообще, для платиновыхъ металловъ приложимость періодичности элементовъ—въ зависимости отъ вѣса атома—выступаетъ съ полною ясностію и, при изученіи, сильно облегчаетъ дѣло

въ водѣ, на воздухѣ вывѣтривается и тогда становится красною, а при 100° оранжевою, причемъ теряетъ вполнѣ воду, въ ней заключающуюся. Прочность ея при этомъ не нарушается, т. е. она еще не измѣнилась, и эта прочность оказывается съ очевидностью изъ того, что при накаливаніи желѣзисто-синеродистаго калия $K^4Fe(CN)^6$ съ платиновою чернью образуется такая же платиново-синеродистая соль. Реакція на лакмусъ этой соли, полученной въ первый разъ Гмелиномъ, средняя; она чрезвычайно постоянна на воздухѣ, подобно желтой соли, съ которою во многихъ отношеніяхъ и сходна. Также точно въ ней нельзя реагентами, напр., сѣроводородомъ, открыть платины [10 bis]. Также мѣняетъ она, при дѣйствіи другихъ солей, свой калий на различные металлы, такъ что она соотвѣтствуетъ цѣлому ряду соединений $R^2Pt(CN)^4$, и также она прочна, хотя отдѣленные изъ нея синеродистый калий и соль закиси платины легко измѣняются. Дѣйствіемъ окислителей она, какъ и желтая соль, переходитъ въ высшія формы соединений платины. Если къ ея раствору прибавить соли серебра, то образуется тяжелый бѣлый осадокъ платиново-синеродистаго серебра $PtAg^2(CN)^4$, который, при обработкѣ сѣроводородомъ, образуетъ нерастворимое Ag^2S и растворимую въ водѣ платиново-синеродистую кислоту $H^2Pt(CN)^4$. Если платиново-синеродистую соль калия смѣшать съ пайковымъ количествомъ сѣрной кислоты, то освобождающуюся платиново-синеродистую кислоту можно извлечь смѣсью спирта и эфира, нерастворяющихся образующуюся K^2SO^4 . Эфирный растворъ, при испареніи въ эксикаторѣ, выдѣляетъ ярко-красные кристаллы состава $PtH^2(CN)^4 \cdot 5H^2O$. Эта кислота измѣняетъ синюю лакмусовую бумажку, выдѣляетъ CO^2 изъ соды, насыщаетъ щелочи и такимъ образомъ представляется сходною съ $FeH^4(CN)^6$ [11].

[10 bis] Ее постому также можно отнести къ числу „комплексныхъ“ соед.

[11] Эта кислотность объясняется влияніемъ на водородъ платины и скопленіемъ синеродистыхъ группъ. Такъ, циануровая кислота $H^3(CN)^3O^8$ представляетъ уже энергическую кислоту, по отношенію къ циановой кислотѣ $HCNO$. Образованіе же соединенія съ патью

Аммиакъ точно такъ же, какъ и KCN , способенъ легко реагировать на дву-

частичами кристаллизационной воды подтверждаетъ мнѣніе о существованіи въ платинѣ способности образовывать соединенія еще высшихъ типовъ, чѣмъ то выражается въ соляныхъ ея соединеніяхъ.

Посредствомъ двойныхъ разложеній калиевой, или водородной, или серебряной солей полученъ цѣлый классъ платиново-синеродистыхъ солей общаго типа $PtR^2(CN)^4 \cdot nH^2O$. Напримѣръ, соли натрія и литія содержать, какъ и соль калия, три ая воды. Соль натрія растворима въ спиртѣ и водѣ. Аммиачная соль представляетъ составъ $Pt(NH^4)^2(CN)^4 \cdot 2H^2O$ и даетъ кристаллы, отражающіе голубой и розовый цвѣта. При 300° эта аммиачная соль разлагается, выдѣляетъ воду и синеродистый аммоній, остальная зеленоватую двусинеродистую платину $Pt(CN)^2$, нерастворимую ни въ водѣ, ни въ кислотахъ и способную растворяться какъ въ KCN , такъ и въ HCN и другихъ синеродистыхъ металахъ. Та же самая двусинеродистая платина получается при дѣйствіи сѣрной кислоты на калиевую соль, въ видѣ красно-бурого аморфнаго осадка. Наибольше характерными изъ солей платиново-синеродистой кислотъ должно считать щелочно-земельныя. Соль магнія $PtMg(CN)^4 \cdot 7H^2O$ легко кристаллизуется въ квадратныхъ призмахъ съ боковыми гранями металлически-зеленаго цвѣта и конечною площадкою темно-голубого цвѣта. Она просвѣчиваетъ по главной оси карминово-краснымъ цвѣтомъ, а по боковымъ осямъ — темно-краснымъ цвѣтомъ, легко таетъ при 40° $2H^2O$ и тогда становится голубою (тогда она содержитъ $5H^2O$, что часто повторяется въ платиново-синеродистыхъ соединеніяхъ). Водяной растворъ ея безвѣстенъ, а спиртовый растворъ выдѣляетъ желтые кристаллы. При 230° выдѣляется и остатокъ воды. Она получена насыченіемъ платиново-синеродистой кислоты магниевой и двойнымъ разложеніемъ баритовой соли съ сѣрно-магнезіальною. Соль стронція, $SrPt(CN)^4 \cdot 4H^2O$, кристаллизуется въ молочно-бѣлыхъ, ромбическихъ таблицахъ, играющихъ фиолетовымъ и зеленымъ цвѣтами. При вывѣтриваніи въ эксикаторѣ ея поверхность играетъ фиолетовымъ и металлически-зеленымъ оттѣнками. Насыщая баритомъ растворъ платиново-синеродистой кислоты или кипяты въ водѣ нерастворимую платиново-синеродистую соль мѣди съ баритовою водою, получается безвѣтный растворъ баритовой соли $PtBa(CN)^4 \cdot 4H^2O$, кристаллы которой представляютъ однолинейныя призмы желтаго цвѣта съ голубыми и зелеными отливками, теряютъ при 100° половину, а при 150° всю воду. Характеренъ также эфиръ платиново-синеродистой кислоты $Pt(C^2H^3)^2(CN)^4 \cdot 2H^2O$, кристаллы котораго изоморфны съ кристаллами соли калия и получаются при пропусканіи HCl въ спиртовый растворъ платиново-синеродистой кислоты. Легкость кристаллизаціи, правильность формъ и примѣчательная игра цвѣтовъ дѣлаютъ получение платиново-синеродистыхъ солей одними изъ привлекательнѣйшихъ химическихъ

хлористую платину; при этомъ полу-
чаются также сравнительно прочныя

упражнений въ лабораторіяхъ. Соль барія
часто применяется при опытахъ съ Ренге-
новыми лучами при изслѣд. радиоактив-
ныхъ веществъ, потому что сильно свѣтитъ
(фосфоресцируетъ) подъ влияніемъ этихъ не-
видимыхъ лучей.

Платиново-синеродистыя соли, подвергаясь
дѣйствию хлора или слабой азотной кислоты,
превращаются въ соли состава $PtM^2(CN)^2$, ко-
торыя соответствуютъ $Pt(CN)^2 \cdot 2KCN$, т. е. вы-
ражаютъ типъ несуществующей формы окис-
ленія платины PtX^3 (т. е. окиси Pt^3O^3), какъ
красная соль Гмелина отвѣчаетъ окиси же-
лѣза (= $FeCu^2 \cdot 3KCu$), если желтая отвѣчаетъ
закиси. Изъ этого ряда солей калиевая соль
содержитъ $PtK^2(CN)^2 \cdot 3H^2O$ и образуетъ бурья,
съ металлическимъ блескомъ, квадратныя
призмы, растворимыя въ водѣ и нераствори-
мыя въ спиртѣ. Щелочи переводятъ это сое-
динение обратно въ $K^2Pt(CN)^4$, отнимая та-
кимъ образомъ синеродъ. Замѣчательно то,
что соли типа PtM^2Cu^2 содержатъ одно и то
же количество кристаллизационной воды, какъ
и соли PtM^2Cu^4 . Такъ, соли калия и литія со-
держатъ три, соль магнезій семь частей воды,
какъ и соответственныя соли типа закиси
платины. Притомъ, ни для платины, ни для
спутниковъ нѣтъ синеродистыхъ соединеній,
отвѣчающихъ окиси, то-есть состава PtK^2Cu^2 ,
подобно тому, какъ для кобальта и желѣза
нѣтъ формъ высшихъ, чѣмъ тѣ, которыя от-
вѣчаютъ $RCu^2 \cdot nMSu$. Это повидимому указы-
ваетъ на отсутствіе такихъ двойныхъ ком-
плексныхъ синеродистыхъ соединеній. Такое
явленіе можетъ быть связано со способно-
стію синерода давать трех-синеродистые по-
лимеры, такіе какъ циануровая кислота, твер-
дый хлористый синеродъ и т. п. Растворъ
 $PtK^2(CN)^4$ при дѣйствіи избытка хлора даетъ
(кроме послѣдняго продукта PtK^2Cu^2) про-
дуктъ соединенія, а именно $PtK^2Cu^4Cl^2$, со-
держачій, очевидно, форму PtX^4 , но при
дѣйствіи хлора вначалѣ (а также при электр-
ролизѣ и отъ прибавленія слабой перекиси
водорода къ раствору PtK^2Cu^4 , подкисленному
соляною кислот.) происходитъ легко растворимая
промежуточная соль, кристаллизующаяся въ
красно-красныхъ тонкихъ иглахъ (Вильямъ
1889 и др.). Составъ ея повидимому отвѣчаетъ
соединенію $5PtK^2Cu^4 + PtK^2Cu^4Cl^2 + 24H^2O$.
Оба эти хлоропродукта при дѣйствіи избытка
 NH^3 образуютъ ипозитъ или отчасти (аммиакъ
на PtK^2Cu^4 не дѣйствуетъ, по Вильму),
 $PtCu^2 \cdot 2NH^3$, т. е. соединеніе платино-аммиачное
(см. далѣе). Обратимъ еще вниманіе на то,
что рутеній и осмій, дающіе, какъ мы знаемъ,
высшія формы окисленія, чѣмъ платина, спо-
собны соединяться и съ большаго количе-
ствомъ синеродистаго калия (но не синеро-
да), чѣмъ платина. Для рутенія извѣстна
растворимая въ водѣ и спиртѣ кри-
сталлическая рутеново-синеродистая кислота
 $RuH^4(CN)^6$, которой отвѣчаютъ соли $M^4Ru(CN)^6$.
Совершенно таковы же осмовыя соединенія,
напр., $K^4Os(CN)^2 \cdot 3H^2O$. Эта послѣдняя полу-
чается въ видѣ безцвѣтныхъ, квадратныхъ,

соединенія, подобныя кобальтіакамъ.
Но такъ какъ въ аммиакѣ нѣтъ водо-

мало въ водѣ растворимыхъ табличекъ, при
испареніи растворовъ, полученныхъ изъ слыва
 K^2OsCl^2 съ KCN . Эти осмовыя и рутеновыя соли
совершенно соответствуютъ $K^4Fe(CN)^6 \cdot 3H^2O$
не только по составу, но и по кристалличе-
ской формѣ, а также и по реакціямъ, что
указываетъ вновь ту ближайшую аналогію
 Fe и Ru и Os , какую мы и выставляемъ, при-
давая въ системѣ элементовъ одинаковое
мѣсто (въ VIII группѣ) тремъ упомянутымъ
элементамъ. Для родія и иридія извѣстны
только соли типа красной соли Гмелина
 M^2RCu^6 , а для палладія—только типа M^2PdCu^4 ,
которыя сходны съ платиновыми. Нельзя не
видѣть въ всемъ этомъ постоянства типовъ
двойныхъ синеродистыхъ солей. Въ VIII группѣ
мы имѣемъ Fe , Co , Ni , Cu и имъ аналогиче-
скіе Ru , Rh , Pd , Ag и также Os , Ir , Pt , Au .
Двойныя синеродистыя соли Fe , Ru , Os
имѣютъ типъ $K^4R(CN)^6$, для Co , Rh , Ir типъ
 $K^2R(CN)^6$, для Ni , Pd и Pt типъ $K^2R(CN)^4$ и
 $K^2R(CN)^2$, для Cu , Ag , Au извѣстны $KR(CN)^2$,
такъ что содержащіе 4, 3, 2 и 1 калия (въ
высшей пропорціи) отвѣчаютъ порядку эле-
ментовъ въ системѣ. Тѣ же типы, какіе мы
видѣли въ желтой и красной соляхъ желѣза,
повторяются и во всѣхъ платиновыхъ метал-
лахъ, и это невольно приводитъ къ тому
заключенію, что образование подобныхъ, такъ
называемыхъ, комплексныхъ двойныхъ солей
совершенно таково же, какъ и образование
обыкновенныхъ солей. Если въ кислородныхъ
кислотахъ признается для выраженія связи
элементовъ существованіе водниго остатка,
въ которомъ водородъ замѣнимъ металлами,
то стоить только примѣнить это начало къ
разсмотрѣнію двойныхъ солей, и аналогія
будетъ очевидною, если только припомнить,
что Cl^2 , C^2N^2 , SO^4 и т. п. эквивалентны съ O .
Поэтому, гдѣ можетъ помѣщаться OH , тамъ
могутъ встать и Cl^2H , $(CN)^2H$, SO^4H и т. п.
Всѣ они $=X$, а потому, въ сущности, тамъ, гдѣ
можетъ помѣщаться $X=Cl$, OH и т. п., тамъ
могутъ входить и (Cl^2H) , (SO^4H) и т. п. А
такъ какъ $Cl^2H=Cl+HCl$, а $SO^4H=OH+SO^2$
и т. д., то къ соединенію, содержащему X ,
могутъ присоединиться частицы HCl или SO^2
или вообще цѣльныя частицы, напр., NH^3 ,
 H^2O , солей и т. п. Это есть косвенное слѣд-
ствіе закона замѣщений, объясняющаго однимъ
общимъ способомъ происхожденіе двойныхъ
солей, соединеній съ NH^3 , съ кристаллизаци-
онною водою и т. п. Такъ, двойная соль $MgSO^4 \cdot K^2SO^4$
по этому соображенію *можетъ быть* считаема
за тѣло такого же типа, какъ $MgCl^2$,
то-есть $=Mg(SO^4 \cdot K)^2$, а квасцы поэтому состав-
лены, какъ $Al(OH)(SO^4)$, а именно, $Al(SO^4 \cdot K)(SO^4)$.
Не усложняя этого отступленія, приложимъ
эти соображенія къ типу желтой и красной
солей и ихъ платиновыхъ аналоговъ. Такою
солью, какъ K^2PtCu^4 , поэтому можно рассмат-
ривать какъ $Pt(Cu^2 \cdot K)^2$, подобно $Pt(OH)^2$. А на
такую соль, какъ PtK^2Cu^2 , можно смотрѣть
какъ на $PtCu(Cu^2 \cdot K)^2$, аналогъ $PtX(OH)^2$, или
сходную съ $AlX(OH)^2$ и т. п. соединеніями
типа RX^2 . Красная соль Гмелина и ея ана-

рода, легко замѣняемаго металлами, а самъ аммиакъ способенъ соединяться

съ кислотами, то PtX^2 играетъ по отношенію къ NH^3 какъ бы роль кислоты.

логически соединенія Co , Ir , Rh относятся къ тому же типу, съ тѣмъ же различіемъ, какое есть между $RX(OH)^2$ и $R(OH)^3$, п. ч. $FeK^2Cy^6 = Fe(Cy^2K)^3$. Ограничиваясь этимъ указаніемъ, хотя отчасти могущимъ освѣщать природу двойныхъ солей, упомяну еще о нѣкоторыхъ классахъ сложныхъ солеобразныхъ соединеній платины.

А) Двухлористая платина, въ водѣ нерастворимая, даетъ съ хлористыми металлами двойныя соли, растворимыя въ водѣ и способныя кристаллизоваться. Оттого двухлористая платина, растворенная въ соляной кислотѣ, при смѣшеніи съ растворами металлическихъ солей и при испареніи образуетъ кристаллическія соли краснаго или желтаго цвѣта, какъ, напр., соль калия PtK^2Cl^4 краснаго цвѣта легко растворима въ водѣ, соль натрія растворима даже и въ спиртѣ, соль барія $PtBaCl^4 \cdot 3H^2O$ растворима въ водѣ, но соль серебра $PtAg^2Cl^4$ въ водѣ нерастворима и можетъ служить для полученія остальныхъ солей при посредствѣ двойныхъ разложеній съ ихъ хлористыми соединеніями.

В) Приливая къ раствору K^2PtCl^4 роданистаго калия и испаряя растворъ, получили двойную соль $PtK^2(CNS)^4$, легко растворимую въ водѣ и спиртѣ, кристаллизующуюся въ видѣ красныхъ призмъ и дающую оранжевый растворъ, осаждающей соли тяжелыхъ металловъ. При дѣйствіи сѣрной кислоты на свинцовую соль этого типа получили и самую кислоту $PtH^2(SCN)^4$, отвѣчающую этимъ солямъ. Типъ этихъ соединеній, очевидно, тотъ же, какъ и синеродистыхъ соединеній.

С) Замѣчательный примѣръ сложныхъ платиновыхъ соединеній наблюденъ Шютценбергеромъ (1868). Онъ показалъ, что мелкая платина въ присутствіи хлора и окиси углерода при $250^\circ - 300^\circ$ даетъ фосгенъ и желтое, летучее вещество, содержащее платину. Подобное же вещество происходитъ изъ $PtCl^2$ при дѣйствіи CO . Вода его разлагаетъ (даже со взрывомъ). Четыреххлористый углеродъ растворяетъ часть вещества и при испареніи даетъ кристаллы $2PtCl^2 \cdot 3CO$, а соединеніе $PtCl^2 \cdot 2CO$ остается нераствореннымъ. При плавленіи и возгонѣ они даютъ желтыя иглы $PtCl^2 \cdot CO$, а при избыткѣ CO происходитъ $PtCl^2 \cdot 2CO$. Эти соединенія плавятся: первое при 250° , второе— 142° и третье $PtCl^2 \cdot CO$ при 195° . Здѣсь (какъ и въ синерод. двойныхъ соляхъ) соединеніе происходитъ оттого, что и CO и $PtCl^2$ суть тѣла ненасыщенныя, способныя къ дальнѣйшимъ присоединен. Растворъ въ CCl^4 поглощаетъ NH^3 и даетъ $PtCl^2 \cdot CO \cdot 2NH^3$ и $PtCl^2 \cdot 2CO \cdot 2NH^3$, а эти вещества сходственны (Ферстеръ, Цейзе, Йоргенсенъ и др.) съ подобными же соединеніями, содержащими вмѣсто NH^3 сложн. амины (напр., пиридинъ C^4H^5N), а вмѣсто CO — этиленъ и др., такъ что здѣсь имѣется цѣлый рядъ особыхъ сложныхъ соед. платины. Соединеніе $PtCl^2 \cdot CO$ растворяется въ соляной к., не замѣняясь, и такой растворъ съ KCN выдѣляетъ всю окись углерода, показывая, что тѣ силы, которыя

удерживаютъ при $PtCl^2$ 2 частицы KCN , могутъ сдерживать и частицу CO или 2 частицы CO . Солянокислый растворъ $PtCl^2 \cdot CO$, смѣшанный съ растворомъ уксусно-натровой соли и съ укс. кислотой, даетъ осадокъ $PtOCO$, т. е. Cl^2 замѣняется кислородомъ (вѣроятно потому, что уксусное соед. водою разлагается). Эта окись $PtOCO$ при 350° разлагается на $Pt + CO^2$. Дѣйствуя на $PtCl^2 \cdot CO$ сѣроводородомъ, получили $PtSCO$. Все это заставляетъ полагать, что группа $PtCO$ способна удерживать $X^2 = Cl^2, S, O$ и т. п. (Миллусъ, Ферстеръ, 1891). Pullinger (1891), накаливая при 250° губчатую платину сперва въ струѣ хлора, а потомъ окиси углерода, получалъ (кромя летучихъ провѣздныхъ) нелетучее вещество желтаго цвѣта, постоянное на воздухѣ, а при накалivanii дающее хлоръ и фосгенъ; составъ его $PtCl^2(CO)^2$, повидимому, заставляетъ считать его за соед. $PtCl^2$ съ $2COCl^2$, такъ какъ $PtCl^2$ способна соединяться съ хлорагидридами кислотъ и образуетъ съ ними довольно прочныя соединенія.

Д) Способность $PtCl^2$ къ довольно прочнымъ соединамъ проявляется въ образованіи $PtCl^2 \cdot PCl^3$ при дѣйствіи пятихлористаго фосфора (при 250°) на платиновый порошокъ (Pd также реагируетъ, по показанію Финка, 1892). Продуктъ содержитъ и PCl^3 , и Pt , а о томъ, что здѣсь содержатся элементы $PtCl^2$, можно судить изъ того, что при дѣйствіи воды происходитъ хлороплатинофосфористая кислота $PtCl^2P(OH)^3$.

Е) Послѣ синеродистыхъ, особенною прочностью и характерностью отличаются двойныя соли платины, образованныя сѣрнистой кислотой. Это тѣмъ болѣе поучительно, что сѣрнистая кислота мало-энергична и, притомъ, здѣсь замѣчается, какъ и во всѣхъ соединеніяхъ сѣрнистой кислоты, двойной видъ ея реакціонанія. Соли сѣрнистой кислоты R^2SO^4 реагируютъ или какъ соли слабой двусосновной кислоты, гдѣ группа SO^4 представляется двуатомной, слѣдовательно, равною X^2 , или же соли сѣрнистой кислоты реагируютъ, какъ соли одноосновной кислоты, заключающей тотъ же остатокъ RSO^3 , какой находится и въ соляхъ сѣрной кислоты. Этотъ остатокъ въ сѣрнистой кислотѣ соединенъ съ водородомъ $H(SO^3H)$, а въ сѣрной кислотѣ съ воднянымъ остаткомъ $OH(SO^3H)$. Эти два вида реакціонанія сѣрнистыхъ солей проявляются при взаимодѣйствіи сѣрнистыхъ солей съ платиновыми, т. е. образуются соли двухъ родовъ и оба отвѣчаютъ типу PtH^2X^4 . Въ однихъ находится $PtH^2(SO^3)^2$, въ нихъ реагируетъ двухатомный остатокъ сѣрнистой кислоты, т. е. замѣняющей X^2 . Въ друг., представляющихъ составъ $PtR^2(SO^3)2$, всукупилъ сульфокисл. Эти послѣдніе будутъ реагировать, очевидно, какъ кислоты; онѣ образуются одновременно съ солями перваго рода и въ нихъ переходятъ. Получаются эти соли или примымъ раствореніемъ закиси платины въ водѣ, содержащей сѣрнистую кислоту, или пропускаемъ SO^2 въ растворъ двухлористой пла-

Въ образующемся тѣлѣ отъ вліянія амміака X^2 будетъ представлять такой

тины въ соляной кислотѣ. Если растворъ двухлористой платины или закиси платины въ сѣрнистой кислотѣ насытитъ содою, то получится бѣлый, трудно въ водѣ растворимый, осадокъ, содержащій $PtNa^2(SO^2Na)^2H^2O$. Если этотъ осадокъ растворитъ въ небольшомъ количествѣ соляной кислоты и оставить этотъ растворъ испариться при обыкновенной температурѣ, то выдѣляется соль другого типа $PtNa^2(SO^2)H^2O$ въ видѣ желтаго порошка, мало-растворимаго въ водѣ. Аналогичная съ первою солью, соль калия $PtK^2(SO^2K)^2H^2O$ осаждается при пропусканіи SO^2 въ растворъ K^2SO^2 , если въ этомъ послѣднемъ будетъ избытокъ закиси платины. Подобная же соль известна и для аммонія, съ HCl она даетъ соль второго рода $Pt(NH^4)^2(SO^2)H^2O$. Если въ водной растворъ SO^2 прибавитъ нашатырной платины, то сперва происходитъ раскисленіе, Cl^2 отдѣляется, получается соль типа PtX^2 , потомъ происходитъ двойное разложеніе съ сѣрнистоамміачной солью и образуется (въ эксикаторѣ) соль состава $Pt(NH^4)^2Cl^2(SO^2H)$. Кислотность этого вещества понятна изъ того, что въ немъ заключаются элементы SO^2H —сульфоксила, съ водородомъ, незамѣненнымъ еще металломъ. Насыщая растворъ этой кислоты поташемъ, получаютъ оранжевые кристаллы соли калия, состава $Pt(NH^4)^2Cl^2(SO^2K)$. Здѣсь, очевидно, пай хлора въ $Pt(NH^4)^2Cl^2$ замѣненъ одноатомнымъ остаткомъ сѣрнистой кислоты. Изъ солей подобнаго рода особенно легко получается и очень хорошо кристаллизуется въ безцвѣтныхъ кристаллахъ соль $Pt(NH^4)^2Cl^2(SO^2H)^2H^2O$, образующаяся при раствореніи $Pt(NH^4)^2Cl^2$ въ водномъ растворѣ сѣрнистой кислоты. Трудная выдѣляемость изъ этого рода солей сѣрнистаго газа и платины указываетъ на тѣ же самые основные признаки въ характерѣ соединений этого рода, какіе замѣчаются и въ двойныхъ синеродистыхъ соляхъ платины. При переходѣ въ сложную соль элементы металла Pt и группы SO^2 измѣнили свои отношенія (сравнительно съ PtX^2 или SO^2X^2), подобно тому, какъ Cl въ соляхъ $KClO$, $KClO^2$ и $KClO^4$ измѣнилъ свои отношенія сравнительно съ HCl или KCl .

Г) Не менѣе характерны двойныя азотисто-платиновые соли (Со даетъ такія же соединения). Онѣ отвѣчаютъ азотистой кислотѣ, соли которой RNO^2 заключаютъ одноатомный остатокъ NO^2 , могущій замѣнить хлоръ, и потому соли этого рода должны по общему типу образовать $PtR^2(NO^2)^4$, и такая соль калия дѣйствительно получена, при смѣшеніи раствора PtK^2Cl^2 съ растворомъ азотистокалевой соли, причемъ жидкость обезцвѣчивается, въ особенности легко при нагреваніи, что и указываетъ на перемѣну химическаго распредѣленія элементовъ. По мѣрѣ обезцвѣчивания жидкости выдѣляются мало-по-малу трудно растворимыя, безцвѣтныя призы калевой соли $K^2Pt(NO^2)^4$, не содержащія воды. Растворъ этой соли съ азотосеребряною солью даетъ осадокъ $PtAg^2(NO^2)^4$. При посредствѣ этой соли

же характеръ, какой онъ имѣетъ въ амміачныхъ соляхъ, т. е., слѣдовательно, амміачныя соединенія, происшедшія изъ PtX^2 , будутъ соли, въ которыхъ X будетъ мѣнять свое мѣсто съ разными другими галоидами. Платиновоамміачныя соединенія образуются соединеніемъ PtX^2 съ $2NH^3$ или съ $4NH^3$. PtX^4 даетъ (но не прямо изъ PtX^4 и амміака, а изъ соединеній PtX^2 чрезъ дѣйствіе Cl^2 и т. п.) подобныя же соединенія съ $2NH^3$ и съ $4NH^3$ [12].

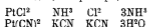
и хлористыхъ металловъ двойнымъ разложеніемъ можно замѣнить серебро различными другими металлами. Мало растворимая баритовая соль, при обработкѣ пайнымъ количествомъ сѣрной кислоты, даетъ растворимую кислоту, способную подъ колоколомъ воздушнаго насоса выдѣляться въ красныхъ кристаллахъ—это есть кислота состава $PtH^2(NO^2)^4$. Калійной соли $K^2Pt(NO^2)^4$ отвѣчаютъ (Vizes, 1892) $K^2Pt(NO^2)^4Br^2$ и $K^2Pt(NO^2)^4Cl^2$ и по этому же типу K^2PtX^2 другія соли, гдѣ X отчасти замѣненъ Cl или Br , отчасти (NO^2) , въ чемъ и виденъ переходъ къ типу двойныхъ солей, подобныхъ нашатырной платинѣ.

Во всѣхъ предшествующихъ сложныхъ (комплексныхъ) соединеніяхъ Pt замѣняется общій типъ PtX^2MX (т. е. двойныхъ солей, отвѣчающихъ PtO) или $PtMX^4 = Pt(MX^2)^2$, отвѣчающій $Pt(NO)^2$ съ замѣною O эквивалентнымъ ему X^2 . Скопленіе для Pt многихъ подобныхъ комплексныхъ соединеній (см. далѣе вын. 12—14), безъ сомнѣнія, не случайно, какъ видно уже по многимъ чертамъ ихъ вышшняго сходства, и вѣроятно находится въ связи, во-первыхъ, съ малою энергичностію солеобразовательной способности платины и во-вторыхъ, съ многоэквивалентностію ея въ соединеніяхъ. Элементы, образующіе часто подобныя „комплексныя“ соединенія, какъ то: Cr , Co , Fe , Mo , W и т. п., имѣютъ эти же признаки и можно думать, что нѣк. особенности реакцірованія органическихъ соединеній (напр. трудное—не солеобразное реакцірованіе продуктовъ металелси, малая скорость многихъ реакцій и т. п.) зависятъ отъ тѣхъ же причинъ, какія ведутъ къ образованію „комплексныхъ“ соединеній. Для предосторожности периодовъ химіи здѣсь, по мнѣнію моему, содержитсяъ одна изъ важнѣйшихъ и интереснѣйшихъ задачъ, могущая освѣтить и смутно понимаемую область растворовъ и природу силъ, управляющихъ образованіемъ соединеній.

[12] Не считая полезнымъ владѣть въ оцѣнку многихъ гипотезъ, рождавшихся въ разное время и касающихся строенія платиновоамміачныхъ соединеній, такъ какъ ни одна изъ гипотезъ не предугадывала фактовъ, и всѣ слагались лишь для картиннаго представленія узаннаго, съ своей стороны, я считаю неизлишнимъ по возможности связать амміачныя соединенія платины съ другими, болѣе или менѣе выясненными въ предшествующихъ выноскахъ (особенно въ 11-й), сложными („комплексными“) соединеніями

Если на кипящій растворъ $PtCl^2$ въ $2HCl$ дѣйствовать амміакомъ, то про-

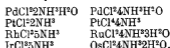
платины. Намъ кажется наиболее важнымъ *для науки* вывести себѣ сродство въ образованіи разныхъ сложныхъ соединений, и вотъ это-то сродство амміачныхъ соединений съ соединениями водными и съ двойными солями и составляетъ главную цѣль первичнаго обобщенія. Признаемъ мы въ платинѣ во всякомъ случаѣ не только 4 сродства, выражающіяся въ соединеніи $PtCl^2$, а допускаемъ ихъ большее число, если только *счета сродствъ* дѣятельно возможно. Такъ, и въ сѣрѣ мы признаемъ не два, а гораздо больше сродствъ, ясное дѣйствуетъ по крайней мѣрѣ 6 сродствъ. Такъ и въ аналогахъ платины, OsO^4 , $Ni(CO)^2$, PtH^2Cl^2 и т. п. видны указанія на существованіе по крайней мѣрѣ 8 сродствъ. А въ хлорѣ, судя по $KClO^4 = ClO^2(KO) = ClX^1$, надо признать 7 сродствъ по крайней мѣрѣ, въ-сто того одного, которое обыкновенно признается. Этотъ послѣдній способъ счета сродствъ есть дань тому времени развитія науки, когда имѣлись въ виду одни простѣйшія водородныя соединенія и когда всѣми сложными соединеніями пренебрегали вовсе (отчислив ихъ въ классъ молекулярныхъ). Это недостаточно для современнаго запаса свѣдѣній, потому что въ сложныхъ соединеніяхъ, какъ и въ простѣйшихъ, повторяются свои постоянные типы или случаи равновѣсія, и характеръ нѣкоторыхъ элементовъ глубоко измѣняется при переходѣ отъ простѣйшихъ соединеній къ нѣкоторымъ сложнѣйшимъ. Судя по сложнѣйшему платиновоамміачному соединенію $PtCl^4NH^3$, должно допустить возможность образованія соединеній типа PtX^4Y^4 , гдѣ $Y^4 = 4X^2 = 4NH^3$, а это показываетъ, что тѣ силы, которыя образуютъ столь характерный для платины рядъ двойныхъ синеродистыхъ солей $PtK^2(CN)^23H^2O$, опредѣляютъ, вѣроятно, и образование высшихъ амміачныхъ производныхъ, какъ видно, напримѣръ, изъ сличенія:



Очевидно, прѣтѣмъ, что гораздо естественнѣе приписать способность къ соединенію съ nY всей совокупности дѣйствующихъ элементовъ, т. е. PtX^2 или PtX^4 , а не одной платинѣ. Конечно, не во всѣхъ Y происходятъ подобныя соединенія. При известныхъ X къ присоединяются только известные Y , а не всякіе. Наиболее известны, чаще совершаются подобныя соединенія съ водою — это и есть соединенія съ кристаллизационною водою. Соединенія съ солями — суть двойныя соли. Сверхъ того, мы знаемъ, что подобныя же соединенія часто совершаются при содѣйствіи амміака. Соли цинка ZnX^2 , мѣди CuX^2 , серебра AgX и многія другія даютъ такія соединенія, но эти и многія другія амміачно-металлическія солеобразныя тѣла не прочны, легко выдѣляютъ присоединенный амміакъ, и только въ группѣ платиновыхъ элементовъ, т. е. и въ группѣ аналоговъ желѣза мы замѣчаемъ свойства образованія прочныхъ амміачно-металлическія соединенія. Нельзя не обратить вни-

исходить зеленая, нерастворимая ни въ водѣ, ни въ соляной кислотѣ, соль **Магнуса** (1829), содержащая $PtCl^2 \cdot 2NH^3$. Но ея частица вдвое сложнѣе, судя по всѣмъ ея реакціямъ. Такъ, Гро (1837), кипятя соль Магнуса съ азотною кислотою, замѣтилъ, что половина хлора замѣнилась остаткомъ азотной кислоты и половина платины выдѣлилась: $2PtCl^2(NH^3)^2 + 2HNO^3 = PtCl^2(NO^3)^2(NH^3)^4 + Pt2HCl$. Полученная соль **Гро** $PtCl^2(NO^3)^2 \cdot 4NH^3$ (если соль Магнуса изъ ряда PtX^2 , то соль Гро изъ ряда PtX^4) растворима въ водѣ, и въ ней элементы азотной кислоты, но не хлора, способны легко подвергаться двойному соляному разложенію. Такъ, $AgNO^3$ не вступаетъ въ двойное разложеніе съ хлоромъ

манія на то, что платиновые и желѣзные металлы способны давать нѣсколько высокихъ степеней окисленія, обладающихъ кислотнымъ характеромъ, амміачно же металлическія соединенія образуются только низшими степенями соединенія, слѣдовательно, въ низшихъ степеняхъ соединенія у нихъ остались еще сродства, могущія удерживать иные элементы, — ими они, вѣроятно, и удерживаютъ амміакъ, и удерживаютъ его прочно, потому что всѣ свойства платиновыхъ соединеній скорѣе кислотны, чѣмъ основны, то есть PtX^2 напоминаетъ болѣе HX , или SX^2 , или CX^2 , чѣмъ KX , CaX^2 , BaX^2 и т. п., а NH^3 , конечно, скорѣе присоединится къ кислотному веществу, чѣмъ къ основному. Зависимость же или нѣкоторая связь формъ окисленія съ амміачными соединеніями видна въ сличеніи слѣдующихъ соединеній:



Мы знаемъ, что Pt, Pd даютъ соединенія низшихъ формъ, чѣмъ Ir, Rh, а Os, Ru даютъ самыя высокія формы окисленія. Это проявилось и здѣсь. Мы нарочно привели для Os и Ru такія же соединенія съ $4NH^3$, какъ и для Pd и Pt, а при этомъ видно ясно, что Ru и Os способны, кромѣ Cl^2 и NH^3 , удерживать еще 2 и $3H^2O$, что не могутъ сдѣлать соединенія Pt и Pd. Тѣ соображенія, которыя развиты въ гл. 22, вын. 35, по поводу кобальтатовъ, вполне приложимы и здѣсь, т. е. къ платинатамъ или амміачнымъ соед. платиновыхъ металловъ, изъ коихъ Rh и Ir даютъ соед., совершенно аналогичныя съ кобальтатами.

Иридій и родій, легко дающіе соединенія типа RX^2 , даютъ, по изслѣдованіямъ Клауса, Скобликова, Лорнсена и др., амміачныя соединенія, представляющія полнѣйшее сходство съ кобальтовыми, какъ и слѣдуетъ ждать по періодическому закону.

соли Гро [12 bis]. Особенно поучительно было то обстоятельство, что, действуя на свою соль соляную кислоту, Гро замѣнилъ въ ней остатокъ азотной кислоты хлоромъ, и этотъ введенный хлоръ реагировалъ, какъ и во всѣхъ хлористыхъ металлахъ, легко съ AgNO_3 , то-есть въ соли Гро оказалось два вида хлора — одинъ легко, другой трудно реагирующіе. Составъ первой соли Гро есть $\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$, она превращается въ $\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_4)$, и вообще въ $\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_4\text{X}^2$ [13]. Соль Магнуса при кипяченіи съ растворомъ амміака даетъ соль (перваго основанія Рейсета) $\text{PtCl}_2\text{4NH}_3$, а она, при дѣйствіи брома, образуетъ соль $\text{PtCl}_2\text{Br}_2(\text{NH}_3)_4$, составленную и реагирующую, какъ

[12 bis] Совершенно тоже — позднѣе — найдено было въ нѣк. соляхъ Cr^3O^3 и нѣк. кобальтіакахъ, и дѣло надо понимать въ зависимости отъ положенія хлора при многоатомныхъ элементахъ въ сложныхъ (комплексныхъ) соединеніяхъ.

[13] Затѣмъ полученъ былъ цѣлый рядъ такихъ соединеній съ разными элементами на мѣсто (нерагирующаго) хлора и все-таки они, какъ хлоръ, трудно реагировали, тогда какъ вторая часть X-въ, вводимая въ такія соли, легко реагировала. Это составило важнѣйшую причину интереса, по которому изученіемъ состава и строенія платиново-амміачныхъ солей занимались многіе химики: Рейсетъ, Лейронъ, Раевскій, Жераръ, Буктонъ, Клеве, Бломстрандъ, Томсенъ, Юргенсенъ, Курнаковъ, Вернеръ и др. Открытыя Жераромъ соли $\text{PtX}^2\text{2NH}_3$ также оказались съ нѣсколькими разными свойствами двухъ паръ X въ. Въ остальныхъ формахъ платиново-амміачныхъ солей всѣ X-ы реагируютъ, повидимому, одинаково. Качество X-въ, могущихъ содержаться въ платиново-амміачныхъ соляхъ, можетъ значительно измѣниться, и нерѣдко они могутъ или отпасть, или совершенно замѣниться воднымъ остаткомъ. Действуя, напримѣръ, на азотную соль Жерара $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2\text{2NH}_3$, въ кипящемъ растврѣ, амміакомъ, получаютъ мало-по-малу осадокъ желтаго, кристаллическаго вещества, которое есть ни что иное, какъ основной гидратъ или щелочь $\text{Pt}(\text{OH})_2\text{2NH}_3$. Онъ въ водѣ мало растворимъ, а съ кислотами точно такъ даетъ растворимыя соли $\text{PtX}^2\text{2NH}_3$. Прочность этого гидрата такова, что ѣдкое кали изъ него не выдѣляетъ NH_3 , даже при кипяченіи, — ранѣе, чѣмъ при 130° , онъ не измѣняется. Подобными же свойствами обладаютъ гидратъ $\text{Pt}(\text{OH})_2\text{2NH}_3$ и окись $\text{PtO}_2\text{2NH}_3$ второго основанія Рейсета. Но особенно замѣчательны гидраты соединеній, содержащихъ 4NH_3 . Присутствіе амміака дѣлаетъ ихъ растворимыми и энергичными. Элементарная краткость нашего сочиненія не позволяетъ, однако, входить во многія интересныя подробности, сюда относящіяся.

соль Гро. Солямъ Рейсета $\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_4$ отвѣчаетъ растворимый въ водѣ, безцвѣтный, кристаллическій гидратъ $\text{Pt}(\text{OH})_2\text{4NH}_3$. Онъ есть сильная и вполне энергичная щелочь, притягиваетъ изъ воздуха CO_2 , осаждаетъ, какъ KNO_3 , металлическія соли, насыщаетъ рѣзкія кислоты, даже сѣрную, образуя безцвѣтныя (съ азотною, угольною, соляною кислотою) или желтыя (съ сѣрною кислотою) соли типа $\text{PtX}^2\text{4NH}_3$ [14]. Сравнительная проч-

[14] Соотвѣтственно солямъ Гро, извѣстны гидраты, содержащіе одинъ водной остатокъ, а именно, замѣнившій тотъ хлоръ или галоидъ, который въ соляхъ Гро трудно реагуируетъ, а потому подобные гидраты прямыхъ свойствъ щелочи не имѣютъ, такъ какъ хлоръ, стоящій на томъ же мѣстѣ, не реагируетъ ясно; но, однако, при продолжительномъ дѣйствіи кислотъ и этотъ водной остатокъ замѣнимъ кислотными. Такъ, напримѣръ, действуя азотною кислотою на $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2\text{Cl}_2\text{4NH}_3$, заставляли реагировать и трудно дѣйствующій хлоръ, но получили не весь хлоръ замѣненнымъ NO_3 , а только половину, другая же замѣстилась воднымъ остаткомъ, т. е. изъ $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2\text{Cl}_2\text{4NH}_3 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ произошли $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_2\text{4NH}_3 + 2\text{HCl}$ — и это особенно характерно, потому что здѣсь водной остатокъ не прореагировалъ съ кислотою, — очевидный признак нещелочного характера этого остатка. Здѣсь видно, что въ реакціяхъ разсматриваемыхъ (вѣроятно какъ и многихъ другихъ) комплексныхъ солей) вещество есть нѣк. сходство съ многими реакціями органическихъ веществъ, гдѣ время играетъ большую роль.

Къ общимъ свойствамъ платиново-амміачныхъ солей должно причислить не только ихъ прочность (слабыя кислоты и щелочи не разлагаютъ, NH_3 не выдѣляется нагреваніемъ и т. п.), но также и то, что платина въ нихъ настолько же скрыла свои обычныя реакціи, насколько желѣзо скрыло свои въ желѣзистосинеродистыхъ соляхъ. Такъ, ни щелочи, ни H_2S не выдѣляютъ изъ нихъ платины. Напр., сѣроводородъ, действуя на соли Гро, даетъ сѣру, а своимъ водородомъ отнимаетъ половину хлора и даетъ соли перваго основанія Рейсета. Это можно понять или уяснить себѣ, считая платину въ частицѣ вещества закрытою, загороженною амміакомъ, помѣщенною въ центрѣ частицы, а потому недоступною реагентамъ. Но тогда нужно было бы ждать ясно выраженныхъ амміачныхъ свойствъ. А этого нѣтъ, — такъ, амміакъ легко разлагается хлоромъ, водородъ отнимается, а при дѣйствіи на платиново-амміачныя соли, содержащія PtX^2 и 2 или 4NH_3 , хлоръ присоединяется, а не разрушаетъ NH_3 ; изъ солей Рейсета происходятъ тогда соли Гро и Жерара. Такъ, изъ $\text{PtX}^2\text{2NH}_3$ происходитъ $\text{PtX}^2\text{Cl}_2\text{2NH}_3$, а изъ $\text{PtX}^2\text{4NH}_3$ происходятъ соли Гро $\text{PtX}^2\text{Cl}_2\text{4NH}_3$. Это показываетъ, что количество присоединяющагося Cl^2 не зависитъ отъ содержанія NH_3 , а сообразуется только съ основнымъ свой-

ность подобных соединений и существование многих аналогичных с

ними других соединений придают им особый химический интерес. Так,

своем платины. Признать даже на основании этого ныне, что аммиак не дивалентен, пассивен в некоторых соединениях. Нам кажется, что эти отношения, это изменение в частных свойствах аммиака и платины объясняются прямо их взаимным соединением. Сбра в SO^2 и SH^2 , конечно, та же; но если бы мы знали ее в виде только SH^2 , то, получив в виде SO^2 , сошли бы ее свойства скрытыми. Самый кислород в MgO и в NO^2 столь различен, что и в и подобно мы привыкли судить о металлах по их соляным соединениям с галоидными группами, об аммиак — по его соединениям с кислотными веществами; а здесь, в платиновых соединениях, предположив платину связанную с целю массой аммиака, с его водородом и азотом, нам будет понятно, что и платина, и аммиак изменят характер. Гораздо сложнее вопрос — отчего часть хлора (и др. галоидных простых и сложных групп) в солях Гро реагирует иначе, чем другая часть, и только одна половина такова же, как в обыкновенных. Но в это не исключительное явление. Хлор в бертолетовой соли или в хлористом углероде не реагирует с такою легкостью с металлами, как хлор в солях, отбывающих HCl , — там он связан с кислородом и углеродом, здесь — частью с платиною, частью с платиново-аммиачною группировкою. Предполагают, сверх того и часто, многие химики, что часть хлора связана прямо с платиною, а другая с азотом аммиака, и этим объясняют разность реагирования, но хлор, связанный с платиною, также хорошо реагирует с солью серебра в $PtCl^4$, как и хлор натриятра NH^4Cl , или $NOCl$, хотя здесь связь хлора с азотом никак и не отвергается. Необходимо, значит, объяснить отсутствие легкого реагирования в части хлора совокупным влиянием платины и аммиака на часть хлора, а другую можно допустить находящуюся под влиянием самой платины и потому реагирующей как и в других солях. Допуская в некоторый сорть прочной связи в платиново-аммиачной группировке, можно представить себе, что хлор потому и не реагирует с привычною для нас легкостью, что доступ к части атомов хлора в этой сложной группировке труден и связь хлорная не та, с какою мы обыкновенно имеем дело в солеобразных соединениях хлора.

Для характеристики платиново-аммиачных соединений необходимо иметь в виду, что соединения, содержащая уже PtX^4 , не соединяются прямо с NH^3 , а происходят подобная соединения PtX^4NH^3 только из PtX^2 , а потому естественно допустить, что те средства и те силы, которые заставляют PtX^2 соединяться с X^2 , заставляют соединяться ее и с $2NH^3$. Имя же соединение PtX^2NH^3 и представляя, что оно, соединяясь потом с Cl^2 , реагирует теми средствами, которые производят соединения $PtCl^4$ с водою, KCl ,

KCN , HCl и тому подобн., мы объясним не только самый факт соединения, но и многие реакции взаимного перехода одних платиново-аммиачных солей в другие. Так, этим объясняется и то, что 1) $PtX^2(NH^3)$ соединяется с $2NH^3$, образуя соли 1-го основания Рейсета; 2) и то, что это соединение $PtX^2(NH^3)2NH^3$ при нагревании или даже кипячении раствора переходит опять в $PtX^2(NH^3)$ (что подобно легкому выделению кристаллизационной воды и т. п.); 3) и то, что PtX^2NH^3 способно поглотить теми же силами частицу хлора $PtX^2(NH^3)Cl^2$, который затем удерживается с силою, потому что привлекается не только платиною, но и водородом аммиака; 4) и то, что в полученном соединении (Жерара) хлор будет иметь необычное в солях положение, чем объяснится некоторая (впрочем, очень мало развитая) трудность его реагирования; 5) и то, что за этим не исчерпывается еще способность Pt к соединениям (достаточно вспомнить $PtCl^4 \cdot 2HCl \cdot 16H^2O$), а потому и $PtX^2(NH^3)Cl^2$ и $PtX^2(NH^3)2NH^3$ способны еще к соединениям, отчего последние с Cl^2 дают $PtX^2(NH^3)2(NH^3)Cl^2$, по типу PtX^4Y^4 (может быть и вышему); 6) и то, что происходящая таким образом соединения Гро, при действии восстановителей, опять обратно легко дают соли первого основания Рейсета; 7) и то, что в солях Гро $PtX^2(NH^3)(NH^3X^2)$ вновь присоединенный хлор будет реагировать с трудом с солями серебра и т. п., п. ч он скрывается и с Pt , и с NH^3 , к которым по своим свойствам он имеет притяжение; 8) и то, что даже в типе солей Гро не исчерпывается еще дальнейшая способность к соединениям — и мы, действительно, имеем соединение хлорной соли Гро с $PtCl^2$, с $PtCl^4$, соль $Pt(SO^4)2(NH^3)2(NH^3)SO^4$ соединяется еще и с H^2O ; 9) и то, что подобная способность к соединениям с новыми частицами, конечно, более развита в низших формах соединения, чем в высших. Потому-то соли первого основания Рейсета, напр., $PtCl^2(NH^3)2NH^3$, соединяются и с H^2O и дают осадки (растворимы в воде, но не в соляной кислоте) двойных солей со многими солями тяжелых металлов, напр., с $PbCl^2$, с $CuCl^2$ и опять с $PtCl^4$, с $PtCl^2$ (соли Буктона). Последнее соединение будет представлять состав $PtCl^2(NH^3)2(NH^3)PtCl^2$, т. е. такой же состав, как соль второго основания Рейсета, но она с нею должна быть неодинаковою. Такой интересный случай действительно существует. Первая соль $PtCl^4(NH^3)PtCl^2$ есть зеленая нерастворимая ни в воде, ни в HCl соль Магнуса, а вторая $PtCl^2NH^3$ есть желтая, в воде, хотя трудно, но растворимая соль Рейсета. Они между собою изомерны (полимерны), и в то же время они легко друг в друга переходят. Если к соляно-кислоту раствору $PtCl^2$ прибавить при нагревании аммиака, то образуется $PtCl^4NH^3$, но с избытком $PtCl^2$ она дает соль Магнуса. При кипячении последней с

Курнаковъ (1889) получилъ рядъ со-
ответственныхъ соединений, содержа-
щихъ тиомочевину CSN^2H^4 вмѣсто ам-
міака и пр., соответственно съ солями
Рейсета $PtCl^2_4CSN^2H^4$. Гидроксиламинъ
и др. вещества, амміаку отвѣчающія,
даютъ подобныя же соединенія. Общія

свойства и составъ подобныхъ соеди-
неній показываетъ ихъ большое сход-
ство съ кобальтіаками (особенно для
рутенія и иридія), что соответствуетъ
тому, что какъ платиновые металлы,
такъ и кобальтъ находятся въ одной—
VIII группѣ.

ДВАДЦАТЬ ЧЕТВЕРТАЯ ГЛАВА.

Мѣдь, серебро и золото.

Та степень сродства и различія ко-
торая существуетъ между Fe, Co и Ni,

амміакомъ происходитъ безцвѣтная, раствори-
мая соль перваго основанія Рейсета $PtCl^2_4NH^2$,
а если эту кипятить въ водѣ, то $2NH^2$ отдѣ-
ляются и получается соль 2-го основанія Рей-
сета $PtCl^2_2NH^2$.

Извѣстенъ еще классъ платиново-амміач-
ныхъ изомеровъ Миллона и Томсена. Соли
Буктона, напр., мѣдная соль, получены изъ
солей перваго основанія Рейсета $PtCl^2_4NH^2$
при дѣйствіи на ихъ растворъ $CuCl^2$ и т. п.,
а потому, по нашему способу выраженія,
мѣдная соль Буктона будетъ $PtCl^2_4(NH^2)CuCl^2$.
Эта соль растворима въ водѣ, но не въ HCl.
Въ ней NH^2 должно считать связаннымъ съ
платиною. Но если $CuCl^2$ растворить въ
амміакѣ и къ такому раствору прибавить рас-
твора двухлористой платины въ NH^2Cl , то
появляется фиолетовый осадокъ соли такого
же состава, какъ и соль Буктона, но въ водѣ
нерастворимый, а съ HCl разлагающійся. Въ
этой соли если не весь, то часть амміака
должно считать связанною съ мѣдью, а по-
тому ее должно представить $CuCl^2_2(NH^2)PtCl^2_4$.
Эта форма равна по составу, но различна по
свойствамъ (изомерна) съ предыдущею солью
Буктона. Соль Магнуса занимаетъ между
ними середину $PtCl^2_4(NH^2)PtCl^2_2$, нерастворима
ни въ водѣ, ни въ HCl. Эти и нѣкоторые
другіе случаи образованія изомерныхъ соеди-
неній въ ряду платиново-амміачныхъ солей
разъясняютъ природу описываемыхъ тѣлъ,
подобно тому, какъ изученіе изомеровъ угле-
родистыхъ соединеній служило и нынѣ слу-
житъ главнѣйшею причиною быстрыхъ успѣ-
ховъ этой отрасли химіи.

Въ заключеніе добавимъ, что между плати-
ніаками и сходными съ ними амміачными
производными, съ одной стороны, а съ дру-
гой—сложными соед. азотистой кислоты (по
закону замѣненій) необходимо ждать всякаго
рода переходовъ. Быть можетъ къ ихъ чис-
лу относятся случаи воздѣйствія амміака
на основныя ангидриды OsO^4 , наблюдаемые
Фрэнше, Фреми и др. и подробно обследо-
ванные Жоли (1891). Онъ показалъ, что при
дѣйствіи амміака на щелочной растворъ OsO^4

повторяется въ соответственныхъ триа-
дахъ Ru, Rh и Pd, а также въ Os,
Ir, Pt. Эти 9 металловъ составляютъ
VIII-ую группу элементовъ періодиче-
ской системы, а именно, переходную
между четными элементами большихъ
періодовъ и нечетными, изъ которыхъ
во II группѣ мы знаемъ Zn, Cd и Hg.
Мѣдь, серебро и золото [1] заканчи-
ваютъ этотъ переходъ, потому что,
съ одной стороны, приближаются по
свойствамъ къ Ni, Pd и Pt, а съ дру-
гой къ Zn, Cd и Hg. Какъ Zn, Cd и
Hg; Fe, Ru и Os; Co, Rh и Ir; Ni, Pd
и Pt сходны между собой во многомъ,
такъ и Cu, Ag и Au. Такъ, напр., по
величинѣ атомнаго вѣса $Cu=63,6$ и
по всѣмъ свойствамъ мѣдь стоитъ въ
серединѣ между $Ni=59$ и $Zn=65,4$.
Но такъ какъ переходъ отъ VIII груп-

реакція идетъ по уравненію: $OsO^4 + KNO + NH^2 = OsNKO^2 + 2H^2O$. Можно думать, что при этомъ амміакъ окисляется, образуя, вѣроятнo, остатокъ азотистой кисл. (NO), а типъ OsO^4 раскисляется въ OsO^2 , и происходитъ соль $OsO(NO)(KO)$ типа OsX^4 . Указанная соль хорошо кристаллизуется въ свѣтло-желтыхъ квадратныхъ октаэдрахъ. Она соответствуетъ осміаковой кислотѣ $OsO(NO)(HO)$, которой ангидридъ $[OsO(NO)]^2O$ представляетъ составъ $Os^2N^2O^5$, который настолько же $= 2Os + N^2O^5$, на сколько вышеописанное соединеніе $PtCO^2$ равно $Pt + CO^2$ (см. выш. 11).

[1] Совершенно особое мѣсто, занимаемое Cu, Ag и Au въ періодической системѣ элементовъ, и та степень сродства, которая открывается между ними, тѣмъ примѣчательнѣе, что природа и практика выдѣлили издавна эти металлы изъ всѣхъ другихъ, сдѣлавъ, напр., ихъ металлами монетъ, опредѣливъ ихъ отнositельное значеніе и цѣну сообразно ихъ порядку (Ag между Cu и Au) по величинѣ атомнаго вѣса и т. п.

пы ко II-ой, гдѣ стоитъ Zn, должно представить не иначе, какъ чрезъ I-ю группу, то въ мѣди имѣются нѣкоторыя свойства элементовъ I-й группы. Такъ, она даетъ закись Cu^2O и ея соли CuX , какъ элементы I группы, хотя въ то же время, какъ Ni и Zn, образуетъ окись CuO и соли CuX^2 . Въ состояніи окиси CuO и солей CuX^2 мѣдь сходна съ цинкомъ, судя по нерастворимости углекислыхъ, фосфорнокислыхъ и тому подобныхъ солей, по изоморфизму и др. признакамъ [2]. Въ соляхъ же закиси мѣди — несомнѣнно большее сходство съ солями окиси серебра — такъ, напр., хлористое серебро, AgCl , характеризуется своею нерастворимостью и способностью соединяться съ амміакомъ, и въ этомъ отношеніи съ нимъ чрезвычайно сходна закисная однохлористая мѣдь CuCl ; она также соединяется съ NH^3 и въ немъ растворяется, и т. д. Ея составъ таковъ же, RCl , какъ хлористаго серебра, NaCl , KCl и т. п. Серебро же во многихъ соединеніяхъ сходственно и даже изоморфно съ натріемъ, такъ что этимъ опять подтверждается справедливость сближенія. AgCl , CuCl и NaCl кристаллизуются въ правильной системѣ. Сверхъ того, теплоемкость мѣди и серебра требуютъ тѣхъ атомныхъ вѣсовъ, которые имъ приписываются. Окисламъ Cu^2O и Ag^2O соответствуютъ сѣрнистыя соединенія Ag^2S и Cu^2S . Оба они являются въ природѣ въ кристаллахъ ромбической системы, и, что всего важнѣе, въ серебряно-мѣдномъ блескѣ находится изоморфная смѣсь ихъ обоихъ, сохраняющая форму мѣднаго блеска, при различныхъ отношеніяхъ мѣди къ серебру, а потому имѣющая составъ R^2S , гдѣ $\text{R}=\text{Cu}$, Ag . При сходствѣ

атомнаго состава соединеній закиси мѣди CuX и окиси серебра AgX съ соединеніями щелочныхъ металловъ KX , NaX , представляется, однако, и значительная мѣра разницы между этими двумя рядами элементовъ. Эта разность видна ясно въ томъ, что щелочные металлы принадлежатъ къ числу элементовъ, чрезвычайно легко соединяющихся съ кислородомъ и разлагающихъ воду, тогда какъ серебро и мѣдь трудно окисляются, образуютъ основанія менѣе энергическія и воды не разлагаютъ не только при обыкновенной температурѣ, но даже при довольно возвышенной, даже изъ немногихъ только кислотъ выдѣляютъ водородъ. Различіе тѣхъ и другихъ видно далѣе, въ неодинаковости свойствъ многихъ соотвѣтственныхъ соединеній. Такъ, Cu^2O и Ag^2O въ водѣ нерастворимы, углекислыя соли, хлористые металлы и сѣрнокислыя соли закиси мѣди и окиси серебра также мало растворимы въ водѣ. Окислы серебра и мѣди притомъ легко возстаиваются. Эта разность въ свойствахъ находится въ тѣсномъ отношеніи къ тому различію въ плотности металловъ, какое здѣсь существуетъ. Щелочные металлы принадлежатъ къ числу легчайшихъ, мѣдь и серебро — къ числу тяжелѣйшихъ, а потому объемъ атома этихъ двухъ классовъ металловъ весьма неодинаковъ, а именно — для первыхъ большой, для вторыхъ малый (табл. стр. 478).

Мѣдь принадлежитъ къ числу немногихъ металловъ, давно извѣстныхъ въ металлическомъ видѣ. Греки и римляне возвоили мѣдь преимущественно съ острова Кипра, отчего и произошло латинское названіе мѣди—*cuprum*. Ее знали въ древности раньше желѣза и употребляли, въ особенности въ сплавѣ съ другими металлами, для оружія и домашнихъ предметовъ. Давняя извѣстность мѣди становится понятною изъ того, что мѣдь встрѣчается, хотя изрѣдка, даже въ **самородномъ состояніи**, и изъ нѣкоторыхъ другихъ природныхъ соединеній легко извлекается. Къ разряду послѣднихъ принадлежатъ кислородныя соединенія мѣди. Накаленные съ углемъ, они легко отдаютъ ему свой кислородъ и даютъ метал-

[2] Мѣдный купоросъ содержитъ 5 паевъ воды $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, а въ изоморфной смѣси съ $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ содержится или 5, или 7 паевъ воды, смотря потому — Cu или Zn преобладаетъ (стр. 450). Если много Cu и если содержится $5\text{H}_2\text{O}$, то и форма изоморфной смѣси (триклинномерная) изоморфна съ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, а если много Zn (или Mg, Fe, Ni, Co), то и форма (ромбическая или одноклиномерная) близка съ $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Пересыщенные растворы каждой изъ этихъ солей кристаллизуются въ той формѣ и съ тѣмъ содержаніемъ воды, какое имѣетъ введенный кристаллъ одной изъ солей (гл. 14. выш. 27).

лическую мѣдь: водородъ въ накаленномъ состояніи также легко отнимаетъ кислородъ отъ мѣди. Въ самородномъ видѣ мѣдь встрѣчается иногда съ другими рудами во многихъ мѣстахъ Урала и въ Швеціи, и въ значительныхъ массахъ въ Америкѣ, въ особенности около большихъ американскихъ озеръ; также — въ Чили, Японіи и Китаѣ. Кислородныя соединенія мѣди также довольно обыкновенны въ нѣкоторыхъ мѣстностяхъ, въ особенности знамениты въ этомъ отношеніи нѣкоторыя мѣсторожденія на Уралѣ, геологическій періодъ которыхъ, „пермскій“ геологическій возрастъ, характеризуется значительнымъ распространениемъ мѣдныхъ рудъ. Мѣдь встрѣчается въ видѣ **закиси мѣди** Cu_2O и тогда известна подъ названіемъ **красной мѣдной руды**, потому что образуетъ красныя массы, нерѣдко хорошо окристаллизованныя въ правильной системѣ. Гораздо рѣже она находится въ состояніи *окиси мѣди* CuO и тогда носитъ названіе **черной мѣдной руды**. Чаще же всего изъ кислородныхъ соединеній мѣди встрѣчаются **основныя углемѣдныя соли**, соответствующія окиси. Образование подобныхъ соединеній несомнѣнно водное, что видно не только изъ часто встрѣчающихся образцовъ постепеннаго перехода отъ металлической, сѣрнистой и окисленной мѣди въ различныя ея углемѣдныя соли, но также — изъ содержанія въ нихъ воды и изъ того вида слоистыхъ желваковъ и напльвовъ, какой имѣютъ многія изъ этихъ веществъ. Въ особенности известны въ этомъ отношеніи **малахитъ (мѣдная зелень)**, употребляющійся какъ для украшеній, по тому разнообразію оттѣнковъ, которые имѣютъ различныя слои отложеннаго малахита, такъ и въ видѣ зеленой краски. Составъ малахита соответствуетъ такой основной углемѣдной соли, которая содержитъ по одной частицѣ углекислой соли и гидрата мѣди, т. е. $\text{Cu}=\text{CO}_2\text{CuH}_2\text{O}^2$. Въ этой формѣ мѣдь является нерѣдко въ подмѣси къ разнымъ осадочнымъ породамъ, образующимъ часто цѣлыя пласты, что служитъ подтвержденіемъ воднаго образованія подобныхъ соединеній мѣди. Таковы многія мѣстности въ Пермской

и сосѣднихъ съ нею губерніяхъ, прилегающихъ къ Уралу. Тамъ же встрѣчается часто **мѣдная синь** или **лазурь**, которая заключаетъ тѣ же элементы, какъ и малахитъ, но только въ другой относительной пропорціи, а именно — составъ мѣдной лазури есть слѣдующій: $\text{CuH}^2\text{O}^2\text{CuCO}_3$. Оба эти вещества могутъ быть получены и искусственнымъ образомъ при дѣйствіи углекислыхъ солей щелочныхъ металловъ на растворы солей окиси мѣди, при различныхъ температурахъ. Природныя углемѣдныя соли служатъ довольно часто для извлеченія мѣди, тѣмъ болѣе, что онѣ даютъ весьма легко металлическую мѣдь, при прокаливаніи выдѣляютъ воду и угольную кислоту и оставляютъ легко возстановляемую окись мѣди. Мѣдь встрѣчается, однако, еще нерѣдко и въ видѣ сѣрнистыхъ соединеній. При этомъ сѣрнистыя соединенія мѣди обыкновенно находятся въ химическомъ соединеніи съ сѣрнистыми соединеніями желѣза [3]. Эти

[3] Желѣзный колчеданъ FeS^2 содержитъ довольно часто небольшое количество сѣрнистой мѣди (см. гл. 22, вын. 2 bis), и при обжиганіи желѣзнаго колчедана на сѣрнистую кислоту окись мѣди остается въ остаткѣ, изъ котораго часто съ выгодой извлекаютъ мѣдь. Для этой цѣли изъ желѣзнаго колчедана не выжигаютъ всю сѣру, а оставивъ часть ея, слабо накалываютъ (обжигаютъ) при доступѣ воздуха, привлекаемъ и прохладитъ мѣдный купоросъ, извлекаемый водою. Лучше же и чаще остатокъ отъ выжиганія колчедана обжигаютъ съ поваренною солью и полученный выщелачиваніемъ растворъ хлористой мѣди осаждаютъ желѣзомъ. Гораздо больше мѣди получается изъ другихъ сѣрнистыхъ рудъ. Изъ этихъ послѣднихъ рѣже встрѣчается **мѣдный блескъ** Cu^2S . Онъ обладаетъ металлическимъ блескомъ, сѣрымъ шѣвомъ, обыкновенно окристаллованъ и является перемѣшаннымъ съ органическими веществами, такъ что, безъ сомнѣнія, имѣетъ происхожденіе, зависящее отъ возстановительнаго дѣйствія этихъ послѣднихъ на растворы сѣрно-мѣдной соли. **Пестрая мѣдная руда** — кристаллизующаяся въ октаэдрахъ, нерѣдко составляетъ подмѣсь мѣднаго блеска, имѣетъ красно-бурый цвѣтъ и металлическій блескъ; поверхность ея часто играетъ различными цвѣтами, зависящими отъ окисленія, происходящаго на поверхности. Составъ ея Cu^2FeS^2 . Въ особенности же въ кристаллическихъ породахъ находятъ **мѣдный колчеданъ**, обыкновенную мѣдную руду, кристаллизующуюся въ квадратныхъ октаэдрахъ; она имѣетъ металлическій блескъ, удушный вѣсъ 4,0 и желтый цвѣтъ. Составъ ея CuFeS^2 . Должно замѣтить, что сѣрнистыя руды мѣди, въ при-

сѣрнистомѣдными соединения (мѣдный колчеданъ CuFeS_2 , пестрая мѣдная руда Cu^3FeS_3 и др.) находятъ обыкновенно въ жилахъ кеменистыхъ горныхъ породъ.

Извлеченіе мѣди изъ кислородныхъ рудъ не представляетъ затрудненій, потому что мѣдь при накаливаніи съ углемъ восстанавливается, а, сплавляясь, отдѣляется отъ подмѣсей, ее сопровождающихъ. Такую выплавку мѣди производятъ въ шахтенныхъ или цилиндрическихъ печахъ, прибавляя при этомъ къ смѣси руды и угля плавней, образующихъ шлакъ. Расплавленная мѣдь содержитъ еще подмѣсь сѣры, желѣза и нѣкоторыхъ другихъ металловъ, отъ которыхъ она освобождается при сплавленіи въ пламенной печи, если впускать на поверхность воздухъ, окисляющій легче желѣзо и сѣру, чѣмъ мѣдь. Желѣзо при этомъ выдѣляется въ видѣ окисловъ, собирающихся въ шлаки [4]. Для очищенія отъ подмѣсей

сѣтвисты воды, содержащей въ своемъ растворѣ кислородъ, окисляются, образуютъ, образуя сѣрномѣдную соль или мѣдный купоросъ, легко растворимый въ водѣ. Если въ такой водѣ будетъ заключаться угле-известковая соль, то образуются, при двойномъ разложениі, гипсъ и углемѣдная соль: $\text{CuSO}_4 + \text{CaCO}_3 = \text{CaCO}_3 + \text{CaSO}_4$. Поэтому сѣрнистую мѣдь, въ видѣ различныхъ рудъ, должно считать первоначальнымъ продуктомъ, а многія другія мѣдныя руды—второстепенными водными образованиями. Это подтверждается и тѣмъ, что въ настоящее время вода, извлекаемая изъ многихъ мѣдныхъ рудниковъ содержитъ въ растворѣ мѣдный купоросъ. Изъ такой воды легко извлекаютъ известую окись мѣди, а желѣзомъ—и металлическую мѣдь, которая также образуется чрезъ дѣйствіе органическихъ веществъ и различныхъ подмѣсей воды. Оттого иногда и въ природныхъ продуктахъ измѣненія сѣрнистой мѣди находятъ металлическую мѣдь, отложившуюся, можетъ быть, отъ дѣйствія органическихъ веществъ, понавшихъ въ подобный растворъ. Мѣдныя соли найдены въ водѣ нѣк. растений.

[4]. Богатыя кислородныя руды мѣди очень рѣдки, чаще встрѣчаются сѣрнистыя, но извлеченіе изъ нихъ мѣди гораздо труднѣе. Задача здѣсь состоитъ не только въ удаленіи сѣры, но и желѣза, соединеннаго съ сѣрою и мѣдью. Это достигается цѣлымъ рядомъ операций, послѣ которыхъ иногда остается еще извлечь и металлическое серебро, сопровождающее мѣдь въ большинствѣ случаевъ, хотя въ маломъ количествѣ. Эти процессы начинаются съ обжиганія, т. е. накаливанія при доступѣ воздуха, причемъ часть сѣры обращается въ SO_2 . Должно замѣтить при этомъ, что сѣриное желѣзо легче окисляется, чѣмъ

(особенно Fe) нерѣдко прибѣгаютъ къ электролизу, укрѣпляя нечистую мѣдь

сѣристая мѣдь, а потому въ остаткѣ отъ обжиганія большая часть желѣза находится уже не въ состояніи сѣристаго, а въ видѣ окиси желѣза. Обожженная руда смѣшивается потомъ съ углемъ и кремнеземистыми плавнями и сплавляется въ шахтенной печи. При этомъ желѣзо переходитъ въ шлакъ, потому что его окиси съ подмѣшанными кремнеземомъ даютъ легкоплавкую массу, а мѣдь, въ видѣ сѣрнистой мѣди, сплавляется, собирается подъ шлакомъ. Вышеописанною плавкою удаляется изъ массы большинство желѣза. Полученный *ротштейнъ* вновь обжигаютъ, чтобы удалить изъ сѣрнистой мѣди большую часть сѣры, а металлъ превратить въ окись. Полученную массу вновь переплавляютъ. Такой процессъ повторяютъ нѣсколько разъ, смотря по относительному богатству руды мѣдью. При такихъ плавкахъ часть мѣди получается уже въ металлическомъ видѣ, потому что сѣристая мѣдь съ окисью мѣди даетъ металлическую ($\text{CuS} + 2\text{CuO} = 3\text{Cu} + \text{SO}^2$). Мы не описываемъ здѣсь ни тѣхъ печей, въ которыхъ производится плавка, ни подробностей всего производства, потому что въ вышеприведенныхъ замѣчаніяхъ находятъ себѣ объясненіе большинство химическихъ процессовъ, которые совершаются въ разнообразныхъ техническихъ операціяхъ, имѣющихъ здѣсь мѣсто (подробности въ металлургіи).

Кромѣ выплавки мѣди огненнымъ путемъ, существуютъ еще пріемы извлеченія мѣди изъ растворовъ **воднымъ путемъ**, какъ его называютъ. Къ такому процессу прибѣгаютъ преимущественно тогда, когда мѣдныя руды бѣдны содержаніемъ металла. Мѣдь переводятъ въ растворъ и выдѣляютъ ее посредствомъ металлическаго желѣза или другими способами (напр. дѣйствіемъ гальванич. тока). Сѣристо-мѣдныя руды обжигаютъ такъ, чтобы большая часть мѣди окислилась и перешла въ состояніе сѣрномѣдной соли, причемъ стараются, чтобы соответственная соль желѣза, по возможности, разложилась. Подобный процессъ основывается на томъ, что сѣристыя соединения мѣди поглощаютъ кислородъ при накаливаніи въ присутствіи воздуха, образуя сѣрномѣдную соль. Обожженную руду обрабатываютъ водою, къ которой иногда прибавляютъ кислоту, а послѣ извлеченія, къ полученному раствору, содержащему мѣдную соль, прибавляютъ или прямо металлическое желѣзо, или известкового молока, которое выдѣляетъ изъ раствора водную окись мѣди. Кислородныя руды мѣди, бѣдныя содержаніемъ ея, могутъ быть обрабатываемы посредствомъ слабыхъ кислотъ для приведенія окисловъ мѣди въ растворъ, изъ котораго желѣзомъ или известкою легко уже выдѣлится мѣдь въ осадокъ. По способу С. Гунта и Дугласа прокаливаніемъ и обжиганіемъ мѣдь руды переводятъ въ окись мѣди, а ее переводятъ въ растворъ, дѣйствуя смѣсью растворовъ FeSO_4 и NaCl , потому что окись мѣди переводитъ FeCl^2 въ Fe^3O_3 , образуя CuCl , по уравненію: $3\text{CuO} + 2\text{FeCl}^2 = \text{CuCl}^2 +$

на анодъ, погруженномъ въ растворъ CuSO_4 , тогда на катодѣ отлагается бо-

$+2\text{CuCl} + \text{Fe}^2\text{O}^3$. Двухлористая мѣдь растворяется въ водѣ, а однохлористая растворяется въ растворѣ NaCl , а потому вся мѣдь переходитъ въ растворъ, изъ котораго выдѣляется желѣзомъ. Тѣ же американскіе металлурги дали способъ извлеченія воднымъ путемъ Ag и Au , встрѣчающихся во многихъ рудахъ мѣди, особенно сѣрнистыхъ. Сперва 1) въ обжигательной печи Cu^2S переводятъ въ окись мѣди, затѣмъ 2) CuO извлекаютъ слабою сѣрною кислот., получаемою при 4-й операци, тогда Cu переходитъ въ растворъ, а Ag и Au съ окислами желѣза остаются въ остаткѣ (откуда и могутъ извлекаться), далѣе 3) при помощи CaCl_2 , получаемаго въ 5-й операци, часть мѣди переводятъ въ CuCl_2 (а CaSO_4 осаждаются), 4) смѣсь же растворовъ CuSO_4 съ CuCl_2 при дѣйствіи SO^2 , получаемаго при обжиганіи руды (1-я операц.), переводится въ малорастворимую CuCl (соль закиси), причѣмъ въ растворѣ получ. сѣрная кислот.: $\text{CuSO}_4 + \text{CuCl}_2 + \text{SO}^2 + 2\text{H}^2\text{O} = 2\text{H}^2\text{SO}_4 + 2\text{CuCl}$; затѣмъ 5) осадокъ CuCl съ известью и водою даетъ въ растворѣ CaCl_2 , а въ осадкѣ Cu^0 , наконецъ, 6) Cu^0 при накаливаніи съ углемъ даетъ мѣдь. По способу Крука нечистую обожженную и проплавленную сѣрнистую мѣдь (штейнъ) измельчаютъ и погружаютъ многократно въ сплавленный свинецъ, который и извлекаетъ Ag и Au , находящаяся въ мѣдной рудѣ. Снятый штейнъ, при накаливаніи въ отражательной печи, даетъ сперва стекающій свинецъ, а затѣмъ обрабатывается на Cu .

Проф. Штукенбергъ для извлеченія мѣди, содержащейся часто (около Урала) въ видѣ углекислыхъ солей въ масѣ песку и глины, предложилъ обработывать ихъ (при об. темп.) древесно-уксусной кислотой (сырой водянистый продуктъ сухой перегонки дерева), которая переводитъ мѣдь въ растворимую уксусную соль мѣди, а собранный растворъ самъ по себѣ при нагреваніи (отъ дѣйствія подмѣсей, содержащихся въ древесномъ уксусѣ) выдѣляетъ металлическую мѣдь. Дешевизна и крайняя простота этого приема даютъ возможность ему широко распространиться въ окрестностяхъ Урала, гдѣ много такихъ (окрашенныхъ въ зеленые цвѣта) пластовъ и гдѣ масса дерева подвергается сухой перегонкѣ для полученія дрѣв. угля.

Мѣдь, находящаяся въ торговлѣ, содержитъ нѣрѣдко только очень незначительное количество подмѣсей. Между подмѣсями обыкновенно находятся: желѣзо, свинецъ, серебро, мышьякъ и иногда небольшое количество окисловъ мѣди. Такъ какъ мѣдь, смѣшанная съ небольшимъ количествомъ постороннихъ подмѣсей, теряетъ уже нѣкоторую степень своей вязкости, то для выдѣлки самыхъ тонкихъ мѣдныхъ листовъ употребляютъ американскую мѣдь, отличающуюся большою мягкостью, и потому, когда желаютъ имѣть чистую мѣдь, берутъ тонкую листовую мѣдь; такая, напр., мѣдь употребляется для выдѣлки ружейныхъ капсулей. Но если же-

лѣе чистая мѣдь (а на анодѣ остаются нѣк. подмѣси: $\text{Ag}, \text{Sb}, \text{Sn}, \text{Bi}$ и др.).

Мѣдь характеризуется краснымъ цвѣтомъ, отличающимъ ее отъ всѣхъ другихъ металловъ. Чистая мѣдь, отличающаяся большою электропроводностію (примѣняется для провода токовъ), мягка и при обыкновенной температурѣ подъ ударомъ молотка плѣщится, вслѣдствіе чего легко даетъ, при прокатываніи въ накаленномъ состояніи между валами, очень тонкіе листы. Самые тончайшіе листы мѣди просвѣчиваютъ зеленымъ цвѣтомъ. Вязкость мѣди также довольно велика и, послѣ желѣза, это есть одинъ изъ наиболѣе полезныхъ въ этомъ отношеніи металловъ. Мѣдная проволока, имѣющая въ сѣченіи одинъ кв. миллиметръ, разрывается только при грузѣ въ 30—45 (смотря по чистотѣ) килограммовъ. Удѣльный вѣсъ мѣди 8,8, если при плавкѣ мѣди не осталось внутри пустотъ, которыя зависятъ отъ того, что сплавленная мѣдь поглощаетъ въ жидкомъ состояніи кислородъ воздуха, который при охлажденіи выдѣляется, и потому даетъ пузыристую массу, плотности которой тогда гораздо менѣе. Прокатанная сплюснутая мѣдь, а также мѣдь, осажденная гальваническимъ токомъ, имѣетъ, сравнительно, большую плотность. При яркомъ краснокальномъ жарѣ около 1050° мѣдь плавится, но температура ея плавленія ниже той температуры, при которой плавятся многіе виды чугуна. При высихъ температурахъ она превращается въ пары, которые сообщаютъ пламени зеленый цвѣтъ. Какъ природная мѣдь, такъ и мѣдь, охлажденная изъ расплавленнаго состоянія, кристаллизуется

даютъ имѣть наиболѣе чистую мѣдь, то пользуются гальванопластическою мѣдью, т. е. осажденною изъ раствора дѣйствіемъ гальваническаго тока.

Если въ мѣди содержится серебро, что бываетъ нѣрѣдко, то такую мѣдь употребляютъ на монетныхъ дворахъ для осажденія серебра изъ растворовъ его въ сѣрною кислотѣ. Fe и Zn возстановляютъ мѣдь, а она возстановляетъ Hg и Ag . Тогда въ осадкѣ получится не только серебро, бывшее въ растворѣ, но и все то, которое было въ мѣди. Серебряные же растворы въ сѣрною кислотѣ получаютъ при отдѣленіи серебра отъ золота, изъ ихъ сплавовъ, обрабатываемыхъ сѣрною кислотой, растворяющею одно серебро.

правильными октаэдрами. При обыкновенной температурѣ мѣдь не окисляется въ сухомъ воздухѣ, при накаливании покрывается слоемъ окиси; но даже при самой высокой температурѣ мѣдь не горитъ. Накаленная мѣдь на воздухѣ образуетъ, смотря по температурѣ и количеству притекающаго воздуха, или красную закись мѣди, или черную окись мѣди. Въ обыкновенномъ воздухѣ мѣдь, какъ извѣстно каждому, окисляясь бурѣетъ и покрывается зеленымъ слоемъ солей, происходящихъ отъ дѣйствія влажнаго воздуха, содержащаго CO_2 . Если такое дѣйствіе будетъ продолжаться долгое время, то мѣдь покрывается толстымъ слоемъ основной углемѣдной соли, или такъ-называемою мѣдною зеленью (*vert de gris, aenigo nobilis* — на древнихъ статуяхъ). Зависитъ это отъ того, что мѣдь, почти не способная окисляться сама по себѣ [5], въ присутствіи воды и кислотъ, даже столь слабыхъ, какъ углекислота воздуха, поглощаетъ кислородъ воздуха и образуетъ соли, что для нея (и свинца) чрезвычайно характерно [6]. Воды же мѣдь не разлагаетъ

[3] Шютценбергеръ показалъ, что основная уксусно-мѣдная соль, разлагаясь при дѣйствіи гальванич. тока, даетъ, кромѣ обыкновенной мѣди — аллотропическую, наростающую на отрицательномъ платиновомъ полюсѣ, если онъ менѣе положительнаго мѣднаго полюса, въ видѣ хрупкихъ кристалл. наростовъ, уд. вѣса 8.1. Отличается тѣмъ, что съ слабою азотною кислотою даетъ не окись, а закись азота, а на воздухѣ чрезвычайно легко окисляется, покрываясь красивыми побѣжалыми цвѣтами. Не есть ли это водородистая мѣдь или мѣдь, окклюзивировавшая водородъ? Спрингъ (1892) замѣчаетъ, что мѣдь, возстановленная изъ окиси водородомъ при возможно низкихъ темпер., порошковая, но возстановленная изъ CuCl_2 при довольно высокой темпер. является блестящею, кристаллическою. То же относится ко многимъ другимъ металловъ и вѣроятно зависитъ отчасти отъ легучести хлористыхъ металловъ.

[6] Въ практикѣ пользуются этимъ: такъ, изъ мѣди, обливая ея стружки на покатыхъ столахъ водняномъ растворомъ какой-либо кислоты, получаютъ мѣдныя соли, напр., яр-мѣдianку или основную уксусно-мѣдную соль $2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$, столь часто употребляющуюся, какъ масляная (т. е. съ варенымъ льнянымъ масломъ или олифой) зеленая краска, напримѣръ, для окрашивания кровель. Способность мѣди поглощать кислородъ въ присутствіи кислотъ столь велика, что этимъ способомъ (употребляя, напр., тонкія стружки мѣди, смоченныя сѣрною кисло-

и не выдѣляетъ изъ нея водорода, не только при обыкновенной температурѣ, но и при высокой. Точно также и изъ кислородныхъ кислотъ мѣдь не выдѣляетъ водорода [6 bis], а если эти кислоты дѣйствуютъ на мѣдь, то двоякимъ образомъ: или отдають часть ихъ кислорода, образуя низшія степени окисленія, или реагируютъ только въ присутствіи воздуха. Такъ, азотная кислота, дѣйствуя на мѣдь, выдѣляетъ окись азота, причѣмъ мѣдь окисляется на счетъ азотной кислоты. Точно также мѣдь превращаетъ и сѣрную кислоту въ низшую степень окисленія, въ сѣр-

тою) можно отнимать весь кислородъ, находящійся въ воздухѣ, даже пользоваться для анализа воздуха.

Не только кислоты содѣйствуютъ соединенію мѣди съ кислородомъ, но такое же дѣйствіе производятъ и щелочи, хотя окись мѣди, повидимому, не обладаетъ кислотнымъ характеромъ. Безъ доступа воздуха щелочи не дѣйствуютъ на мѣдь, при доступѣ же воздуха происходитъ окисъ мѣди, повидимому, не соединяющаяся съ такими щелочами, какъ ѣдкое кали и натр. Но въ особенности явственно дѣйствіе амміака (гл. 5, вын. 2). При дѣйствіи раствора амміака на мѣдь происходитъ, кромѣ поглощенія кислорода мѣдью, еще и дѣйствіе кислорода на амміакъ, и всегда опредѣленное количество амміака измѣняется одновременно съ переходомъ мѣди въ растворъ. При этомъ амміакъ даетъ азотистую кислоту — по реакціи: $\text{NH}_3 + \text{O} = \text{NHO}^2 + \text{H}^2\text{O}$, азотистая кислота переходитъ конечно въ азотистоамміачную соль NH_4NO^2 . Когда, такимъ образомъ, три пая кислорода расходуются на окисленіе амміака, шесть паявъ кислорода переходятъ къ мѣди, образуя шесть паявъ окиси мѣди. Эта послѣдняя также не остается въ видѣ окиси мѣди, а соединяется съ амміакомъ.

Крѣпкій растворъ поваренной соли не дѣйствуетъ на мѣдь, но разбавленные и слабыя растворы соли развѣдаютъ мѣдь, переводя ея въ хлорокись мѣди, что совершается въ присутствіи воздуха. Такое дѣйствіе соляной воды на мѣдь очевидно, въ тѣхъ случаяхъ, когда мѣдными листами обшивають подводную часть кораблей. Изъ сказаннаго выше явствуетъ, что мѣдные сосуды нельзя употреблять для приготовленія пищи, потому что въ ней находятся и соли, и кислоты, въ присутствіи воздуха дѣйствующія на мѣдь и дающія мѣдныя соли, а эти послѣднія ядовиты, а потому пища, приготовленная въ мѣдныхъ не луженыхъ сосудахъ, можетъ быть ядовита. Для этого и употребляется луженіе мѣдной посуды, т. е. покрытие ея тонкимъ слоемъ олова, на которое кислые и соленые растворы не дѣйствуютъ.

[6 bis] Въ прикосновеніи съ Pt, отъ образования гальв. пары, HCl дѣйствуетъ на Cu, выдѣляя водородъ.

нистый газъ SO^2 . Въ этихъ случаяхъ мѣдь, окисляясь, даетъ окись мѣди, соединяющуюся съ избыткомъ взятой кислоты, и потому образуются соли окиси мѣди CuX^2 . Слабая азотная кислота дѣйствуетъ на мѣдь даже при обыкновенной температурѣ, а при нагрѣваніи—чрезвычайно легко, но слабая сѣрная кислота на мѣдь не дѣйствуетъ, если только не будетъ воздуха.

Оба окисла мѣди Cu^2O и CuO на воздухѣ постоянны и оба, какъ сказано выше, находятся въ природѣ [6 tr]. Впрочемъ, въ большинствѣ случаевъ, мѣдь получается въ видѣ окиси мѣди и ея солей, таковы, напр., мѣдныя соединения, которыя употребляются въ практикѣ. Это зависитъ отъ того, что **соединенія закиси мѣди на воздухѣ поглощаютъ кислородъ** и переходятъ въ соединенія окиси мѣди. Соединенія окиси мѣди могутъ служить для полученія закиси мѣди, потому что многія восстановительныя вещества способны раскислять окись мѣди въ закись. Чаще всего употребляются органическія вещества, а именно—преимущественно сахаристыя, способныя въ присутствіи щелочей окисляться на счетъ кислорода окиси мѣди и давать кислоты, соединяющіяся со щелочью: $2\text{CuO} - \text{O} = \text{Cu}^2\text{O}$. Раскисленіе мѣди въ этомъ случаѣ можетъ идти и до металла, если только употребить нагрѣваніе. Такъ, напримѣръ, нагрѣвая амміачный

растворъ окиси мѣди съ ѣдкимъ кали и патокой до кипяченія, получаютъ мелкій порошокъ металлической мѣди. Но если восстанавливающее дѣйствіе сахаристаго вещества будетъ происходить въ присутствіи достаточнаго количества щелочей при не очень высокой температурѣ и въ растворѣ, то получается закись мѣди. Чтобы явственно видѣть такую реакцію, нельзя взять всякую соль окиси мѣди, потому что отъ щелочей, необходимыхъ для реакціи, окись мѣди изъ раствора выдѣляется въ осадокъ,—необходимо предварительно къ соли мѣди прибавить нѣкоторыхъ веществъ, препятствующихъ такому осажденію окиси мѣди въ присутствіи щелочей. Между ними первое мѣсто занимаетъ винная кислота $\text{C}^2\text{H}^6\text{O}^6$. Въ присутствіи достаточнаго количества винной кислоты къ раствору солей окиси мѣди можно прибавить какое угодно количество щелочей, и осадка окиси мѣди не будетъ происходить, потому что тогда образуется растворимая двойная соль окиси мѣди и щелочи. Если къ виннокислому щелочному раствору соли окиси мѣди прибавить паточный сахаръ (такъ называемую глюкозу, напр. медъ или патоку), то даже при обыкновенной температурѣ, а въ особенности при нагрѣваніи, происходитъ сперва желтый (это гидратъ закиси, CuHO), а при слабомъ нагрѣваніи—красный осадокъ (безводной) закиси мѣди. Если такую смѣсь оставить при обыкновенной температурѣ на долгое время, то выдѣляются очень хорошо образованные красные кристаллы безводной закиси мѣди, принадлежащія къ правильной системѣ [7].

[6 tr] Для мѣди признаютъ, кромѣ закиси Cu^2O и окиси CuO , еще двѣ высшія степени окисленія, но объ онѣхъ мало изслѣдованы и даже составъ ихъ хорошо не извѣстенъ. **Двуокись мѣди** (CuO^2 или $\text{CuO}^2\text{H}^2\text{O}$, можетъ быть CuOH^2O^2) получается при дѣйствіи перекиси водорода на водную окись мѣди, причѣмъ зеленый цвѣтъ послѣдней перемѣняется въ желтоватый. Она очень нестойка и даже въ кипящей водѣ разлагается, выдѣляя кислородъ, а при дѣйствіи кислотъ даетъ соли окиси мѣди, также съ выдѣленіемъ кислорода. При нагрѣваніи до краснокалильнаго жара смѣси ѣдкаго кали и селитры съ металлическою мѣдью и при раствореніи водной окиси мѣди въ хлорноватисто-щелочныхъ соляхъ происходитъ еще высшая **мѣдная перекись**. Слабое нагрѣваніе образующейся растворимой соли достаточно для того, чтобы изъ нея выдѣлился кислородъ и образовалась двуокись мѣди въ видѣ осадка. Судя по изслѣдованіямъ Фреми, должно думать, что мѣдно-калиевая соль содержитъ K^2CuO^4 . Быть можетъ, это есть соединеніе перекисей калия K^2O^2 и мѣди CuO^2 .

[7] Дѣйствуя на синіе растворы солей окиси мѣди сѣрнистою, фосфористою кислотою и т. ц. низшими степенями окисленія, можно получить безцвѣтные растворы солей закиси мѣди. Особенно ясно и легко совершается это при помощи сѣрповатистонатровой соли $\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^3$, которая при этомъ окисляется. Закись мѣди можетъ быть получена не только чрезъ раскисленіе окиси мѣди, но также непосредственно изъ самой металлической мѣди, потому что эта послѣдняя, окисляясь при накалываніи на воздухѣ, даетъ *сначала закись мѣди*. Такъ ее и приготавливаютъ въ большомъ видѣ, нагрѣвая мѣдныя ласты, свернутыя въ спираль, въ отражательной печи. При этомъ требуется наблюдать, чтобы воздухъ не былъ

Двухлористая мѣдь CuCl_2 при накаливании даетъ **однохлористую мѣдь** или полухлористую мѣдь CuCl , т. е. соль закиси мѣди, а потому во всѣхъ тѣхъ случаяхъ, когда мѣдь вступаетъ во взаимодействие съ хлоромъ при высокихъ температурахъ, получается полухлористая мѣдь. Накаливая мѣдь съ хлористою ртутью, получаютъ пары ртути и однохлористую мѣдь. То же вещество получается при нагреваніи металлической мѣди въ хлористоводородной кислотѣ, причемъ выдѣляется водородъ; но такая реакція происходитъ только съ мелко-раздробленною мѣдью,

въ большомъ избыткѣ и чтобы образующіеся слои красной закиси мѣди не начали переходить въ черную окись мѣди. Если, затѣмъ, окисленный листъ мѣди разгибать, то крупная закись мѣди отлетаетъ отъ мягкаго металла. Полученная такимъ образомъ закись легко плавится. Окись мѣди, при прокалываніи съ порошко-образною мѣдью (а такой порошокъ мѣди получаютъ многими способами, напр., погружая въ растворъ мѣдной соли цинкъ, или прокаливая окись мѣди въ водородѣ), даетъ легкоплавкую закись мѣди: $\text{Cu} + \text{CuO} = \text{Cu}_2\text{O}$. Природная и искусственная закись мѣди имѣетъ удѣльный вѣсъ 5,6. Она въ водѣ нерастворима, на воздухѣ (безводная) не измѣняется, при прокалываніи же поглощаетъ кислородъ, образуя CuO . При дѣйствіи кислотъ, закись образуетъ растворъ соли окиси и металлическую мѣдь, напр.: $\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Cu} + \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Однако, крѣпкая соляная кислота, растворяя закись мѣди, не выдѣляетъ металлической мѣди, что происходитъ влѣдствіе того, что образующаяся CuCl растворяется въ крѣпкой соляной кислотѣ. Закись мѣди растворяется также и въ растворѣ амміака и тогда, безъ доступа воздуха, получается безцвѣтный растворъ, синѣющій на воздухѣ и поглощающій кислородъ, отъ превращенія закиси въ окись. Посинѣвшій растворъ можетъ быть обратно переведенъ въ безцвѣтный, отъ погруженія мѣдной пластинки, потому что металлическая мѣдь **растворяетъ окись**, находящуюся въ амміачномъ растворѣ, въ закись. Закись мѣди сплавленная со стекломъ и солями, образующими стеклообразные сплавы, окрашиваетъ ихъ въ красный цвѣтъ, и такое стекло употребляется для украшеній. Этимъ можно пользоваться для открытія мѣди посредствомъ паяльной трубки: нагревая взятое мѣдное соединеніе съ бурою въ пламени паяльной трубки: въ восстановительномъ пламени получаютъ красное стекло, а въ окислительномъ пламени—зеленое, отъ перехода закиси въ окись.

Etard (1882), пропуская SO_2 въ растворъ искусственной соли, получилъ бѣлый осадокъ соли закиси $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а изъ двойной соли Na и Cu получалъ ту же соль краснаго цвѣта, но убѣдительныхъ доказательствъ изомеріи въ этомъ случаѣ неизвѣстно.

на сплошную же массу мѣди хлористоводородная кислота дѣйствуетъ слабо, а въ присутствіи воздуха даетъ двухлористую мѣдь. Зеленый растворъ двухлористой мѣди обезцвѣчивается посредствомъ металлической мѣди, причемъ образуется полухлористая мѣдь; но эта реакція совершается хорошо только тогда, когда растворъ очень крѣпокъ и находится избытокъ соляной кислоты, потому что послѣдняя растворяетъ образующуюся CuCl . Прибавляя къ полученному раствору воды, выдѣляютъ CuCl , потому что въ слабой HCl она менѣе растворима. Многія восстанавливающія вещества, способныя отнимать отъ окиси мѣди половину кислорода, въ ней заключающагося, въ присутствіи соляной кислоты выдѣляютъ полухлористую мѣдь. Такъ дѣйствуютъ соли закиси олова, сѣрнистый газъ и сѣрнисто-щелочныя соли, фосфористая и фосфорноватистая кислоты и многіе, тому подобныя, восстановители. Обыкновенный способъ, которымъ готовится полухлористая мѣдь, состоитъ въ пропусканіи сѣрнистаго газа въ очень крѣпкій растворъ хлористой мѣди: $2\text{CuCl}_2 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{CuCl} + 2\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$. Полухлористая мѣдь получается въ безцвѣтныхъ кубическихъ кристаллахъ, нерастворимыхъ въ водѣ. Она легко плавится и даже улетучивается. Сплавленная съ содою CuCl образуетъ кристал. Cu_2O . Отъ дѣйствія окисляющихъ веществъ она переходитъ въ соль окиси, во влажномъ воздухѣ поглощаетъ кислородъ и даетъ хлорокись мѣди $\text{Cu}^2\text{Cl}^2\text{O}$. **Вдкій амміакъ легко растворяетъ** полухлористую мѣдь, какъ и самую закись мѣди; такіе растворы синѣютъ на воздухѣ. Амміачный растворъ полухлористой мѣди служить, такимъ образомъ, отличнымъ поглощающимъ средствомъ для кислорода. Но такой растворъ поглощаетъ не только этотъ газъ, но и нѣкоторые другіе, напримѣръ, окись углерода и ацетиленъ [8].

[8] Растворимость полухлористой мѣди въ амміакѣ зависитъ отъ образованія между ними соединеній: при нагреваніи $\text{NH}_3 \cdot 2\text{CuCl}$, а при обыкн. температурѣ $\text{CuCl} \cdot \text{NH}_3$. Это соединеніе растворимо въ соляной кислотѣ, причемъ образуется соответственная двойная соль полухлористой мѣди и нашатыря. При дѣйствіи нѣкотораго избытка амміака на ра-

Когда мѣдь окисляется значительнымъ количествомъ кислорода при высокой температурѣ или при обыкновенной температурѣ въ присутствіи кислотъ, а также когда она разлагаетъ кислоты, переводя ихъ въ низшія сте-

творъ CuCl въ соляной кисл. выделяются очень хорошо образованные, безцвѣтные кристаллы, имѣющие составъ: $\text{CuClNH}_4\text{H}_2\text{O}$. Однохлористая мѣдь растворяется не только въ аммиакѣ и соляной кислотѣ, но также въ растворахъ нѣкоторыхъ другихъ солей, напр., NaCl , KCl , Na_2SO_4 . Въ растворы дѣйствуютъ какъ весьма сильныя раскисляющія вещества, напр., выделяютъ золото изъ его растворовъ $\text{AuCl}_3 + 3\text{CuCl} = \text{Au} + 3\text{CuCl}_2$.

Изъ другихъ соединений, соответствующихъ закиси мѣди, примѣчательна **одноиодистая мѣдь**, CuI . Это есть безцвѣтное, въ водѣ нерастворимое вещество, мало растворимое въ аммиакѣ (какъ AgI), но способное его поглощать и въ этомъ отношеніи подобное однохлористой мѣди. Замѣчательно оно въ томъ отношеніи, что весьма легко образуется изъ соответственнаго соединенія окиси мѣди, а именно Cu_2O . Растворъ CuI_2 легко разлагается на іодъ и одноиодистую мѣдь даже при обыкновенной температурѣ, тогда какъ CuCl_2 разлагается только при накаливаніи. Если смѣшать растворъ соли окиси мѣди съ растворомъ іодистаго калия, то образующаяся CuI_2 тотчасъ разлагается на свободный іодъ и одноиодистую мѣдь, выделяющуюся въ осадокъ. При этомъ окись мѣди дѣйствуетъ окислительно.

Закись мѣди при дѣйствіи плавикової кислоты даетъ нерастворимую однофтористую мѣдь CuF . Односинеродистая мѣдь Cu_2N также нерастворима въ водѣ и получается чрезъ прибавленіе синильной кислоты къ раствору хлористой мѣди, насыщенной сѣрнистымъ газомъ. Такая односинеродистая мѣдь даетъ растворимую двойную соль съ синеродистымъ калиемъ, какъ и синеродистое серебро. Двойная синеродистая соль мѣди и калия довольно постоянна на воздухѣ и вступаетъ въ двойныя разложенія съ различными другими солями, подобно тѣмъ двойнымъ синеродистымъ солямъ желѣза, съ которыми мы познакомимся.

Къ разряду соединений Cu_2H можно отнести также **водородистую мѣдь** CuH , полученную Вюрцеиъ при смѣшеніи теплаго раствора мѣднаго купороса съ растворомъ фосфорноватистой кислоты H_3PO_2 . Когда появится бурый осадокъ и начнется выдѣленіе газа, должно прекратить прибавленіе H_3PO_2 . При слабомъ нагреваніи CuH выдѣляетъ водородъ, на воздухѣ даетъ закись мѣди, въ струѣ хлора загорается, а съ хлористымъ водородомъ отдѣляетъ водородъ: $\text{CuH} + \text{HCl} = \text{CuCl} + \text{H}_2$. Zn , Ag , Hg , Pb и многіе другіе тяжелые металлы не образуютъ такого соединенія ни въ этихъ обстоятельствахъ, ни при дѣйствіи водорода въ моментъ разложенія солей гальваническихъ токомъ. Наибольшее подобіе видно между водородистою мѣдью и водородистыми соединеніями K , Na , Pd , Ca и Ba .

пени окисленія (напримѣръ, при дѣйствіи азотной и сѣрной кислотъ), тогда образуется **окись мѣди** CuO , а въ присутствіи кислотъ — ея соли. Мѣдная окалина, или та черная масса, которая образуется на поверхности мѣди при ея накаливаніи, состоитъ изъ окиси мѣди. Слой окисленной мѣди отдѣляется отъ металлической мѣди весьма легко, потому что онъ хрупокъ и легко отстаетъ отъ мѣди при ударѣ и при погруженіи въ воду. При накаливаніи многіхъ солей мѣди, напр. углекислотной и азотно-мѣдныхъ солей остается также окись мѣди [8 bis] въ видѣ рыхлаго черного порошка. При дальнѣйшемъ накаливаніи CuO можетъ образовывать Cu_2O [8 tri]. Безводная окись мѣди легко растворяется въ кислотахъ, образуя соли окиси мѣди CuX_2 . Онѣ во многіхъ отношеніяхъ сходственны съ солями MgX_2 , ZnX_2 , NiX_2 , FeX_2 . Прибавляя къ раствору мѣдной соли ѣдкаго кали или небольшое колич. ѣдкаго аммиака, получаютъ студенистую, нерастворимую въ водѣ, голубую водную окись мѣди CuH_2O_2 . **При избыткѣ аммиака** полученный осадокъ вновь **растворяется**, причемъ образуется растворъ **лазуреваго цвѣта** и столь яркаго окрашиванія, что этимъ путемъ можно открыть незначительное количество солей мѣди [9]. Избытокъ KNO_3

[8 bis] Окись мѣди, полученная прокаливаніемъ азотно-мѣдной соли, примѣняется нрѣдко для органическаго анализа. Она гигроскопична и удерживаетъ (Richards and Rogers, 1893) азотъ (на 1 гр. до $1\frac{1}{2}$ куб. сант.), выдѣляемый при нагреваніи въ пустотѣ.

[8 tri] Окись мѣди также способна диссоциировать при накаливаніи. Debray et Joannis показали, что она выдѣляетъ тогда кислородъ, наибольшая упругость котораго постоянна при данной температурѣ, если не происходитъ плавленія (тогда CuO растворяется въ расплавленной Cu_2O), и чрезъ такую потерю происходитъ закись Cu_2O .

[9] Окись мѣди, а также многія ея соли способны давать хотя непрочныя, но опредѣленные соединенія съ аммиакомъ. Это проявляется какъ въ томъ, что окись мѣди и ея соли растворяются въ ѣдкомъ аммиакѣ, такъ и въ томъ, что соли мѣди поглощаютъ аммиачный газъ. Если къ раствору какой-нибудь мѣдной соли прибавить аммиака, то образуется сперва осадокъ окиси мѣди, а потомъ онъ растворяется въ избыткѣ аммиака. Полученный такимъ образомъ растворъ или при испареніи, или при прибавленіи спирта часто выдѣляетъ кристаллы соли, содержащія себѣ одновременно элементы ваятой соли

или NaHO не растворяет CuH^2O^2 . Нагрѣтый растворъ солей окиси мѣди даетъ, вмѣсто голубого CuH^2O^2 , черный осадокъ безводной окиси, и образовавшійся осадокъ водной окиси мѣди при нагрѣваніи раствора становится зернистымъ и получаетъ черный цвѣтъ. Это зависитъ отъ того, что голубая водная окись мѣди при слабомъ нагрѣваніи теряетъ воду и даетъ черную безводную окись мѣди: $\text{CuH}^2\text{O}^2 = \text{CuO} + \text{H}^2\text{O}$. Окись мѣди въ сильномъ жару сплавляется и при охлажденіи образуетъ кристаллическую тяжелую массу, довольно вязкую, черную и непрозрачную. Она составляетъ основаніе мало-энергическое, такъ что не только окиси щелочныхъ и щелочно-земельныхъ металловъ вытѣсняють ее изъ соединений, но даже и такія окиси, какъ свинца и серебра, выдѣляютъ ее изъ раство-

мѣди и амміака. Такихъ соединений обыкновенно образуется даже нѣсколько; такъ, хлористая мѣдь CuCl^2 образуетъ съ амміакомъ, по показаніямъ Дегерена, четыре соединенія, а именно: съ одной, двумя, четырьмя и шестью частями амміака. О соединеніи CuSO^4 съ 1—5 NH^3 показано въ гл. 22, вын. 85, стр. 717. Растворъ, получаемый при дѣйствіи ѣдкаго амміака и воздуха на мѣдную стружку (вын. 6), замѣчательнъ по способности растворять кѣлѣчатку, нерастворимую ни въ водѣ, ни въ слабыхъ кислотахъ, ни въ щелочахъ. Бумага, пропитанная такимъ растворомъ, приобретаетъ свойство не гнить, трудно загораться, не размачиваться водою и т. п. Поэтому ее примѣняютъ, особенно въ Англіи, для постройки временныхъ зданій (баллаговъ) для покрытія кровель и т. п. Въ составѣ, находящемся въ растворѣ, содержится $\text{Cu}(\text{OH})^24\text{NH}^3$.

Если чрезъ окись мѣди, накалившую до 265° , пропускать сухой амміачный газъ, то часть ея даетъ азотистую мѣдь, причѣмъ кислородъ окиси мѣди съ водородомъ амміака образуетъ воду. Окись мѣди, остающаяся неизмѣнною, легко удалить посредствомъ промыванія воднымъ амміакомъ. Азотистая мѣдь очень прочна, въ водѣ нерастворима, она имѣетъ составъ Cu^3N (т. е. Cu здѣсь какъ въ Cu^2O одноатомна) и представляетъ аморфный, зеленый порошокъ, разлагающійся при сильномъ накаливаніи, а при дѣйствіи хлористоводородной кислоты дающій однохлористую мѣдь и шашатырь. Какъ и другіе азотистые металлы, Cu^3N до нынѣ мало изслѣдована. При накаливаніи мѣди въ паряхъ фосфора Granger (1892) получилъ шестигранныя призмы (Cu^3P , переходящія при накаливаніи въ азотъ въ Cu^3P (ранѣе получено Абелемъ)). Мышьякъ легко поглощается мѣдью, и его подѣйствіемъ (какъ и P), даже въ маломъ количествѣ, сильно измѣняетъ свойства металл. мѣди.

ровъ, что объясняется отчасти тѣмъ, что послѣднія окиси хотя мало, но растворимы въ водѣ. Однако, окись мѣди, въ особенности водная, легко соединяется даже съ самыми мало-энергическими кислотами, а съ основаніями соединений не даетъ, зато образуетъ легко основныя соли [9 bis] и въ этомъ

[9 bis] Будучи сравнительно слабымъ основаніемъ, окись мѣди легко образуетъ какъ основныя, такъ и двойныя соли. Для примѣра укажемъ на двойныя соли, отвѣчающія двухлористой мѣди $\text{CuCl}^22\text{H}^2\text{O}$ и хлористому калію. Двойная соль $\text{CuK}^2\text{Cl}^42\text{H}^2\text{O}$, кристаллизующаяся изъ растворовъ въ голубыхъ пластинкахъ, при нагрѣваніи съ веществами, воду отнимающими, легко даетъ бурныя иглы CuKCl^2 и въ то же время KCl , и эта реакція обратима при 92° , какъ показалъ Мейергоферъ (1889). Съ избыткомъ мѣдной соли KCl даетъ еще двойную соль $\text{Cu}^2\text{KCl}^44\text{H}^2\text{O}$, для которой переходная температура 53° . Случай равновѣсія, встрѣчающагося при подобныхъ сложныхъ отношеніяхъ, охватываются правиломъ фазъ, даннымъ Гиббсомъ (въ Tausation of Connecticut Academie of Science, 1876—1878, въ статьѣ J. Willard Gibbs: On the equilibrium of heterogonous substances; въ болѣе доступной формѣ изложено въ сочиненіяхъ голландскаго ученаго N. W. Bakhuis Roozeboom, W. Meyerhoffer'a, куда мы должны отправить желающихъ получить подробныя свѣдѣнія о правилѣ фазъ). Гиббсъ называетъ тѣломъ (bodies) вещества (простыя или сложныя), могущія образовать однородные комплексы (напр. растворы или взаимныя соединенія) разнаго состава, фазой — механически отдѣльную часть тѣла или ихъ однородныхъ комплексовъ (напр. паръ, жидкость и отдѣльное тѣло), совершеннымъ равновѣсіемъ такое состояніе тѣла и ихъ комплексовъ, которое характеризуется постояннымъ давлениемъ при постоянной температурѣ, даже при переизмѣнѣ количества одной изъ входящихъ частей (напр. соли при насыщенномъ растворѣ), а несовершеннымъ равновѣсіемъ такое, которому при такой переизмѣнѣ отвѣчаетъ и переизмѣна давленія (напр. ненасыщенный растворъ). Правило фазъ состоитъ въ томъ, что и тѣла даютъ совершенное равновѣсіе только тогда, когда въ немъ участвуетъ $n+1$ фазъ, напр., при равновѣсіи соли съ насыщеннымъ ея растворомъ въ водѣ тѣла 2 (вода и соль), а фазъ 3, именно: соль, растворъ и паръ, которые можно механически раздѣлить другъ отъ друга, и этому равновѣсію отвѣчаетъ опредѣленная упругость. Въ то же время и тѣла могутъ встрѣтиться въ $n+2$ фазахъ, но лишь при одной опредѣленной температурѣ и одномъ давленіи, съ переизмѣною одного изъ коихъ можетъ наступать иное совершенное или нѣтъ, стойкое или неустойчивое равновѣсіе. Такъ, вода жидкая при обычныхъ температурахъ, представляетъ 2 фазы (жидкость и паръ) и находится въ совершенномъ равновѣсіи (то же для льда ниже 0°), но вода, ледъ и паръ (три

отношеніи превышаетъ магнезію и напоминаетъ окиси свинца или ртути. Поэтому водная окись мѣди растворяется въ растворѣ среднихъ солей окиси мѣди. Соли окиси мѣди обыкновенно голубого, синяго или зеленого цвѣта, потому что и самъ гидратъ окиси окрашенъ. Но въ безводномъ состояніи нѣкоторыя соли безцвѣтны [10].

фазы, а тѣло одно) могутъ пребывать въ неизмѣнномъ равновѣсіи только при 0° и обыкн. давленіи, при перемѣнѣ t останутся или только ледъ и паръ, или только жидкая вода и паръ, а при повышенной давленіи не только паръ превратится въ жидкость (останутся опять лишь 2 фазы), но и температура образованія льда понизится (на 1000 атм. около на 7°). Правило фазъ приложимо къ разсмотрѣнію образованія изъ насыщенныхъ растворовъ простыхъ или двойныхъ солей и ко множеству другихъ чисто химическихъ отношеній. Такъ, наприм., въ указанномъ выше случаѣ, когда тѣла суть KCl , $CuCl^2$ и H^2O , совершенное равновѣсіе (выражающее здѣсь растворимость), состоящее изъ 4 фазъ, отвѣчаетъ слѣдующимъ 7 случаямъ, разсмотрѣвая лишь фазы (выше 0°) $A = CuCl^2 \cdot 2KCl \cdot 2H^2O$, $B = CuCl^2 \cdot KCl$, $C = CuCl^2 \cdot 2H^2O$, KCl , растворъ и паръ: 1) $A + B +$ раствор + паръ; 2) $A + C +$ раствор + паръ; 3) $A + KCl +$ раствор + паръ; 4) $A + B + C +$ паръ (надо видѣть, что $B + KCl +$ раствор дадутъ A); 5) $A + C + KCl +$ паръ; 6) $B + C +$ раств. + паръ и 7) $B + KCl +$ раств. + паръ. Такъ выше 92° изъ A проих. $B + KCl$. Правило фазъ, сводя сложныя случаи химическаго воздѣйствія къ простымъ физическимъ схемамъ и графикамъ, облегчаетъ ихъ подробное изученіе и позволяетъ розыскивать простѣйшія химическія отношенія, соприкасающіяся съ растворами, диссоціаціею, двойными разложеніями и т. п. случаями. а потому заслуживаетъ полнаго вниманія, но подробное развитіе этого предмета должно искать уже въ сочиненіяхъ по физической химіи (см. также гл. 14, выш. 24, 47 и 50, гл. 22, выш. 23 и др.)

[10] Средняя азотно-мѣдная соль $CuN^2O^3 \cdot 3H^2O$ получается въ видѣ расплывающейся и растворимой въ спиртѣ соли голубого цвѣта, при испареніи рас. мѣди или окиси мѣди въ азотной кислотѣ. Она столь легко разлагается при дѣйствіи жара, что изъ нея нѣтъ возможности выдѣлать кристаллизационную воду до начала разложенія. При накаливаніи средней соли, образующаяся окись мѣди вступаетъ въ соединеніе съ остальною неразложившеюся среднею солью и даетъ основную соль: $CuN^2O^3 \cdot 2CuN^2O^3$. Та же самая основная соль получается, если къ раствору средней соли прибавить нѣкоторое количество щелочи или водной окиси мѣди, а также углемѣдной соли; даже при кипяченіи съ металлическою мѣдью средняя соль разлагается, образуя основную соль въ видѣ зеленого порошка, легко разлагающагося при дѣйствіи жара и оставляющаго окись мѣди. Соль, имѣющая

Изъ среднихъ солей окиси мѣди наиболѣе обыкновенная соль есть синій или мѣдный купоросъ, т. е. средняя сѣрномѣдная соль. Обыкновенно она содержитъ 5 паевъ кристаллизационной воды $CuSO^4 \cdot 5H^2O$. Она образуется при нагреваніи крѣпкой сѣрной кислоты съ мѣдью, причемъ отдѣляется сѣрнистый газъ. Эта же соль получается въ практикѣ чрезъ осторожное обжиганіе сѣрнистыхъ рудъ мѣди, а также при дѣйствіи на нихъ воды, содержащей кислородъ: $CuS + O^4 = CuSO^4$. Та же соль составляетъ побочный продуктъ, получающійся на монетныхъ дворахъ, когда посредствомъ мѣди выдѣляютъ изъ сѣрнокислыхъ растворовъ серебро. Ту же соль получаютъ, обливая мѣдные листы слабою сѣрною кислотою въ присутствіи воздуха и нагревая окись мѣди или углемѣдную соль съ сѣрною кислотой. Кристаллы этой соли принадлежать

составъ $CuN^2O^3 \cdot 3CuN^2O^3$, въ водѣ почти нерастворима.

Средняя углемѣдная соль $CuCO^3$ встрѣчается въ природѣ, хотя чрезвычайно рѣдко. Если же смѣшивать растворы CuX^2 съ растворами углекислыхъ солей, то выдѣляется, какъ при магнезій, углекислый газъ и образуются основныя соли, притомъ, смотря по температурѣ и условіямъ реакціи, различныя. Смѣшанная холодные растворы, получаютъ голубой объемистый осадокъ, содержащій эквивалентное количество углемѣдной соли и водной окиси мѣди (послѣ стоянія или нагреванія; составъ какъ у малахита, уд. в. 3.5): $2CuSO^4 + 2Na^2CO^3 + H^2O = CuCO^3 \cdot CuN^2O^3 + 2Na^2SO^4 + CO^2$. Если полученный голубой осадокъ нагревать въ жидкости, то осадокъ теряетъ воду и превращается въ зернистую зеленую массу состава Cu^2CO^4 , т. е. въ соединеніе средней соли съ безводной окисью мѣди. Эта соль окиси отвѣчаетъ орто-угольной кислотѣ $(COH)^4 = CN^4O^4$, гдѣ 4N замѣнены Cu^2 . При дальнѣйшемъ кипяченіи эта соль теряетъ часть угольной кислоты, образуя черную окись мѣди, — столь непрочно ея соединеніе съ CO^2 . Другая основная соль, встрѣчающаяся въ природѣ, $CuN^2O^3 \cdot 2(CuCO^3)$, известная подъ именемъ мѣдной лазури или мѣдной сини, при кипяченіи съ водою также теряетъ углекислоту. Смѣшанная растворъ $CuSO^4$ съ полугорно-угленатровою солью, сперва не получаютъ осадка, а при нагреваніи образуется осадокъ состава малахита; а нагревая азотно-мѣдную соль съ мѣломъ, Дебре получилъ искусственно и мѣдную лазурь.

Двухлористая мѣдь $CuCl^2$, кристаллизующаяся съ $2H^2O$, легко растворима въ водѣ. Если къ крѣпкому ея раствору прибавить много H^2SO^4 , то послѣ охлажденія выдѣляется безводная $CuCl^2$ (Viard, 1902).

къ триклинной системѣ, имѣютъ удѣльный вѣсъ 2,19, красиваго синяго цвѣта, и даютъ растворъ такого же цвѣта. 100 ч. воды растворяютъ при 0° 15', при 25° 23, при 100° около 45 частей CuSO_4 [10 bis]. При 100° эта соль теряетъ только часть кристаллизационной воды, которая вполне выдѣляется лишь при высокой температурѣ (около 220°), тогда получается бѣлый порошокъ безводной соли, а эта послѣдняя при дальнѣйшемъ накаливаніи способна терять элементы сѣрной кислоты, оставляя окись мѣди, какъ и всѣ соли этой послѣдней окиси. Безводный (бесцвѣтный) мѣдный купоросъ употребляется иногда для поглощенія воды, причѣмъ онъ синѣетъ. Его выгода въ томъ, что онъ будучи прокаленъ, удерживаетъ и HCl , и H_2O и NH_3 , но не удерживаетъ CO_2 [11].

[10 bis] Сѣрномѣдная соль, хотя, обыкновенно, кристаллизуется съ $5\text{H}_2\text{O}$, то-есть иначе, чѣмъ соли Mg , Fe и Mn , но съ ними вполне изоморфна (стр. 450), какъ видно не только по тому, что даетъ съ ними изоморфныя смѣси, содержащія одинаковое количество кристаллизационной воды, но и потому что легко образуетъ, какъ всѣ основанія, сходныя съ MgO , двойныя соли $\text{R}^2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, гдѣ $\text{R} = \text{K}$, Rb , Cs , одноклинной сѣрной системы. Подробное изслѣдованіе кристаллическ. формъ этихъ солей, произведено Tutton (1893) (см. гл. 13, вын. 1), показало: 1) что 22 изслѣдованныя соли состава $\text{R}^2\text{M}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, гдѣ $\text{R} = \text{K}$, Rb , Cs , а $\text{M} = \text{Mg}$, Zn , Cd , Mn , Fe , Co , Ni , Cu представляютъ наибольшее кристаллографическое сходство; 2) что во всѣхъ отношеніяхъ соли Rb представляютъ переходъ отъ солей K къ солямъ Cs ; 3) что легче всего образуютъ кристаллы соли Cs , труднѣе всего соли K , и для Cd и Mn соли каля даже не удалось получить въ хорошихъ образцованныхъ кристаллахъ; 4) при всей близости угловъ, общій видъ (габитусъ) калийныхъ соединеній очень рѣзко отличается отъ солей Cs , а соли Rb представляютъ явные переходы и въ этомъ отношеніи; 5) въ углахъ, выражающемъ наклоненіе одной изъ осей къ плоскости двухъ другихъ осей, выразилось, что соли K (уголъ отъ 75° до 75°38'), представляютъ наибольшій уклонъ, соли Cs наименьшій (отъ 72°52' до 73°50'), а соли Rb всегда занимаютъ среднюю (отъ 73°57' до 74°42'), замѣна же Mg . . . Cu влечетъ лишь очень малое измѣненіе въ указанномъ углу; 6) такого же рода измѣненія отвѣчаютъ и другимъ угламъ и отношенію кристаллич. осей; 7) слѣдовательно, измѣненіе формы опредѣляется преимущественно атомнымъ вѣсомъ щелочного металла.

[11] Въ дополненіе къ сказанному (гл. 1, вын. 65 и гл. 22, вын. 35) о соединеніи CuSO_4

Мѣдный купоросъ употребляется для смачиванія зеренъ для посѣва, что, по утвержденію практиковъ, препятствуетъ развитію нѣкоторыхъ паразитовъ на посѣянныхъ растеніяхъ. Въ практикѣ употребляютъ также значительное количество сѣрномѣдной соли для приготовленія другихъ мѣдныхъ солей, такъ, напримѣръ, нѣкоторыхъ красокъ [11 bis], а особенно значительное количество идетъ въ гальванопластику, которая состоитъ въ осажденіи мѣди изъ раствора мѣднаго купороса при дѣйствіи гальваническаго тока, причѣмъ металлическая мѣдь, осаждающаяся на катодѣ принимаетъ форму этого послѣдняго. Описаніе приѣмовъ гальванопластики, введенной въ промышленность въ Петербургѣ Якоби, составляетъ скорѣе предметъ прикладной физики, а потому здѣсь и не приводится; упомянемъ лишь о томъ, что введенная сперва для съѣмки небольшихъ мѣдныхъ предметовъ, она примѣняется нынѣ для выполненія не только разнообразныхъ мелкихъ металлическихъ предметовъ, напр., типографскихъ клише или оттисковъ для печатанія фигуръ, географическ. картъ и т. п., но также и для выполненія большихъ статуя, и ею отлагается не только мѣдь, но и желѣзо, цинкъ, никель, золото, серебро и др., какъ для

съ водою и амміакомъ, присовокупимъ, что Лачиновъ (1889) показалъ, что $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ при 180° теряетъ $\frac{4}{5}\text{H}_2\text{O}$, а равно $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ при 320° теряетъ $\frac{4}{5}\text{H}_2\text{O}$ и въ соединеніи съ CuSO_4 остается $\frac{1}{5}\text{H}_2\text{O}$ и $\frac{1}{5}\text{NH}_3$. Послѣдняя $\frac{1}{5}\text{H}_2\text{O}$ удаляется только при нагрѣваніи до 200°, а послѣдняя $\frac{1}{5}\text{NH}_3$ — при нагрѣваніи до 360°. Амміакъ вытѣсняетъ воду изъ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ въ то время, какъ обратное вытѣсненіе амміака водою не происходитъ.

[11 bis] Продажный мѣдный купоросъ обыкновенно содержитъ примѣсь FeSO_4 . Для очищенія, соль закиси желѣза переводятъ, нагрѣвая съ хлоромъ или азотною кислотою, въ соль окиси, растворъ выпариваютъ до-суха и извлекаютъ изъ остатка измѣнившуюся CuSO_4 ; въ остаткѣ будетъ большая часть окиси желѣза. Остальное количество выдѣлится, если къ раствору мѣднаго купороса прибавить водной окиси мѣди и вскипятить, — окись мѣди CuO выдѣлится тогда окись желѣза Fe_2O_3 , какъ сама выдѣлится окисью серебра. Но въ растворѣ при этомъ получается отчасти основная соль мѣди, а потому къ отцѣженному раствору должно прибавить сѣрной кислоты и соль кристаллизовать. Кислой соли не образуется, а самъ мѣдный купоросъ имѣетъ реакцію кислую.

покрытія (золоченія, никкелированія и т. п.) другихъ металловъ, такъ и для массивныхъ издѣлій изъ разныхъ металловъ. Начало примѣненія гальваническаго тока къ практическому извлеченію металловъ изъ растворовъ также уже положено съ тѣхъ поръ особенно, когда динамоэлектрическія машины Грамма, Сименса и др. дали возможность дешево превращать механическое движеніе паровыхъ машинъ, водоподовъ, вѣтра и т. п. въ гальваническій токъ. Надо думать, что его примѣненіе, давшее уже давно столь важныя для самой химіи результаты, станетъ отнынѣ играть большую роль и для техническихъ производствъ, чему начало уже указало электрическое освѣщеніе.

Сплавы мѣди съ нѣкоторыми металлами, въ особенности съ цинкомъ и оловомъ, давно получаютъ прямымъ сплавленіемъ, легко отливаются въ формы, куются и отдѣляются, какъ мѣдь, на воздухѣ же гораздо болѣе постоянны, чѣмъ самая мѣдь, а потому часто замѣняютъ ее въ практическомъ употребленіи. Даже въ древности употреблялась исключительно не чистая мѣдь, а ея сплавы съ оловомъ, или различные виды **бронзы** (гл. 18, вын. 35 и гл. 15 вын. 19 trj). Сплавы мѣди съ цинкомъ называютъ **латунью**, желтую или зеленою мѣдью. Латунь содержитъ около 32% цинка; обыкновенно въ ней, однако, не болѣе 65% мѣди. Остальную массу составляетъ свинецъ и олово, находящіяся, хотя въ маломъ количествѣ, въ большей части сортовъ латуни. Ковкая латунь (yellow metal) содержитъ около 40% цинка [12]. При-

[12] Изъ сплавовъ, подобныхъ давно известной желтой, ковкой латуни, съ 1883 г. большую примѣнимость получилъ металл **дельта**, открытый А. Dick (въ Лондонѣ). Онъ содержитъ 55% Cu и 41% Zn, а остальные 4% состоятъ изъ желѣза (до 3 1/2%), вводимого сперва въ сплавъ съ цинкомъ, или изъ кобальта и марганца и нѣк. др. металловъ. Уд. вѣсъ 8,4. Плавится 950° и становится тогда столь жидкимъ, что отлично выполняетъ формы. Спротивленіе разрыву до 70 килогр. на кв. миллим. (пущенная бронза около 30, фосфорная около 30). Отлично отливается, оъ, особенно нагрѣтый до 600°, очень мягокъ, но послѣковки и прокатки достигаетъ большой твердости, на воздухѣ и въ воды измѣняется грудней другихъ сортовъ латуни и сохраняетъ свой золотисто-

бавка цинка къ мѣди измѣняетъ значительно цвѣтъ ея, при нѣкоторомъ количествѣ цинка цвѣтъ мѣди становится уже желтымъ, а при болѣе значительномъ количествѣ цинка получается сплавъ, обладающій зеленоватымъ цвѣтомъ. Въ тѣхъ же сплавахъ мѣди съ цинкомъ, въ которыхъ найдется болѣе цинка, чѣмъ мѣди, уже исчезаетъ желтый и замѣчается сѣроватый цвѣтъ. Когда же количество цинка уменьшается, наприм., до 18%, получается красноватый твердый сплавъ, называемый томпакомъ. При сплавленіи мѣди съ цинкомъ происходитъ выдѣленіе тепла и сжатіе, такъ что объемъ сплава менѣе, чѣмъ объемъ обоихъ металловъ въ отдѣльности. При продолжительномъ накаиваніи при высокой температурѣ цинкъ улетучивается, и остается избытокъ мѣди. При накаиваніи на воздухѣ цинкъ окисляется раньше мѣди, такъ что этимъ способомъ можно также изъ мѣди выдѣлать весь сплавленный съ нею цинкъ. Важное преимущество латуни, содержащей около 30% цинка, состоитъ въ томъ, что она мягка и ковка на холоду, но она нѣсколько хрупка при накаиваніи. Упомянемъ еще, что обыкновенная мѣдная монета, ради твердости, содержитъ подмѣсъ олова, цинка и желѣза (Cu=95%), что нынѣ часто къ мѣди и бронзѣ прибавляютъ немного фосфора ради той же цѣли, что къ серебру и золоту, примѣняемымъ въ монеты и издѣлія, ради той же цѣли, прибавляютъ мѣдь, что въ Германіи, Бельгіи, Швейцаріи и др. странахъ для размѣнной монеты берутъ серебристо-бѣлый сплавъ (мельхюръ, новое серебро, аргентанъ, нейзильберъ), употребляемый и для дру-

желтый цвѣтъ неопредѣленно долго, особенно послѣ хорошей полировки. Примѣняется для подшипниковъ, пароводныхъ винтовъ, крановъ и множества иныхъ издѣлій изъ такъ наз. „желтой“ или „зеленой“ мѣди или латуни. Сплавы, содержащіе 45—80% Cu, способны кристаллизоваться кубами при медленномъ охлажденіи (кристаллы получаютъ какъ для В). Составы, близкіе къ ZnCu³, представляютъ повидимому наибольшее сопротивленіе (при прочихъ равныхъ условіяхъ: подмѣсей,ковки, вытягиванія и т. п.). Прибавка къ латуни до 3% алюминія или до 5% олова улучшаетъ качества металла. Объ алюминіевой бронзѣ см. гл. 17, стр. 515.

гих цѣлей и приготовляемый изъ латуни съ никкелемъ (отъ 10 до 20% никкеля, 20—30% Zn, 50—70% Cu) или прямо изъ мѣди и никкеля, рѣже изъ сплава содержащаго серебро, никкель и мѣдь (альфенидъ).

Мѣдь въ своихъ соединенiяхъ закиси настолько сходна съ серебромъ, что если бы не существовало для мѣди соединенiй окиси, или если бы для серебра существовали постоянныя соединенiя высшей окиси AgO , то близости была бы такая же, какъ у Cl и Br или Zn и Cd. Для серебра соединенiя, соответственныя AgO , даже вовсе неизвѣстны. Хотя извѣстна перекись серебра, которую считали содержащей AgO , но которую Бертелло (1880) призналъ за полуторную окись Ag^2O^3 , но она настоящихъ солей не образуетъ и, слѣдовательно, не можетъ быть поставлена въ рядъ съ окисью мѣди. Въ отличiе отъ мѣди, серебро есть металлъ, не окисляющiйся въ жару; его окислы Ag^2O и Ag^2O^3 легко выдѣляютъ кислородъ (см. вын. 8 tri). Серебро не окисляется и на воздухѣ, а потому причисляется къ разряду такъ-называемыхъ благородныхъ металловъ. Оно обладаетъ бѣлымъ цвѣтомъ, гораздо болѣе чистымъ, чѣмъ для всѣхъ другихъ извѣстныхъ металловъ, въ особенности когда оно представляетъ химическую чистоту. Въ практикѣ серебро употребляется въ видѣ сплавовъ, потому что химически чистое серебро столь мягко, что стирается весьма легко, сплавленное же съ небольшимъ количествомъ мѣди, серебро, не теряя своего цвѣта, приобретаетъ гораздо большую твердость [13].

[13] Мягкихъ металловъ немного: свинецъ, олово, мѣдь и серебро, отчасти желѣзо и золото, а въ высшей мѣрѣ—калiй, натрiй. Щелочно-земельные металлы уже звучны, тверды, многие другiе даже хрупки, особенно висмутъ, сурьма. Но сколь мало значущи (для практическаго же приложенiя они имѣютъ огромное значенiе) эти признаки для опредѣленiя основныхъ химическихъ свойствъ тѣлъ—можно видѣть изъ пригѣра цинка, который при обыкновенной температурѣ жестокъ, при 100° мягокъ, при 200° крупокъ, а свинецъ при —190° звонокъ.

Такъ какъ цѣнность серебра зависитъ исключительно отъ содержанiя въ немъ чистаго серебра и такъ какъ по вышнему его виду нѣтъ возможности узнать относительное количество содержащихся въ сплавѣ под-

Серебро находится въ природѣ какъ въ самородномъ состоянiи, такъ и въ видѣ нѣкоторыхъ соединенiй. Самородное серебро въ рудахъ встрѣчается однако довольно рѣдко. Гораздо большее количество серебра находится въ соединенiи съ сѣрою, въ особенности

мѣсей, то во многихъ странахъ принято обозначать на издѣлiи количество чистаго серебра, въ немъ содержащееся, посредствомъ точныхъ условныхъ цифръ, называемыхъ пробой. Во Францiи пробою серебра обозначаютъ количество чистаго серебра, находящагося въ 1000 частяхъ по вѣсу, а у насъ—въ 96, то есть проба обозначаетъ у насъ число золотниковъ чистаго серебра, находящагося въ фунтѣ лигатурнаго серебра. Обыкновенное наше серебро 84-й пробы содержитъ на 84 вѣсовыхъ частей серебра 12 частей мѣди и другихъ приплавленныхъ металловъ. Французская монета содержитъ 90% (по нашей системѣ это будетъ 86,4 пробы) по вѣсу серебра; наши серебряные рубли имѣютъ 83 $\frac{1}{2}$ пробы, т. е. въ нихъ 86,8% серебра, а разменная мелкая монета 48-й пробы, т. е. 50% серебра. Для украшенiй и различныхъ поделокъ обыкновенно употребляется у насъ серебро 84 и 72-й пробы по нашей системѣ. Такъ какъ сплавы серебра съ мѣдью, въ особенности подвергавшиеся дѣйствию жара, имѣютъ не столь бѣлый цвѣтъ, какъ чистое серебро, то ихъ обыкновенно подвергаютъ послѣ отдѣлки такъ-называемой отбѣлкѣ. Для этого сдѣланный предметъ подвергаютъ темно-красному каленiю, а потомъ погружаютъ въ разведенную кислоту. При накалыванiи мѣдь на поверхности окисляется, а серебро такому окисленiю не подвергается. При обработкѣ кислотой, образовавшаяся CuO въ ней растворяется, и на поверхности остается чистое серебро. Для того, чтобы подвергнуть испытанiю серебряную вещь, необходимо взять часть массы не съ самой поверхности, а съ нѣкоторой глубины. Наиболѣе обыкновенный и чаще всего употребляющiйся способъ опредѣлить пробу носитъ названiе капелированiя. Онъ основанъ на различной способности мѣди и серебра къ окисленiю. Капелью называютъ пористую чашечку съ толстыми стѣнками, выдѣланную посредствомъ сжатiя изъ костяной золы. Пористая масса костяной золы впитываетъ въ себя при плавлѣ окислы, въ особенности окисъ свинца, легко сплавляющуюся въ жару, но не способна впитывать неокислившiйся металлъ. Этотъ послѣдiй въ каплю приобретаетъ въ сильномъ жару форму капли, застывающей послѣ охлажденiя въ шарикъ (королекъ), который тогда можетъ быть взвѣшенъ. Нѣсколько капель помѣщаютъ въ муфель. Муфелью называется глиняный полудлиндрическiй сосудъ, изображенный на прилагаемомъ рисункѣ. На бокахъ муфеля дѣлаются нѣсколько отверстiй, дающихъ доступъ воздуху въ муфель. Муфель помѣщается въ печь, гдѣ онъ сильно нагревается. При доступѣ воздуха, входящаго въ муфель, мѣдь серебрянаго сплава оки-

въ видѣ сѣрнистаго серебра Ag^2S , подмѣшаннаго къ сѣрнистому свинцу и сѣрнистой мѣди и къ рудамъ различныхъ другихъ металловъ. Большинство серебра извлекается изъ свинца, къ которому оно подмѣшано. Если такой свинецъ накаливаетъ при доступѣ воздуха, то онъ окисляется, и полученная PbO (глетъ или зильберглетъ, какъ его называютъ) плавится въ подвижную жидкость, которая легко удаляется. Серебро же при этомъ остается въ неокисленномъ, металлическомъ видѣ [14]. Такая обработка назы-

вается; но, такъ какъ окись мѣди трудно плавится, то къ сплаву прибавляютъ нѣко-



Разрѣвъ накали, то есть чашечка изъ жиженой кости для пробы серебра. 1/4.



Глиняный муфель. 1/2.

торое количество свинца, который, также какъ и мѣдь, окисляется при доступѣ воздуха въ сильномъ жару и даетъ легкоплавкую PbO . Окись мѣди, сплавленная съ окисью свинца, поглощается стѣнками капли, серебро же остается въ видѣ блестящей (бликующей) капли (королька) не окисленнымъ. Если взвѣсить количество взятаго сплава и оставшаго серебра, то можно узнать пробу. Существо каплирования, значитъ, состоитъ въ выдѣленіи окисляемыхъ металловъ отъ серебра, неспособнаго окисляться. (Подробности этого и др. приемовъ описываются въ сочиненіяхъ по техническому анализу и въ такъ называемомъ пробирномъ искусствѣ). Больше точный способъ, основанный на титрованіи съ помощью осажденія раствореннаго серебра въ видѣ хлористаго, описывается подробно въ сочиненіяхъ по аналитической химіи.

[14] Въ Америкѣ, откуда получается въ настоящее время наибольшее количество серебра, подвергаютъ обработкѣ руды, содержащія даже до $1/10\%$, а при $1/100\%$ извлечение очень выгодно. Попутное съ другими металлами извлечение серебра выгодно и при содержаніи въ рудѣ не болѣе $0,01\%$ этого металла. Большинство свинца, добываемаго изъ свинцоваго блеска, содержитъ серебро и служитъ для его добычи. Во всякомъ случаѣ, первоначально изъ свинцовой руды добываютъ свинецъ, какъ описано въ 18 главѣ, въ полученномъ свинцѣ будетъ все серебро.

вається требованіемъ. Въ практикѣ обыкновенно встрѣчается серебро, со-

Нерѣдко и другія руды серебра смѣшиваются со свинцовыми рудами, чтобы получить въ результатѣ серебристый свинецъ. Извлечение же малыхъ количествъ серебра изъ свинца облегчается тѣмъ (способъ Паттисона), что при охлажденіи сплавленнаго свинца сперва кристаллизуется свинецъ, падающій на дно охлаждаемаго сосуда, а въ недостающей массѣ содержаніе серебра возрастаетъ по мѣрѣ извлеченія первыхъ кристалловъ свинца. (Это сходно съ тѣмъ, что соляная вода даетъ прочный ледъ). Такъ обогащаютъ свинецъ до содержанія въ немъ $1/100$ доли серебра, а тогда подвергаютъ купелированію въ большихъ размѣрахъ, то-есть требованію. По способу Паркса серебристый свинецъ плавятъ, прибавляютъ цинка и собираютъ выдѣляющійся при охлажденіи ранѣе свинца остывающій сплавъ Zn съ Pb , поглощающій все серебро, бывшее въ Pb . Если при этомъ къ цинку прибавляется $1/100$ алюминія (Расслеръ и Эдельманъ), то устраняется окисленіе и облегчается извлечение Ag изъ полученнаго сплава, п. ч. послѣ новой переплавки изъ него легко выплавляется (остается жидкимъ) почти весь свинецъ и получ. сплавъ, содержащій около 30% Ag и около 70% Zn ; изъ этого сплава, помѣстивъ его какъ анодъ въ растворъ $ZnCl_2$, легко выдѣляется на катодѣ весь Zn , оставляя серебро съ небольшою подмѣсью Pb и др., отсюда послѣ обработки слабыми кислотами и купелированія уже легко получается чистое серебро.

Руды серебра, содержащія большія его количества, кромѣ самороднаго, преимущественно суть: серебряный блескъ Ag^2S (уд. вѣсъ 7,2), серебряно-мѣдный блескъ $CuAgS$, роговое или хлористое серебро $AgCl$, красная серебряная руда Ag^2SbS_3 , блестящая руда, полизбитъ $M^R S^R$ (гдѣ $M = Ag, Cu, As$ и $R = Sb, As$) и серебристое золото. Последнее составляетъ обыкновенный видъ, въ которомъ встрѣчается золото въ рудникахъ и россыпяхъ. Кристаллы золота изъ березовскихъ рудниковъ, на Уралѣ содержатъ 90—95 золота и 5—9 серебра, а въ алтайскомъ золотѣ нашли 50—65 золота и 36—38 серебра. Въ этихъ предѣлахъ изменяется содержаніе серебра въ самородномъ золотѣ и въ другихъ мѣстностяхъ. Въ серебряныхъ рудахъ, встречающихся обыкновенно въ жилахъ, находится чаще всего самородное серебро и различныя сѣрнистыя соединенія. Известнѣшіе серебряные рудники въ Европѣ: въ Саксоніи (Фрейбергъ), производящіе ежег. до 26 тоннъ серебра, и въ Венгріи и Богеміи (41 тонна). У насъ добывается серебро на Алтай и въ Нерчинскѣ (17 тоннъ). Богатѣйшіе серебряные рудники известны въ Америкѣ, особенно въ Чили (до 70 тоннъ), Мексикѣ (200 тоннъ) и особенно въ западныхъ штатахъ Сѣверной Америки. О богатствѣ этихъ мѣстъ можно судить по тому, что одинъ рудникъ въ штатѣ Невада (Comstock близъ Washoe и городовъ Gold Hill и Virginia City), открытый въ 1859 году, выработалъ въ 1866 г. до 400



Переносная печь для заправки муфеля А съ накалиемъ, В заслонка муфеля, В колосникъ. 1/2.

держашее въ себѣ подмѣсь мѣди и рѣдко другіе металлы. Для того, чтобы получить химически - чистое серебро (или подвергают серебро купелированию, или) поступаютъ слѣдующимъ способомъ: сперва серебро растворяютъ въ азотной кислотѣ, причемъ мѣдь и серебро переходятъ въ состояніе азотнокислыхъ солей $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и AgNO_3 , а потомъ къ зеленому (отъ соли окиси мѣди) раствору прибавляютъ (кромѣ значительнаго количества воды, чтобы удержать хлористый свинецъ въ растворѣ, если въ сплавѣ былъ свинецъ) хлористоводородной кислоты. Мѣдь и многіе другіе металлы остаются въ растворѣ, тогда какъ серебро осаждается въ видѣ хлористаго серебра AgCl . Осадку даютъ отстояться, жидкость сливаютъ, промываютъ осадокъ водою и потомъ сплавляютъ съ содой. При этомъ происходитъ двойное разложение, образуются NaCl и углесеребряная соль, но послѣдняя раз-

тонитъ. Для извлечения серебра изъ свинца и серебряныхъ рудъ, кромѣ вышеуказаннаго требованія, применяютъ хлорированіе. Способъ хлорирования состоитъ въ переводѣ серебра, заключающагося въ рудѣ, въ хлористое серебро. Такое превращеніе производятъ или мокрымъ, или сухимъ путемъ, обжигая руду съ NaCl . Тогда, когда образовалось хлористое серебро, извлечение металла производится также двумя способами. Первый состоитъ въ томъ, что хлористое серебро въ движущихся бочкахъ восстанавливаютъ въ металлическое серебро посредствомъ желѣза, причемъ прибавляютъ къ массѣ ртути, растворяющей серебро, но не дѣйствующей на другія подмѣси. Ртуть, содержащая въ растворѣ серебро, перегоняется: серебро остается — ртуть улетучивается. Такой способъ назыв. амальгамацией. Другой способъ состоитъ въ томъ, что получаютъ растворъ хлористаго серебра въ растворѣ или поваренной, или сѣрноватисто-натровой солей и затѣмъ выдѣляютъ серебро изъ полученнаго раствора. Амальгамацию часто производятъ во вращающихся бочкахъ, смѣшавшая обожженную руду съ водою, ртутью и желѣзомъ. Желѣзо при этомъ служитъ для восстановления хлористаго серебра, отнимая отъ него хлоръ. Технические приемы этихъ способовъ описываются въ металлургіяхъ. Въ химическомъ же отношеніи замѣтимъ, что извлеченіе AgCl мокрымъ путемъ ведется или при помощи (способъ Патера) раствора сѣрноватисто-натровой соли, растворяющей (см. вын. 23) AgCl , или выпелачиваютъ 2% растворомъ двойной сѣрноватистой соли Na и Cu (получ. приб. CuSO_4 къ Na_2SO_3). Полученный раств. AgCl въ Na_2SO_3 сперва съ содою осаждаетъ PbCO_3 , а потомъ съ Na_2S мѣдь, Ag и Au .

лагаются, образуя металлическое серебро, потому что и окись серебра въ жару разлагается: $\text{Ag}_2\text{CO}_3 = \text{Ag}_2 + \text{O} + \text{CO}_2$. Можно также хлористое серебро смѣшивать съ металлическимъ цинкомъ, сѣрною кислотой и водою и оставлять на нѣкоторое время, тогда цинкъ отнимаетъ хлоръ отъ AgCl , выдѣляя серебро въ порошкообразномъ видѣ. Такое мелкое серебро называютъ молекулярнымъ и применяютъ въ химической практикѣ [15].

Химически - чистое серебро имѣетъ весьма чистый бѣлый цвѣтъ, удѣльный вѣсъ 10,5 (твердое серебро легче расплавленнаго, оттого кусокъ серебра плаваетъ на сплавленномъ металлѣ). Температура плавленія серебра 950°C , а при высшей температурѣ, какая достигается посредствомъ горѣнія гремучаго газа, серебро перегоняется [16]. Употребляя серебро, восстановленное изъ хлористаго серебра посредствомъ молочнаго сахара и ѣдкаго кали, Стась получилъ, при перегонкѣ, совершенно

[16] Приведемъ еще другой практическій способъ, пригодный для выдѣленія серебра изъ растворовъ, употребляющихся въ фотографію; онъ состоитъ въ осажденіи серебра шавелевою кислотой. При этомъ нужно знать содержаніе серебра въ растворѣ, и на каждые 60 граммовъ серебра, находящихся въ литрѣ раствора, прибавлять 23 грамма шавелевой кислоты, растворенной въ 400 граммахъ воды. Тогда получается осадокъ шавелево-серебряной соли $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$, нерастворимый въ водѣ, но растворяющийся въ кислотахъ (потому жидкость предварительно должна быть нейтрализована содою). Полученный осадокъ серебряной соли высушиваютъ, смѣшиваютъ съ равнымъ вѣсомъ сухой соды и такую смѣсь бросаютъ въ слабо накаленный тигель. Выдѣленіе серебра тогда происходитъ безъ взрывовъ; сама же шавелево-серебряная соль разлагается со взрывомъ.

Лучшимъ способомъ для полученія серебра изъ его растворовъ Стась считаетъ восстановленіе хлористаго серебра, раствореннаго въ аммиакѣ, посредствомъ аммоніакальнаго раствора сѣрноватистой соли закиси мѣди; при этомъ осаждается кристаллическое серебро. Можно вмѣсто соли закиси мѣди брать прямо растворъ сѣрнистоаммоніачной соли.

[16] Серебро принадлежитъ къ числу металловъ весьма ковкихъ и вязкихъ — изъ него могутъ быть выкованы листы толщиной въ 0,002 миллиметра. Проволока серебра можетъ быть вытянута до такой толщины, что одинъ граммъ растягивается на $2\frac{1}{2}$ килом. Въ этомъ отношеніи серебро уступаетъ одному только золоту. Проволока серебра, имѣющая діаметръ въ 2 миллиметра, разрывается отъ тяжести въ 20 килограммовъ.

чистое серебро, которое оказалось чище серебра, полученнаго другими способами. Пары серебра имѣютъ очень красивый зеленый цвѣтъ, который виденъ, если серебряную проволоку накалить въ струѣ гремячаго газа [17].

Давно было извѣстно (Велеръ), что азотно-серебряная соль AgNO_3 , дѣйствуя окислительно, при смѣшеніи съ солями лимонной и винной кислотъ, способна, при извѣстной совокупности условий, давать или соль недокиси серебра (см. вын. 19), или красный растворъ, или выдѣлять въ осадокъ металл серебра, получающееся чрезъ восстановление насчетъ органическихъ веществъ. Ислѣдуя въ 1889 г. ближе реакціи этого рода, Кери Ли (Carey Lea) въ Америкѣ показали, что при этомъ происходитъ **растворимое серебро**, названное имъ *аллотропическимъ*. Для его полученія можно брать 200 куб. с. 10% раствора AgNO_3 и сразу прибавлять къ нему (нейтрализов. въ свобод.

[17] При сплавленіи серебра замѣчается значительное поглощеніе кислорода, который выдѣляется при застываніи металла; одинъ объемъ сплавленнаго серебра растворяетъ до 22 объемовъ кислорода. При застываніи замѣчается образование горки и подбрасываніе металла, производимое выдѣляющимся газомъ; все явленіе въ микроскопическомъ видѣ напоминаетъ вулканы (Дюма). Серебро, содержащее въ видѣ примѣси небольшое количество мѣди или золота и т. п., теряетъ эту способность — растворять кислородъ. Поглощеніе кислорода сплавленнымъ серебромъ есть въ одно и то же время явленіе растворенія и окисленія. 22 кубическихъ сантиметра кислорода, способныхъ растворяться въ одномъ к. с. сплавленнаго серебра, если даже первый считать имѣющимъ температуру 0°, вѣсятъ 0,03 грамма, а одинъ кубич. сантим. серебра — по крайней мѣрѣ 10 граммовъ, а потому нельзя предположить при раствореніи кислорода какаго-либо опредѣленнаго соединенія серебра съ кислородомъ (на одинъ паи кислорода — около 45 паевъ серебра) въ иномъ видѣ, чѣмъ диссоціированный, а въ такомъ состояніи (гл. 1) и должно представитъ вещества въ растворахъ. Но Ле-Шателъе показывалъ, что при 300° и 15 атм. давления серебро поглощаетъ столь много кислорода, что можно считать его образующимъ Ag^+O или смѣсь $\text{Ag}^2 + \text{Ag}^+\text{O}$. Окись же серебра Ag^+O при 300° разлагается только при малыхъ давленияхъ, выше же 10 атмосферъ разлагенія нѣтъ, но при 400° оно совершается.

Стасъ показалъ, что Ag окисляется воздухомъ въ присутствіи кислотъ. Pfordten подтвердилъ это и показалъ, что подкисленный растворъ MnK^+O_4 въ присутствіи воздуха быстро переводитъ Ag въ растворъ.

кисл. NaHO) смѣсь 200 куб. с. 30% раствора FeSO_4 съ 200 к. сан. 40% лимоннокислаго натра; получается лиловый осадокъ; собравъ его на цѣдилкѣ (осадокъ тогда синѣетъ), промываютъ растворомъ NH^+NO_3 и послѣ того онъ становится растворимымъ въ чистой водѣ, образуя красный, прозрачный [17 bis] растворъ, осаждающій растворенное серебро отъ прибавленія множества постороннихъ растворимыхъ веществъ. Одни изъ нихъ, напр. NH^+NO_3 , щелочныя соли сѣрной, азотной и лимонной кислотъ, даютъ осадокъ, вновь растворяющійся въ чистой водѣ, другіе же, напр., MgSO_4 , FeSO_4 , $\text{K}^+\text{C}_2\text{O}_7$, AgNO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и мн. др. переводятъ осаждаемое серебро въ новое видоизмѣненіе, уже нерастворимое въ водѣ, которое, однако, отъ раствора буры вновь приобретаетъ растворимость и переходитъ въ растворъ отъ амміака. Растворимое и нерастворимое серебро отъ сѣрной кислоты быстро переходитъ въ обыкновенное сѣро-металлическое состояніе, ничего не выдѣляя; то же совершается при накаливаніи, причемъ отдѣляется CO_2 , который образуется изъ органическихъ веществъ (до 3%), остающихся въ измѣненномъ серебрѣ (промываніемъ спиртомъ и водою изъ него не удаляемыхъ). Если осадокъ, умѣренно промытый, нанести на бумагу или стекло и разгладить на нихъ въ видѣ тонкаго слоя, то растворимое измѣненіе оказывается во влажномъ состояніи краснымъ, въ сухомъ красивымъ — синимъ, а нерастворимое — синимъ зеркальнымъ. При особыхъ условіяхъ [18], сверхъ того, по-

[17 bis] Растворы коллоидальныхъ веществъ, подобныхъ растворимому серебру, въ дѣйствительности представляютъ неполную прозрачность, какъ видно по испытанію поляризованному свѣтому. Въ сущности между эмульсіями и подобными растворами нельзя не видѣть большой близости.

[18] Когда смѣшиваютъ, какъ указано въ текстѣ, растворы AgNO_3 , FeSO_4 , лимоннонатровой соли и NaHO , выдѣляется осадокъ красиваго лиловаго цвѣта; будучи перенесенъ на фильтръ, онъ скоро измѣняетъ свой цвѣтъ въ темносиній. Для полученія возможно чистаго вещества осадокъ промываютъ 5—10% растворомъ азотно-амміачной соли. Къ осадку, сливши съ него маточный растворъ, приливаютъ 150 куб. с. воды, причемъ осадокъ на-цѣло растворяется. Къ полученному раствору прибавляется немного насыщеннаго

лучается нерастворимое видоизмѣненіе желто-золотистаго цвѣта, и тогда отъ

раствора азотноаміачной соли, серебро перешедшее въ растворъ—выдѣляется опять въ осадокъ. Такое послѣдовательное раствореніе и осажденіе повторялось еще семь или восемь разъ, послѣ чего осадокъ перемѣшался на фильтрѣ и промывался 95% спиртомъ, пока фильтратъ не оставяетъ по испареніи остатка. Анализъ полученнаго такимъ образомъ вещества въ разныхъ образчикахъ заключалъ отъ 97,18% до 97,31% металлическаго серебра. Изъ другихъ способовъ получения растворимаго серебра, примѣненныхъ Кери Ли, укажемъ на способъ, опубликованный имъ въ 1891 г. къ раствору декстрина въ ѣдкомъ натрѣ или кали прибавляется AgNO_3 . Вначалѣ осаждается бурая окись серебра, бурый цвѣтъ которой затѣмъ мѣняется въ красно-нагошоколадный, благодаря восстановленію серебра декстриномъ, при чемъ растворъ окрашивается въ густой красный цвѣтъ. Нѣсколько капель этого раствора придаютъ водѣ яркій красный цвѣтъ, при чемъ растворъ остается вполне прозрачнымъ. Приготовленіе ведутъ слѣдующимъ образомъ. Въ 2 литр. воды растворяютъ 40 гр. ѣдкаго натра и столько же обыкн. бурога декстрина. Съ др. стороны растворяютъ 28 гр. AgNO_3 въ небольшомъ количествѣ воды, и второй растворъ небольшими порціями вносятъ въ первый.

Затѣмъ найдено было много разныхъ способовъ получения растворимаго измѣненія какъ серебра, такъ и нѣкото. др. металловъ, при дѣйствіи разныхъ восстановителей, изъ числа которыхъ наибольшую простотой состава и ясности дѣйствія отличается гидратъ гидразина (гл. 6, вын. 22 bis), который для этой цѣли применилъ Gutbier (1902).

Изъ краснаго раствора, описаннаго выше, при стоянціи втеченіи нѣсколькихъ недѣль самопроизвольно выдѣлились кристаллы въ видѣ черныхъ короткихъ иглъ и тонкихъ призмъ, при чемъ сама жидкость обезцвѣтилась. Это нерастворимое видоизмѣненіе при растираніи на бумагѣ представляется въ видѣ блестящихъ яркозеленыхъ пленокъ, поляризующихъ лучи свѣта.

Кери Ли получилъ еще золотистое видоизмѣненіе серебра. Съ одной стороны, приготовляется 20% растворъ, содержащій 200 куб. сантиметровъ 10% раствора азотосеребряной соли, 200 куб. сант. 20% раствора сегнетовой соли и 800 куб. сант. воды. Съ другой стороны, приготовляется растворъ, содержащій 107 куб. сант. 30% раствора желѣзнаго купороса, 200 куб. сант. 20% раствора сегнетовой соли и 800 куб. сант. воды. Подобно тому, какъ тамъ реакція состояла въ восстановленіи лимоннокислаго Ag , здѣсь происходитъ восстановленіе виннокислой соли; образующійся при этомъ вначалѣ красный, а затѣмъ черный осадокъ аллотроп. Ag , по перемѣщеніи на фильтрѣ, кажется прекраснаго бронзоваго цвѣта. Осадокъ этотъ послѣ промыванія и высушиванія приобретаетъ блескъ и цвѣтъ, свойственный хорошо отполированному золоту, что особенно замѣтно въ мѣ-

него на стеклѣ и бумагѣ получается золотисто-желтый блестящій слой, но отъ тренія и толчковъ оно легко переходитъ въ обыкновенное, сѣрое металлическое состояніе. Не подлежитъ сомнѣнію [18 bis], что видоизмѣненія серебра, полученные Кери Ли, представляютъ такое же отношеніе къ обычному серебру, совершенно нерастворимому въ водѣ [18 tri], какое существуетъ между кварцемъ и растворимымъ кремнеземомъ, между CuS или As_2S_3 , въ ихъ обычной нерастворимой формѣ и въ коллоидальныхъ растворахъ ихъ гидрозолей (см. гл. 1, вын. 57

стахъ соприкосновенія осадка со стекломъ или фарфоромъ. Анализъ золотого видоизмѣненія далъ для процентнаго содержанія Ag 98,750—98,749. Оба нерастворимыя видоизмѣненія (голубое и золотое) отличаются отъ обыкн. Ag также и по уд. в. Въ то время какъ уд. в. сплавленнаго Ag 10,50 и мелко раздробленнаго 10,62, уд. в. голубого нераствор. видоизмѣненія 9,58 и золотого 8,51. Переходъ отъ золотого видоизмѣненія къ обыкн. Ag совершается очень легко. Подобный переходъ можно наблюдать даже на фильтрѣ въ тѣхъ мѣстахъ, которыя случайно не были смочены водою.

Растворимое видоизмѣненіе Ag также легко переходитъ въ обыкн. состояніе, теплота превращенія, какъ показалъ Праге въ 1890 г., около +60 калорій.

[18 bis] Изложенное въ текстѣ мнѣніе о природѣ растворимаго серебра высказано было въ Рус. Химич. Обществѣ (засѣданіе 1-го фев. 1890 г., см. „Журналъ Р. Ф. Х. Общ.“ Т. 22, стр. 73). Нынѣ это мнѣніе общераспространено и вмѣсто нѣкихъ названій часто именуется „коллоидальнымъ“ видоизмѣненіемъ серебра. Замѣчу, что Кери Ли наблюдалъ раствореніе обыкновеннаго порошкообразнаго (молекулярнаго) серебра въ одномъ амміакѣ—безъ доступа воздуха.

[18 tri] Считаю не излишнимъ упомянуть однако, что давно и неоднократно являлось предположеніе о растворимости обыкн. металлическаго свинца въ водѣ, что боръ былъ неоднократно получаемъ въ буромъ растворѣ и что наблюденія надъ развитіемъ нѣкоторыхъ видовъ бактерий показали гибель нѣкоторыхъ изъ нихъ въ водѣ, бывшей нѣкоторое время въ прикосновеніи съ металлами, что какъ бы указываетъ на переходъ металловъ въ малыхъ колич. въ воду (однако здѣсь еще можно предполагать вліяніе образования перекиси водорода). А такъ какъ коллоидальное состояніе преимущественно отвѣчаетъ очень сложнымъ частицамъ, то причину перехода серебра и др. простыхъ тѣлъ въ гидрозоли, быть можетъ, можно уяснить ассоціаціею частицъ. Вопросы этого рода, по моему мнѣнію, стоятъ на очереди въ нашей наукѣ, къ сожалѣнію они трудны и надъ ними мало работаютъ.

и гл. 17, вын. 25 bis). Здѣсь однако сдѣланъ важный шагъ впередъ въ томъ отношеніи, что дѣло идетъ о растворѣ простого тѣла и притомъ металла, т. е. особо характернаго состоянія вещества. А такъ какъ селенъ, боръ, золото и нѣк. инныя простыя тѣла также получены уже въ растворимомъ (коллоидальномъ) видѣ и въ немъ же извѣстно множество органическихъ (бѣлковыхъ веществъ, камедей, клѣтчатки, крахмала и т. п.) и минеральныхъ веществъ, то можно думать, что коллоидальное состояніе (гидрогелей и гидрозолей) могутъ принимать, если не всякія, то вещества разнообразнѣйшаго химическаго характера при опредѣленныхъ условіяхъ ихъ образованія изъ растворовъ. При такомъ заключеніи можно надѣяться, что дальнѣйшее изученіе растворимыхъ коллоидальныхъ соединений, представляющихъ повидимому разные переходы къ эмульсіямъ, внесетъ новое освѣщеніе въ сложный вопросъ о растворахъ, составляющій одну изъ задачъ современной эпохи химическихъ свѣдѣній. Замѣтимъ, при этомъ, что Прингъ (1890) при діализѣ чрезъ перепонку явно показали коллоидальное состояніе растворимаго серебра, п. ч. оно чрезъ перепонку не проходитъ.

Что касается до химическихъ реакцій серебра, то въ этомъ отношеніи оно замѣчательно по малой способности къ соединенію съ кислородомъ, при значительной склонности къ соединенію съ сѣрою, іодомъ и нѣкоторыми имъ подобными металлоидами. Ни при какой температурѣ серебро не окисляется, а его окись Ag^2O при нагрѣваніи разлагается. Весьма важно замѣтить притомъ, что серебро не окисляется кислородомъ ни въ присутствіи щелочей, даже при весьма высокихъ температурахъ, ни въ присутствіи кислотъ, по крайней мѣрѣ слабыхъ, что дѣлаетъ примѣненіе серебра весьма важнымъ въ химической практикѣ для нагрѣванія и сплавленія щелочей, а въ обыденной жизни и для многихъ другихъ цѣлей, напр., для примѣненія въ видѣ ложекъ, солонокъ и т. п. Однако, озонъ его окисляетъ. Изъ кислотъ наибольшее дѣйствіе на серебро оказываетъ азотная кислота,

причемъ образуются окислы азота и азотно-серебряная соль $AgNO^3$, растворяющаяся въ водѣ и потому не препятствующая дальнѣйшему дѣйствію кислоты на серебро. Галоидныя кислоты, особенно HJ , дѣйствуютъ на серебро, причемъ выдѣляется водородъ, но это дѣйствіе скоро останавливается вслѣдствіе того, что галоидныя соединенія серебра нерастворимы въ водѣ и очень мало въ кислотахъ, и потому предохраняютъ остальную массу металла отъ дальнѣйшаго дѣйствія кислоты; вслѣдствіе этого, дѣйствіе галоидныхъ кислотъ явственно только на мелкоиздробленное серебро. Сѣрная кислота дѣйствуетъ на серебро, подобно тому, какъ и на мѣдь, только—крѣпкая и при высокой температурѣ, причемъ выдѣляется не водородъ, а сѣрнистый газъ, но дѣйствія нѣтъ при обыкновенной температурѣ, даже и въ присутствіи воздуха. Изъ различныхъ солей поваренная соль (въ присутствіи влаги, воздуха и углекислоты) и синеродистый калий (при доступѣ воздуха) явнѣ другихъ дѣйствуютъ на серебро превращая его въ хлористое серебро и двойную синеродистую соль.

Хотя серебро непосредственно не соединяется съ кислородомъ, но косвеннымъ путемъ изъ солей серебра могутъ быть получены три различныхъ степени соединенія серебра съ кислородомъ. Всѣ онѣ, однако, мало постоянны и разлагаются при накаливаніи на кислородъ и металлическое серебро. Эти три окисла серебра имѣютъ составъ: закись или недоокись, Ag^4O [19],

[19] Недоокись серебра Ag^4O (или квадратную окись) получаютъ, судя по прежнимъ показаніямъ, изъ лимонной соли окиси серебра, нагрѣвая ее до 100° , при пропусканіи чрезъ нее водорода, причемъ происходитъ вода и лимонная соль недоокиси серебра, мало растворимая въ водѣ. Она даетъ красно-бурый растворъ коллоидальнаго серебра (вын. 18), а потому при кипяченіи этого раствора происходитъ обезцвѣчиваніе, сопровождающееся выдѣленіемъ металлическаго серебра, причемъ предполагается образованіе вновь соли окиси серебра. Прибавляя ѣдкаго кали къ раствору вышеуказанной соли, Велеръ, открывшій эту степень соединенія серебра, получилъ черный осадокъ недоокиси. Эта послѣдняя съ хлористымъ водородомъ даетъ бурое соединеніе Ag^3Cl . Съ открытіемъ растворимаго серебра указанныя данныя нельзя принимать за несомнѣнныя, вѣроятно имѣ-

соответствует (мало изслѣдованнымъ) недокисямъ или квадрантнымъ окисямъ щелочныхъ металловъ; **окись** серебра, Ag^2O , соответствуетъ окисямъ щелочныхъ металловъ и обыкновеннымъ солямъ серебра AgX , и **перекись** серебра AgO [19 bis] или, судя по опредѣленіямъ Бертелло, Ag^2O^3 . Сравнительно прочностію отличается только окись Ag^2O . **Окись серебра** получаютъ, прибавляя къ раствору серебряной соли, напр., AgNO_3 , ѣдкаго кали, въ видѣ бурого осадка, по высушиваніи не содержащаго воды. Выдѣляющийся осадокъ, однако, есть гидратъ AgNO , т. е. $\text{AgNO}_3 + \text{KNO} = \text{KNO}^3 + \text{AgNO}$; образование же безводной окиси: $2\text{AgNO} = \text{Ag}^2\text{O} + \text{N}_2\text{O}$ можетъ быть поставлено въ параллель съ образованіемъ безводной окиси мѣди, при дѣйствіи ѣдкаго кали на нагрѣтые растворы мѣди. Водная окись серебра разлагается на

ась подъ руками смѣсь Ag^2 съ Ag^2O , такъ что самое существованіе Ag^2O нынѣ сомнительно, но и нынѣ едва ли можно сомнѣваться въ образованіи отвѣчающаго недокиси полухлористаго серебра Ag^2Cl (см. вын. 25). Такое соединеніе происходитъ изъ хлористаго серебра при дѣйствіи на него свѣта. Другія кислоты не соединяются съ недокисью серебра; дѣйствуя на нее, онѣ даютъ соль окиси серебра и металлическое серебро. Замѣтимъ, что въ этомъ смыслѣ закись мѣди имѣетъ нѣкоторое сходство съ недокисями. Но для мѣди известна своя квадрантная окись Cu^4O , полученная при дѣйствіи щелочного раствора закиси олова на водную окись мѣди въ видѣ бурого гидрата, разлагаемаго кислотами на мѣдь и соль окиси. Вопросъ о недокисяхъ, какъ и перекисяхъ, нельзя считать нынѣ вполне выясненнымъ.

[19 bis] **Перекись серебра** AgO или Ag^2O^3 получается при разложеніи 10% раствора азотно-серебряной соли дѣйствіемъ гальванич. тока на анодѣ (Риттеръ). Тогда образуются хрупкія сѣрые иголки съ металлическимъ блескомъ, которая достигаютъ иногда довольно значительной величины. Онѣ нерастворимы въ водѣ; при сушеніи и нагрѣваніи до 150° разлагаются, выдѣляя кислородъ и, подобно PbO^3 , BaO^3 и т. п., дѣйствіе ихъ сильно окислительное. При дѣйствіи кислотъ выдѣляется кислородъ и образуется соль окиси. Перекись серебра поглощаетъ сѣрнистый газъ, образуя сѣрно-серебряную соль. Хлористый водородъ выдѣляетъ хлоръ. Амміакъ, восстанавливая серебро, самъ окисляется, образуя воду и газообразный азотъ. Изслѣдованія, сдѣланныя относительно упомянутыхъ кристалловъ, показываютъ, что они содержатъ азотно-серебряную соль, перекись и воду. По анализамъ Бертелло они имѣютъ составъ $(\text{Ag}^2\text{O}^3)^2(\text{AgNO}^3)\text{H}_2\text{O}$.

воду и окись серебра даже при низкихъ температурахъ, по крайней мѣрѣ при 60° водная окись уже не существуетъ, а образуется Ag^2O [19 tri]. Она почти нерастворима въ водѣ, но, не смотря на то, несомнѣнно, что это есть вполне характерная основная окись, потому уже, что она вытѣсняетъ окиси многихъ металловъ изъ растворимыхъ солей и насыщаетъ такія кислоты, какъ азотная, образуя съ ними среднія соли, не дѣйствующія на лакмусовую бумагу [20]. Она отличается значительнымъ непостоянствомъ въ жару, такъ что при слабомъ нагрѣваніи уже теряетъ весь кислородъ. Водородъ восстанавливаетъ ее около 80° [20 bis]. Незначительность сродства серебра съ кислородомъ выражается уже въ томъ, что окись серебра разлагается даже подъ вліяніемъ свѣта; отъ того окись серебра должно хранить въ темныхъ сосудахъ. **Соли** окиси серебра безцвѣтны, разлагаются при дѣйствіи жара, оставляя металлическое серебро, если элементы кислоты способны улетучиваться [20 tri]. Онѣ имѣютъ особый металлическій вкусъ и весьма ядовиты; отъ дѣйствія свѣта большинство ихъ измѣ-

[19 tri] Кери-Ли однако говоритъ, что даже при 100° окись серебра удерживаетъ еще часть воды и теряетъ ее только вмѣстѣ съ выдѣленіемъ кислорода. Окись серебра применяется для окрашиванія стекла въ желтый цвѣтъ.

[20] Взаимодѣйствіе $\text{Pb}(\text{OH})^2$ съ AgNO въ присутствіи NaOH ведетъ къ образованію азотно-соед. обѣихъ окисей $\text{PbO}(\text{AgO})$, изъ которыхъ окись свинца не извлекается щелочью (Веелеръ, Летонъ). Дѣйствуя крепкимъ растворомъ RX галлоидныхъ щелочныхъ металловъ на AgX , Веелеръ, Вельсъ и др., получили кристаллическія двойныя соли R^2AgX^2 , гдѣ $\text{R} = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}$.

[20 bis] По Мюллеру, FeO^3 восстанавливается водородомъ (см. гл. 22, вын. 5) при 295° (до FeO^2), CuO при 140° , NiO^3 при 150° , NiO при 195° восстанавливается въ Ni^2O , при 270° въ Ni , ZnO требуетъ для восстановленія столь высокой температуры, что стеклянная трубка, въ которой производилъ Мюллеръ опытъ, не выдержала этого жара; окись сурьмы требуетъ для восстановленія температуры 315° ; желтая окись ртути восстанавливается при 130° , а красная окись при 230° , окись серебра при 85° , а окись платины—даже при обыкновенной температурѣ.

[20 tri] Кремнеземистое соединеніе $\text{Ag}^2\text{O}(\text{SiO})^2$ получается при сплавленіи AgNO^3 съ кремнеземомъ; соль эта также способна разлагаться, выдѣляя кислородъ и оставляя $\text{Ag} + \text{SiO}^2$.

няется, въ особенности въ присутствіи органическихъ веществъ, которыя при этомъ окисляются. Углекислыя щелочи даютъ бѣлый осадокъ углесеребряной соли Ag^2CO^3 , нерастворимый въ водѣ, но растворяющійся въ амміакѣ и углесаміачной соли. Бѣдый амміакъ, прибавленный къ раствору солей серебра, дѣйствуетъ сперва, какъ бѣдкое кали, но при избыткѣ реагента осадокъ растворяется, подобно водной окиси мѣди [21]. Должно замѣтить, что шавелево-серебряная соль и галоидныя соединения серебра нерастворимы въ водѣ, оттого хлористый водородъ и хлористые металлы въ соляхъ серебра, какъ приходилось уже упоминать неоднократно, даютъ бѣлый осадокъ хлористаго серебра. Иодистый калий даетъ желтоватый осадокъ іодистаго серебра. Цинкъ выдѣляетъ изъ раствора серебряныхъ солей все серебро въ металлическомъ видѣ. Возстановляютъ серебро изъ раствора его солей также и многіе другіе металлы и возстановительныя вещества, напр., органическія.

Азотосеребряная соль AgNO^3 , извѣстная въ практикѣ подъ именемъ **лѣписа** (lapis infernalis), получается раствореніемъ въ азотной кисл. металлическаго серебра. Если для растворенія взято нечистое серебро, то въ растворѣ получается смѣсь азотомѣдной и азотно-

серебряной солей. Если такую смѣсь испарять до-суха, а потомъ остатокъ осторожно сплавить до температуры начала каденія, то вся азотомѣдная соль разлагается, а большинство азотосеребряной соли не измѣняется. Обрабатывая сплавленную массу водою, извлекаютъ эту послѣднюю, тогда какъ окись мѣди остается нерастворимою. Если къ раствору, содержащему окись мѣди и серебра, прибавить нѣкоторое количество окиси серебра, то эта послѣдняя вытѣсняетъ всю окись мѣди. Для такого выдѣленія, конечно, не нужно чистой окиси серебра, а достаточно, отливъ часть раствора солей Cu и Ag , прибавить къ нему бѣдкаго кали и полученный осадокъ гидратовъ $\text{Cu}(\text{OH})^2$ и AgOH смѣшать съ остальною массою, содержащею смѣсь солей мѣди и серебра [22]. Указанными спо-

[22] Такимъ образомъ, мы встрѣчаемъ здѣсь слѣдующее явленіе: мѣдъ вытѣсняетъ серебро изъ растворовъ его солей, а окись серебра вытѣсняетъ окись мѣди изъ ея солей. Руководствуясь тѣми понятіями, которыя высказаны въ 15 главѣ, можно дать себѣ въ этомъ отчетъ. Объемъ атома серебра = 10,3, мѣди = 7,3, окиси серебра = 32, а окиси мѣди = 13. При образованіи CuO произошло большее сжатіе, чѣмъ при образованіи Ag^2O , потому что для CuO ($13 - 7 = 6$) объемъ отъ присоединенія кислорода увеличился очень немного, тогда какъ объемъ окиси серебра значительно болѣе объема металла, въ ней заключающагося ($32 - 2 \cdot 10,3 = 11,4$). Значитъ, окись серебра составлена рыхлѣе окиси мѣди, оттого она менѣе постоянна, чѣмъ окись мѣди, оттого мѣдъ вытѣсняетъ серебро, но за то между атомами окиси серебра осталось болѣе промежутковъ, чѣмъ у окиси мѣди, оттого Ag^2O можетъ давать соединенія болѣе прочныя, чѣмъ такія же соединенія окиси мѣди. Это оправдывается числами и наблюденіями реакцій. Удѣльный вѣсъ сѣрноамѣдной соли въ безводномъ состояніи = 3,53, а сѣрносеребряной соли = 5,36; объемъ частицы первой соли CuSO^4 равенъ 45, а второй $\text{Ag}^2\text{SO}^4 = 58$. Группа SO^3 въ мѣдной соли какъ бы заняла объемъ $45 - 13 = 32$, а въ серебряной соли объемъ $58 - 32 = 26$, слѣдовательно, при образованіи мѣдной соли изъ окиси произошло меньшее сжатіе, чѣмъ при образованіи серебряной соли, слѣдовательно, послѣдняя должна быть прочнѣе, чѣмъ первая. Поэтому окись серебра и можетъ разложить соль окиси мѣди. По отношенію же къ металламъ обѣ соли образовались почти съ одинаковымъ сжатіемъ, потому что въ 58 объемахъ серебряной соли заключается 21 объемъ металла (разность = 37), а въ 45 объемахъ мѣдной соли 7 объемовъ мѣди (разность = 38). Слѣдуетъ замѣтить, сверхъ того, что окись мѣди вытѣсняетъ окись желѣза, какъ окись се-

[21] Если растворъ серебряной соли осадить посредствомъ бѣдкаго натра и капля по каплѣ прибавлять раствора бѣдкаго амміака до полного растворенія, то жидкость, по испареніи, выдѣляетъ фіолетовую массу кристаллической окиси серебра. Оставляя влажную окись серебра съ крѣпкимъ растворомъ бѣдкаго амміака, получаютъ черную массу, легко разлагающуюся, особенно при треніи, съ сильнымъ взрывомъ. Образующеся черное вещество (получ. Бертолле) носить название **гремячаго серебра**. Вѣроятно, это есть или соединеніе, подобное другимъ соединеніямъ окисловъ съ амміакомъ, а при взрывѣ кислородъ окиси серебра съ водородомъ амміака даетъ воду, причемъ, конечно, выдѣляется теплота и образуется газообразный азотъ, или же, какъ утверждаетъ Raschig, гремячее серебро содержитъ NAg^3 или одинъ изъ амидовъ (напр. $\text{NHAg}^2 = \text{NH}^2 + \text{Ag}^2\text{O} + \text{H}^2\text{O}$). То же самое гремячее серебро получается, если къ раствору азотно-серебряной соли въ амміакѣ прибавить бѣдкаго кали. Опасныя взрывы, производимыя этимъ соединеніемъ, заставляютъ быть очень осторожнымъ, когда соли серебра приходятъ въ прикосновеніе съ амміакомъ и щелочью (см. гл. 16, вын. 26).

собами можно легко отдѣлить всю мѣдь и получить уже чистую азотносеребряную соль (ея растворъ безцвѣтенъ, а отъ содержанія соли мѣди сянго цвѣта), кристаллизаціею же легко окончательно очистить эту соль. Азотносеребряная соль кристаллизуется въ безцвѣтныхъ и прозрачныхъ, не измѣняющихся на воздухѣ, квадратныхъ пластинкахъ. Воды не содержитъ. Удѣльный вѣсъ ея=4,34. Она растворяется при обыкновенной температурѣ въ половинномъ вѣсѣ воды [22 bis]. Отъ дѣйствія свѣта чистая соль не измѣняется, но она легко дѣйствуетъ окислительнымъ образомъ на большинство органическихъ веществъ, а потому нечистая, или въ присутствіи органическихъ веществъ, обыкновенно чернѣетъ. Это зависитъ отъ того, что органическія вещества окисляются азотносеребряною солью, а она возстановляется въ металлическое серебро. Оно получается при этомъ въ мелко-раздробленномъ видѣ, что и производитъ черное окрашиваніе. Этимъ пользуются для того, чтобы мѣтить бѣлье. По той же причинѣ азотносеребряная соль употребляется для прижиганія ранъ и разныхъ наростовъ на тѣлѣ. При этомъ она дѣйствуетъ своею окислительною способностію, разрушая органическія вещества, окисляя эти послѣднія, что замѣчается по отложенію на мѣстѣ прижиганія слоя черного, металлическаго, порошкообразнаго се-

ребра вытѣсняется окисъ мѣди. Серебро, мѣдь и желѣзо вытѣсняютъ другъ друга въ видѣ окисей въ написанномъ порядкѣ, а въ видѣ металловъ — въ противоположномъ (Fe, Cu, Ag). Причина такого порядка вытѣсненія окисей лежитъ, между прочимъ, въ ихъ составѣ. Онѣ имѣютъ составъ: Ag^2O , Cu^2O и Fe^2O^3 , — окисъ съ меньшимъ содержаніемъ кислорода вытѣсняетъ ту, у которой больше кислорода, потому что съ увеличеніемъ содержанія кислорода уменьшается основной характеръ. Мѣдь вытѣсняетъ также и ртуть изъ ея солей. При этомъ замѣтимъ, что Спрингъ (1888), оставляя на 2 часа смѣсь сухой $HgCl$ съ мѣдью, замѣтилъ явное возстановленіе, что относится къ числу тѣхъ явленій, которыя демонстрируютъ существованіе подвижности частей (т. е. атомовъ и частицъ) въ твердыхъ тѣлахъ.

[22 bis] Для растворенія 1 вѣс. ч. $AgNO^3$ требуется (по Кремерсу) воды при 0° 0,82 ч., при $19^\circ,5$ 0,41 ч., при 54° 0,20, при 110° 0,09 частей воды, а по Тильдену при 125° 0,0617 и при 133° 0,0515 частей воды.

ребра [22 tri]. Изъ описанія приготвленія азотносеребряной соли видно уже, что соль плавится (а именно при 218°) безъ разложенія, и вылитая изъ расплавленнаго состоянія въ форму палочекъ — она обыкновенно и употребляется для прижиганія. При дальнѣйшемъ нагрѣваніи сплавленная азотносеребряная соль разлагается, образуя сперва азотистую соль, а потомъ и металлическое серебро. Азотносеребряная соль съ амміакомъ образуетъ при испареніи раствора безцвѣтные кристаллы, содержащіе $AgNO^3 \cdot 2NH^3$ (Мариньякъ). Вообще соли серебра, какъ и др., способны давать нѣсколько соединенийъ съ амміакомъ; такъ, напр., азотносеребряная соль въ сухомъ видѣ поглощаетъ $3NH^3$ (Розе). Изъ такихъ соединенийъ амміакъ легко выдѣляется дѣйствіемъ жара. Азотносеребряная соль легко даетъ двойныя соли, подобныя $AgNO^3 \cdot 2NaNO^3$ и $AgNO^3 \cdot KNO^3$. Азотносеребряная соль подъ вліяніемъ воды и галоидовъ (см. стр. 216, образованіе N^2O^5) даетъ азотную кислоту, галоидную соль серебра и серебряную соль кислородныхъ кислотъ галоида. Такъ, напр., растворъ хлора въ водѣ, смѣшанный съ растворомъ азотносеребряной соли, даетъ хлористое серебро и хлорновато-серебряную соль. При этомъ, очевидно, реакція азотносеребряной соли тождественна съ реакціей ѣдкихъ щелочей, такъ какъ азотная кислота вся при этомъ освобождается и дѣйствуетъ одна окисъ серебра, точно такъ же, какъ ѣдкое кали дѣйствуетъ на свободный хлоръ. Поэтому реакція выражается равенствомъ: $6AgNO^3 + 3Cl^2 + 3H^2O = 5AgCl + AgClO^3 + 6NHNO^3$.

Азотносеребряная соль не содержитъ кристаллизаціонной воды, подобно щелочнымъ солямъ азотной кислоты; впрочемъ, и другія соли серебра почти всегда выдѣляются безъ содержанія кристаллизаціонной воды. Соли серебра характеризуются также еще

[22 tri] Должно замѣтить, что черныя пятна, происходящія отъ возстановленія металлическаго серебра, исчезаютъ при дѣйствіи раствора сулемы, а также — синеродистаго калия, потому что эти соли дѣйствуютъ на мелко-раздробленное серебро.

и тѣмъ, что онѣ почти никогда не даютъ ни основныхъ солей, ни кислотъ, вслѣдствіе чего полученіе серебряныхъ солей составляетъ, въ большинствѣ случаевъ, средство для опредѣленія истиннаго состава кислотъ; кислотѣ NaX отвѣчаетъ и соль AgX , напр., Ag^+PO_4^- (гл. 19, вын. 15).

Серебро даетъ съ галоидами нерастворимы въ водѣ и весьма прочныя соединенія. Они получаютъ двойнымъ разложеніемъ весьма легко каждый разъ, когда серебряная соль приходитъ въ прикосновеніе съ галоидными солями. Въ растворахъ азотносеребряной, сѣрносеребряной и всякихъ тому подобнахъ солей серебра хлористые и іодистые металлы даютъ осадки, также какъ и галоидныя кислоты, потому что галоидныя соли серебра почти нерастворимы ни въ водѣ [23], ни въ галоидныхъ, ни въ другихъ кислотахъ. **Хлористое серебро** AgCl получается при

[23] Хлористое серебро совсѣмъ почти нерастворимо въ водѣ, но въ водѣ, содержащей въ растворѣ хлористый натрій, или соляную кислоту, или другіе хлористые металлы и многія соли, хлористое серебро отчасти растворимо; такъ, при 100° 100 частей воды, насыщенной поваренной солью, растворяютъ 0,4 части хлористаго серебра. Бромистое и іодистое серебро въ этомъ отношеніи обладаютъ меньшею растворимостію, также какъ относительно всѣхъ другихъ растворяющихъ веществъ. **Хлористое серебро** растворяется въ растворахъ амміака, синеродистаго калия и стрончатисто-натровой соли $\text{Na}^+\text{S}^-\text{O}_3^-$. Бромистое серебро и въ этомъ отношеніи совершенно почти сходно съ хлористымъ, іодистое же серебро почти нерастворимо въ растворѣ амміака. При раствореніи происходятъ, конечно, новыя соединенія серебра. Хлористое серебро поглощаетъ даже сухой амміачный газъ, образуя весьма непрочныя аммоніакальныя соединенія. При нагреваніи эти (гл. 6, вын. 8) соединенія выделяютъ амміакъ, также какъ и при дѣйствіи кислотъ. Съ синеродистымъ калиемъ хлористое серебро вступаетъ въ двойное разложеніе, образуя растворимую двойную соль, какъ это далѣе мы опишемъ: съ $\text{Na}^+\text{S}^-\text{O}_3^-$ также получается двойная растворимая соль $\text{NaAg}^+\text{S}^-\text{O}_3^-$.

Хлористое серебро представляетъ различныя видоизмѣненія въ сложениіи своихъ частицъ, что видно даже въ измѣненіяхъ консистенціи осадка и въ различномъ дѣйствіи свѣта, который отчасти разлагаетъ AgCl (см. вын. 25). Стась и Sargy Lea изучили такія фото-соли, имѣющія особое значеніе для фотографии въ химическомъ отношеніи. Здѣсь еще много не опредѣленнаго, тѣмъ болѣе что Абней показалъ, что вполнѣ высушенное AgCl , въ темнотѣ внесенное въ совершенную пустоту, свѣтомъ нисколько не разлагается.

этомъ въ видѣ бѣлаго, клочковатаго осадка, бромистое серебро образуетъ желтоватый осадокъ, іодистое же серебро имѣетъ уже весьма ясный желтый цвѣтъ. Эти галоидныя соединенія являются иногда въ природѣ, образуются и сухимъ путемъ—при дѣйствіи галоидныхъ соединеній на серебряныя, въ особенности при накаливаніи. Хлористое серебро легко плавится, при 451° . Охлажденное изъ расплавленнаго состоянія, оно принимаетъ видъ довольно мягкой, рѣзущейся ножомъ, роговидной массы,—отчего и получило названіе **рогового серебра**. При высшихъ температурахъ оно испаряется. Растворъ его въ амміакѣ, при испареніи амміака, выделяетъ кристаллическое хлористое серебро, въ формѣ октаэдровъ. Бромистое и іодистое серебро являются также въ формахъ правильной системы; такимъ образомъ въ этомъ отношеніи галоидныя соли серебра сходны съ галоидными солями щелочныхъ металловъ [24].

[24] Бромистое и іодистое (въ видѣ минераловъ бромаргирита и іодирита въ природѣ) серебро во множествѣ отношеній сходны съ хлористымъ, но степень сродства серебра съ іодомъ, повидимому, больше, чѣмъ съ хлоромъ и бромомъ (хотя тепла выделяется меньше, вын. 28 bis). Это вывелъ Девиль изъ многихъ опытовъ. Такъ, хлористое серебро, при дѣйствіи іодистоводородной кислоты, выделяетъ соляную кислоту, образуя іодистое серебро. Мелко раздробленное серебро легко выделяетъ водородъ при дѣйствіи іодистоводородной кислоты; оно производитъ такое же разложеніе и хлористоводородной кислоты, но въ значительно меньшей мѣрѣ и только съ поверхности. Различіе хлористаго и іодистаго серебра особенно замѣчательно потому, что при образованіи перваго происходитъ большее сжатіе, чѣмъ при образованіи втораго. Объемъ $\text{AgCl} = 26$, хлора 27, серебра 10, сумма = 37, слѣдовательно, произошло сжатіе; при образованіи же іодистаго серебра происходитъ расширеніе, потому что объемъ Ag 10, I 26, AgI 39 (плотность AgCl 5,59; AgI 5,67), вмѣсто 36. Атомы хлора, не раздвигаясь, вѣстили атомы серебра, а атомы іода должны были раздвинуться, когда соединились съ серебромъ. По отношенію къ серебру дѣло представляется иначе: разстояніе его атомовъ въ металлѣ = 2,2, въ хлористомъ серебрѣ = 3,0, въ іодистомъ = 3,5, слѣдовательно, его атомы въ обоихъ случаяхъ значительно раздвинуты. Весьма замѣчательно также, что для AgI Физзо наблюдалъ, что плотность его съ нагреваніемъ увеличивается, то-есть происходитъ сжатіе, а при охлажденіи расширеніе. Для пониманія того, что AgI прочнѣе AgCl и Ag^+O^- , проф. Н. Н. Бекетовъ,

Нагрѣвая хлористое серебро съ растворомъ щелочей, можно его разло-

въ сочиненіи „Исслѣдованія надъ явленіями вытѣсненія“ (Харьковъ, 1865), предложилъ особую гипотезу, которую мы изложимъ почти словами автора. Для галлія — окиси Al^2O^3 прочіе Al^2Cl^3 и йодиста алюминія Al^2I^3 . Въ окиси количество металла относится къ количеству соединеннаго съ нимъ элемента такъ, какъ 54,8 ($Al = 27,4$) относится къ 48 или отношеніе = 112:100; для Al^2Cl^3 оно = 25:100, для Al^2I^3 = 7:100. Для серебра окись (отношеніе = 1350:100) менѣе прочна, чѣмъ хлористое (отношеніе = 33:100), а йодистое соединеніе (отношеніе вѣса металла къ вѣсу галоида = 85:100) есть наиболѣе прочное. Изъ этихъ и подобныхъ имъ примѣровъ видно, что наиболѣе прочными соединеніями оказываются тѣ, у которыхъ вѣса соединяющихся тѣлъ становятся почти одинаковыми. Это отчасти можетъ быть объяснено притяженіемъ однородныхъ атомовъ и послѣ перехода ихъ въ соединеніе съ другими. Это притяженіе пропорціонально произведенію дѣйствующихъ массъ. Въ окиси серебра притяженіе Ag^2 къ $Ag^2 = 216$. $216 = 46656$, а притяженіе Ag^2 къ $O = 216$. $16 = 3456$. Притяженіе однородныхъ частицъ, такимъ образомъ, противодействуетъ притяженію разнородныхъ. Первое, конечно, не побѣждаетъ послѣдняго—иначе было бы распаденіе, но все-таки уменьшается прочность. Въ случаѣ же равенства или близости величины соединяющихся массъ, притяженіе однородныхъ частей будетъ наименѣе противодействовать прочності соединенія; иначе говоря—при неравенствѣ соединенныхъ массъ, частицы имѣютъ наклонность перейти въ элементарное состояніе, разрушиться, чего нѣтъ въ такой мѣрѣ при равенствѣ соединяющихся массъ. Поэтому существуетъ стремленіе большихъ массъ соединяться съ большими, а малыхъ съ малыми, напр., $Ag^2O + 2KJ$ даютъ $K^2O + 2AgJ$. Особенно ясно вліяніе равенства массъ на прочность при повышеніи температуры. Ag^2O , HgO , Au^2O^3 и т. п. окислы, составленные изъ неравныхъ массъ, разлагаются въ жару, тогда какъ окислы легкихъ металловъ не такъ легко (какъ и вода) разлагаются въ жару; $AgCl$ и AgJ приближаются къ условію равенства массъ и не разлагаются уже нагрѣваніемъ. Самые прочные относительно дѣйствія жара окислы суть: MgO , CaO , SiO^2 , Al^2O^3 , приближающіеся къ условію равенства массъ. По этой же причинѣ HJ легче разлагается, чѣмъ HCl . Хлоръ не дѣйствуетъ на MgO или Al^2O^3 , но онъ дѣйствуетъ на CaO , Ag^2O и т. п. Это объясняется отчасти тѣмъ, что, принимая теплоту за движеніе и зная, что атомная теплоемкость простыхъ тѣлъ одинакова, должно полагать, что количество движенія атомовъ (ихъ живая сила) одинакова, а такъ какъ оно равно произведенію массы (вѣса атома) на квадратъ скорости, то чѣмъ больше пай, тѣмъ меньше квадратъ скорости, и если вѣса паевъ близки, то и скорости движенія атомовъ близки. Потому, чѣмъ больше будутъ отличаться между со-

жить съ выдѣленіемъ окиси серебра, а прибавляя щелочи съ органическими веществами, можно легко возстановить самое металлическое серебро, причѣмъ кислородъ отъ окиси серебра расходуется на окисленіе органическаго вещества. Желѣзо, цинкъ и многіе другіе металлы возстановляютъ хлористое серебро въ присутствіи воды. Полухлористая мѣдь, полухлористая ртуть и многіе др. возстановители способны также выдѣлять серебро изъ хлористаго серебра. Йодистое серебро однако гораздо болѣе постоянно, чѣмъ хлористое серебро. То же самое замѣчается и по отношенію къ **дѣйствію свѣта**. Безцвѣтное хлористое серебро, выставленное на дѣйствіе свѣта, пріобрѣтаетъ вскорѣ фіолетовый цвѣтъ; въ особенности это происходитъ легко при прямомъ дѣйствіи солнечныхъ лучей на влажное $AgCl$. Хлористое

бою вѣса соединенныхъ атомовъ, тѣмъ больше будетъ различія въ ихъ скорости. Съ возрастаніемъ температуры, разности скоростей будутъ увеличиваться, и потому температура разложенія настанетъ тѣмъ скорѣе, чѣмъ больше была первоначальная разность, т. е. чѣмъ большая разность вѣсовъ соединенныхъ тѣлъ. Чѣмъ ближе эти вѣса, тѣмъ сходственнѣе движеніе разнородныхъ атомовъ и, слѣдовательно, тѣмъ прочнѣе получающееся тѣло. Непрочность $CuCl^2$, NO , отсутствіе соединенія F съ O , когда есть соединенія O съ Cl , большая прочность кислородныхъ соединеній J , чѣмъ Cl , прочность BN и непрочность CN и множество подобныхъ случаевъ, гдѣ, судя по разсужденію изложенному выше, нужно было бы ждать (по близости массъ) прочности, показывающей, что для пониманія истинныхъ отношеній средствъ еще далеко недостаточно и тѣхъ дополненій къ механической теоріи химическихъ явленій, которая даетъ Бекетовъ. Тѣмъ не менѣе въ его способѣ объясненія относительной прочности соединеній видна весьма интересная постановка вопросовъ первостепенной важности. Безъ подобныхъ попытокъ невозможно объять сложные предметы опытныхъ знаній.

Фтористое серебро AgF получается при раствореніи Ag^2O или Ag^2CO^3 въ плавиковую кислоту и отличается отъ другихъ галоидныхъ солей серебра своею растворимостію въ водѣ (въ 0,55 ч. воды на 1 ч. соли), изъ раствора кристаллизуется въ квадр. призмѣхъ AgF^2HO (Мариньякъ) или AgF^2H^2O (Флаундлеръ), воду теряетъ въ пустотѣ. При электролизѣ насыщеннаго раствора AgF Гюнцъ (Güntz, 1891) получилъ *моуфтористое серебро* Ag^2F , разлагаемое водою на $AgF + Ag$. Оно же образуется при дѣйствіи кристалаго раствора AgF на молекулярно раздробленное серебро.

серебро, измѣнившись отъ дѣйствія свѣта, уже не вполне растворимо въ амміакъ, часть получается въ видѣ металлическаго серебра, изъ чего можно уже прямо предполагать, что дѣйствіе свѣта состоитъ въ разложеніи хлористаго серебра на хлоръ и металлическое серебро. Дѣйствительно, хлористое серебро, современемъ, становится все болѣе и болѣе темнымъ. Бромистое и іодистое серебро измѣняются при дѣйствіи свѣта гораздо медленнѣе и, по нѣкоторымъ наблюденіямъ, въ чистомъ видѣ даже вовсе неспособны разлагаться, по крайней мѣрѣ они не перемѣняются въ вѣсѣ отъ дѣйствія свѣта, такъ что, если въ нихъ и происходитъ измѣненіе, то оно состоитъ въ перемѣнѣ строенія, а не въ разложеніи, какъ для хлористаго серебра [24 bis]. Отъ дѣйствія свѣта $AgCl$ измѣняется въ вѣсѣ, что показываетъ образованіе летучаго продукта, а полученіе металлическаго серебра, при раствореніи амміакомъ, показываетъ выдѣленіе хлора. Это послѣднее дѣйствительно совершается при дѣйствіи свѣта, но разложеніе не происходитъ на хлоръ и серебро, а сопровождается образованіемъ полухлористаго серебра Ag^2Cl , имѣющаго бурій цвѣтъ. Оно же, при многихъ реакціяхъ, легко разлагается на металлическое и хлористое серебро: $Ag^2Cl = AgCl + Ag$. Такое измѣненіе химическаго состава и строенія галогидныхъ солей серебра отъ дѣйствія свѣта служитъ основаніемъ для **фотографіи**, потому что тронутыя свѣтомъ галогидныя соединения серебра выдѣляютъ, затѣмъ, при дѣйствіи восстановителей [25], изъ раствора серебра

[24 bis] Примѣняемая нынѣ чаще всего броможелатинная фотограф. пластинка, вѣроятно, содержитъ галогидныя соли серебра въ особомъ коллоидальномъ состояніи, какъ можно судить потому, что сказано въ выноскѣ 25 bis.

[25] Ихъ называютъ въ фотографіи „проявителями“. Обыкновеннѣйшіе проявители суть растворы $FeSO_4$, пирогаллинъ, циневаевая соль закиси желѣза, гидроксиламинъ, гидроксинаозъ (дѣйствіе его особенно хорошо и примѣненіе удобно), сѣристокалеіевая соль и т. п. Химическіе процессы фотографіи имѣютъ большой интересъ не только практическаго, но и теоретическаго свойства, но я считаю невозможнымъ въ этомъ краткомъ руководствѣ вдаваться въ столь частную

мелкое металлическое серебро — чернаго цвѣта, а такое серебро (также

область, еще мало разработанную съ теоретической стороны. Тѣмъ не менѣе остановимся надъ нѣкоторыми сторонами этого предмета, представляющими интересъ въ чисто химическомъ смыслѣ, а особенно на томъ, что касается полухлористаго серебра Ag^2Cl (см. вын. 19) и *фото-солей* (вын. 23). Несомнѣнно, что $AgCl$, темнѣя отъ дѣйствія свѣта, уменьшается въ вѣсѣ, и надо полагать, что при этомъ образуется смѣсь $AgCl$ съ Ag^2Cl и съ Ag , но удивленіе полухлористаго серебра удалось только въ послѣднее время Гюнцу при помощи полученнаго имъ (см. вын. 24) Ag^2F . Многие (въ томъ числѣ Hodgkinson) принимали, что при распаденіи $AgCl$ отъ дѣйствія свѣта образуется хлорокись серебра. Опыты Керри-Ли (1889), а также и А. Ричардсона (1891) показали, что въ составъ образующагося продукта вовсе нѣтъ кислорода и потемнѣніе $AgCl$ обуславливается вѣроятнѣе всего образованіемъ Ag^2Cl . Это вещество было удивленіе Гюнцемъ (1891) при пропусканіи HCl надъ кристалл. Ag^2F (вын. 24). Аналогичнымъ образомъ, пропуская H_2 , получено Ag^2J , а пропуская H_2S , также и Ag^2S . Лучшее всего Ag^2Cl получается дѣйствіемъ треххлористаго фосфора на Ag^2F . Ag^2Cl обладаетъ легко сгнѣивающейся окраской съ оттѣнками отъ фиолетовокраснаго цвѣта до фиолетовочернаго цвѣта. При дѣйствіи свѣта получается такое же (изомерное) вещество темнаго цвѣта, которое при нагреваніи распадается на $AgCl + Ag$. Синеродистый калий, дѣйствуя на Ag^2Cl , даетъ $Ag + AgCN + KCl$, на основаніи чего можно было измѣрить теплоту образованія Ag^2Cl : она $= 29,7$, тогда какъ тепло образованія $AgCl = 29,2$, т. е. реакція $2AgCl = Ag^2Cl + Cl$ отвѣчаетъ поглощенію 28,7 больш. калорий. Если допустить образованіе подобнаго соед. при дѣйствіи свѣта, то становится понятнымъ, что его энергія затрачивается на указанное разложеніе. Керри-Ли (1892) подвергаетъ $AgCl$, $AgBr$ и AgJ давленію (конечно въ темнотѣ) въ 3000 атмосферъ и растиранію съ водою въ ступкѣ и замѣтилъ измѣненіе въ цвѣтѣ, показывавшее начало разложенія, которому благоприятствуютъ при дѣйствіи свѣта и возникающіе молекулярные токи (Лермантовъ, Егоровъ). Измѣненія отъ дѣйствія свѣта въ цвѣтѣ галогидныхъ солей серебра и способность ихъ послѣ того давать при дѣйствіи „проявителей“ видимое фотографическое изображеніе нынѣ должно считать связаннымъ съ началомъ разложенія AgX , ведущимъ къ образованію Ag^2X , и разнообразныя по оттѣнкамъ цвѣта фото-соли считать системами, содержащими такія Ag^2X . Керри Ли получилъ такія фото-соли не только путемъ дѣйствія свѣта, но и многими иными, которые мы перечислимъ для доказательства того, что онѣ содержатъ продукты неполнаго соед. Ag съ галогидами, а за такія и должно считать Ag^2X . Фото-соли получены: 1) при неполномъ хлорированіи серебра; 2) при неполномъ разложеніи Ag^2O или Ag^2CO_3 нагреваніемъ съ по-

золото, получающееся изъ „виража“ или золотого раствора, применяемого фотографами и осаждающаго Au, возстановляемое серебромъ) и даетъ рисунокъ фотографическихъ изображеній.

Нерастворимость галоидныхъ соединений серебра служитъ основаніемъ для многихъ приемовъ въ химической практикѣ. Такъ, посредствомъ этой реакціи можно получить изъ галоидной соли даннаго металла соли азотной и другихъ кислотъ, напр., $\text{RCl}^2 + 2\text{AgNO}_3 = \text{R}(\text{NO}_3)^2 + 2\text{AgCl}$. Особенно же часто пользуются образованіемъ галоидныхъ соединений серебра при изслѣдованіи органическихъ веществъ: берутъ, напр., какой-нибудь продуктъ металлепсін, содержащій іодъ или хлоръ, и нагревають его съ серебряною солью или съ серебряною окисью, тогда серебро съ галоидомъ даетъ галоидную соль, а элементы, бывшіе въ соединеніи съ серебромъ, становятся на мѣсто галоидовъ. Такъ превращаютъ, напр., бромистый этиленъ $\text{C}^2\text{H}^4\text{Br}^2$ нагреваніемъ съ уксусно-серебряною солью $2\text{C}^2\text{H}^3\text{AgO}^2$ въ уксусно-этиленовый эфиръ $\text{C}^2\text{H}^4(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2$ и бромистое серебро. Еще чаще пользуются нерастворимостью галоидныхъ соединений серебра для выдѣленія



Ж. С. Стасъ (Jean Servais Stas) 1813—1891.

хлора и для опредѣленія количества серебра и галоидовъ. Если требуется, напр., опредѣлить количество хлора въ данномъ растворѣ, когда въ немъ хлоръ находится въ видѣ хлористаго ме-

слѣдующей обработкою галоидною кисл.; 3) дѣйствіемъ азотной кис. или $\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^3$ на Ag^2Cl . 4) смѣшеніемъ раствора AgNO_3 съ гидратами FeO, MnO и CrO и осажденіемъ HCl, 5) обработкою HCl продукта, получающагося при возстановленіи лимонно-сереб. соли въ водородѣ (вын. 19) п 6) дѣйствіемъ молочнаго сахара на AgNO_3 въ смѣси съ содою и затѣмъ съ HCl. Всѣ эти реакціи должны вести къ образованію продуктовъ неполнаго соединенія съ галоидомъ и даютъ фото-соли таковаго же разнообразнаго цвѣта, какъ и тѣ, котор. получаютъ при дѣйствіи проявителей на освѣщенныхъ галоидныхъ соли серебра.

талла, къ нему прибавляютъ раствора азотносеребряной соли, пока образуется осадокъ. При этомъ жидкость **взбалтываютъ**, тогда хлористое серебро легко осаждается въ видѣ тяжелыхъ ключевъ. Такимъ образомъ можно вполне осадить весь хлоръ изъ раствора, не прибавляя даже избытка азотно-серебряной соли, потому что въ свѣтлой жидкости можно ясно наблюдать — образуется или нѣтъ осадокъ, если прибавляется новое количество азотно-серебряной соли, и потому можно достигъ того, что весь хлоръ будетъ выдѣленъ изъ раствора, и притомъ серебро не будетъ взято въ избытокъ. Такимъ образомъ можно прибавить къ раствору, содержащему хлоръ, столько

серебра, сколько нужно для полнаго осажденія, а по количеству израсходованнаго раствора азотносеребряной соли можно судить о количествѣ бывшаго хлора, если предвзято будетъ извѣстно содержаніе азотносеребряной соли въ данномъ растворѣ [25 bis]. Пайныя отношенія и предварительные опыты съ чистою солью, напр., NaCl, покажутъ по количеству AgNO_3 количество хлора. Подробности этихъ приемовъ должно искать въ аналитической химіи [25 tri].

Точные опыты, преимущественно же изслѣдованія брюссельскаго профессора **Стаса**, показываютъ то отношеніе, ко-

[25 bis] Для того чтобы уловить моментъ окончанія реакціи, къ титруемому раствору хлористаго металла прибавляютъ нѣсколько капель раствора K^2CrO_4 ; пока не весь хлоръ осѣтъ въ видѣ AgCl , осадокъ (послѣ взбалтыванія) безцвѣтенъ, а когда весь хлоръ осѣтъ, образуется Ag^2CrO_4 , окрашивающее осадокъ въ красно-бурый цвѣтъ; это зависитъ отъ того, что Ag^2CrO_4 съ HCl даетъ AgCl . Жидкость, для точности опредѣленія должна имѣть среднюю реакцію на лакмусъ.

Отличался явную и часто применяемую нерастворимостію, хлористое серебро не выдѣляется въ видимый осадокъ, а остается нѣкоторое время въ видѣ коллоидальнаго (прозрачнаго) раствора (гидрозоля), если образуется

торое существуетъ между серебромъ и хлористыми металлами, вполне реаги-

рующими между собою. Эти изслѣдованія привели къ **опредѣленію атомныхъ**

въ присутствіи избытка клея и т. п. коллоидальныхъ веществъ (даже крипаго раствора сахара, по Lobry de Bruyn, 1902). Это явленіе находится въ связи съ дѣлюю сужую другихъ — еще недостаточно обобщенныхъ — явлений, подобныхъ растворамъ самихъ металловъ (напр. раствор. серебро, см. выше) и ихъ сѣрнистыхъ соединений. Наводитъ это на мысль о томъ, что переходъ изъ жидкаго — раствора въ состояніе твердыхъ веществъ, т. е. новое образованіе твердаго вещества начинается, повидимому, *всегда* съ коллоидальнаго состоянія (гидрозоля), которое однако въ остальныхъ условіяхъ *очень быстро* превращается въ нерастворимое (гидрозоля) кристаллическое. Изслѣдованія Таммана позволяютъ дѣлать такое заключеніе, и вопросы этого рода должно считать передовыми и могущими имѣть большое значеніе во всей физикѣ и химіи.

[25 tri] Съ галогенными солями серебра весьма сходно **синеродистое серебро** Ag_2CN_2 . Получается оно, подобно хлористому серебру, чрезъ прибавленіе въ азотно-серебряной соли синеродистаго калия. Тогда образуется бѣлый осадокъ, едва растворимый въ кипящей водѣ. Слабыя кислоты также не растворяютъ его, какъ и хлористое серебро. Впрочемъ, азотная кислота при нагреваніи его растворяетъ и не только іодистый водородъ, но и хлористый водородъ измѣняетъ синеродистое серебро, превращая его въ AgCl и Hg_2I_2 . Но щелочи не дѣйствуютъ на синеродистое серебро, хотя онѣ и дѣйствуютъ на другія галогенныя соли серебра. Амміакъ также, какъ и растворы синеродистыхъ щелочныхъ металловъ, растворяетъ синеродистое серебро, какъ и хлористое серебро. Въ послѣднемъ случаѣ образуются двойныя синеродистыя соли, напримеръ, KAg_2CN_2 . Испаряя растворъ синеродистаго серебра въ синеродистомъ калиѣ, получаютъ эту двойную соль въ кристаллическомъ видѣ. Она гораздо постояннѣе самого синеродистаго серебра, имѣетъ среднюю реакцію и не измѣняется на воздухѣ, не имѣетъ во влажномъ видѣ запаха синильной кислоты, (какъ KCN). Многія кислоты, дѣйствуя на растворъ этой двойной соли, выдѣляютъ нерастворимое синеродистое серебро. Металлическое серебро, растворяясь въ присутствіи воздуха въ растворѣ синеродистаго калия, образуетъ ту же самую двойную соль и ѣдкое кали, а когда хлористое серебро растворяется въ синеродистомъ калиѣ, образуется, кромѣ KAg_2CN_2 , хлористый калий. Эта двойная соль серебра употребляется для гальваническаго серебрения. Для этой цѣли къ раствору ея прибавляютъ синеродистаго калия, иначе при дѣйствіи гальваническаго тока выдѣляется не серебро, а синеродистое серебро. Если въ такой растворъ будутъ погружены два электрода, одинъ положительный — изъ серебра а другой отрицательный — изъ мѣди, то на послѣднемъ будетъ отлагаться серебро, а серебро положительнаго электрода будетъ растворяться въ жидкости, и такимъ образомъ она будетъ

сохранять то содержаніе металла, которое въ ней первоначально заключалось. Если при этомъ, вмѣсто отрицательнаго электрода, взять какой нибудь мѣдный предметъ, хорошо очищенный отъ всякихъ нечистотъ, то серебро отлагается на немъ равномернымъ слоемъ, что и составляетъ тотъ видъ **серебрения мокрымъ путемъ**, какой употребляется нынѣ чаще всего въ практикѣ. Растворъ одной части азотнокислаго серебра въ 30 и до 50 частяхъ воды, смѣшанный съ растворомъ синеродистаго калия въ такомъ количествѣ, чтобы образующійся осадокъ синеродистаго серебра вновь растворился, даетъ матовую поверхность серебра, но если употребить вдвое большее количество воды, то же самое смѣшеніе даетъ блестящую поверхность.

Серебрение мокрымъ путемъ, также какъ и золоченіе, вытѣснило уже въ значительной мѣрѣ прежній способъ серебрения **чрезъ огонь**, потому что этотъ послѣдній способъ, состоящій въ раствореніи серебра въ ртути и въ нанесеніи ртутнаго раствора (амальгамы серебра) на поверхность предмета, а потомъ въ испареніи ртути, представляетъ значительное неудобство — по ядовитости ртутныхъ паровъ. Кромѣ этихъ способовъ, существуетъ еще способъ серебрения, основанный на прямомъ вытѣсненіи серебра изъ его соединений другими металлами, напр., мѣдью. Мѣдь восстанавливаетъ серебро изъ его соединений, и выдѣляющееся серебро отлагается на мѣди. Такъ, напр., растворъ хлористаго серебра въ сѣрноватистонатріевой соли въ присутствіи мѣди выдѣляетъ на поверхность послѣдней слой серебра. Еще лучше для этой цѣли прямо брать чистую **сѣрнисто-серебряную соль**. Эта послѣдняя криговляется, смѣшивая растворъ азотносеребряной соли съ избыткомъ амміака и прибавляя насыщенный раствора сѣрноватроновой соли, а потомъ спирта, который выдѣляетъ изъ раствора сѣрнисто-серебряную соль. Эта послѣдняя и ея растворъ разлагаются мѣдью весьма легко. Металлическое желѣзо производитъ такое разложеніе, и съ помощію раствора въ сѣрноватисто-натровой соли можно легко серебрить желѣзные и стальные предметы. Впрочемъ, мѣдь и тому подобныя металлы можно серебрить даже съ помощію хлористаго серебра: если хлористое серебро съ небольшимъ количествомъ кислоты растереть на поверхности мѣди, то на послѣдней осаждаются серебро, возстановляемое мѣдью.

Серебрение приложимо не только къ металлическимъ предметамъ, но также къ стеклу, фарфору и т. п. Серебрение стекла производится для различныхъ цѣлей: такъ, напр., посеребренныя внутри стеклянные шары служатъ для украшенія и представляютъ зеркальную поверхность. Обыкновенныя зеркальныя стекла, посеребреныя съ одной стороны, составляютъ зеркала, имѣющія большое преимущество предъ тѣми, гдѣ отражающею поверхностію служатъ амальгама олова, п. ч. даютъ изображенія, болѣе близкія къ есте-

ѣсовъ или **павъ** Ag, Na, K, Cl, Br, J и др. и отличаются образцовою точностью, а потому мы опишемъ ихъ хотя вкратцѣ. Такъ какъ изъ хлористыхъ металловъ для осажденія серебра чаще всего употребляется поваренная соль, тѣмъ болѣе, что ее легко получить въ чистомъ видѣ, то мы и приведемъ здѣсь численныя наблюденія, добытыя Стасомъ, для указанія соотношенія между количествами хлористаго натрія и серебра, реагирующими между собою. Стасъ получилъ сперва совершенно чистую поваренную соль. Для этого была взята чистая каменная соль, содержащая только небольшую подмѣсь магnezіальныхъ и известковыхъ соединеній и, сверхъ того, небольшое количество поташныхъ солей. Такая соль была растворена въ водѣ, и насыщенный растворъ испарялся кипяченіемъ. При кипяченіи выдѣлялся хлористый натрій, а кипящій маточный разсолъ, содержащій подмѣси, былъ слитъ. Къ полученной соли прибавлены 65%-й спиртъ и хлористая платина, для того, чтобы удерживать въ осадкѣ всѣ соли калия съ нѣкоторою частью солей натрія. Полученный спиртовой растворъ, содержащій въ себѣ хлористый натрій и хлористую платину, былъ смѣшанъ съ растворомъ чистаго нашатыря, для того,

чтобы удалить PtCl⁴. Послѣ осажденія полученный растворъ былъ испаренъ въ платиновой ретортѣ, а потомъ собраны отдѣльныя части кристаллизаціи такой очищенной поваренной соли. Та же самая соль приготовлена была изъ сѣрнатровой соли, изъ винно-натровой соли, изъ азотнатровой соли и изъ двойной платиновой соли, для того, чтобы имѣть хлористый натрій, приготовленный различными способами и изъ различныхъ источниковъ, и всѣ виды хлористаго натрія были очищены и изслѣдованы по отношенію къ серебру. Всѣ 10-ть образцовъ NaCl послѣ высушиванія (отвѣщенные количества) растворялись въ водѣ и смѣшивались съ растворомъ отвѣшеннаго количества совершенно чистаго серебра въ азотной кислотѣ. Серебра бралось немного болѣе, чѣмъ сколько слѣдуетъ для разложенія поваренной соли, и когда, послѣ прилитія всего раствора серебра, хлористое серебро осѣло, тогда въ жидкости опредѣляли посредствомъ раствора хлористаго натрія извѣстной крѣпости количество серебра, оставшагося въ избыткѣ. Растворъ поваренной соли прибавлялся до тѣхъ поръ, пока образовался осадокъ. Такимъ образомъ, въ результатѣ опредѣлялось, сколькимъ частямъ поваренной соли соотвѣствуютъ 100 частей по вѣсу серебра. Результатъ десяти опредѣлений состоялъ въ томъ, что на 100 частей серебра для полнаго осажденія требуется отъ 54,2060 до 54,2093 частей хлористаго натрія. Разница столь незначительна, что оказываетъ ничтожное вліяніе на дальнѣйшій результатъ вычисленій. Въ среднемъ, десять опытовъ показали, что 100 частей серебра реагируютъ съ 54,2078 частями хлористаго натрія. Чтобы узнать отсюда отношеніе между хлоромъ и серебромъ, должно было опредѣлить количество хлора, заключающееся въ 54,2078 частяхъ хлористаго натрія или, что все равно, количество хлора, соединяющагося съ 100 частями серебра. Для этого опредѣленія Стасъ произвелъ рядъ наблюденій надъ количествомъ хлористаго серебра, получающагося изъ 100 частей серебра. Четыре синтеза сдѣланы были имъ въ этомъ отношеніи. Первый синтезъ состоялъ въ

ственнымъ по цвѣту, влѣдствие близости серебра. Для оптическихъ инструментовъ, напр. для телескоповъ, вогнутыя зеркала производятъ въ настоящее время съ помощью серебрянія стеклянныя вогнутыя поверхности, предварительно отшлифованныхъ въ надлежащія формы. **Серебрѣніе стекла** основывается на томъ, что серебро, возстановляясь изъ нѣкоторыхъ растворовъ, ложится равномерно, совершенно однородно, сплошною, хотя и весьма тонкою, массою образуя зеркальную блестящую поверхность. Свойствомъ возстановлять серебро въ такомъ видѣ обладаютъ въ особенности нѣкоторые органическія вещества. Изъ нихъ особенно извѣстенъ (вообще алдегиды) обыкновенный уксусный алдегидъ C²H⁴O, который способенъ легко окисляться на воздухѣ и давать уксусную кислоту C²H⁴O³. Окисленіе его совершается также легко на счетъ окисъ серебра, когда въ подмѣси находится нѣкоторое количество амміака. Окисъ серебра отдаетъ кислородъ алдегиду, и серебро, изъ нея возстановленное, отлагается въ металлическомъ видѣ равномерно, гладкимъ слоемъ. Такимъ же образомъ дѣйствуютъ нѣкоторые сахаристыя вещества, нѣкоторыя органическія кислоты, напр., винная и т. п.

образованіи хлористаго серебра посредствомъ дѣйствія хлора при краснокальильномъ жарѣ на серебро. Опытъ показалъ, что 100 частей серебра даютъ 132,841, 132,843 и 132,843 хлористаго серебра. Второй способъ опредѣленія состоялъ въ томъ, что данное количество серебра растворено было въ азотной кислотѣ и осаждалось посредствомъ газообразной хлористо-водородной кислоты, пущенной на поверхность жидкости; полученная масса испарялась въ темнотѣ для удаленія азотной кислоты и избытка соляной, а оставшееся хлористое серебро было сплавлено сперва въ атмосферѣ хлористаго водорода, а потомъ въ воздухѣ. При этомъ хлористое серебро не промывалось, а потому никакой потери чрезъ раствореніе не могло происходить. Два опыта, сдѣланные въ этомъ отношеніи, показали, что 100 частей серебра даютъ 132,849 и 132,846 частей хлористаго серебра. Третій рядъ опредѣленій сдѣланъ былъ также въ растворахъ, осаждая растворъ азотно-серебряной соли нѣкоторымъ избыткомъ хлористоводороднаго газа. Всего хлористаго серебра получено 132,848. Наконецъ, четвертое опредѣленіе было произведено посредствомъ осажденія раствореннаго серебра растворомъ нашатыря, причемъ, въ промывной водѣ, оказалось значительное количество (0,3175) серебра, перешедшаго въ растворъ: на 100 частей серебра получилось всего хлористаго серебра 132,8417. Такимъ образомъ, изъ семи опредѣленій, оказывается въ среднемъ результатѣ, что 100 частей серебра даютъ 132,8445 частей хлористаго серебра, т. е. 32,8445 частей хлора способны соединяться съ 100 частями серебра и съ тѣмъ количествомъ натрія, которое заключается въ 54,2078 частяхъ хлористаго натрія. Эти наблюденія показываютъ, что 32,8445 частей хлора соединяются съ 100 частями серебра и съ 21,3633 частями натрія. Посредствомъ этихъ чиселъ, выражающихъ отношеніе между вѣсами паевъ Cl, Ag и Na, можно было бы опредѣлить и атомные ихъ вѣса, т. е. пайное количество названныхъ элементовъ по отношенію къ одной вѣсовой части водорода или къ 16-ти частямъ кислорода,

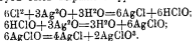
еслибъ былъ извѣстенъ рядъ такихъ же точныхъ опредѣленій для реакцій между водородомъ или кислородомъ съ однимъ изъ названныхъ элементовъ — хлоромъ, натріемъ или серебромъ. Если опредѣлить количество хлористаго серебра, получающееся изъ хлорновато-серебряной соли, AgClO_3 , то получится отношеніе между пайми хлористаго серебра и кислорода, такъ что, принявъ количество кислорода за постоянную величину, можно по этой реакціи узнать пай хлористаго серебра, а по предыдущему — и пайное количество хлора и серебра, потому что отношеніе паевъ хлора и серебра предыдущими опредѣленіями было утверждено. Для этого нужно было получить сперва чистую хлорновато-серебряную соль. Для того Стасъ дѣйствовалъ газообразнымъ хлоромъ на окись серебра и углесеребряную соль, взболтанную въ водѣ [26]. Разложеніе полученной

[26] Вотъ какъ исполнѣн образцово, по ясности и точности, описываетъ онъ явленіе, происходящее при этомъ: „Если въ водѣ взболтать окись серебра или углесеребряную соль и прибавить избытокъ воды, насыщенной хлоромъ, то все серебро превращается въ хлористое, подобно тому, какъ это совершается съ окисью ртути и углертутной солью, вода же содержитъ тогда, кромѣ избытка хлора, только одну чистую хлорноватистую кислоту безъ малѣйшихъ слѣдовъ хлорной или хлорноватой кислоты. Если при постоянномъ взбалтываніи пропускать струю хлора въ воду, содержащую *избытокъ окиси серебра* или углесеребряной соли, то реакція тождественна съ предыдущей: образуются хлористое серебро и хлорноватистая кислота. Но эта кислота остается не долго въ свободномъ состояніи. Она мало-по-малу дѣйствуетъ на окись серебра и даетъ *хлорноватисто-серебряную соль* (т. е. AgClO). Если, спустя нѣсколько времени, прекратить токъ хлора, но продолжать *взбалтывать*, то жидкость теряетъ характеристическій запахъ хлорноватистой кислоты, сохраняя энергическую способность обезвѣживанія, потому что образующаяся хлорноватисто-серебряная соль легко растворима въ водѣ. Эта соль въ присутствіи избытка окиси серебра сохраняется безъ разложенія нѣсколько дней, но она чрезвычайно непостоянна, когда нѣтъ окиси серебра или углесеребряной соли въ избыткѣ. До тѣхъ поръ, пока растворъ хлорноватисто-серебряной соли взбалтывается съ окисью серебра, жидкость сохраняетъ свою прозрачность и бѣлящую способность, но лишь только ее оставить въ спокойномъ состояніи, и окись осядетъ, жидкость сильно мутится и выдѣляетъ большія хлопья хлористаго серебра, такъ что сперва отсѣвшая темная окись серебра покрывается бѣлымъ осадкомъ. Жид-

хлорновато-серебряной соли производилось посредством дѣйствія на нее раствора сѣрнистой кислоты. Предварительно соль была сплавлена осторожнымъ нагрѣваніемъ при 243°. Для анализа былъ употребленъ насыщенный при 0° растворъ сѣрнистой кислоты. Сѣрнистая кислота окисляется на счетъ хлорновато-серебряной соли въ разбавленныхъ растворахъ даже при низкихъ температурахъ весьма легко при постоянномъ взбалтываніи жидкости, причемъ получаются сѣрная кислота и хлористое серебро: $\text{AgClO}^3 + 3\text{SO}^2 + 3\text{H}^2\text{O} = \text{AgCl} + 3\text{H}^2\text{SO}^4$. После разложенія полученная жидкость подвергалась испаренію, и остатокъ хлористаго серебра былъ взвѣшенъ. Итакъ: берется опредѣленный вѣсъ AgClO^3 , превращается въ AgCl и вѣсъ этого послѣдняго опредѣляется. Анализъ, произведенный этимъ способомъ, далъ слѣдующія цифры, означающія, какъ и въ предыдущемъ, вѣсъ въ безвоздушномъ пространствѣ, находимый чрезъ поправку взвѣшиваній, полученныхъ въ воздухѣ. Въ первомъ опытѣ оказалось, что 138,7890 граммовъ хлорновато-серебряной соли дали 103,9795 частей хлористаго серебра, а во вто-

ромъ опытѣ — что 259,5287 граммовъ соли дали 194,44515 граммовъ хлористаго серебра, послѣ сплавленія котораго оказалось 194,4435 граммовъ. Средній результатъ обоихъ опытовъ, переведенный на проценты, показываетъ, что 100 частей хлорновато-серебряной соли содержатъ 74,9205 хлористаго серебра и 25,0795 част. кислорода. Отсюда можно опредѣлить пайный вѣсъ хлористаго серебра, потому что при разложеніи хлорновато-серебряной соли образуется три атома кислорода и пайный вѣсъ хлористаго серебра: $\text{AgClO}^3 = \text{AgCl} + 3\text{O}$. Принимая, что атомы кислорода вѣсятъ 16, найдемъ, что пайный вѣсъ хлористаго серебра, судя по среднему результату, равенъ 143,395. Итакъ, если $\text{O} = 16$, вѣсъ AgCl 143,395, а такъ какъ въ хлористомъ серебрѣ заключается, судя по предыдущему, на 100 частей серебра 32,8445 части хлора, то вѣсъ атома серебра [26 bis] будетъ 107,94, а хлора 35,45. Вѣсъ атома натрія опредѣлится изъ того, что въ хлористомъ натрѣ на 21,3633 части натрія находится 32,8445 части хлора, слѣдовательно, $\text{Na} = 23,05$. Такой выводъ получается чрезъ анализъ хлорновато-серебряной соли. Этотъ выводъ произвѣренъ былъ посредствомъ анализа хлорновато-каліевой соли, разлагая послѣднюю посредствомъ нагрѣванія и опредѣляя вѣсъ получающагося KCl и производя то же самое разложеніе посредствомъ прокаливанія въ струѣ хлористоводороднаго газа. Этимъ опредѣлился пайный вѣсъ хлористаго калия, а другимъ рядомъ опредѣленій утверждено было отношеніе между хлоромъ, калиемъ и серебромъ, какъ ранѣе было указано опредѣленіе отношенія Na , Cl и Ag . Слѣдовательно, можно было вывести вѣса атомовъ хлора, серебра и калия, совокупляя эти данныя съ анализомъ хлорновато-серебряной соли и синтезомъ хлористаго серебра. Согласіе выводовъ показало, что опре-

кость тогда теряетъ бѣлѣющую способность и заключаетъ только хлорновато-серебряную соль (т. е. AgClO^3) въ растворѣ, имѣющую щелочную реакцію отъ небольшого количества растворенной окиси. Такимъ образомъ, реакція, послѣдовательно совершавшаяся при этомъ, могутъ быть выражены уравненіями:



На основаніи предыдущаго Стаса даетъ слѣдующій способъ получения хлорновато-серебряной соли. Дѣйствуютъ медленнымъ токомъ хлора на окись серебра, разболтанную въ водѣ, приводимой въ постоянное движеніе. По прекращеніи пропусканія хлора, продолжаютъ взбалтываніе, для того, чтобы свободную хлорноватистую кислоту перевести въ соль, тогда отдѣляютъ полученный растворъ хлорновато-серебряной соли отъ осадка избытка окиси серебра. Полученный растворъ самопроизвольно разлагается на хлористое серебро и хлорновато-серебряную соль. Чистая соль AgClO^3 не измѣняется отъ дѣйствія свѣта. Соль для дальнѣйшаго употребленія высушивалась въ сухомъ воздухѣ при 150°. При этомъ просушиваніи необходимо устранить доступъ всякаго органическаго вещества; для этого воздухъ былъ прощженъ чрезъ вату и слой накаленной окиси мѣди.

Основы химіи.

[26 bis] Данныя опредѣленій Стаса въ новѣйшее время вновь перечислены, въ нихъ введены нѣк. поправки и мы приводимъ даде уже средній результатъ расчетовъ В. Д. Платса, Томсена и Кларка, какъ и въ основ. ной таблицѣ предисловія, откинувъ сомнительныя тысячныя доли.

дѣленія, сдѣланныя вышеприведенными путями, совершенно правильны и не зависятъ въ значительной мѣрѣ отъ тѣхъ приемовъ, которые были употреблены въ предыдущемъ, такъ какъ пай серебра и хлора получались тѣ же, какъ и вышеприведенные. Разница, конечно, получилась, но въ такихъ дробяхъ, которая уже несомнѣнно зависитъ отъ погрѣшностей, свойственныхъ каждому взвѣшиванію и опыту. Вѣсъ атома серебра былъ установленъ Стасомъ также посредствомъ синтеза сѣрнистаго серебра и анализа сѣрно-серебряной соли. Этимъ способомъ получено для него число 107,920. Синтезъ іодистаго серебра и анализъ іодовато-серебряной соли дали для серебра число 107,928. Синтезъ бромистаго серебра съ анализомъ бромовато-серебряной соли далъ число 107,921. Синтезъ хлористаго серебра и анализъ хлорновато-серебряной соли дали въ среднемъ общемъ результатѣ число 107,937. Такимъ образомъ несомнѣнно, что пай серебра равенъ 107,9, а именно, болѣе 107,90 и менѣе 107,95, вѣроятное же среднее = 107,92. Такими способами Стасъ опредѣлялъ пай многихъ другихъ элементовъ: литія, калия, натрія, брома, хлора, іода, а также азота, потому что опредѣленіе количества азотносеребряной соли, полученной изъ даннаго количества серебра, даетъ уже пай азота.

Точныя изслѣдованія, произведенныя Стасомъ относительно атомныхъ вѣсовъ названныхъ выше элементовъ, имѣютъ важное значеніе для разрѣшенія вопроса о томъ: дѣйствительно ли атомные вѣса элементовъ могутъ быть выражены цѣлыми числами, если за единицу атомныхъ вѣсовъ принять атомный вѣсъ водорода. Проутъ, въ началѣ этого столѣтія, высказалъ такое предположеніе и утверждалъ, что атомные вѣса элементовъ кратны съ атомнымъ вѣсомъ водорода. Послѣдующія затѣмъ опредѣленія Берцеліуса, Пенни, Маршана, Мариньяка, Дюма и въ особенности Стаса показали несправедливость этого заключенія, уже потому, что, напр., для цѣлаго ряда элементовъ оказались атомные вѣса съ дробною величиною, напр., для хлора—около 35,5. Въ виду этого Мариньякъ

и Дюма утверждали, что атомные вѣса элементовъ выражаются или цѣлыми числами въ отношеніи къ водороду, или числами, въ которыя входятъ простые дробныя величины $\frac{1}{2}$ и $\frac{1}{4}$. Но изслѣдованія Стаса и это послѣднее предположеніе отрицаютъ. Даже между паемъ водорода и кислорода не существуетъ, сколько то понынѣ извѣстно, того простого отношенія, какое требуется по гипотезѣ Проута [27],

[27] Смыслъ этой гипотезы, для подтвержденія или опроверженія которой произведено было чрезвычайно много продолжительныхъ изслѣдованій, весьма важенъ и заслуживаетъ того вниманія, которое ей было придано. Дѣйствительно, если бы оказалось, что атомные вѣса этихъ элементовъ могутъ быть выражены цѣлыми числами по отношенію къ водороду, или если бы, по крайней мѣрѣ, они оказались соизмѣрны между собою, то можно было бы съ увѣренностью предполагать, что элементы, при всемъ своемъ матеріальномъ (качественномъ) различіи, образованы одною матеріею, различнымъ образомъ сгущенною или сгруппированною въ постоянныя, неразрушающіяся въ нашихъ условіяхъ группы, которыя мы называемъ атомами простыхъ тѣлъ. Сперва полагали даже, что простая тѣла суть не что иное, какъ сгущеніе водорода; но когда оказалось, что атомные вѣса элементовъ не могутъ выражаться цѣлыми числами въ отношеніи къ атомному вѣсу водорода, тогда можно было, однако, предположить, что существуетъ нѣкоторая первичная матерія, изъ которой составлены и водородъ, и всѣ другія простые тѣла. Если бы оказалось, что четыре атома этой матеріи образуютъ атомъ водорода, то атомъ хлора представлялся бы состоящимъ изъ 142 атомовъ этого вещества, вѣсъ атома котораго равенъ 0,25. Но въ такомъ случаѣ атомные вѣса всѣхъ элементовъ должны были бы выражаться цѣлыми въ отношеніи къ вѣсу атома этой первоначальной матеріи (протія по Круксу). Положимъ вѣсъ атома этой матеріи равнымъ единицѣ, — вѣса всѣхъ атомовъ должны выражаться цѣлыми числами m , относительно этой единицы. Атомъ одного элемента, положимъ, вѣсилъ бы m , другого n , но какъ m , такъ и n должны были бы быть цѣлыми числами, слѣдовательно, атомные вѣса всѣхъ элементовъ должны бы находиться между собою въ простыхъ кратныхъ отношеніяхъ, т. е. атомные вѣса всѣхъ элементовъ были бы соизмѣримы. Но достаточно взглянуть на числа, полученные Стасомъ, и убедиться въ точности его опредѣленій, особенно приведенныхъ для серебра, чтобы это увлекательное представленіе если не вполне разрушилось, то сильно поколебалось. Поэтому мы должны отказаться отъ *уверенности* въ сложности извѣстныхъ намъ простыхъ тѣлъ. Это представленіе не находитъ подкрѣпленія ни въ извѣстныхъ намъ превращеніяхъ (потому что ни разу ни одно простое тѣло не было обра-

т. е. принявъ $O=16$, вѣсъ атома водорода равенъ не 1, а большей вели-

чинѣ, именно не менѣе 1,007 и не болѣе 1,009, въ среднемъ—1,008. Такой вы-

щено въ другое простое тѣло), ни въ солизмѣрности атомныхъ вѣсовъ, свойственныхъ элементамъ. Ее нельзя ни отрицать, ни допускать, по недостатку данныхъ, хотя гипотеза о сложности простыхъ тѣлъ и объ единствѣ ихъ вѣсъ и весьма увлекательна своею общностью. Мариньякъ старался, однако, пошатнуть заключенія Стаса о несоизмѣрности атомныхъ вѣсовъ, предполагая, что въ его опредѣленіяхъ, какъ и въ опредѣленіяхъ вѣсъ прочихъ наблюдателей, вкралась ошибка, вовсе независящая отъ наблюдателя, напр., азотную соль можно представить себѣ веществомъ непостояннымъ, измѣняющимся при тѣхъ нагрѣваніяхъ, выпариваніяхъ и пр., которымъ она подвергается при реакціяхъ для опредѣленія вѣса пая серебра; можно даже представить себѣ, что въ азотно-серебряной соли содержится нѣкоторая подмѣсь, неудаляющаяся никакими изъ извѣстныхъ способовъ; можно полагать также, что часть элементовъ азотной кислоты выдѣляется отъ разлагающаго дѣйствія воды и при ея сплавленіи, и что мы имѣемъ дѣло не съ средней азотносеребряной солью, а съ нѣсколькимъ основнымъ или, быть можетъ, избыткомъ азотной кислоты неудаляемъ изъ соли. При такихъ предположеніяхъ наблюдаемый пай будетъ относиться не къ дѣйствительно опредѣленному химическому соединенію, а къ нѣкоторой смѣси, для которой не существуетъ вполне точныхъ пайныхъ отношеній. Такое предположеніе Мариньякъ подтверждаетъ тѣмъ, что выводы Стаса и другихъ наблюдателей относительно паявъ, наиболѣе точно изслѣдованныхъ, весьма близки къ предположенію о солизмѣрности атомныхъ вѣсовъ. Напр., пай серебра оказывается равнымъ 107,92, такъ что только на 0,08 разнится отъ цѣлаго числа 108, которое признается иногда для пая серебра; пай юда оказывается равнымъ 126,85, т. е. разнится отъ 127 на 0,15; пай натрія, азота, брома, хлора и литія еще ближе къ цѣлымъ или круглымъ числамъ, которыя иногда принимаются. Но предположеніе Мариньяка едва ли выдерживаетъ критику, хотя и весьма глубокомысленно. Дѣйствительно, если выразить, пай элементовъ, опредѣленныхъ Стасомъ по отношенію къ водороду, то близость паявъ элементовъ къ цѣлымъ числамъ уже уничтожается, потому что одна часть водорода соединяется въ дѣйствительности не съ 16-ю частями кислорода, а около съ 15,87, частями, слѣдовательно изъ вышеприведенныхъ чиселъ мы получимъ, принимая $H=1$, для пая серебра 107,12 для пая брома 79,36 п. т. д.—величины, удаляющіяся еще болѣе отъ цѣлыхъ чиселъ, чѣмъ прежде. Сверхъ того, если бы предположеніе Мариньяка было справедливо, то пай серебра, опредѣленный посредствомъ одной методы, напр., анализомъ хлорновато-серебряной соли, соединеннымъ съ синтезомъ хлористаго серебра, не сходилъ бы значительно съ паямъ того же элемента, опредѣленнымъ другимъ путемъ, напр., посредствомъ анализа юднонато-серебряной соли

и синтеза юдистаго серебра. Если въ одномъ случаѣ могла бы получиться основная соль, въ другомъ — кислая соль, и по анализу кислот соли получались бы другія числа, чѣмъ по анализу основной соли. Такимъ образомъ, соображенія Мариньяка не могутъ служить опорой для оправданія гипотезы Прота.

Въ заключеніе считаю неалишнимъ привести одно мѣсто изъ рѣчи, читанной мною (1889) въ лондонскомъ химическомъ обществѣ, гдѣ я касаюсь гипотезы о сложности простыхъ тѣлъ, признаваемыхъ въ химіи, именно по той причинѣ, что многіе старались примѣнить періодическій законъ для оправданія этой мысли, взятой изъ той глубокой древности, когда находили удобнымъ признавать много боговъ, но единую матерію*.

Вникая въ происхожденіе идеи объ единой первичной матеріи, легко видѣть, — что за отсутствіемъ индукціи изъ опыта — она ведетъ свое начало отъ научно-философскаго стремленія къ отысканію единства въ представляющемся всюду многообразіи индивидуальностей. Стремленіе это во времена классическаго могло находить себѣ удовлетвореніе только въ представленіяхъ о мірѣ нематеріальномъ, по отношенію же къ вещественному міру пришлось прибѣгнуть къ гипотезѣ, и въ ней предположительно признали единство матеріала, не будучи въ силахъ создать представленіе о возможности какого-либо другого вида единства, связывающаго отношенія вещества. Удовлетворяя тому же законному научному стремленію, естествознаніе нашло всюду въ мірѣ единство плана, единство силъ и единство вещества, и убѣдительные доводы науки нашего времени заставляютъ каждого увѣрится въ этихъ видахъ единства. Признавая единство во многомъ, необходимо, однако, произвести индивидуальность и видимое множество, всюду проявляющіяся. Давно сказано: дайте точку опоры и землю легко сдвинуть. Такъ должно сказать: дайте что-либо индивидуализированное и станетъ легко понять возможность видимаго многообразія. Иначе — единое какъ же дастъ множество? Естествознаніе нашло, послѣ великаго труда изслѣдованій, индивидуальность химическихъ элементовъ и потому оно можетъ нынѣ не только анализировать, но и синтезировать, понимать и охватывать какъ общее, единое, такъ и индивидуальное, множественное. Единое и общее, какъ время и пространство, какъ сила и движеніе, измѣняется послѣдовательно, допускаетъ интерполяцію, являя всѣ промежуточныя фазы. Множественное, индивидуальное, какъ мы сами, какъ простыя тѣла химіи, какъ члены своеобразной періодической функціи элементовъ, какъ дальновѣскія кратныя отношенія — характеризуется другимъ способомъ: въ немъ вездѣ видны — при связующемъ обшемъ — свои скачки, разрывы сплошности, точки, исчезающія отъ анализа безконечно малыхъ, отсутствіе промежутковъ. Химія нашла отвѣтъ на вопросы о причинѣ множества, и она, держась понятія о многихъ элементахъ,

водѣ прямыхъ опытныхъ изслѣдованій нельзя не считать имѣющимъ большее значеніе, чѣмъ предположительная мысль (гипотеза) Проута о кратности между вѣсами атомовъ элементовъ, что давало бы поводъ предполагать (но не утверждать) сложность природы элементовъ, общее ихъ происхожденіе изъ единой первичной матеріи и ожидать взаимнаго ихъ превращенія другъ въ друга. Всѣ подобныя мысли и ожиданія нынѣ, особенно благодаря Стасу, должно относить къ области, лишенной какой-либо опытной опоры, а потому не отвѣчающими дисциплинѣ положительныхъ свѣдѣній естествознанія.

Изъ платиновыхъ металловъ Ru, Rh и Pd по величинѣ атомнаго вѣса и по своимъ свойствамъ приближаются къ серебру, точно такъ, какъ аналоги желѣза (Fe, Co, Ni) приближаются во всѣхъ отношеніяхъ къ мѣди. Совершенно въ такомъ же положеніи, въ какомъ мѣдь и серебро находятся къ двумъ предыдущимъ рядамъ, стоитъ **золото** по отношенію къ тяжелымъ платиновымъ металламъ Os, Ir, Pt. Золото имѣетъ атомный вѣсъ, близкій къ ихъ атомному вѣсу [28], оно также имѣетъ большой уд. вѣсъ, какъ эти металлы, оно также даетъ разныя сте-

подчиненныхъ дисциплинѣ общаго закона, указываетъ выходъ изъ индійскаго исчезанія во всеобщемъ, даетъ свое мѣсто индивидуальному. Это мѣсто индивидуальности притомъ столь ограничено охватывающимъ, всеобщимъ—всеобщимъ, что составляетъ не болѣе какъ точку опоры для того, чтобы понять множество въ единствѣ*.

[28] По періодическому закону и аналогично съ Fe, Co, Ni, Cu, Zn, слѣдовало ждать, что въ рядѣ Os, Ir, Pt, Au, Hg атомные вѣса будутъ возрастать, а къ тому времени (1869), когда явился періодической законъ, числа Верцеліуса, Г. Розе и др. давали слѣдующія величины атомныхъ вѣсовъ: Os=200; Ir=197; Pt=198; Au=196; Hg=200. Оправданіе ожиданій періодическаго закона доставлено, во-первыхъ, новыми опредѣленіями (Seubert, Dittmar and M. Arthur) атомнаго вѣса платины, который оказался близкимъ къ 195, если принять O=16 (какъ нынѣ принято по Мариньку, Браунеру и др.), во-вторыхъ, тѣмъ, что Зейбертъ доказалъ, что атомный вѣсъ осмія дѣйствительно меньше, чѣмъ платины, и близокъ къ Os=191, а въ третьихъ, тѣмъ, что для золота, послѣ изслѣдованій Krüss, Thorge and Laurie, стало несомнѣннымъ, что его атомный вѣсъ болѣе, чѣмъ платины, а именно, близокъ къ 197.

пени окисленія, и всѣ слабыя и въ основномъ, и въ кислотномъ смыслѣ. Будучи близко къ Os, Ir, Pt, золото въ то же время способно образовать, подобно мѣди и серебру, соединенія, отвѣчающія типу RX, т. е. окись состава R²O; CuCl, AgCl и AuCl представляютъ вещества, сходныя значительно по своимъ физическимъ и химическимъ свойствамъ [28 bis]. Они нерастворимы въ водѣ, но растворяются въ соляной кислотѣ и амміакѣ, въ синеродистомъ калиѣ, сѣрноватистонатровой соли и т. п. Точно такъ, какъ мѣдь образуетъ переходъ отъ желѣзныхъ металловъ къ цинку и какъ серебро — отъ легкихъ платиновыхъ металловъ къ кадмію, такъ точно золото представляетъ переходъ отъ тяжелыхъ платиновыхъ металловъ къ ртути. Мѣдь даетъ солеобразныя соединенія типовъ CuX и CuX², серебро по типу AgX, золото же, кромѣ соединеній типа AuX, весьма легко и всего чаще образуетъ соединенія типа AuCl³. Соединенія этого типа часто переходятъ въ соединенія низшаго типа, какъ PtX⁴ въ PtX², и то же замѣтно въ элементахъ, слѣдующихъ по величинѣ атомнаго вѣса за золотомъ: Hg даетъ HgX² и HgX, Pt даетъ PtX³ и PtX, Pb даетъ PbX⁴ и PbX². Съ другой стороны, золото представляетъ въ качественномъ отношеніи то различіе отъ серебра и мѣди,

[28 bis] Въ выноскѣ 40, гл. 22, приведены термическія данныя для нѣк. соединеній мѣди типа CuX², теперь же мы приведемъ нѣк. данныя для закисныхъ соединеній типа CuX, которыя представляютъ аналогію съ соответственными соед. AgX и AuX, часть которыхъ изслѣдована Томсеномъ въ его классическомъ трудѣ Thermochemische Untersuchungen (т. III. 1883). Способъ означенія здѣсь тотъ же, какъ въ указанной выше выноскѣ:

R =	Cu	Ag	Au
R + Cl	+ 33	+ 29	+ 6
R + Br	+ 25	+ 23	0
R + J	+ 16	+ 14	- 6
R ² + O	+ 41	+ 6	- ?

Отсюда уже видно, во-первыхъ, что золото обладает гораздо меньшимъ сродствомъ, чѣмъ Ag, отдѣляетъ гораздо менѣе тепла, чѣмъ эквивалентное количество мѣди, дающей такое же соединеніе, и во-вторыхъ, что для мѣди соединеніе съ атомомъ кислорода влечетъ большее выдѣленіе тепла, чѣмъ при соед. съ галогеномъ, а для серебра — обратно. Это стоитъ въ связи съ тѣмъ, что Cu²O прочнѣе Ag²O — при нагреваніи.

что всѣ соединенія его до крайности легко и многими способами **возста-навливаются до металла**. Это производится не только многими раскислителями, но также и дѣйствіемъ жара. Такъ, хлористыя и кислородныя соединенія золота при нагреваніи теряютъ заключающіеся въ нихъ хлоръ и кислородъ, и если нагреваніе будетъ значительно, то эти элементы совершенно удаляются и остается одно металлическое золото. Соединенія его дѣйствуютъ, вслѣдствіе того, какъ окислители [29].

Въ природѣ золото встрѣчается въ коренныхъ, преимущественно кварцевыхъ, мѣсторожденіяхъ, а именно, въ кварцевыхъ жилахъ, напр., у насъ на Уралѣ (въ Березовскѣ), въ Австраліи и Калифорніи. Эти мѣсторожденія самороднаго золота для выработки его должны подвергаться предварительно особой механической обработкѣ раздробленіемъ кварцевыхъ горныхъ породъ [29 bis]. Природа во многихъ мѣстностяхъ уже произвела подобное

[29] Тяжелые атомы и частицы, при всемъ сходствѣ основныхъ признаковъ, легче уединяются. $S^{16}N^{32}$ хотя соединяется съ Vr^2 , какъ и S^2N^4 (и имѣетъ съ нимъ одинаковый составъ), но реагируетъ гораздо труднѣе, чѣмъ S^2N^4 ; такъ и золото; тяжелые атомы и частицы, такъ сказать, тяжелы на подъемъ и уже насыщены сами въ себѣ. Въ высшей степени окисленія, Au^3O^2 , золото представляетъ слабыя основныя свойства и мало развитыя кислотныя свойства, такъ что эту окись золота Au^3O^2 можно отнести къ разряду слабыхъ кислотныхъ, подобно тому, какъ PtO^2 . Этого нѣтъ въ высшихъ извѣстныхъ окислахъ мѣди и серебра. Но въ низшей степени окисленія Au^+O золото представляетъ, какъ серебро и мѣдь, основныя свойства, хотя и слабыя. Въ этомъ отношеніи оно чрезвычайно близко, по своимъ свойствамъ, хотя и не по формамъ окисленія (AuX и AuX^2), къ платинѣ (PtX^2 и PtX^4) и ея аналогамъ.

Для общей химической характеристики золота въ его соединеніяхъ не достаетъ въ настоящее время, однако, еще многихъ фактовъ, потому отчасти, что изслѣдованіями соединеній этого элемента занимались немногіе, вслѣдствіе малой доступности этого вещества для работъ въ большихъ количествахъ. Такъ какъ атомный вѣсъ золота высокъ ($Au = 197$), то для полученія его соединеній требуется значительное его количество, что и составляетъ препятствіе для подробнаго изученія этого элемента. Потому-то факты, относящіеся до исторіи золота, рѣдко отличаются тою точностью, съ какою утверждены многіе факты, относящіеся до другихъ, болѣе доступныхъ и столь же давно извѣстныхъ въ практикѣ, простыхъ тѣлъ.

раздробленіе твердыхъ горныхъ породъ, содержащихъ золото [30]. Размытыя водою, эти горныя породы от-

[29 bis] Sonstadt (1872) показали, что въ водѣ океановъ, кромѣ серебра, всегда содержится золото, Мюнстеръ (1892) показалъ, что вода норвежскихъ фьордовъ содержитъ около 5 миллиграммовъ золота на тонну или 5 миллиардныхъ частей, т. е. на 1000 пуд. воды около 2 долей золота, т. е. количество, достоящее практическаго вниманія и, мнѣ кажется, что нынѣ уже можно утверждать, по громадности массы морской воды, что современемъ найдутся способы выгодно уединять золото изъ морской воды, правдою ее въ прикосновеніи съ веществами, осаждающими на себя золото; первыя пробы, повидимому, могутъ дѣлаться при извлеченіи соли изъ морской воды; а такъ какъ общее количество океанской воды можно принять около 2.000.000.000.000.000 тоннъ, то запасъ золота въ ней около 10.000 миллионннхъ тоннъ, въ годъ же извлекается по всей землѣ не болѣе 700 тоннъ. Полагаютъ, что золото удерживается въ морской водѣ отъ присутствія въ ней іодистыхъ металловъ, которые отъ дѣйствія организмовъ могутъ освобождать самый іодъ. Думають, какъ приводитъ проф. Д. П. Коноваловъ, что іодъ содѣйствуетъ растворенію золота, а органическія вещества его выдѣляютъ. Этими данными и соображеніями до нѣкоторой степени выясняется распредѣленіе золота въ жилахъ или трещинахъ породъ, наполненныхъ преимущественно кварцемъ, т. к. есть полное основаніе полагать, что тѣ породы были нѣкогда на днѣ моря. R. Dentree и позднѣе Вилькинсонъ показали, что органич. вещества, напр. пробка, и колчеданы, способны выдѣлять золото изъ растворовъ въ томъ металлич. видѣ и состояніи, въ какомъ оно находится въ кварц. жилахъ, гдѣ (особенно въ глубочайхъ частяхъ жильныхъ мѣсторожденій) очень часто золото содержится на поверхности колчедановъ, преимущественно мышьяковыхъ. Казанцевъ (въ Екатеринбургѣ, 1891) полагаетъ даже, на основаніи распространенія золота въ этихъ колчеданахъ, что оно находилось, проникая жилы, въ растворѣ, въ видѣ соединенія сѣрнистаго золота съ сѣрнистымъ мышьякомъ. Изъ указанныхъ соображеній видно, что происхожденіе жильнаго и колчеданнаго золота въ настоящее время приписывается воздѣйствію растворовъ этого металла, остатки чего, какъ указано выше, еще и нынѣ видны въ содержаніи золота въ морской водѣ.

[30] Однако, съ теченіемъ времени, особенно съ 70-хъ годовъ, началось примѣненіе хлора (или прямо въ видѣ раствора газа, или же изъ смѣси бѣлыхъ солей съ кислотами) и брома для извлеченія золота изъ измалоченныхъ (и обожженныхъ—для удаленія As, S и для окисленія Fe) породъ. Добыча мокрымъ путемъ жильнаго золота и извлеченіе того, которое содержится въ колчеданахъ—годъ отъ года возрастаетъ, и должно думать скоро превзойдетъ добычу золота изъ россыпей. Съ 90-хъ годовъ въ дѣлѣ извлече-

ложились въ осадки, содержащiе въ себѣ золото. Такiе осадки или рыхлыя породы, содержащiя золото, называются **золотыми россыпями**. Золотоносныя земли встрѣчаются иногда на поверхности, а иногда подъ слоями чернозема, глины и т. п., чаще по берегамъ высохшихъ или текущихъ рѣкъ. Песокъ многихъ рѣкъ (напр., въ Альпійскихъ рѣкахъ около 5 ч. золота на 10 милл. частей песку) содержитъ, однако, столь малое количество золота, что его не выгодно выработывать. Богатѣйшими же мѣсторожденiями золота должно считать горныя мѣстности Сибири, въ особенности южныхъ частей Енисейской губ., южнаго Урала, Аляски,

Мексикки, Калифорнiи и южныхъ частей Африки и Австралии, а затѣмъ сравнительно болѣе бѣдныя мѣстности разсѣяны во многихъ странахъ въ мiрѣ (Венгрия, Альпы, Испанiя въ Европѣ). Добыча золота изъ россыпей производится на основанiи началъ отмучиванiя, т. е. земля промывается, при постоянномъ перемѣшиванiи, струею текучей воды, и эта вода уноситъ мелкiя и легкiя части земли, оставляя на промывныхъ снарядахъ болѣе крупныя камни и болѣе тяжелыя частицы золота и нѣкоторыхъ веществъ, его сопровождающихъ. Добыча такого **промывного** золота требуетъ только механическихъ средствъ [31], а потому

[31] Но иногда частицы золота столь мелки, что промывкою теряется много золота. Тогда выгодно прибѣгать къ обработкѣ ртутью, хлоромъ и KCN (вын. 30). По отношенiю къ механическому извлеченiю золота считаю не излишнимъ прибавить нѣсколько отрывочныхъ замѣтокъ. Въ Калифорнiи пользуются высоколежащими заплатами, чтобы имѣть сильныя струи воды, и ими прямо размываютъ породу, избѣгая, такимъ образомъ, большей части механической работы при эксплуатацин россыпей. Последнiе остатки мелкихъ частицъ золота извлекаются изъ песковъ иногда при ихъ промывкѣ, улавливая ихъ на шероховатыхъ поверхностяхъ шерстяной ткани или пропуская надъ ртутью, растворяющею золото. Воду и песокъ заставляютъ при промывкѣ приходить въ прикосновенiе съ ртутью, въ которой тогда и удерживается золото. Ртуть потомъ отгоняютъ.

Многiя сѣрнистыя металлическiя руды, даже колчеданы, содержатъ малую примѣсь золота. Найдены, хотя рѣдко, соединенiя золота съ висмутомъ BiAu , теллуриумъ AuTe_2 (кальверитъ) и т. п. Изъ минераловъ, сопровождающихъ золото, по которымъ составляютъ и сужденiе о присутствiи золота, упомянемъ о блѣдомъ кварцѣ, титанистомъ желѣзнякѣ и магнитномъ желѣзнякѣ, а также и болѣе рѣдкихъ—шпронгахъ, топазахъ, гранатахъ и тому подобнымъ минералахъ. Шлихомъ называются тяжелыя, промывныя части, полученныя изъ россыпей. Шлихъ подвергаютъ первоначально механической отборкѣ, а затѣмъ остающееся нечистое золото обрабатываютъ разл. способами на чистое золото. Если въ золотѣ находится значительная подмѣсь постороннихъ металловъ, въ особенности свинца и мѣди, то его подвергаютъ иногда, какъ серебро, капелированiю, причѣмъ окисляемые металлы всасываются въ состоянiи окисей въ капели; но во всякомъ случаѣ и послѣ этого золото получается въ смѣси съ серебромъ, потому что послѣднее также не окисляется. Иногда золото извлекаютъ прямо ртутью (а потомъ Hg удаляютъ испаренiемъ), т. е. посредствомъ амальгамацин или сплавляя со свинцомъ (а потомъ Pb удаляютъ окисленiемъ)— процес-

ниа золота мокрымъ путемъ весьма видную роль кромѣ хлорированiя, сталъ играть цiанидный способъ, состоящiй въ томъ, что извлеченную (обжиганную здѣсь не надобно, а при хлорированiи оно неизбѣжно, п. ч. иначе хлоръ пойдетъ на окисленiе сѣры, мышьяка и т. п.) руду обливаютъ слабымъ (приблизно на 1000 ч. руды 500 ч. воды и 1—4 ч. синеродистаго калия, увеличивая его пропорцию по содержан. Au) растворомъ синеродистаго калия (и его смѣси съ NaCN, см. гл. 13, вын. 12), которое извлекаетъ золото весьма быстро— даже изъ колчедановъ, гдѣ оно обыкновенно содержится на поверхности въ видѣ столь мелкихъ и такъ пристающихъ частицъ, что оно или не отмывается при механической промывкѣ, или, что еще чаще, уносится струею воды и не задерживается ни механическими приспособленiями, ни слоемъ ртути, применяемой для улавливанiя уносимыхъ водою частицъ золота. Хлорированiе дало уже возможность извлекать мельчайшiя частицы золота, а цианидный способъ позволялъ добывать золото изъ такихъ колчедановъ, которые съ трудомъ прежде поддавались другимъ видамъ обработки. Обработка измѣленной руды KCN ведется въ простѣйшихъ деревянныхъ (парафинированныхъ или осмоленныхъ) чанахъ со всею возможною быстротою (чтобы растворъ KCN не успѣвалъ много измѣниться) способомъ методическаго выщелачиванiя и кончается въ теченiи 10—20 часовъ. При дѣйствии KCN на золото необходимо участiе кислорода воздуха (гл. 13, вын. 13 bis), п. ч. $2\text{Au} + 4\text{KCN} + \text{O} + \text{H}^0 = 2(\text{KAuCN}_2) + 2\text{KHO}$. Полученный растворъ золота, содержащiй $\text{AuK}(\text{CN})_2$, разлагаютъ или сѣрке полученными стружками цинка (но когда Au сядетъ на Zn—отъ дѣйствиа синеродистаго раствора Zn выдѣляется H^0 и образуется ZnH^0O_2) или амальгамою натрiя, приготавливая ее въ моментъ реагированiя дѣйствиемъ тока на растворъ NaHO , налитый въ сосудъ безъ дна, погруженный отчасти во ртуть (притомъ NaCN возобновляется). Серебро переходитъ въ растворъ вмѣстѣ съ золотомъ, какъ при амальгамацин.

неумудрено, что золото известно было даже дикарямъ и въ самыя древнія историческія времена. Оно является иногда въ кристаллахъ правильной системы, а въ большинствѣ случаевъ — слитками или зернами болѣе или менѣе значительной величины. Оно заключаетъ всегда подмѣсъ серебра (отъ ничтожно малаго количества до 30% — и тогда называется электрумъ) и нѣкоторыхъ другихъ металловъ, и между ними иногда находятъ Pd, Rh. Во всемъ мірѣ добываютъ ежегодно около 400 тоннъ золота (серебра около 5000 тоннъ), въ Россіи около 40 тоннъ въ годъ.

Отдѣленіе серебра отъ золота производится обыкновенно съ точностью, такъ какъ подмѣсъ серебра къ золоту не повышаетъ его цѣнности для обращенія и можетъ быть замѣнена другимъ, менѣе цѣннымъ металломъ, слѣдов., есть полный расчетъ извлекать серебро, какъ цѣнный металлъ, изъ сплава съ золотомъ. Отдѣленіе это производится различнымъ образомъ. Иногда для этой цѣли сплавляютъ серебристое золото въ тигляхъ съ смѣсью поваренной соли и толченаго кирпича. При этомъ большая часть серебра переходитъ въ состояніе хлористаго серебра, которое плавится и поглощается цементомъ, а оттуда можетъ быть извлечено обыкновенными способами. Серебро извлекаютъ также изъ золота посредствомъ обработки кипящей сѣрной кислотой, не дѣйствующей на золото, а растворяющей серебро. Но, однако, если количество серебра въ сплавѣ будетъ незначительно, то извлеченія не будетъ и во всякомъ случаѣ оно тогда не полное, а потому для болѣе полного извлеченія къ золоту прибавляютъ (сплавленіемъ) новое количество серебра и, притомъ, въ такомъ количествѣ, чтобы серебра было втрое

болѣе, чѣмъ золота (квартованіе). Серебро берутъ такое, въ которомъ есть подмѣсъ золота, что случается очень часто. Полученный сплавъ выливаютъ тонкою струею въ воду и получаютъ такимъ образомъ мелко раздробленный сплавъ, который и обрабатываютъ крѣпкою сѣрною кислотой при нагреваніи, употребляя три части сѣрной кислоты на одну часть сплава; сѣрная кислота тогда извлекаетъ все серебро, не дѣйствуя на золото. Впрочемъ, лучше, если первую порцію кислоты, растворившей серебро, слить и потомъ обработывать остатокъ еще не совсемъ чистаго золота новымъ количествомъ сѣрной кислоты. Золото при этомъ остается въ видѣ порошка, который водою промываютъ до тѣхъ поръ, пока не остается и слѣдовъ серебра, и затѣмъ плавятъ. Серебро же возстановляютъ изъ раствора посредствомъ мѣди, причѣмъ получаютъ мѣдный купоросъ и металлическое серебро. Такое производство ведутъ во многихъ государствахъ, какъ и у насъ, на монетныхъ дворахъ.

Золото въ практикѣ употребляется въ большей части случаевъ въ сплавѣ съ мѣдью, потому что чистое золото, какъ и чистое серебро, мягко и потому скоро стирается. Для испытанія пробы, или содержанія чистаго золота въ такихъ сплавахъ, обыкновенно прибавляютъ къ золоту серебра, такъ чтобы количество Ag относилось къ количеству Au, какъ 3:1. Такое сплавленіе называютъ квартованіемъ (потому что золото находится въ количествѣ $\frac{1}{4}$), а полученный сплавъ обрабатываютъ азотной кислотой. Если серебро не будетъ въ количественномъ отношеніи преобладать въ сплавѣ надъ золотомъ, то не вся лигатура (Ag, Cu и пр.) растворится азотною кислотой, отчего и прибѣгаютъ къ квартованію. Възвѣсившая количество полученнаго золота, опредѣляютъ пробу. Для русской, французской и др. золотой монеты, также какъ и для многихъ издѣлій, употребляется сплавъ, содержащій ровно 90% золота (для англійскихъ монетъ $\frac{11}{12}$ Au). Для многихъ издѣлій очень часто употребляется золото съ большимъ количествомъ лигатуры.

сами, подобными тѣмъ, которые употребляются для извлеченія серебра, п. ч. Au, какъ и Ag, не окисляется, растворяется въ Pb и Hg, нелетуче. Если Au соедерж. въ Cu, или т. п. металлѣ, то, закрѣпляя его какъ анодъ, на катодѣ получаютъ чистую Cu, а на анодѣ остается въ видѣ «грязи или шлама» все золото, которымъ часто съ избыткомъ покрывается вся обработка, которая даетъ не только золото, но и очищенную мѣдь, а расходуетъ лишь движущую силу, производящую гальванотокъ.

Чтобы получить изъ сплавовъ золота, употребляющихся въ практикѣ, чистое золото, сплавъ должно растворить въ царской водкѣ и потомъ къ раствору прибавить или желѣзнаго купороса, или нагрѣть съ растворомъ цавелевой кислоты. Эти раскислители восстанавливаютъ золото, а не другіе металлы. Хлоръ, соединенный съ золотомъ, тогда дѣйствуетъ, какъ свободный хлоръ. При этомъ восстановленное въ металлическомъ состояніи золото выдѣляется въ видѣ чрезвычайно мелкаго, бурога порошка [31 bis]. Его промываютъ водою и плавятъ съ селитрой или бурой. Чистое золото отражаетъ желтый цвѣтъ, а въ видѣ очень тонкихъ листовъ (листовое золото), въ которые оно способно выковываться и вытягиваться [31 tri], просвѣчиваетъ синевато-зеленымъ цвѣтомъ. Удѣльный вѣсъ золота близокъ къ 19,5 (въ монетномъ же сплавѣ уд. вѣсъ около 17,1). Оно плавится около 1090° — выше, чѣмъ серебро, вытягивается въ весьма тонкіе проволоки и листы. При своей мягкости и тягучести,

[31 bis] Шоттлендеръ (1893) получалъ золото въ растворимомъ коллоидальномъ видѣ (растворъ фиолет. цв.) при дѣйствіи на растворъ $AuCl_3$ смѣси растворовъ уксусноцериевой соли и $NaNO_2$. Золото выдѣляется изъ такого раствора совершенно подобно тому, какъ Ag изъ вышеописаннаго раствора коллоидальнаго серебра. Въ растворѣ при этомъ всегда остается нѣк. количество высшей степени окисленія церія CeO_2 , т. е. золото восстанавливается, переводя церій въ высшую степень окисленія. Кромѣ того, Крюссъ и Гофманъ показали, что сѣрнистое золото Au_2S_3 , осаждающееся чрезъ дѣйствіе H_2S на растворъ $AuKC_2$, смѣшанный съ HCl , послѣ должной промывки, легко переходитъ въ коллоидальный растворъ (какъ As_2S_3 , CuS и т. п., гл. 1, вын. 57).

[31 tri] Листовое золото (т. н. червонное, е. почти чистое), применяемое для позолоты дерева (кожи, палки и т. п. предметовъ, на которыхъ закрѣпляется при помощи клѣшечныхъ веществъ, или лаковъ), имѣетъ толщину около 0,003 миллиметра. Получается оно изъ тонкихъ (вѣсъ сперва около $\frac{1}{4}$ грамма въ 1 кв. дюймѣ) листовъ прокатаннаго между вальцами золота, выковыная ихъ постепенно (въ цѣлѣхъ пакетахъ, по многу сразу) между прокладками изъ влажнаго (но не мокраго) пергамента, а потомъ, вновь разрывавъ на 4 части, между слоями особо подготовленной для этой цѣли внутренней оболочки слѣпой ишши жвачныхъ, которая при известной степени сырости не рвется отъ ударовъ молота и не сминается.

Золото отличается вязкостью, и его проволока въ 2 миллиметра толщиной разрывается отъ тяжести въ 68 килограммовъ. При нагрѣваніи даже въ горнахъ, золото даетъ пары, отчего пламя, проходящее надъ нимъ, окрашивается въ зеленоватый цвѣтъ. Золото сплавляется съ мѣдью почти не измѣняя объема [32]. Въ химическомъ отношеніи золото представляетъ, какъ уже видно изъ общей характеристики его, помѣщенной выше, примѣръ такъ называемыхъ благородныхъ металловъ, т. е. неспособно окисляться ни въ какомъ жару, и окисъ его разлагается при накаливаніи. Только хлоръ и бромъ непосредственно съ нимъ соединяются при обыкновенной температурѣ, а при накаливаніи соединяются съ нимъ еще и многіе другіе металлы и металлоиды, напр., сѣра, фосфоръ, мышьякъ; ртуть же его растворяетъ весьма легко. Изъ реагентовъ оно растворяется въ синеродистомъ калиѣ, въ присутствіи воздуха, въ сѣрной кис-

[32] При образованіи сплавовъ $Cu + Zn$, $Cu + Sn$, $Cu + Bi$, $Cu + Sb$, $Pb + Sb$, $Ag + Pb$, $Ag + Sn$, $Au + Zn$, $Au + Sn$ и т. п. происходитъ сжатіе (и отдѣленіе тепла). При сплавленіи же $Fe + Sb$, $Fe + Pb$, $Cu + Pb$, $Pb + Sn$, $Pb + Sb$, $Zn + Sb$, $Ag + Cu$, $Au + Cu$, $Au + Pb$ замѣчается нѣк. увеличеніе объема. Изъ сплавовъ золота упомянемъ о томъ, что золото лишь въ очень малой пропорціи растворяется въ ртути (а именно, около 0,06%, Дудлей, 1890), остальная часть даетъ уже зернистый опредѣленный сплавъ, составъ котораго твердо не установленъ. Алюминій (равно и Si) также обладаетъ способностью давать сплавы съ золотомъ. Небольшія примѣси алюминія значительно понижаютъ температуру плавленія золота (Робертъ Аустенъ, 1892), такъ: примѣсь 4% алюминія понижаетъ ее на 14,28°, примѣсь 10% алюминія — уже на 41,7°; послѣдній сплавъ бѣлага цвѣта. Составу $AuAl^3$ отвѣчаетъ сплавъ, отличающийся характернымъ пурпуровымъ цвѣтомъ, точка плавленія его на 32,5° выше точки плавленія золота, откуда должно вывести, что здѣсь имѣется опредѣленное соединеніе этихъ двухъ металловъ. Температура плавленія сплавовъ, болѣе богатыхъ алюминіемъ, падаетъ постепенно до 660°, т. е. ниже температуры плавленія алюминія (665°).

Неуссоок and Neville (1892), изучая тройные сплавы и раствореніе Au и Cd въ Sn , замѣтили склонность Au давать соед. съ Cd и потому, запаивая въ трубку, изъ которой выкачанъ воздухъ, смѣсь $Au + Cd$, а потомъ, нагрѣвая сплавъ и отогнавъ избытокъ Cd , получили сѣрый кристаллическій хрупкій опредѣленный сплавъ составъ $AuCd$.

лотъ въ смѣси съ азотной при нагреваніи, хотя въ маломъ количествѣ, и въ царской водкѣ, также и селеновой кислотѣ. Сѣрная, соляная, азотная, плавиковыя кислоты и ѣдкія щелочи не дѣйствуютъ на золото, но при помѣси къ соляной кислотѣ такихъ веществъ, которыя развиваютъ хлоръ, а именно—окислителей, конечно, раствореніе будетъ происходить; такъ дѣйствуетъ и царская водка [32 bis].

Что касается до соединеній золота, то они относятся, какъ сказано выше, къ двумъ типамъ: AuX^3 и AuX . То **хлорное или трех-хлористое золото**, которое происходитъ при раствореніи въ царской водкѣ, относится къ первому, высшему изъ этихъ типовъ, $AuCl^3$. Растворъ этого вещества въ водѣ имѣетъ желтый цвѣтъ, и оно получается въ чистомъ видѣ, если растворъ въ царской водкѣ испарять до-суха, но не до начала разложенія. Если испареніе идетъ до кристаллизаціи, то получается соединеніе хлористаго золота съ соляною кислотою $AuHCl^4$, подобное такому же соединенію платины; но оно теряетъ легко соляную кислоту и оставляетъ трех-хлористое золото, плавящееся въ красную жидкость, застывающую потомъ въ кристаллическую массу. Если чрезъ порошокъ золота пропускать сухой хлоръ, то образуется смѣсь $AuCl$ и $AuCl^3$, она водою разлагается на $AuCl$ и $AuCl^3$, но $AuCl$ водою отчасти разлагается на Au и $AuCl^3$. Трех-хлористое золото изъ растворовъ даетъ кристаллы $AuCl^3 \cdot 2H^2O$, легко теряющіе воду, а сухое при 185° теряетъ $\frac{2}{3}$ своего хлора, образуя $AuCl$, выше же 300° и эта послѣдняя степень теряетъ свой хлоръ, оставляя металлическое золото. Трех-хлористое золото есть обыкновенная форма, въ которой

[32 bis] Кальдеронъ (1892) изслѣдовалъ, по предложенію ювелировъ, причины особаго измѣненія, встрѣчающагося иногда на матовой поверхности золотыхъ предметовъ, причѣмъ появляются буроватая и черноватая пятна, расширяющія и измѣняющія свои очертанія съ теченіемъ времени. Кальдеронъ пришелъ къ заключенію, что эти пятна обусловливаются появленіемъ и развитіемъ на золотѣ особыхъ микроорганизмовъ (*Aspergillus niger* и *Micrococcus sambagensis*), споры которыхъ въ изобиліи замѣчались въ ватѣ, въ которой сохраняются золотыя вещи.

золото находится въ растворахъ, употребляется въ практикѣ и для химическихъ изслѣдованій. Оно растворимо въ водѣ, спиртѣ и эфирѣ; свѣтъ дѣйствуетъ на такіе растворы возстановительно, и современемъ на стѣнкахъ сосуда, содержащаго такой растворъ, отлагается металлическое золото. Водородъ въ моментъ выдѣленія и даже въ газообразномъ состояніи возстановляетъ золото изъ этого раствора въ металлическомъ состояніи. Удобнѣе и чаще всего возстановленіе производится желѣзнымъ купоросомъ и вообще при дѣйствіи солей закиси желѣза [33].

Если къ раствору хлорнаго золота прибавить ѣдкаго кали, то сперва образуется осадокъ, который въ избыткѣ щелочи вновь растворяется. При испареніи такого раствора подъ колоколомъ воздушнаго насоса выдѣляются кристаллы желтаго цвѣта, представляющіе составъ двойныхъ солей $AuMCl^4$, съ замѣною хлора кислородомъ, т. е. образуется **золотокалиевая соль** $AuKO^2$ въ кристаллахъ, содержащихъ $3H^2O$. Растворъ ихъ имѣетъ рѣзкую щелочную реакцію. При кипяченіи такого щелоч-

[33] Полухлористое олово, какъ возстановитель, также дѣйствуетъ на трех-хлористое золото, причѣмъ даетъ красный осадокъ, называемый **наосевымъ пурпуромъ**. Это вещество, содержащее, вѣроятно, смѣсь или соединеніе закиси золота (а можетъ быть и аллотропическаго, коллоидальнаго измѣненія) съ окисью олова, употребляется для окраски фарфора и стекла въ красный цвѣтъ. Щелевая кислота при нагреваніи возстановляетъ изъ раствора въ царской водкѣ золото, чѣмъ можно пользоваться для выдѣленія его изъ растворовъ. Реакція такого окисленія въ присутствіи воды можетъ быть выражена уравненіемъ: $2AuCl^3 + 3C^2H^4O^4 = 2Au + 6HCl + 6CO^2$. Органическія вещества почти всѣ дѣйствуютъ возстановительно на золото, а на кожѣ растворы золота оставляютъ фіолетовыя пятна.

Трех-хлористое золото, какъ и четырех-хлористая платина, отличается ясно развитою способностью къ образованію двойныхъ солей. Эти двойныя соли представляютъ чаще всего типъ $AuMCl^4$. Вышеупомянутое соединеніе хлористаго золота съ соляною кислотою относится, очевидно, къ этому же типу. Соединенія $2KAuCl^5 \cdot H^2O$, $NaAuCl^5 \cdot 2H^2O$, $AuNH^4Cl^4 \cdot H^2O$, $Mg(AuCl^4) \cdot 2H^2O$ и имъ подобныя хорошо кристаллизуются. $AuBr^3$ чрезвычайно сходно съ хлорнымъ золотомъ. Синеродное золото получается легко въ видѣ двойной соли калия $KAu(CN)^4$, при смѣшеніи насыщеннымъ и нагрѣтымъ растворомъ синеродистаго калия и хлорнаго золота и при охлажденіи.

ного раствора съ избыткомъ сѣрной кислоты выдѣляется **окись золота** Au^2O^3 . Но она въ этомъ случаѣ содержитъ еще подиѣсь щелочей, при раствореніи же въ азотной кислотѣ и разбавленіи водою получается въ чистомъ видѣ и тогда даетъ бурый порошокъ, разлагающійся ниже 250° на золото и кислородъ. Она нерастворима ни въ водѣ, ни во многихъ кислотахъ, но растворяется въ щелочахъ, что и показываетъ кислотный характеръ окиси золота. Прибавляя къ раствору хлорнаго золота окиси магнія и обрабатывая полученный осадокъ магнезіально-золотой соли небольшимъ количествомъ азотной кислоты, получили гидратъ $Au(OH)^3$ въ видѣ бурога порошка, который при 100° теряетъ воду и даетъ окись золота [34].

Для соединений типа AuX [35] походомъ служитъ **одно-хлористое золото** $AuCl$, получающееся, какъ сказано выше, при нагрѣваніи $AuCl^3$ до 185° . Одно-хлористое золото образуетъ желтовато-бѣлый порошокъ, который при нагрѣваніи съ водою разлагается такимъ образомъ, что остается металлическое золото, а трех-хлористое золото переходитъ въ растворъ: $3AuCl = AuCl^3 + 2Au$. При дѣйствіи свѣта такое разложеніе ускоряется. Изъ этого видно, что соединенія, отвѣчаю-

щія закиси золота, сравнительно малопостоянны. Но это относится только до простыхъ соединений AuX . Нѣкоторыя же изъ сложныхъ представляютъ, напротивъ того, наиболѣе прочныя золотыя соединенія. Такова, напр., двойная синеродистая соль золота и калия: $AuK(CN)^2$. Она образуется, напр., и тогда, когда мелкоиздробленное золото растворится въ присутствіи воздуха въ растворѣ синеродистаго калия: $4KCN + 2Au + H^2O + O = 2KAu(CN)^2 + 2KHO$ (съ кусками сплошнаго золота раствореніе также совершается, но идетъ очень медленно). Это же соединеніе происходитъ въ растворахъ при смѣшеніи многихъ соединеній золота съ синеродистымъ калиемъ, потому что, если взята высшая степень соединенія золота, то она съ синеродистымъ калиемъ восстанавливается до закиси золота, которая растворяется въ синеродистомъ калиѣ и образуетъ $KAu(CN)^2$. Это вещество растворимо въ водѣ, растворъ безцвѣтенъ, можетъ сохраняться продолжительное время и служить для гальваническаго золоченія, т. е. для покрытія другихъ металлическихъ издѣлій слоемъ золота, которое осаждается, если это издѣліе соединить съ катодомъ, а на анодѣ помѣстить золотую пластинку и пропустить гальванический токъ.

(Печатаніе началось въ іюль 1902 г., кончено въ январѣ 1903 г.).

[34] Если къ раствору $AuCl^3$ прибавить амміака, то образуется желтый осадокъ такъ называемаго гремучаго золота, содержащій хлоръ, водородъ, азотъ и кислородъ. Этотъ осадокъ взрываетъ при 140° , а оставаясь въ присутствіи растворовъ, содержащихъ амміакъ, онъ теряетъ весь хлоръ и дѣлается еще болѣе варьичатымъ. Въ этомъ состояніи ему приписываютъ составъ: $Au^2O^2 \cdot 2NH^2H^2O$, но съ достовѣрностью онъ неизвѣстенъ. Сѣрнистое золото As^2S^2 получается при дѣйствіи H^2S на растворъ хлорнаго золота, а также и прямымъ сплавленіемъ золота съ сѣрой. Оно обладаетъ кислотнымъ характеромъ, а потому растворяется въ сѣрнистомъ натріѣ и аммоніѣ.

[35] Къ типу AuX относится многія двойныя соли закиси золота, напр., синеродистая соль, отвѣчающая типу солей $AuKX^2$, подобному PtK^2X^4 . Если $AuCl^3$ смѣшать съ растворомъ сѣрноватисто-натровой соли, то золото переходитъ въ безцвѣтный растворъ, изъ котораго выдѣляются безцвѣтные, легко растворимые въ водѣ (но осаждаемые спиртомъ) кристаллы, содержащіе двойную сѣрновати-

стую соль золота и натрія. $Na^2Au(SO^2O)^2 \cdot 2H^2O$. Растворъ этой безцвѣтной и хорошо кристаллизующейся соли имѣетъ сладкій вкусъ и изъ него золото не выдѣляется ни желѣзными купоросомъ, ни щавелевой кислотой. Эта соль, называемая **солью Фодро и Желиса**, употребляется и въ медицинѣ, и въ фотографіи. Вообще, въ закиси золота видна ясная способность къ образованію солей, подобныхъ тѣмъ, какія мы видѣли для PtX^2 , напр., съ сѣрнистою кислотою образуются подобныя же соли. Такъ, если къ раствору окиси золота въ видѣ натрія $AuNaO^2$ прибавлять по немногу раствора кислотъ сѣрнисто-натровой соли, то образующійся сперва осадокъ снова переходитъ въ безцвѣтный растворъ, и тогда въ немъ содержитсяъ двойная соль: $Na^2Au(SO^2O)^2 = AuNa(SO^2O)^2$.

Кислородное соединеніе типа AuX , т. е. закись золота Au^2O , получается въ видѣ зеленовато-фіолетоваго порошка при смѣшеніи хлористаго золота на холоду съ ѣдкимъ кали. Эта закись съ соляною кислотою даетъ золото и хлорное золото, а при нагрѣваніи легко распадается на кислородъ и металлъ.

УКАЗАТЕЛЬ ПО АВТОРАМЪ.

- Абашевъ 53.**
Абергъ 250.
Абней 749, 762.
Авдѣевъ 444.
Авогадро 22, 46, 57, 58, 228, 233, 234 (Портр.) 235—246, 277, 402, 419, 420, 422, 424, 601.
Ади 249.
Айри 284.
Александръ 53, 66.
Allen L. 440.
Алжуръ 337.
Ама 384.
Амага 93, 94, 95, 99, 101.
Аммершюллеръ 370.
Амшеръ 196, 235.
Anderlini VII.
Андре 398.
Andrae 73.
Андреевъ 192.
Angeli 205.
Ansdell 333.
Antony 679.
Араго 133.
Аррениусъ 62, 64, 65, 252, 254.
Армстронгъ 462.
Arthur. 772.
Арфетсонъ 415.
Aeschl 683.
Атчесонъ 537.
Auger 591.
Ауеръ фонъ-Вельсбахъ 520, 523, 524, 525, 526, 529, 567.
Аустень Робертъ 776.
Аугенрейхъ 658.
Афанасьевъ 675.

Вабо 66, 144, 147.
Вазаровъ 306, 464, 500.
Vasilius Valentinus 13.
Вайеръ (Waeuer) 296, 308, 306, 641, 650.
Вайковъ А. А. 471, 472, 473.
Байлей (Bailey) 117, 331, 388, 468.
Баларъ 360.
Бальмеръ 413.
Банновъ 368.
Баренгял 660.
Bagret 696.
Баръ 520, 523, 524, 525, 530.
Вассетъ 531.
Бауеръ 32, 524.
Баумгауеръ 461.
Бахметьевъ 470
Вахъ А. 296.

Беванъ 647.
Беданъ 451.
Бейеръ 375, 576, 611.
Бейльби (Beilby) 50.
Бейльштейнъ 282, 597.
Бекетовъ Н. Н. 85, 86, 87, 104, 123, 182, 341, 386, 390, 415, 416, 514, 533, 762, 763.
Бекеръ (Baker) 91, 122, 241, 302.
Беккерель 166, 523, 619, 674, 675.
Бекманъ 64, 362, 573, 610.
Беконъ 2, 6.
Бендиктъ 498.
Бенедиксъ 521, 522, 529.
Benca Jones 413.
Берглундъ (Berglund) 625.
Бергманъ 20, 322, 323, 369, 427, 532.
Вересъ 472.
Верлингъ 525.
Бернадосъ 696.
Бернгеймъ 700.
Вернтсенъ 624.
Бернулли 57.
Бертело 85, 122, 123, 136, 143, 144, 145, 167, 180, 203, 205, 206, 210, 212, 218, 222, 266, 280, 281, 284, 296, 304, 310, 311, 336, 375, 382, 387, 419, 492, 497, 580, 581, 610, 638, 644, 705, 720, 753, 759, 760.
Бертолле 20, 28, 74, 115, 139, 191, 321, (Портр.) 322 — 330, 338, 339, 344, 364, 365, 369, 372, 381, 433, 434, 612, 638.
Верцелиусъ VII, 32, 92, 105, 140, 196, 286, 323, 420, 451, 500, 519, 532, 533, 536, 567, 580, 605, 618, 654, 659, 672, 730, 770, 772.
Веръ Поль 61, 109.
Вертеъ 32, 451.
Вессель 469.
Вессемеръ 694.
Вессонъ 221, 500, 535, 578, 589.
Веттендорфъ 524.
Вехеръ (Vescher) 13.
Вихо 635.
Вильцъ 610.

Вино 71, 209, 239, 333, 367, 610, 632, 635.
Винье 53.
Вистромъ (Bystrom) 421.
Влагденъ 63, 318.
Влезе 597.
Влейеръ 610.
Влеккъ 427, 468.
Вломстрандъ 666, 672, 738.
Влондъ 631.
Влумбахъ Ф. И. 175.
Влюгелманъ 443.
Волузскій 93, 290.
Волеманъ 690.
Волримонъ 476.
Voergwald 670.
Воиль 54, 57, 88, 93, 94, 95, 96, 99, 117, 230.
Войсъ 284, 539.
Воллеу 497.
Воме 139, 208, 225, 313, 319, 331, 497, 630, 631, 636.
Вонсдорфъ 727.
Воргеманъ 363.
Воронидъ 592.
Воръ 117.
Ворхерсъ (Vorchers) 381, 513.
Восковичъ 158 (Портр.).
Воткинъ 468.
Wotlger 429.
Вотчеръ 696.
Враве 169.
Врагденъ 318.
Врангеръ 574.
Врандау 352.
Врандесъ 51.
Врандъ 569.
Враунеръ VIII, 104, 357, 358, 444, 458, 459, 465, 477, 519—530, 557, 563, 564, 567, 568, 655, 772.
Враунъ 57, 62.
Вреттонъ 468.
Вригманъ 600.
Вровингъ 404.
Вроунъ 172, 251.
Вроди 145, 153, 266, 303, 587, 640.
Врукъ 713.
Врунеръ 87, 169, 385.
Вруннъ 592, 597.
Врюгельманъ 443.
Врюль 255.
Врюлингъ 626.
Врюстеръ 405, 410.
Вубабогранъ Леккокъ де (Lecoq de Boisbogran) 68, 72, 408, 412, 413,

432, 450, 458, 459, 465, 471, 510, 517, 520, 523, 525, 529, 530, 561.
Буалло 311.
Буктонъ (Buckton) 563, 738, 739, 740.
Булле (Boullay) 491.
Бунге 221.
Бунзень 9, 48, 49, 55, 83, 121, 128, 129, 341, 401, 405, 409, 412, 415 (Портретъ) 416, 419, 422, 466, 513, 520, 523, 524, 525, 529, 567, 665.
Бурдаковъ 443.
Буссенго 30, 92, 112, 113, 169, 171, 183, 441.
Бутлеровъ А. М. 278, 454, 563.
Буффъ 533.
Бухнеръ 442, 514.
Бушарда 483.
Бюсси 53, 428, 445.

Вааге 326, 327, 328.
Валентинусъ 13.
Вагнеръ 270.
Wahl 680.
Walden 253, 493, 591.
Walker 563.
Вальтеръ 340.
Вангелмонъ 286.
Ванклинъ 389.
Van Deventer 431.
Вандейкъ 551.
Вантъ - Гоффъ (Van't Hoff J. H.) 21, 23, 45, 46, 64, 248, 249, 252, 253, 255, 278, 328, 373, 393, 431, 433, 439, 448, 521, 684.
Ванъ-деръ-Ваальсъ 57, 93, 99, 100, 231.
Ванъ-деръ-Гелде 431.
Ванъ-деръ-Платсъ (Van der Plaats) 769.
Ванъ Марумъ 142.
Варе 491.
Варбургъ 424.
Вардеръ (Warder) 332, 684.
Вардъ 394.
Wargen 533.
Ватсонъ 381, 583.
Ваттъ 274.
Веберъ 216, 511, 554, 555, 594, 626, 627, 628.
Веелеръ 759.
Вееренъ 483.

- Вайль 196, 388.
 Вайнгольд 487.
 Вайт 366, 430.
 Вайт 429, 492.
 Вайль 215, 349.
 Велеръ (Wohler F.) 307
 (Портретъ), 445, 499,
 512, 527, 533, 534,
 537, 565, 566, 668,
 730, 731, 756, 758.
 Вельдонъ (Weldon) 339,
 340.
 Вельгеръ 643.
 Вельминъ 428, 625.
 Вельчъ 170.
 Венцель 139, 140.
 Вернейль 524, 622.
 Вернеръ 123, 357, 715,
 738.
 Вернонь 570.
 Верронъ 680.
 Вессельскій 368.
 West 641.
 Viard 750.
 Видеманъ 326.
 Виль 549.
 Wilhelmъ 684.
 Вилларъ (Villard) 75,
 226, 749.
 Виллиеръ (Villiers) 644.
 Villiger 641, 650.
 Виллгродтъ (Willgrodt)
 369, 468.
 Вилькинсонъ 773.
 Вильямъ 726, 728, 729,
 734.
 Вильямсонъ 650.
 Винклеръ К. 49, 55,
 102, 416, 428, 446,
 458, 459, 465, 468,
 476, 499, 525, 527,
 533, 550, 551, 567,
 579, 623, 636.
 Vincent J. H. 462.
 Виноградскій 606.
 Виньонъ 552, 555.
 Вислинеусъ 206, 226,
 278, 515.
 Wischin 732.
 Виттъ 448.
 Вихельгаусъ 590.
 Vizes 736.
 Вларъ 662.
 Виолеттъ 260.
 Виль 229.
 Вокеленъ 80, 445, 451,
 656, 730.
 Волковичъ 605.
 Волластонъ 156, 451,
 723.
 Вольтеръ 628.
 Воронинъ 651.
 Воскресенскій 262.
 Вреденъ 368.
 Wright 688.
 Вроблескій 56, 75, 97,
 99, 175, 292, 622.
 Вудъ (Wood) 600.
 Вырубовъ 373, 449, 452,
 524, 525, 568, 661.
 Wulfing 546.
 Вольнеръ 63, 412.
 Вурль (Wurtz) 230, 454,
 491, 584, 585, 586,
 614, 650, 748.
 Габерманъ 612.
 Навер 566.
 Гаваловскій 114.
 Гагенбахъ 413.
 Гайдигеръ 427.
 Гайконъ 251.
 Galvert 354.
 Галлей VIII, 1, 5, 6.
 Halessermann 353.
 Gallermann 429.
 Hallet G. 440.
 Галль 513, 514.
 Гольдшмитъ 515.
 Hambly 360.
 Hammerl 441.
 Hanpau J. B. 267.
 Ганъ 680.
 Hantzsch 550.
 Гаркуръ (Harcourt) 684.
 Гарни 419.
 Гаррисъ 489.
 Гартманъ 241.
 Гартонъ 650.
 Гартлей (Hartley) 405,
 413, 471, 523.
 Гассельбергъ 408.
 Гасслахеръ 398.
 Гаттерманъ 533, 534, 535
 Гатшеръ 603.
 Haughton 461.
 Gazzarolli - Turulackh
 352.
 Гаю 451.
 Gay 221.
 Геберъ 13, 342.
 Геенъ де (de Haen) 99,
 470, 597.
 Геглундъ 521.
 Гейконъ (Heussock)
 387, 472, 553, 776.
 Гей-Люссакъ (Gay-Lus-
 sac) 29, 30, 43, 46,
 50, 54, 56, 57, 66, 93,
 94, 100, 224, 225, 228,
 230, 231, 232 (Портр.),
 233, 246, 304, 309,
 338, 341, 342, 347,
 360, 368, 370, 373,
 385, 389, 401, 451,
 492, 498, 500, 621,
 643.
 Гейслеръ 172.
 Гейтеръ (Geuther) 218,
 219, 537, 537, 650.
 Гельмгольцъ 159, 484.
 Гемиланъ В. А. 93.
 Гемпель 41, 378.
 Hëpisch 637.
 Геннебергъ 583, 584.
 Henderson 668.
 Генри (Henry) 55, 56,
 57, 61, 136.
 Генриетъ (Henriette) 173.
 Гентъ 715.
 Hentschel 349.
 Георги 603.
 Георгиевичъ 497.
 Гераръ-Гергардъ (Ger-
 gardt) см. Жераръ.
 Gerberts 381.
 Герлахъ 379.
 Германъ 32, 452, 465, 603.
 Herms 382.
 Hérault 513, 514.
 Герцъ 573, 610.
 Гершель-Джонъ 160.
 Гершковичъ 472.
 Гессъ (Gess) 123.
 Ги 96.
 Гиббсъ (Gibbs) 21, 23,
 90, 340, 373, 525, 667,
 749.
 Guibourt 490.
 Гузингеръ 519.
 Гизель 675, 676.
 Гиллербрандъ 465, 521,
 526, 527.
 Гильомъ (Guillaume) 719.
 Гинне 452.
 Гирпель 491.
 Girault 363.
 Гитторфъ 138, 573, 665.
 Гладстонъ 254, 255, 325,
 453, 523, 589, 590.
 Глатцель (Glatzel) 614.
 Глауберъ (Glauber) 13,
 20, 139, 320.
 Gleater 429.
 Глешеръ 175.
 Глинка 437.
 Гловеръ 224.
 Гмелинь 114, 679, 701,
 709, 733, 734.
 Говардъ 491.
 Hodgkinson 764.
 Holmes W. 608, 609.
 Гольдсмитъ 681, 665.
 Гольманнъ 367.
 Гольцъ 144.
 Hood 684.
 Horre-Seiler 489.
 Gore 359, 360, 696.
 Горстманнъ 306.
 Госсажъ (Gossage) 378.
 Готфейль 144, 148, 203,
 306, 348, 349, 365,
 388, 389, 438, 533,
 548, 573, 577, 613,
 728.
 Готье 91, 171, 183, 362,
 592, 648.
 Гофманъ 230, 231, 529,
 530, 566, 617, 676 776.
 Grahaу 513.
 Gray 514.
 Грамъ 24, 752.
 Грамжъ (Granger) 749.
 Грасси 62.
 Гребъ 349.
 Гремъ (Graham Thomas)
 43, 44, 45, 69, 101,
 111, 112, 292, 375,
 432, 506, 508, 542,
 (Портретъ), 543, 555,
 579, 583, 658, 669,
 679, 723, 729.
 Grenaway A. I. VI.
 Green 680.
 Greshoff 301.
 Гринвальдтъ 413.
 Гримальди (Grimaldi)
 387.
 Гриффитсъ 38, 95.
 Гро 737, 738, 739.
 Грове 83, 84.
 Гротъ 453.
 Грувель 442.
 Грушевскій 262.
 Грюннеръ 262.
 Грютцнеръ 670.
 Hughes 613.
 Гузо 146.
 Guckelberger 512.
 Гульдбергъ 66, 326, 327,
 328, 340.
 Humbly 682.
 Гунтъ (Gunt) 743.
 Густавсонъ Г. Г. 328,
 329, 345, 345, 395,
 468, 497, 587.
 Guthrie 655, 757.
 Гутри (Guthrie) 70, 432.
 Huth E. 461.
 Huthchinson 358.
 Гюггенсъ 405, 410, 411.
 Гюго (L. Hugo) 462.
 Гюнгеръ 662.
 Гюнцъ (Güntz) 414, 415,
 443, 763, 764.
 Дайверсъ (Divers) 211,
 225, 490, 625.
 D'Ally 497.
 Davies 354.
 Даль (Dahl) 494.
 Дальтонъ 22, 29, 30,
 55, 56, 57, 61, 66, 76,
 136, 140, 142, 156
 (Портретъ), 157, 158,
 159, 160, 189, 206,
 209, 232, 242, 277,
 466, 729.
 Дамуръ 495.
 Дана 451.
 Даниель 419.
 Danziger 708.
 Дебернеръ 103.
 Дебиернь (Debiernie) 675.
 Дебре (Debray) 437, 438,
 484, 524, 525, 526,
 548, 667, 732, 748,
 750.
 Дебусъ 401.
 Девъ-Гумфри (Davy) 26,
 80, 98, 141, 196, 275,
 338, 340, 354, 360,
 385 (Портретъ), 390,
 428, 429, 434, 443,
 497, 500, 653.
 Девиль Г. С. К. (Henri
 Sainte Claire Deville)
 4, 26, 31, 83 (Портр.)
 101, 125, 128, 167,
 216, 217, 229, 231,

- 238, 239, 242, 285,
295, 300, 322, 329,
337, 342, 348, 349,
364, 385, 386, 387,
428, 431, 436, 437,
438, 485, 499, 509,
511, 512, 513, 533,
566, 573, 604, 610,
665, 688, 710, 724,
730, 762.
- Де-Вриесъ 43, 45.
Дегеренъ 749.
Декартъ 6, 159.
Декоппе 63.
Деларивъ (De-la-Rive)
143, 622.
Дель-Рио 603.
Демарсей 520, 523, 525,
529, 530, 652, 675.
Демель 710.
Демокритъ 157.
Dentree 773.
Дентъ 301.
Desprezъ 571.
Дефоржъ 174.
Дефрисъ 249.
Джонсонъ 483.
Джэлу 476.
Dick A. 752.
Диконъ (Deacon) 339,
431.
Диксонъ 122, 302.
Dingwall V. 335.
Дисбахъ 709.
Дитмаръ (Dittmar) 71,
333, 633, 772.
Диттъ (Ditt) 51, 85, 183,
202, 319, 336, 370,
433, 440, 497, 512,
515, 598.
Доберейнеръ 103.
Докучаевъ 261, 503.
Донни абатъ 386, 481.
Doring 665.
Дорнъ 180.
Доссюсъ 366.
Drave 577.
Дреббель 225.
Дреперъ 341.
Дрионъ 95.
Дугласъ 743.
Дудлей (Dudley-Joronto).
776.
Дьюаръ (Dewar) 95, 97,
98, 99, 117, 173, 227,
357, 405, 407, 410,
476, 587, 619.
Дюлонгъ 92, 105, 324,
348, 420, 421, 422, 424.
Дюма (Dumas) VII, 20,
92, 105, 106, 107,
141, 152, 169, 171,
230, 242, 286, 345
(Портретъ) 458, 462,
464, 475, 496, 532,
573, 610, 756, 770.
Дюмонъ 603.
- Егоровъ Н. Г. 408, 410,
764.
- Едериъ 408.
Еди 594.
Eckardt 416.
Elbers 620.
Ellean 192.
Ельбсъ 640.
Елснеръ 398.
Elster 676.
Емельяновъ 551.
Емменъ VII.
Ендрюсъ (Andrews) 96,
147, 571.
Engel 556, 598, 609, 653.
Еотвасъ 252.
Ероффъ 267.
Ерреръ 459, 470.
Esbreichер 360.
Escombe 172.
Erdman 461, 590, 704.
Ergenberg 606.
Ессонъ (Esson) 684.
Етаръ (Etard) 51, 373,
568, 698, 713, 747.
- Жакеленъ 651.
Жанель 74.
Жанессенъ 410.
Желисъ 643, 778.
Женилле (Geniller) 161.
Жераръ (Gerhard) VII,
22, 46, 57, 58, 141,
228, 233, 235 (Портр.),
236—246, 270, 271,
277, 278, 292, 402,
419, 420, 422, 424,
454, 532, 587, 589,
601, 738, 739.
Жернезъ (Gernez) 495,
609.
Жиффаръ 90.
Girault 363.
Жоанни (Jonnis) 70, 192,
193, 303, 388, 403.
Жюлли (Joly) 169, 174,
730, 732, 740.
- Забудскій I. A. 269.
Зачиневскій 99.
Зельгеймъ 728.
Земанъ 413.
Зейбертъ (Seubert) 466,
511, 704, 772.
Зейтеръ 652.
Зеренсенъ 219.
Зефитрежъ 603.
Зильберманнъ 85, 123,
612, 644.
Зининъ 32, 212.
Sonstadt 773.
- Изамберъ 191, 192, 198,
306, 481.
Икеда 570.
Иосвау 146, 149.
Ильенковъ 383.
Ingls 128.
Иннесъ 252.
Иностранцевъ 449, 722.
Ioannis 388, 748.
Юлинь 521.
- Ионесъ 521, 528.
Итгнеръ 309.
Ирини (Irinu) 570.
- Йоргенсенъ (Jorgensen)
363, 715, 716, 726,
735, 737, 738.
Югрисен 143.
- Жаваци (Cavazzi) 585,
592.
Кавендишъ 79, 88, 120,
166, 179, 284.
Кагуръ (Cahours) 563,
586.
Казанцевъ 773.
Казанецкій 154.
Кайзеръ 471.
Кайльте (Cailletet) 93,
97, 175, 484.
Каленберъ Л. (Kahlen-
berg L.) 65, 253, 334.
Кальвертъ (Calvert) 483.
Кальдеронъ 777.
Каменскій VI.
Каммереръ 670.
Cameron 653.
Канницаро 243, 420, 422.
Канонниковъ 255.
Кантъ 284.
Каньяръ де Лагуръ 95,
261.
Carrel 407.
Калустинъ М. Я. 31,
302.
Кариусъ 49, 351.
Карнелли (Carnelley)
400, 458, 459, 462,
468, 470, 497, 563.
Карно 667, 719.
Carru 378.
Каро (Caro) 641.
Каронъ (Caron) 428,
435.
Каррара 155.
Карре 191, 192.
Карстенъ (Karsten) 318,
390, 431.
Каснеръ 113, 114, 386,
391, 514.
Кассини 161.
Каяндеръ 94, 290, 484.
Касникъ 493.
Квинне 317, 705, 720.
Кейзеръ (Kauser) 107,
413.
Кекуле 271, 278, 368,
454.
Кельвилъ (лордъ) 159.
Кеммереръ 220, 370.
Кенъ (Kane) 492.
Кери-Ли (Carey Lea)
756, 757, 759, 762, 764.
Керманъ 667.
Кесслеръ 631.
Кирманъ 650.
Кирпичевъ М. Л. 93.
Кирхгофъ (Kirchhoff)
405, 406 (Портретъ),
408, 409, 410, 413.
- Квстяковский 490.
Kinaston 378.
Kimmins 370.
Клапротъ 451, 520, 565,
566, 672.
Кларкъ 19, 525, 769.
Классенъ (Classen) 358,
564.
Клаузиусъ 57, 65, 99,
101, 153, 235.
Клаузь 32, 724, 730,
737.
Клеве 458, 465, 520,
521, 525, 526, 529,
530, 568, 727, 738.
Clever 652.
Клейберъ 411.
Клейнъ 690.
Клеманъ 360.
Клобуковъ 362, 485.
Клоецъ 610.
Кловъ 189, 285.
Clowes 187.
Клодтъ 317.
Klass 643.
Кнопъ 700.
Кнорре 668.
Книгтъ 631, 632, 634.
Kobb G. 550.
Коббелъ 603.
Cowler 514.
Кокерилъ 695.
Коллендаръ 95.
Колотовъ 202.
Кольбе 398, 635.
Кольраушъ 138, 379,
636.
Camaillе 429.
Кожъ 510.
Cannel 369.
Коноваловъ Д. П. 28,
29, 46, 63, 65, 99,
100, 122, 243, 248,
514, 613, 629, 684,
650 773.
Конъ 610.
Коппелъ 521, 528.
Коперникъ 157.
Коппе де (Coppet de)
254, 318, 432, 520, 530.
Коппъ E. 378, 422, 423,
440, 448, 475.
Copenwinder 365.
Корну (Cornu) 284, 405,
407.
Косса 512, 520, 525.
Kötner 655.
Коульсъ 514.
Кохъ 31.
Кочень 551.
Коши 254.
Краевичъ К. Д. 93.
Кракау 729.
Крафтсъ 238, 242, 295,
509, 511.
Крафтъ 62, 387.
Крейслеръ 170.
Кремеръ 61, 328, 458,
635, 761.
Кренигъ 57.

- Крозье 192.
 Crompton H. 637.
 Кроссъ 647.
 Круксъ (Crookes) 94,
 159, 166, 180, 443,
 461, 518, 520, 523,
 524, 529, 530, 770.
 Крукъ 744.
 Крукъ (Crum) 508, 682.
 Крюгеръ 660, 661.
 Крюсъ (Krüss) 520, 521,
 523, 529, 530, 568,
 772, 776.
 Kubierschky 614.
 Кулманъ 340.
 Sundall 439.
 Кундтъ 247, 424.
 Куперъ 454.
 Купферъ 711.
 Курбатовъ В. 241.
 Куриловъ В. 151, 211,
 479, 480, 481, 637.
 Курнаковъ Н. С. 70,
 388, 403, 667, 718,
 738, 740.
 Куртуа 360.
 Курциусъ 202, 205.
 Кучеровъ 281.
 Къельдаль 191, 638.
 Кюри IX, 19, 478, 675,
 676.
 Лавуазье VIII, 5, 7, 10,
 13, 14, 15, 17, 26, 35,
 80, 92, 110, 111, 115,
 129, 140, 141, 286,
 338, 347, 385, 571.
 Ладенбургъ 148, 249,
 477, 534.
 Ламъ 518.
 Лангеръ 164, 337, 338,
 339, 340, 720.
 Ланглюа 370, 643.
 Лангъ 300.
 Ландольфъ 6, 254, 255.
 Лалласъ 284, 571.
 Латуръ Каньяръ 95,
 261.
 Лаури (Laurie) 75, 470,
 471, 553, 772.
 Лафонгенъ-де 520, 523,
 529, 530, 567, 604.
 Лачиновъ Д. А. 82.
 Лачиновъ П. А. 73,
 267, 336, 751.
 Лебаль 278.
 Лебланъ 186, 377, 378,
 379, 451.
 Ле-Вонъ 274, 675.
 Лебо 358, 445, 650.
 Лёвель (Loewel) 373,
 374, 379, 432, 484,
 661, 663, 700.
 Левъ 32, 169, 173, 533,
 565.
 Левинъ 381, 476, 506.
 Левичъ 68.
 Lewes 280.
 Леденбургъ IX.
 Ледюкъ 92, 174.
 Лейкинпъ 157.
 Лекеръ (Lescœur) 79.
 Лекюкъ см. Буабодранъ.
 Lehnapp 703.
 Лешери 88.
 Лемуанъ 365, 438, 573.
 Ленссенъ 458.
 Лемуаръ 125.
 Ленцъ 696.
 Лермантовъ 764.
 Ле Руа (Leroy) 219,
 513.
 Лерхъ 303.
 Летонъ 759.
 Ле-Шателье (le Chate-
 lier) 70, 113, 122, 124,
 248, 266, 295, 296,
 300, 423, 437, 438,
 439, 472, 473, 488,
 718.
 Либихъ VII, 141, 292,
 381, 458, 492, 589,
 709.
 Ливейнгъ (Liveing) 65,
 99, 405, 410.
 Лидовъ А. И. 179, 611.
 Lies-Bodart 435.
 Линде 175, 176.
 Линдебургъ 363.
 Линдеръ 621.
 Линней 160.
 Лисенко 282.
 Лоew 726.
 Лобри де-Врюинъ 201,
 766.
 Локьеръ 182, 405, 407,
 410, 411.
 Лоранъ 141, 292, 345,
 451, 452, 453, 497,
 666, 668.
 Лоренсъ 491.
 Лоренсъ Р. 425.
 Лори 472.
 Лоссенъ 201.
 Лугининъ В. Ф. 123,
 272, 580.
 Луизъ 510.
 Лукрецій 157.
 Лунге 631, 635, 636.
 Luft 688.
 Львовъ 271.
 Любавинъ 427.
 Любертъ 512, 584,
 Любомовъ 379.
 Людекинъ 600.
 Мааск 429.
 Мабери 511.
 Магнусъ 66, 102, 369,
 737—740.
 Maskintosh 536.
 Мазльферъ 144.
 Масалланъ 653.
 Макениъ 443, 445, 446.
 Мас Coleb. 440.
 Макроленъ 398.
 Мас Leod 590.
 Максвелъ 57, 158.
 Малагутти 324, 325,
 668, 672.
 Малларъ 122, 124, 295,
 296, 449.
 Маллетъ (Mallet) 360.
 Малу 358.
 Маргеритъ 395, 666,
 684.
 Марескъ 386.
 Мариньякъ 143, 169,
 334, 375, 379, 420,
 432, 440, 450, 452,
 520, 521, 525, 529,
 530, 532, 601, 603,
 604, 628, 632, 632,
 635, 666, 667, 713,
 727, 761, 763, 770,
 771, 772.
 Мориссо 251.
 Мариоттъ 5, 29, 30, 46,
 54, 56, 57, 93—100,
 117, 189, 230, 231,
 246.
 Markwald 675.
 Марклевскій 210.
 Марковниковъ 282.
 Маркъ 524.
 Мартенъ 693, 694, 695,
 Мартинъ 424.
 Маршалъ 640.
 Маршанъ 30, 107, 770.
 Marchetti 664.
 Марчъ 593.
 Маттей 631.
 Matthews 568.
 Матиньонъ 205, 251,
 528.
 Матисенъ 472.
 Махъ 668.
 Мауow 14.
 Мейергофферъ (Meyer-
 goffer) 373, 433, 749.
 Мейеръ Викторъ (Meyer,
 V.) 122, 164, 226 231,
 238, 242, 317, 337,
 338, 339, 340, 342,
 402, 482, 489, 509,
 554, 591.
 Мейеръ Лотаръ (Meyer,
 L.) 302, 368, 458, 464,
 465, 468, 473.
 Мейдинггеръ 433.
 Меликовъ П. Г. 154,
 456, 641.
 Меллеръ 318.
 Мельсанъ 340.
 Менделѣевъ 35, 47, 69,
 93, 94, 96, 199, 212,
 282, 284, 285, 422,
 521, 525, 526, 546,
 551, 650.
 Менделѣевъ В. Д. 429.
 Mente 652.
 Меншуткинъ Н. А. 326,
 585, 684.
 Менье 80.
 Метцнеръ, IX, 598, 655.
 Мерцъ 367.
 Мечниковъ 31.
 Meussar 353.
 Миллусъ (Mylus) 735.
 Miller 708.
 Миллонъ (Millon) 352,
 354, 369, 484, 740.
 Mills E. J. 462.
 Миненковъ 486.
 Митчелъ 112.
 Митчерлихъ (Mitscher-
 lich E.) 381, 447,
 (Портрегъ), 449, 451,
 573, 590, 594, 610,
 677, 682, 713.
 Михаелисъ 578, 587,
 629.
 Мишель 62.
 Мобертъ 662.
 Мозандеръ 520, 525,
 526, 527, 529.
 Момене 203.
 Монгольфье 92.
 Мондъ Л. 90, 300, 303,
 339, 379, 705, 720.
 Монжъ 80.
 Монтегартини 215, 579.
 Монахъ 439, 548.
 Moraht 732.
 Мордокъ 274.
 Морель 396.
 Морлей 92, 107, 117.
 Мостъ 713.
 Муассанъ (Moissan)
 102, 196, 265, 267,
 268, 284, 285, 304,
 357, 358, 388, 389,
 436, 443, 446, 457,
 499, 500, 501, 515,
 522, 527, 531, 537,
 566, 568, 575, 586,
 602, 624, 644, 650,
 665, 670, 680, 688,
 689.
 Мутманъ (Muthmann)
 373, 521, 523, 524,
 652, 654.
 Мюреръ 324, 326, 600.
 Мюллеръ 759.
 Мюллеръ—Ерсбахъ 73.
 Мюльгейзеръ 499, 537.
 Мюнстеръ 773.
 Мюнцъ 173, 184, 312,
 399.
 Мясниковъ 281.
 Надеждинъ 99, 470.
 Назинъ 251, 362, 573.
 Nakan 249.
 Натансоны 217, 306.
 Наттереръ 93, 95, 227,
 290.
 Naschold 353.
 Науманъ 300, 306.
 Невилл (Neville) 251,
 387, 472, 776.
 Newlands J. 458, 465.
 Newth 367.
 Негрие 631.
 Нелюбинъ 32.
 Ненскій 188.
 Нернстъ 43, 105, 252,
 448, 486.
 Несслеръ 189.
 Никкельсъ 452, 680.

- Николокинъ Н. 358, 564.
 Нильсонъ 238, 414, 445, 458, 459, 465, 475, 477, 509, 511, 517, 518, 520, 521, 523, 525, 526, 530, 568, 653, 727.
 Нобель Э. Л. 175, 401.
 Норденшильдъ 184.
 Нортопъ 526, 527.
 Нуричанъ 648.
 Ньютопъ VI, VIII, 1, 3, 5, 8, 21, 157, 158, 184, 199, 235, 255, 279.
 Обель (Aubel) 484.
 Обень 173.
 Одио 610.
 Ожье 243, 369, 592.
 Ольшевскій 97, 148, 175, 410, 576.
 Онгстремъ 405, 408.
 Оппенгеймъ (Oppenheim) 368, 570.
 Ordway 509.
 Орловъ 673.
 Осмондъ (Osmond) 696.
 Оссовскій 560.
 Оствальдъ 62, 64, 65, 252, 293, 327, 328, 684.
 Отто 125.
 Офферъ 70.
 Павличекъ 523, 526.
 Паллардъ (Pallard) 358, 511.
 Панфиловъ 434.
 Парацельсъ (Paracelsus) 13, 88, 91, 286, 481.
 Parkinson 429.
 Парксъ 754.
 Пастеръ 31, 185, 399.
 Пастуховъ 692.
 Патеръ 755.
 Патерно 250, 362, 578.
 Паттинсонъ 525, 754.
 Пашковскій 428.
 Пезаль де Сентъ-Жиль, 325, 702, 703.
 Пебаль 240, 354.
 Пейронъ 738.
 Пелиго 659, 660, 662, 663, 672, 673.
 Pellini 655.
 Пелопидасъ 463.
 Пелуузъ (Pelouze) 351, 438, 624.
 Пель А. В. 30.
 Пеннъ 770.
 Пенфильдъ (Penfield) 393, 722.
 Перкинъ 402.
 Перманнъ 387.
 Пернигъ 635.
 Персо 476.
 Персонъ (Person) 53, 248.
 Петерсенъ 603.
 Петерсонъ 238, 444, 445, 458, 475, 509, 511, 517, 518, 603.
 Петриевъ 326.
 Петтенкоферъ 186, 458, 462, 464.
 Пешаръ 624, 660, 667, 669, 670.
 Pechiney 339.
 Пижонъ 727.
 Пиккенингъ 64, 70, 74, 75, 210, 250, 254, 333, 374, 379, 382, 440, 633, 634, 635, 636.
 Пикте Рауль 25, 57, 96, 97, 99, 175, 470, 621.
 Пиктонъ 621.
 Писаржевскій 456, 468, 641.
 Писторъ 300.
 Писци 492.
 Пиччиня (Pisicini) 456, 458, 465, 603, 664, 670, 671.
 Pladzel 665.
 Плоншонъ (Pionchon) 421.
 Плантамуръ 491.
 Плесси 643.
 Плейфъръ 476, 709.
 Плоккеръ 412.
 Поггендорфъ 96, 419.
 Поджялеле (Potzjalle) 318, 381.
 Понсо 250.
 Полекъ 670.
 Полюта 468.
 Поппъ (Poppe) 525, 627.
 Поттъ 532, 680.
 Потылицынъ А. Л. 67, 69, 328, 355, 364, 365, 369, 440, 468, 713.
 Прапге 757.
 Прелингеръ 681.
 Прингъ 758.
 Принсгеймъ 341.
 Принсенъ 66.
 Пристлей (Pristley) 13, 110, 111, 113, 115, 227, 286.
 Простъ 69.
 Прутъ 770, 771, 772.
 Прутъ 22.
 Пти 420, 421, 422, 424.
 Пуазелль 269.
 Пуассонъ 160.
 Пуленъ (Poulen) 586.
 Пулье 160.
 Пуатвель 657.
 Пушинъ Н. А. 70, 403.
 Пфаундлеръ 633.
 Префферъ 45, 248, 250.
 Pfordten 756.
 Пьерръ (Pierre) 333, 622.
 Пюви 32.
 Pullinger 735.
 Пэрксонъ 635.
 Пюшо 333.
 Radwell 13.
 Раевскій 738.
 Ramage H. 413, 471.
 Рамсай (Ramsay) 19, 93, 95, 99, 100, 117, 165, 178, 179, 180, 181, 182, 183, 189, 248, 251, 252, 340, 361, 418, 459, 465, 553, 729.
 Раммельсбергъ (Rammelsberg) 319, 370, 379, 458, 465, 577, 673, 674, 713.
 Ранцевъ 461.
 Раслеръ 754.
 Ратке 300.
 Рауль 25, 63, 211, 249, 250, 251, 252, 253, 255, 362, 470, 521, 584, 723.
 Рашигъ (Raschig) 202, 625, 760.
 Ребсъ (Rebs) 614, 617.
 Рей 13.
 Рейнгольдъ 328.
 Рейнольдъ (Reynolds) 418, 461.
 Рейсертъ 173, 738, 739, 740.
 Рейхъ 517.
 Рекура 661, 663.
 Релей (Rayleigh) 92, 165, 174, 178, 179, 180.
 Ремеръ 570.
 Remsen 698.
 Рентгенъ 675, 734.
 Реньо 29, 30, 38, 63, 66, 92, 93, 94, 117, 174, 227, 420, 422, 423, 424, 487, 630, 650.
 Ресслеръ 398.
 Retgers 574, 575, 590, 703.
 Риглеръ 202.
 Ридбергъ (Ridberg) 462, 464, 471.
 Rydberg 413.
 Rideal 670.
 Риттеръ 759.
 Richards 374, 471, 680, 748.
 Рихтеръ 140, 517.
 Ричардсонъ 764.
 Ричъ (Riche) 472, 552, 553, 666.
 Робакъ 225.
 Roggs 546.
 Rogers 748.
 Rodger 614, 650.
 Розе Генрихъ (Rose) 252, 323, 324 (портретъ), 375, 379, 437, 440, 451, 600, 603, 626, 629, 638, 651, 659, 761, 772.
 Розебуумъ Бакуисъ (Bakhuys Roseboom) 75, 333, 340, 362, 367, 371, 373, 431, 440, 441, 448, 571, 622, 702, 703.
 Розенбергъ 710.
 Розеншиль 243.
 Розетти 318.
 Рокуръ 232.
 Rohrer 704.
 Роско Генрихъ (Roscoe) 56, 71, 209, 286, 333, 341, 354, 355, 409, 412, 458, 459, 465, 520, 529, 601, 602, 603, 666, 670, 674, 705.
 Россель 267.
 Рошеръ 512.
 Ру 510.
 Рубенбауеръ 480.
 Рудбергъ 559.
 Runge 413.
 Rutten 599.
 Рутерфордъ 675, 676.
 Руссенъ 709.
 Руссо (Rousseau) 268, 680, 700, 719, 728.
 Руэль 139.
 Рыбалкинъ 335.
 Рюдорфъ 63, 250, 318, 431, 432.
 Рюккеръ 100.
 Сабанъевъ 280, 669.
 Сабатье 218, 295, 499, 583.
 Савичъ 281.
 Садовскій А. И. 409.
 Salet 369.
 Salvadori VII.
 Салдеранъ 218, 295.
 Сарразенъ 539, 548.
 Сарро 101.
 Сванбергъ 666.
 Секки 411.
 Селивановъ Ф. Ф. 348, 368, 369.
 Сентъ—Эдмъ 698.
 Сентъ-Клеръ Девиль см. Девиль.
 Серра 610.
 Серролла 355.
 Settenberg 416.
 Сидоронъ 266.
 Сименъ 299, 696, 752.
 Симмъ 650.
 Скиндеръ 696.
 Скипарелли 686.
 Скоблиновъ 737.
 Скоттъ (Scott A.) 238, 387, 402.
 Скаунъ 709.
 Скудлеръ 705.
 Smithells 128.
 Смизсонъ 532.
 Смитъ 30, 209, 520, 608, 609.
 Соколовъ А. 512.
 Соколовъ Н. Н. 548.
 Сольверъ 339, 379.
 Сорби 62.
 Соре 46, 147, 148, 523.

- Соссюръ 170, 183.
 Сперанскій А. 664.
 Спрингъ 28, 69, 290,
 484, 488, 557, 644,
 680, 683, 745, 761.
 Стадионъ гр. 355.
 Сталь 13, 14.
 Стась IX, 6, 169, 286,
 318, 363, 418, 477,
 755, 762, 765 (Портр.),
 767, 769—772.
 Стоксъ 269, 674.
 Стольба 525.
 Струве 32, 150, 440, 666,
 730, 731.
 Субейранъ 652.
 Сѣменовъ 61.
 Szulay 368.
- Талень 523.
 Тамманъ 36, 38, 63,
 106, 155, 248, 439,
 544, 570, 571, 584, 766.
 Танатаръ 371.
 Таниъ 240, 648.
 Тафель 201, 204.
 Телье 192.
 Темпель 179.
 Тенаръ П. 150, 167, 341,
 385, 389, 498, 500,
 506, 575, 639.
 Теннантъ 724, 730.
 Тепловъ 144.
 Terrell 683.
 Теттонъ см. Туттонъ.
 Тетъ (Tait) 147, 696.
 Tivoli 593.
 Тизку 487.
 Тиле 301.
 Тилло VI, 584.
 Тилорье 290.
 Тильдевъ (Tilden) 373,
 761.
 Тимарьявъ 121.
 Тимофѣевъ 55.
 Тинаръ 338.
 Тиндаль 98.
 Тиссандье 184.
 Тисье де Мотай 113.
 Титерлей А. (Arthur
 W. Titherley) 389.
 Тищенко 195.
 Толовъ 410.
 Томази (Tomasi Mauro)
 701.
 Томсонъ 78, 85, 88, 92,
 115, 117, 120, 123,
 136, 189, 206, 272,
 298, 300, 327, 328,
 331, 341, 346, 360,
 365, 418, 434, 452,
 471, 488, 491, 536,
 571, 580, 611, 621,
 633, 635, 721, 722,
 738, 740, 769, 772.
 Томсонъ 38, 92, 159, 400.
 Толсовъ (Торъде) 368,
 727.
 Торпе (Thorre) 100, 219,
 329, 360, 458, 459,
- 466, 492, 576, 586,
 614, 644, 650, 682,
 683, 772.
 Траверсъ 180, 183.
 Траллъ Ю. К. 30, 370,
 371.
 Траубе 45, 150, 248,
 439, 641, 652, 680.
 Траунсонъ 248.
 Тростъ 211, 217, 231,
 242, 306, 364, 388,
 389, 438, 509, 511,
 533, 534, 567, 573,
 728, 729.
 Тунъ 226.
 Turck 379.
 Туттонъ (Tutton) 392,
 576, 586, 751.
- Уатсонъ 723.
 Уваръ 415.
 Уельсъ (Wells) 393, 491,
 493, 722, 759.
 Уилеръ 393.
 Умновъ 43.
 Унвердорбенъ 659.
 Унуу 590.
 Урбень 523, 525.
 Урлаубъ 673.
 Ушаковъ П. К. 656.
 Ушковъ 379.
- Фаворскій 281.
 Фавръ (Favre) 85, 123,
 127, 206, 419, 571,
 612, 644, 661, 729.
 Фай 686.
 Fairley 641.
 Фаминцынъ 439.
 Фарaday 94, 98, 124,
 138, 192, 227, 290,
 340, 418, 470.
 Федоровъ 401.
 Фермаиъ 563.
 Физо 470, 762.
 Фиксъ 43.
 Финкъ 735.
 Финсонъ (Fipson) 429.
 Фиттика VII, 579.
 Флавицкій 462.
 Флейтманъ 583, 584.
 Фогтъ 439.
 Fowler 331, 706.
 Ферстеръ (Foerster) 735.
 Voegden 551.
 Fox 624.
 Фокъ 626.
 Фодро 643, 770.
 Форслингъ 523.
 Форкрандъ (Forcrand)
 75, 613, 653.
 Фортландъ 248.
 Фортманъ 626, 719.
 Форхаммеръ 682.
 Форъ 511.
 Franke 682, 683.
 Франкенгеймъ 451.
 Франклиндъ Э. 127, 271,
 355, 420 (Портретъ),
 457, 563.
- Франкъ 515.
 Фраунгоферъ 405, 408.
 Фрезениусъ 323.
 Фрейеръ 122.
 Фреми 166, 357, 359,
 505, 555, 557, 563,
 624, 665, 715, 731,
 740, 746.
 Фридрихъ 603, 668.
 Фридель 268, 468, 509,
 511, 534, 539, 548.
 Фридрихъ 564.
 Фричше 32, 66, 219, 432,
 440, 551, 617, 659,
 703, 730, 731, 740.
 Фуко 405, 408.
 Фуркруа 80.
 Furst 354.
- Хичинскій 326.
 Христенсенъ 716.
 Хригмоансъ 371.
 Хрушовъ К. 250, 251.
 Хрушовъ П. Д. 123, 268,
 539, 548.
- Циамиданъ (Ciamician)
 407, 413.
 Цейзе 735.
 Цельверъ 410.
 Циммерманъ 458, 465,
 674.
 Цоригъ 226.
- Чансъ (Chance) 378,
 607.
 Чельдовъ И. М. 123,
 212, 296, 336, 419,
 480.
 Schenstone 439.
 Чермакъ 548.
 Черновъ 693, 696.
 Чижевскій 496.
 Чириковъ 533.
 Чичеринъ 462.
- Шабрие 167.
 Chancourtois 458, 461,
 465.
 Шансель 587.
 Шаппюа 41, 144, 148,
 203.
 Шарль 92.
 Шарпи 472.
 Scharples 416.
 Шафгочь 400.
 Шанккеръ 623, 626.
 Шевель 382.
 Шейблеръ 666, 669.
 Шеле 13, 110, 111
 (портретъ), 115, 308,
 338, 339, 378, 437,
 521, 528, 532, 569,
 594, 666, 680, 682.
 Шенебейнъ 143, 148,
 150, 153, 369, 624.
 Шене 149, 151, 153,
 295, 443, 503, 618, 639.
 Шенрокъ 462.
 Schenstone 439.
- Шереръ 452.
 Шереръ-Кестнеръ 702.
 Шертель 636.
 Шефферъ 334, 388, 668.
 Шивилле 682.
 Шидловскій 173.
 Chikaschige 655.
 Шилловъ 154.
 Шивальсъ 252.
 Шиффъ Р. 319, 423,
 536, 649.
 Шиншковъ Л. Н. 212,
 401, 492.
 Шлезингъ 173, 174, 184,
 188, 379, 399, 438.
 Шлиппе 597, 620.
 Шмидтъ 186, 389.
 Шнейдеръ 62.
 Шорасъ 490.
 Шоттлендеръ 776.
 Шпренгелъ 80, 111.
 Шпредеръ 53, 476, 719.
 Шреттеръ 571.
 Штауденмейеръ 583.
 Штейнгейль 538.
 Steiner IX, 655.
 Штомакъ 272, 298.
 Штукенбергъ 744.
 Stortenbeker 371.
 Штреккеръ 424.
 Штромейеръ 485.
 Shuller 590.
 Шунке 47.
 Шульгенъ 485, 714.
 Шульце (Schulze) 69,
 655.
 Schultz 375.
 Шуляченко 212, 437,
 549.
 Шустеръ 412, 529, 548.
 Шютценбергеръ 371,
 525, 526, 532, 537,
 624, 720, 735, 745.
- Щербаконъ 337, 432.
 Щербачевъ 68, 318, 416.
- Эбель (Abel) 212, 401,
 492, 689, 693.
 Эбельменъ 497.
 Эдварс 682.
 Эдельманъ 754.
 Эетвессъ (Eötöös) 252.
 Эйлеръ 161.
 Эйкманъ 250.
 Эймбрадтъ 476.
 Эксбергъ 603.
 Эмихъ 221.
 Эмпедоклъ 12.
 Энгель (Engel) 336.
 Энгельгардъ 383.
 Эраръ 599.
 Эрманъ 107.
 Эрнстъ 300.
- Юнгъ 95, 96, 99, 100,
 189, 340, 361, 460.
 Юръ 635.
- Явейнъ Л. VI, 584.
 Якоби 751.

УКАЗАТЕЛЬ ПО ПРЕДМЕТАМЪ.

Въ указателѣ приняты слѣд. сокращенія: вб. = вообще; к. = кислота; с. = соль; соед. = соединеніе; см. = смотри. При нѣсколькихъ цифрахъ въ указателѣ, цифра, стоящая тотчасъ за искомымъ словомъ, указываетъ на то мѣсто въ книгѣ, гдѣ о данномъ предметѣ говорится *главнымъ образомъ*. Соли см. при металахъ. Двойныя, кислыя и основныя соли см. эти слова.

- Абсорбціометръ 48.
 Абсорбція газовъ, см. растворимость.
 Агиты 426, 451, 546, 547.
 Агатъ 539.
 Адипосиръ 284.
 Адуляръ 547.
 Азотистая к. 218, 203.
 Азотистоводородная к. и ея соли 205.
 Азотисто - платиновыя соли 736.
 Азотисто - синеродистый титанъ 566.
 Азотистый барій 445, 443; — боръ 499, 165, 389; — вольфрамъ 670; — желѣзо 698, 706; — калий 389; — кальцій 445, 443; — кремній 389; — литій 415, 198, 389; — магній 428, 165, 179, 198; — марганецъ 681; — мѣдь 749; — натрій 389, 165, 198; — ртуть 491, 165; — стронцій 445, 443; — сѣра 652; — титанъ 565, 165; — углеродъ, см. синеродъ; — хромъ 662.
 Азотисто - углеводородныя производныя амміака 198.
 Азотная к. 207, 64, 66, 70, 130, 136, 166, 184, 203, 204, 218, 220, 221, 223, 294, 327, 369; — дымящая (красная) 210.
 Азотная окись = окись азота.
 Азотноватистая к. 225, 203, 228.
 Азотъ 162, 15, 18, 55, 59, 95, 96, 97, 101, 112, 179, 188, 424.
 Аквамаринъ 444.
 Аквепентаминокобальтовыя с. 716.
 Аксинеты 495.
 Актиническія лучи 341.
 Актиній 494, 675.
 Актинометръ 341.
 Алаунитъ 520.
 Алгаротовъ порошокъ, см. хлорокись сурьмы.
 Алдегиды 117, 279, 307.
 Алебастръ 439.
 Алкалоиды 198.
 Алкоголи, см. спирты.
 Алленъ 282.
 Аллиленъ 282.
 Аллонжъ 34.
 Аллотропическія: мѣдь 745; — серебро 756.
 Аллотропія 146, 265.
 Алмазъ 266, 265, 421; — искусственный 267.
 Алхимія 12.
 Альбитъ 547.
 Альфендъ 753.
 Алюминатъ натрія 506, 507; — кальція 506; — цезія 415.
 Алюминитъ 510.
 Алюминіевая бронза 515.
 Алюминій 501, 87, 360, 418, 421; — металлическій 512; — бромистый 512, 345, 360, 511; — іодистый 512, 360, 511; — сѣрнистый 514; — фтористый 511; — хлористый 511, 345, 360, 509; соли: азотноглиноземная 509; — ацетиль-уксусная 510; — сѣрноглиноземная 510; — уксусноглиноземная 507; — фосфорноглиноземная 580; см. также квасцы.
 Алюминій — метилъ 509; — этилъ 510.
 Алюнитъ 509.
 Амальгамация 755, 774.
 Амальгамы вб. 493; — аммонія 196; — барія 443; — водорода 197; — желѣза 493, 698; — золота 774; — марганца 681; — натрія 387, 86, 493; — олова 494; — платины 493, 726, 727; — серебра 766, 493.
 Аметистъ 538.
 Амигдалинъ 309.
 Амидныя соед. кадмія, магнія, ртути и цинка 403.
 Амиды 220, 237, 304; — гидратовъ закиси Со и Ni 715; — калия 205, 389; — литія 198, 389; — магнія 198; — натрія 389, 198, 206, 388; — ортофосфорной к. 5⁸; — серебра 760; — соед. фосфора 588, 589; — сѣрной к. 651; — шавелевой к. 304.
 Амилень 96, 241.
 Амміакъ 188, 42, 49, 52, 55, 56, 60, 95, 96, 136, 145, 164, 167, 184, 204, 222, 264, 745; — кристаллизационный 198, 211, 715, 717, 748; — жидкій 194, 200.
 Амміачная вода 190.
 Амміачно - кобальтовыя соли 715; — металлическія соли вб. 717, 737; — платиновыя соед. 736.
 Амміачный способъ добыванія соды 379.
 Аммоній 196; — пятисѣрнистый 618; — роданистый 398; — сѣрнистый 617; — фтористый 414; — хлористый, см. нашатырь; соли: азотистоамміачная 218, 137, 165, 189; — азотноамміачная 211, 53, 226; — ванадіево-амміачная 602; — двууглеамміачная 305, 379; — двухромово-амміачная 658, 662; — іодовато-амміачная 370; — карбаминвоамміачная 305; — метамышьяковистоамміачная 594; — молибденово-амміачная 666; — надванадіево-амміачная с. 602; — надсѣрно-амміачная 640, 641; — сѣрно-амміачная 190, 194, 196, 651; — угле-амміачная 305; — углеураново-амміачная 671; — фосфорно-амміачная 581; — хромово-амміачная 658; — соед. Вейля 196.
 Амосовская сталь 694.
 Ампулька 230.
 Азфиболы 426, 452, 547, 688
 Анализъ: газовый 121; — объемный 627, 684; — платиновухъ металловъ 724—726, 728.
 Анальцимъ 548.
 Ангидриды 131; — азотистыя 218, 150, 164, 203, 206; — азотноватистыя = закись азота; — азотноватый 216, 206, 424; — азотный 216, 203, 206; — борный 497, + фосфорный 497; — ванадіевый 602; — вольфрамовый 666; — іодоватый 370, 183; — кремневый, см. кремнеземъ; — марганцовистый 683; — марганцовый 683; — молибденовый 666; — мышьяковистый 543, + N_2O^5 595; — мышьяковый 592; — нальзаязотный 203; — надсѣрный = перекись сѣры; — надхромовый 660; — нитрозосѣрный 626; — ніобіевый 64; — осми-

- амовый 740; — осмовый 730, 731; — рутоновый 730, 731; — свинцовый 563; — селенитый 653; — сѣрнистый, см. сѣрнистый газ; — сѣрный 697, 623, 131, 222; — сурьмянистый, см. окис сурьмы; — сурьмяный 597; — танталовый 604; — теллуристый 653; — титановый 564, 565; — тиоугольный = сѣроокис углерода; — угольный = углекислый газ; — фосфористый 570; — фосфорноватистый 578; — фосфорноватый 578; — фосфорный 577; — хлористый к. 352; — хромовый 658.
- Ангидритъ (минераль) 440.
Англезитъ 557.
Английская к., см. сѣрная к.; — соль 432, см. $MgSO^4$.
Андезитъ 548.
Англинъ 53, 65, 94, 95, 213, 220, 248; — хлористый 241.
Анортитъ 547.
Антимоний 595; см. сурьма.
Антихлоръ 627, 623.
Антрацитъ 262.
Апатитъ 500, 568.
Апокреновая к. 261.
Арагонитъ 437, 438, 447, 451.
Аргентанъ 720.
Аргиродитъ 550.
Аргонъ 178, 165, 168, 183, 188, 459.
Ареналь 592.
Ареометръ Боле 319.
Ароматическая соед. 271.
Артиллерійскій металлъ 552.
Асбестъ 127, 547; — платиновый 632.
Аспидная доска 502.
Аспираторъ 89.
Ассимиляція азота 167.
Астраханитъ 431.
Асфальтъ 606.
Атмосифъ 112.
Атмосфера 168, 110; — луны и небесныхъ свѣтилъ 160; — солнца 410.
Атомическое ученіе 157.
Атомность элементовъ 311.
Атомные вѣса 477 — 478; — объемы 364, 474, 477, 478, 760; — движенія 24, 58.
Атомы 157, 228, 243, 244.
Аурипигментъ 590, 619.
Ацетиленованіе 276.
Ацетиленъ 281, 95, 96, 104, 122, 167, 272.
Ацетонитрилъ 492.
Ацетонъ 64.
Аэролиты 685.
Аэростаты 90, 92.
- Бактеріологическія изслѣдованія 31.
Бакуль 283.
Баритъ (минераль) 441, 451.
Баритъ = ѣдкій баритъ.
Барій 441; — металлъ 443; — бромистый 360; — платино-сиеродистый 733, 734; — синеродистый 308; — сѣрнистый 441, 619; — хлористый 46, 360, 442; — соли: азотистоводороднобаріевая 205; — азотнобаріевая 442, 112; — ванадіевобаріевая 602; — диіоновобаріевая 643; — іодновобаріевая 370; — марганцевобаріевая 683; — метавольфрамобаріевая 668; — надсѣрнобаріевая 610, 641; — платинобаріевая 728; — сѣрнобаріевая 441, 324, 442; — трііоновобаріевая 643; — углебаріевая 301, 324, BaO_nCo^2 719; — фосфорнобаріевая 580; — фосфорноватобаріевая 585; — хлорновобаріевая 353; — хромовобаріевая 658.
Батавскія слезки 549.
Башни коксовые (Гей-Люссака и Гловера) 224, 225, 332.
Безопасное масло (изъ нефти) 283; спички (шведскія) 572.
Бенгальскіе огни 442.
Бензалазинъ 202.
Бензинъ 282.
Бензоилазоимидъ 205.
Бензоилгидразинъ 205.
Бензойная к. 215, 236, 272, 298.
Бензойная к. — росной ладанъ.
Бензолъ 53, 63, 64, 65, 96, 180, 211, 247, 248, 251, 277, 368, 423, 453, 608.
Бензофенонъ 95.
Бериллій 444, 245; — металлъ 445; — хлористый 245, 421, 443; — соль сѣрноберилловая 445.
Бериллъ 444.
Берлинская лазурь 708, 69, 308.
Бергелетова с. 353, 67, 115, 354, 355, 448.
Бессемерованіе 694.
Бетонъ 548.
Бирюза 568.
Бисиликаты 532.
Блѣкая руда 754.
Блескъ желѣзный 687; — кобальтовый 711; — молибденовый 668; — мѣдный 742; — никкелевый 711; — свинцовый 557, 6; — серебряножѣдный 754; — серебряный 754; — сурьмяной 595, 606.
Бобовая руда 687.
Богемскій хрусталь 540.
Бокситъ 506.
Болотные: газъ 272, 55, 96, 101, 112, 122, 183, 187, 237, 298; — руда 687.
Боранитъ 495.
Боранитъ 500.
Борная к. 497.
Борнокислыя соли 498.
Борнофтористоводородная к. 501.
Борофторная к. п. ея соли 500, 501.
Боръ 494, 421; — металлъ 498; — бромистый и бромодистый 501; — іодистый 500; — сѣрнистый 496; — сѣрнокислый 497; — фосфорнокислый 497; — фтористый 500; — хлористый 501, 329.
Браунитъ 678.
Бреггерститъ 520.
Броженіе 185.
Бромаргиритъ 762.
Бромистый водородъ 366, 75, 94, 242, 294, 484; — тионилъ 650.
Бромоватая к. 369.
Бромобензолъ 96, 272.
Бромформъ 268.
Бромъ 360, 178, 181, 248, 423.
Бронза 5 2, 697, 752; — алюминіевая 515; — вольфрамовая 668; — зеркальная 472; — марганцовая 680, 681; — фосфористая 552.
Бронитъ = зенититъ.
Бруцитъ 429.
Бура 495—496, 64, 96.
Бурты (кучи соли) 314.
Бурье: камень, см. пролужитъ; — желѣзнякъ 687; — угли 261.
Бутанъ, 271, 278.
Бѣленіе тканей 344.
Бѣлила баритовыя (постоянныя) 442; — висмутовые 599; — свинцовыя 561, 509; — цинковыя 479.
Бѣлильная известь 349, 116.
Бѣлковыя вещества 163, 167, 199, 258, 606.
Бѣлокъ яичный 272.
Бѣлые: купоросъ, см. купоросы; — магнезія 433; — мышьякъ, см. ангидридъ мышьяковистый; — свинцовая руда 562; — чугуны 266, 692, 693.
- Вазелинъ 283.
Валентность элементовъ, см. атомность.
Ванадинитъ 602.
Ванадіевая к. 602.
Ванадій 601.
Ванна для газовъ 9; — сушильная 40.
Велутинъ-фай 599.
Вельтеровскія (предохранительныя) трубки 194.
Вентиляція помѣщеній 187.
Вещество 2; — простая 15.
Вѣвѣшваніе газовъ 8.
Взрывчатыя вещества 122, 149, 178, 212, 213, 216, 491, 760, 778.

- Взрывы ваты или угля с жидк. воздухомъ 178.
 Виванитъ 568.
 Викторитъ 530.
 Винная к. 296, 36, 221, 596, 746; — камень 297; — спиртъ, см. спиртъ этиловый.
 Вискоза 647.
 Висмутонная к. 598.
 Висмутъ 597, 95; — хлористый 600, 221; — соли: азотновисмутовая 599; — углевисмутовая 599; — $\text{Bi}(\text{C}^2\text{H}_3)^3$ 600.
 Витеритъ 441, 447.
 Вихревая гипотеза 159.
 Вкусъ воды 33.
 Влажность вв. 29; — воздуха на различныхъ высотахъ 175; см. также влияние влажности.
 Влияние влажности на ходъ реакцій 122, 241, 302, 389, 613; — давленія 27, 484; — массы 23, 306, 704; — тяжелыхъ атомовъ и частицъ на реакцій 773.
 Внутреннее треніе, см. вязкость.
 Вовлеченіе 451.
 Вода 28, 79, 95, 96, 105, 232, 247, 250, 42; — аммиачная 190; — атмосферная (дождевая) 30; — гигроскопическая 40; — дистиллированная (перегнанная, химически чистая) 34; — жесткая 33, 34; — известковая 437; — источниковая 31; — конституционная 77; — кристаллизационная 67; — минеральная 32; — морская 32, 360, 773; — рѣчная 30; — сѣрная 612; — тухлая 34; — чистая (въ обобщеніи) 33.
 Водные окиси, см. гидраты окисей.
 Водородистый боръ 499; — германій 551; — калий 403, 389; — кремній 533; — литій 415; — мышьякъ 590; — мѣдь 748; — натрій 389, 102; — никкель 723; — палладій 729, 101, 107, 723; — платина 101, 723; — щелочно-земельные металлы 446.
 Водородная теорія к. 141; — огниво 103.
 Водородо-сѣрнистая к. 624.
 Водородъ 82, 55, 57, 58, 101, 112, 122, 127, 171, 183, 187, 418, 424; — въ моментъ выдѣленія 104.
 Водяной газъ 300, 90, 259; — остатокъ 139, 154, 200.
 Воздухъ 168, 59, 93 — 95; — жидкій 175.
 Возстановители 104, 303, 368, 393, 429, 484, 553, 554, 575, 584, 585, 594, 602, 613, 614, 623, 627, 663, 699, 748.
 Возстановленіе 13, 104; — металловъ водород. 105.
 Волластонитъ 546, 547.
 Волчецъ 666.
 Вольтметръ 81.
 Вольфрамовая бронза 668.
 Вольфрамъ 665, 666.
 Вороненіе 6.
 Вульфова стеклянка 58, 88.
 Вуцъ 694.
 Вытѣриваніе кристалловъ 72.
 Высушиваніе 40.
 Вытѣсненіе галоидовъ галоидами 364; — металловъ водородомъ 104 и металлами 760.
 Выщелачиваніе (методическое) 377.
 Вѣнская зелень, см. швейнфуртская.
 Вѣсь (понятіе) 174; — воздуха на различн. высотахъ 175; — единицы объема воздуха и водяного пара 39; — литра воды 35, 37; — литра водяного пара и льда 37; — частицъ въ жидкомъ состояніи 252.
 Вѣчность вещества 5; — сила 21.
 Вязкость жидкостей 269.
 Гадолинитъ 520.
 Гадолиній 529.
 Газгольдеръ 273.
 Газовые двигатели 124.
 Газолинъ 282.
 Газомеръ 40, 89, 273.
 Газы 8, 48, 54—60, 88—90, 93—101, 121, 246, 247, 423; — водъ 31; — воздуха 169; — пламени 128.
 Галлій 517; — хлористый 510.
 Галмей 481.
 Галоидныхъ к. 335.
 Галовды 337, 356.
 Гальванопластика 751.
 Гальванопроводность, см. электропроводность.
 Гамартитъ 520.
 Гарнеритъ 711.
 Гартъ 595.
 Гауритъ 678.
 Гаусманитъ 678, 452.
 Гашеная известь 77.
 Гейлюситъ 440.
 Гексагидробензолъ 368.
 Гексаметафосфорная к. и ея соли 584.
 Геллантинъ 133.
 Гексатионовая к. 643.
 Гелий 180 — 541.
 Гемиморфизмъ 452.
 Генераторный газъ 298, 259.
 Генераторы 298.
 Гептатионовая к. 642.
 Германій и его соед. 550, 465.
 Гетерогенная система 63, 67.
 Гетитъ 687.
 Гигроскопичность 41.
 Гидравлическая известь, см. цементы.
 Гидразинъ и его соли 202.
 Гидраргиллитъ 506.
 Гидраты вв. 77, 132; — амиды 202; — аммонія 197; — брома 362; — спирта 47; — сѣрнородо 646; — углерода 288; — хлора 75, 340; хлористаго и иодистаго кобальта 713; — хлорнаго хрома 663; — двуокисей: свинца 563; — титана 563; — закисей: желѣза 699; — кобальта 714; — марганца 679; — мѣди 746; — никкеля 714; — олова 554; — талия 518, 519; — урана 678; — кислотъ: азотной 70, 209; — борной 497; — бромистоводородной 75, 368; — иодноватой 370; — иодной 370; — сѣрнистаго водорода 75, 613, 622; — сѣрной 46, 70, 74, 631, 638; — угольной 56, 75, 292, 622; — фтористоводородной 359; — хлористоводородной 46, 70, 333; — хлорной 355; — окисей: алюминія 505; — барія 441; — висмута 599; — желѣза 687, 701; — золота 778; — кальція 436; — кобальта 718; — кремнія 537, 540; — магнія, 429; — мѣди 748; — никкеля 718; — олова 555; — платины 728; — родія 730; — свинца 560; — серебра 759; — стронція 441; — талия 518; — хрома 662; — цинка 479; — перекидей: барія 151, 443, 639; — кадмія 479; — цинка 479; — см. также кристалло- и криогидраты.
 Гидрогелъ глинозема 507; — кремнезема 541.
 Гидрозоли 69; — вольфрамовой к. 669; — глинозема 507, 508; — кремнезема 541; — молибденовой к. 669; — ок. желѣза 702; — сѣрнистыхъ металловъ 69, 615.
 Гидроксиламинъ 201, 625.
 Гидроксилъ, см. водный остатокъ.
 Гидроцеллюлеза 637.
 Гиперстенъ 547.
 Гипосульфитъ, см. сѣрноватистонагровая, антихлоръ.
 Гипотеза атомическая 157; — Аррениуса 65; — вихревая 159; — происхожденія нефти 284; — Прюта 770; — Сталя 13; — электрохимическая 141.
 Гипофосфорная к., см. фосфорноватая.
 Гипсъ 439, 26, 49, 314, 427, 606.
 Гиацинтъ 567.
 Глауриъ 483, 697.
 Глауберитъ 440, 451.
 Глауберова соль 371, 51, 62.
 Глетъ 560.
 Гликолевые эфиры 491.

Гликоли 270, 271, 272, 279, 344, 491, 544.
 Глина 501; — фарфоровая 502.
 Глинистые сланцы 501.
 Глиный, см. алюминий.
 Глиноземъ 505, 41, 135, 423, 501.
 Глишеринъ 272, 279, 352, 612.
 Глицерин, см. бериллий.
 Глюкоза 272, 746.
 Гмелина соль, см. красная с.
 Гнейсы 547.
 Гниение 91, 129, 185.
 Гольмий 530.
 Геоморфизмъ 448, 451.
 Гомогенная система 67.
 Горное масло, см. нефть; — лень, см. асбестъ; — хрусталь 538, 539.
 Горчичное масло 648.
 Горькая соль, см. с. сѣрномагнезальная.
 Горькоземъ, см. окись магнія.
 Горька (газовая) Бунзена 9; — для гречага газа 125.
 Горькие 118, 126, 128; — аммиака 193; — желѣзныхъ опилокъ 6; — неполное 259.
 Гравирование (офортъ) 198; — на стеклѣ 359.
 Градирия 316.
 Гранаты 36, 451.
 Граниты 393, 538, 547.
 Графитовая к. 266.
 Графитъ 265.
 Графическій способъ 50.
 Гремучій газъ 81, 120 — 126, 127, 166, 232; — золото 778; — ртуть 491; — серебро 492, 760; — смѣсь 122.
 Гренокитъ 451.
 Губчатое желѣзо 695; — платина 726, 101, 103, 121, 627, 724.
 Гуминовые вещества 261.
 Гумусъ 261.
 Гюинетова зелень 662.

Давление водяного пара 38; — диссоционное, см. диссоциация; — парціальное см. законъ Дальтона; — при взрывѣ 122; — см. вліяніе давленія.
 Дамасская сталь 694.
 Датолигъ 495.
 Даусоновскій газъ 301.
 Двойныя разложения солей 40, 138, 430, 319 — 323; — сплавы 545.
 Двойныя соли в.б. 139, 430, 734; — азотистой к. Co + K, Na, Rb, Cs 714; Pt + Ba, K, Ag 736; — азотной к. Ag + K, Na 761; — борной к. Ca + Na 495; — бромистая Bi + K 598; Te + K 656; — винной к. Cu + K, Na 746; Sb + K 596; иодистая K + Hg 491; — синеродистая Fe + K 708; Au +

K 777, 778; Co + K 714; Mn + K 679; Cu + Fe + K 708; Si + K 748; Pt + K, Ag, Ba и др. 732—734; Hg + K 491; Ag + K 766; Zn + Fe + K 708; — сѣрнистой к. Au + Na, NH⁴ 735; — сѣрнистой Fe + K 707; Sr + K 442; Hg + K 620; — сѣрноватистой к. Au + Na 778; Ca + K 626; Cu + Na 627; Pb + Na 626; Ag + Na 627, 762; — сѣрной к. Bi + K 600; Fe + NH⁴ 699; Ca + K, Na 440; Mg + NH⁴ 430, 651; Mg + K 431, 450; Mg + Na 431, 628; Mn + Al 679; Hg + K 491; Zn + K 479, R²M(SO⁴)⁶H²O 751; см. также квасцы; — угольной к. Al + Na 506; K + Na 396; Ca + Na 440; Mg + NH⁴ 430; — фосфорной к. NH⁴ + Na 581; Mg + NH⁴ 430, 581; Mg + Na 582; — фтористая Al + K 511; Al + Na 358; V, Nb, Ta 603, 604; Sn + K, Ba, Sr 556; Ni, Co + K 714; Pb + K 358; — хлористая Al + Na 512; Bi + K 600; Fe + K, NH⁴ 702—703; Au + K, Na, NH⁴, Mg 777; Mg + NH⁴, K 430; Cu + K 749; Sn + K, NH⁴ 554; Pt + NH⁴, Na, K, Ba, Sr, Ca, Ag и др. 725, 727, 735; Pt + K 403; Hg Cl² + nMCl 491; Hg, Zn, Cd, Mg 493; Pb + NH⁴ 358, 564; Sb 598; U + K, NH⁴ 671; — хромовой к. K + NH⁴ 658; шавелевой к. K + Hg 490; — NaJO³NaCl 14H²O 319.
 Двуокиси 113; — азота, см. ангидридъ азотноватый; — германія 550; — кобальта 719; — кремнія, см. кремнеземъ; — марганца 680, 114, 145, 151, 338; — мѣди 146; — свинца 563, 114, 145, 151; — сѣры, см. сѣрнистый газъ; — титана 564; — углерода, см. углекислый газъ; — хлора 352, 385; — хрома 660.
 Двухфосфамидъ 589.
 Двухлористая сѣра 649.
 Двухлороуксусная к. 346.
 Деготь 188, 258.
 Дезинфекція 187.
 Декстринь 272.
 Дельта (сплавъ) 752.
 Деполимеризация 242.
 Депрессія 63, 64, 249—254; — молекулярная 64; — растворъ Br и I 362, S 573, 610, P 573; — растворы сѣры въ сѣрнистой углеродъ 608; — солей метафосфорной к. 584; — сплавы 553.
 Дерево 257, 697; — окаменѣлое 539, 541; — сатурново 558.

Дефлогистированный воздухъ 113.
 Деципъ 530.
 Делимъ 408.
 Диметафосфорная к. 583.
 Диморфизмъ 451; — углекалициевой с. 438; — кремнезема 539; — купоровъ 713; — сѣры 608; — фосфора 570.
 Динамитъ 122, 212, 213.
 Динитрофеноль 453.
 Дисгрегация 53.
 Диспрозий 530.
 Диссоциация 25, 322; — NO + NO² 219; — N²H⁴ 217; — NH⁴ NO³ + nNH³ 211; — NH⁴ 189; аммиакальныхъ с. 197; — аммиачно-соляныхъ соед. серебра 192; — водородистыхъ K, Na 389 и Pd 729; — воды 83, 122, 239, 300; — гидрата хлора 340; — юда 242; — HJ 365; — карбаминново-аммиачной с. 306; — кристаллогидратовъ 73, 74; — озона 143; — окиси мѣди 748; — CO 300; — парацана 310; — H²S 611; — Ca CO³ 437; — CO² 295, 300; — HCl 337; — HCl2H²O 333; — PCl³ 586; — ZnCl² + nNH³ 481; — NaHO 388; — электролитическая 65, 253; — при горѣніи 128.
 Дисульфокислоты, см. тионовыя к.
 Дициановая к. 643.
 Диффузия газомъ 43, 84, 112; — водорода сквозь металлы 101; — двойныхъ с. 431; — растворовъ в.б. 43, Na²CO³ и CaCl² 437; — растворовъ HCl въ водѣ 334; — скорость диффузии 43.
 Диазосоединенія 220.
 Диализаторъ 44.
 Диализъ 44, 542.
 Диаллагъ 547.
 Диановая к. 603.
 Диаспоръ 506.
 Диэтилъ 605.
 Длина волны въ спектрѣ 407.
 Доломитъ 426.
 Домны 690.
 Досчатый шпатъ, см. волластонитъ.
 Древесина 257.
 Древесная к. 258; — спиртъ, см. спиртъ метиловый.
 Дрожжи 185.
 Друзы 36.
 Друммондовъ свѣтъ 126.
 Дуализмъ 140.
 Духи 148.
 Дымчатый топазъ 538.
 Дымчатая к. 72; см. HBr, HCl, HNO³, H²SO⁴.
 Дыханіе 108, 129, 186, 287.
 Дѣйствіе к. на Mg и Zn 483—484; — на сѣрнистые металлы 611.

- Евксенитъ 520, 671.
 Европій 529.
 Евтектическія смѣси 70, 403, 553, 634.
 Единица теплоты 36.
 Ербій 530.
 Ерефевитъ 495.
- Жавелевая вода** 349.
 Жадность к. 310, 327.
 Желатина 657.
 Желтые: гидратъ кремнія, см. силиконъ; — мѣдь, см. латунь; — кассельская краска 561; — мышьякъ 590; — свинцовая руда 664; — соль 706—707, 308, 397; — фосфоръ 570; — хромъ (кромъ) 559, 658.
- Желѣзистосинеродистая к. 708.
 Желѣзосинеродистая к. 709.
 Желѣзные: амальгама 698; — блескъ 687; — кислота 705; — колчеданъ 686, 223, 390, 606, 742; — купоросъ, см. купоросы; — набойка 697; — окалина 6, 119, 697.
- Желѣзнякъ бурый 687; — красный 687; — магнитный 687, 452; — титанійстй 564; — хромістй 656; — шпатовый 687.
- Желѣзо 685, 6, 18, 86 87, 101, 422; — металлич. 693; — метеорное 685, 719; — ласивное 210, 698; — лирофорическое 119, 696; — бромистое 721; — іодистое 397, 721; — мышьяковистое 590, Fe As O. 595; — нитросѣрнистое 709; — синеродистое и синеродное 706, 708; — сѣрнистое 3, 612; — хлористое 699, 721; хлорное 702, 402; — соли: азотножелѣзная 702; — сѣрножелѣзная, см. купоросъ желѣзній; — сѣрножелѣзная 704; — углекислѣзистая 687, 700; — фосфорножелѣзная 580, 703; — шавележелѣзистая 699—704; — шавележелѣзная 704; Fe (CO)² и Fe² (CO)² 704.
- Жемчугъ (искусственный) 199.
 Жерновыя камни 539.
 Жестъ (оловянная) 552.
 Живая сила (паровъ и газовъ) 247.
 Животное масло (oleum animale) 190.
 Жидкій воздухъ 112, 175.
 Жидкость голландскихъ химиковъ, см. этиленъ хлористый.
 Жирныя соединенія 271.
 Жировикъ, см. талькъ.
 Жиръ (трупный) 244.
- Закалка бронзы 472; — стали 695.
- Закисы 131; — азота 225, 55, 95, 96, 122, 164, 165, 203, 206, 264; — желѣза 699, 85, 136, 721; — золота 778; — кадмія 486; — кобальта 714, 721; — марганца 679, 721; — мѣди 36, 742, 746, 772; — никкеля 714, 721, 759; — олова 554; — ртути 489; — серебра 758; — талія 519, 145; — урана 672; — фосфора 578.
- Законъ Авогадро - Жерара 235; — Бойль-Мариотта 93; — вѣчности вещества 6, силъ 21; — Гаю 451; — Генри-Дальтона (растворимость газовъ) 53; — Гей-Люссака (коэффициенты расширенія газовъ) 94; — Гей-Люссака (объемы реагирующихъ газовъ) 1-й 231, 2-й 233; — Дальтона (парціального давленія) 57, 29; — Дальтона (кратныхъ отношеній) 155, 76, 206; — Дюлонга и Пти 420; — замѣшней 199, 276; — Кирхгофа 409; — паевъ 161; — периодическій 458; — постоянства состава 161; — предѣла 271, 276; — Траутона 248; — четныхъ паевъ 270, 276; — эквивалентовъ 140.
- Замазка свинцово-глицериновая 560; — цинковая 480; — см. также мастика.
- Замерзаніе растворовъ вб. 63, 64, 249—254; CaCl² 440; — NaCl 318; — H²SO⁴ 633; см. депрессія.
- Замѣшенія 4, 234.
- Звукъ (скорость въ газахъ и парахъ) 247.
- Зеленъ мѣдная, см. малахитъ; — гюнетова 662; — швейнфуртская (вѣнская) 595; — Шеле 595.
- Зеркальный чугуунъ 680, 693.
- Зильберглетъ 560.
- Змѣвикъ 547.
- Золото 772, 422, 744, 754; — бромистое 772; — бромное 777; — іодистое 772; — гремучее 778; — листовое 776; — растворимое 776; — серебристое 754; — сусальное 556; — сѣрнистое 777; — хлористое 778, 772; — хлорное 777; — червонное 776.
- Золоченіе 778.
- Избойна** 646.
 Известка 436, 437.
 Известковомагнезіальный шпатъ 449.
 Известковые: вода 437; — камень 77; — молоко 437; — плита 238; — шпатъ 427, 438, 447.
 Известняки 288, 426.
- Известь, см. окисъ кальція; — бѣлѣльная 116; — гидравлическая 548; — натристая 172.
- Изомерія 4, 62, 146, 265, 277.
 Изоморфизмъ 447, 451; — полимерный 452.
 Изоморфныя смѣси 448.
 Изороданістй адилъ 648.
 Изотоническіе растворы 45, 250.
 Изохоры 100.
- Изумрудъ 444.
 Ильменитъ 564.
 Ильменовая к. 603.
 Имиды 203, 237.
 Инваръ (Invar) 570.
 Индиго 216.
 Индикаторы 133.
 Индія 517, 466; — хлористый 518, 510.
 Инфузорная земля, см. трепель.
- Иридій и его соед. 730; — осмистый 723, 731; — хлорный 730, 732.
- Исетіановая к. 639.
 Искусственные: алмазъ 267; — драгоценныя камни 498; — жемчугъ 199; — кристаллы кремнезема 539; — минералы 548; — рубины 503; — шелкъ 617.
- Исландскій шпатъ 438.
 Источники минеральные 32.
- Италокумитъ 266.
- Итаноновaя к. 251.
- Иттербій 530.
- Иттриалитъ 520.
- Иттрий 526.
- Иттроталитъ 520, 604.
- Иттроцеритъ 520.
- Иодиритъ 762.
- Иодистый азотъ 368; — бензолъ 96; — водородъ 365, 60, 70, 366.
- Иодная к. и ея соли 370.
- Иодноватaя к. 571, 369, 202.
- Иодноватистая к. 369.
- Иодозобензолъ 369.
- Иодокархмальная бумажка 145.
- Иодометрія 627.
- Иодъ 362, 184, 219, 242, 360, 627; — одно- и треххлористый 370; — пятихлористый 457.
- Ионы 138, 252.
- Кадмій 485, 229; — іодистый 485; — сѣрнистый 485; — хлористый 485, +nNH³ 481, Cd (NH³)² 493; соли: сѣрнокадміевая 485, 51.
- Казаны 238.
- Каинитъ 430.
- Кали, см. ѣдкое кали.
- Кали-аппаратъ 172; — астраханитъ 415.

- Калий 392, 181; — металлич. 402; — $(\text{КСО})_2$ 303, 402; — бромистый 397, 360, 361; — железисто-синеродистый, см. желтая с.; — железосинеродистый, см. красная с.; — иодистый 397, 46, 64, 145, 219, 360, 402, 704; — много-сѣрнистый 618; — платиново-синеродистый 732; — роданитный 647, 53, 398; — синеродисто-кобальтовый 714; — синеродистый (цианистый) 397; — сѣрнистый 614, 618; — фтористый 360; — хлористый 51, 64, 115, 360, 393, 421; — соли: азотнокислая 219, 164; — азотнокалиевая, см. селитра калийная; — ванадиевокалиевая 602; — виннокалиевая 297, 395; — двууглекислая 396; — двухромовокалиевая 637, 43, 115, 656; — дициановокалиевая 643; — железнокалиевая 706; — золотокалиевая 777; — кремнефтористокалиевая 536; — марганцовокалиевая 681; — марганцовокалиевая 682, 116, 220, 226; — метасурьмянокалиевая 597; — многогалогидная 394; — мышьяковокалиевая 591; — мѣднокалиевая 746; — надсѣрнокалиевая 640; — нитросѣрнистокалиевая 624; — оловяннокалиевая 556; — свинцовокалиевая 563; — селеновокалиевая 653; — сѣрнокалиевая 396, 51, 254, 392; — теллуридокалиевая 658; — тиомолибденовокалиевая 670; — тиоуглекислая 647; — три- и тетраиновокалиевая 643; — трихромовокалиевая 658; — углекислая, см. поташ; — уксуснокалиевая 28; — хлорноватокалиевая, см. Бертолетова с.; — хлорнокалиевая 113, 117, 354, 677; — хромовокалиевая 658, 657; — циановокалиевая 398; — шавелевокалиевая 395.
- Каломель 490, 488.
- Калориметры 123.
- Калория, см. единица теплоты.
- Кальвертитъ 774.
- Калькаронъ 607.
- Калий 425; — металл. 434; — бромистый 360; — иодистый 435; — сѣрнистый 619, 324, 376; — фосфористый 574 — 576; — фтористый 358; — хлористый 440, 53, 66, 73, 172, 360, 422; соли: азотнокислая 442, 46; — борнокалиевая 493, 498; — двухромовоизвестковая 657, 658; — кремнеизвестковая 547; — пирофосфорноизвестковая 569; — свинцовокалиевая 113; — сѣрноватистоизвестковая 137, 626; — сѣрнокалиевая 439, 66, см. также гипс; — углекислая 426, 435, 438; — фосфорноватистоизвестковая 585; — фосфорноизвестковая 568, 582; — хлорноватистоизвестковая 116, 349; — хромовоизвестковая 657; — шавелевоизвестковая 427.
- Камедь 167.
- Каменные: соль 314; — уголь 261, 262.
- Камернал (английская) к. 225; см. сѣрная к.; — кристаллы 223, 625; — процесс 224.
- Камеры свинцовыя 224.
- Кампанія 691.
- Каолинъ 502.
- Капелирование 753.
- Капиллярность 97.
- Карандашъ 266.
- Карбамидъ 306.
- Карбаминовая к. 308.
- Карбидъ 693; см. углеродистые металлы.
- Карбоксилъ 297.
- Карбоксильная к. см. органическая к.
- Карболовая к., см. феноль.
- Карбонатъ 268.
- Карбонированіе 276.
- Карборундъ 537.
- Карбурирование 127, 301.
- Карналитъ 314, 393, 430.
- Каскаль 267.
- Кассельская желтая краска 530.
- Кассіевъ пурпуръ 777.
- Каталитическія явленія, см. контактные.
- Каустическій натръ, см. ѣдкій натръ.
- Каучукъ 101, 112, 178.
- Квадратныя окиси, см. не-докиси.
- Квартованіе 773.
- Кварцевые: песокъ, см. песокъ; — нити 539.
- Кварцъ 421, 538.
- Квасцовый камень, см. алюминитъ.
- Квасцы аммиачные 440, 510, 651; — ванадиевые 603; — желѣзные (K, Rb) 704; — кубические 511; — марганцовые 680; — натриевые 510; — поташные (обыкновен.) 510, 36, 49, 62, 67, 73, 449, 505; — хромовые 67, 449, 661.
- Кейльгауцитъ 520.
- Кейфунъ 490.
- Кермезь 620.
- Керосинъ 283.
- Кизельгуръ 540.
- Кизеритъ 432.
- Кинетическая теорія газовъ 37.
- Киноваръ 486, 620; — сурьмяная 620.
- Кипялка 77, 436.
- Кипящие слабыя-растворы 251 — 252.
- Кислициная с., см. кислая шавелевокалиевая.
- Кислородъ 108, 49, 55, 57, 59, 82, 97, 112, 122, 178, 188, 243, 424, 475.
- Кислотные окислы 131.
- Кислоты вб. 132, 137; — дымящая 72, см. HNO_3 , HBr , H_2SO_4 , HCl ; — Каро 641; — комплексныя 603, 667, 706, 736; — органическія 279, 296.
- Кислая с. 139, 497; — борной к. 497; — вино-калиевая, см. кремортартаръ; — вольфрамовой к. 666; — мышьяковокалиевая 591; — пирофосфорнонатровая 583; — сѣрнистаго водорода 614, 617 — 619; — сѣрнистоаммиачная 651; — сѣрнистоизвестковая 623; — сѣрнистонатровая 622; — сѣрноаммиачная 651; — сѣрнокалиевая 396; — сѣрномарганцовая 683; — сѣрнонатровая 375, 628; — сѣрной к. вб. 637 — 638; — углеаммиачная 305; — углекислая 396; — углекислая 438; — угленатровая 380; — фосфорной к.: NH_4 , Mg, 581; Fe 704; Ca 569, 582; Na 580, 581; Ag 580; — фтористаго водорода 359; — шавелевокалиевая 395.
- Клеивать 520.
- Клей 543.
- Клифтонитъ 266.
- Клычатка 167, 211, 257, 272, 637, 647, 749.
- Кобальтовые: блескъ 711; — цвѣты 590.
- Кобальтовыми с. 715.
- Кобальтъ 711; — Co^2NO^2 218; — бромистый 721; — иодистый 713, 721; — мышьяковистый (шейфовый) и сѣрнистомышьяковистый 711; — фтористый 714; — хлористый 67, 713, 717, 721; — соли: азотнокобальтова 713; — сѣрнокобальтова (лакисн) 713, 721, (окиси) 719.
- Коксовыя башни 224, 225, 332.
- Коксъ 262, 263.
- Колбы 9.
- Колирование 264.
- Коллиматоръ 404.
- Коллоидный хлопокъ 212.
- Коллодумъ 185, 212.
- Коллоидальное состояніе берлинской лазури 709; — вольфрамовой к. 669; — гидратовъ глинозема 506; — металлическихъ: золота 776; платины 726, серебра 756; —

- оксида железа 702; — слабых оснований 509; — сфры 610; — углекислотной с. 439; — хлористого серебра 766; см. также гидрогели и гидрозоль.
- Коллоиды 44, 439, 543, см. предыд. слово.
- Колосники 269, 299.
- Колошник 691.
- Колумбиты 603.
- Колчедан железный (сфр-ный) 686, 223, 590, 606, 607, 742; — мышьяковистый 590; — мѣдный 606, 742, 743; — никелистый 711.
- Колькотарь, см. мумил.
- Комовая известь, см. негашеная изв.; — сфра 607.
- Комплексные кислоты 603, 667; — соединения 706, 736.
- Компосты 261.
- Конверторы 694.
- Конинъ 66.
- Консервирование дерева 480; — мяса 498.
- Консервы 130, 185.
- Конституционная вода 77.
- Контактный способ получения сфр-ной к. 631.
- Контактные явления 28, 116, 122, 152, 153, 222, 223, 241, 295, 300, 302, 316, 355, 381, 632, 712.
- Копоть 127, 128.
- Коричное масло 117.
- Короний 460.
- Косвенные пути получения вещества 151, 168.
- Корунд 451, 505.
- Коэффициент растворимости вл. 47, газомъ 49; — расширения: воды 35; — газомъ 55, 93, 94, 242; — висмута 600; — простых тѣлъ 470; — ртути 487; — сплавовъ Ni + Fe 719; — стекла 554; — сфр-нокислых солей K, Rb, Cs 392; — сфры 609.
- Коэффициент упругости различных. веществъ 697.
- Краски 132, 133, 199, 216, 263, 479, 485, 507, 511, 559, 561, 562, 595, 619, 620, 658, 662, 671, 674, 701, 708, 709, 712, 730, 742, 745, 777.
- Красные: азотная к. см. азотная к. дымящая; — желѣзнякъ 687; — мѣдная руда 742; — ок. марганца 679; — ок. ртути, см. окиси; — свинцовая руда 559; — серебряная руда 595, 754; — соль (Гиелина) 709, 114, 701, 706; — фосфоръ 571; — хромовая руда 656; — шпейсовая руда 620.
- Крахмалъ 145, 272.
- Кремень 539.
- Кремнебромоформъ 535.
- Кремневая к., см. кремнеземъ; — эфиръ 534—535.
- Кремневольфрамовая к. 668.
- Кремнеземъ 537, 531.
- Кремнеодорформъ 535.
- Кремнефтористоводородная к. 536, 151.
- Кремнехлороформъ 531, 534.
- Кремнещавелевая к. 534.
- Кремнеэтиловый эфиръ 531, 535.
- Кремнеэтиль 531.
- Кремнистый магній 533.
- Кремний 532; — бромистый 535, 328; — иодистый и фтористый 535; — хлористый 534, 100, 328; — SiCl_2^{12} , SiCl_3 , SiSiCl_2 538; — SiCO , $\text{Si}^2\text{C}^2\text{N}$ 533.
- Кремортаръ 297, 303, 395, 396, 403.
- Креновая к. 261.
- Креозоль 187.
- Криптоль 180—183.
- Кристаллизационный аммиакъ 198, 211, 715, 717, 748; — вода 67.
- Кристаллизация на поверхности 317.
- Кристаллическія формы 451.
- Кристаллическое сходство солей $\text{R}^2\text{M}(\text{SO}^4)_2\text{H}_2\text{O}$ 751.
- Кристаллогидраты 72; — $\text{Al}(\text{NO}^3)_3$ 509; — $\text{Al}^2(\text{SO}^4)_3$ 510; — AlCl_3 , AlF_3 511; — солей и оксидовъ Ba и Sr 73, 442; — борной к. 73; — буре 495, 496; — N^2O 226; — AuCl_3 777; — $\text{Fe}^2(\text{NO}^3)_6$ 702; — Fe^2SO^4 450, 698; — FeCl_2 699; — Fe^2Cl^6 702; — CdSO^4 485; — KHS и K^2S 618; — K^2CO^3 396; — $(\text{KO})^2\text{PbO}$ 563; — KHO 397; — CaO^2 437; — CaSO^4 439; — CaCO^3 438; — CaCl_2 46, 440; — CoJ^2 и CoCl_2 713; — MgBr^2 434; — MgSO^4 432; — MgCl_2 433; — MnSO^4 679; — As^2O^3 591; — CuSO^4 450, 717, 750, 751; — Na^2SnO^4 557; — Na^2SO^4 623; — $\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^3$ 52, 627; — NaHSO^4 375; — Na^2HPO^4 581; — Na^2CO^3 52, 76; — Na^2PtCl_6 727; — Na^2O^2 390; — NaHO 307, 382; — NiSO^4 69, 713; — $\text{Sn}(\text{NO}^3)_2$, SnCl_2 554; — SnCl_4 556; — солей Hg 488; — AgF 763; — $\text{Sr}(\text{ClO}^3)_2$ 69; — солей Tl 518; — $2\text{Zn}(\text{OH})(\text{ONa})$ 480; — $\text{C}^2\text{H}^2\text{O}^2$ 73; см. также гидраты и криогидраты.
- Кристаллоиды 44, 542.
- Кристаллы 36 67.
- Критическое давление и температура различныхъ газомъ и жидкостей 96; — объемъ 96, (эфира) 100.
- Кричный способ 694.
- Криогидраты 69; — MgSO^4 432; — NaCl 318.
- Криолитъ 358, 508, 511, 513.
- Криоскопическія изслѣдованія 63, 250, 362, 553, 573, 584.
- Крокоизитъ 656.
- Кровь желтый 559.
- Кроокезитъ 518.
- Круговоротъ углерода 288.
- Кръпкая вода, см. азотная к.
- Ксантогеновая с. 647.
- Ксенонъ 180—183.
- Ксенотимъ 520.
- Ксилолитъ 454.
- Кубическая селитра, см. селитра натровая; — квасцы 511.
- Кубовая краска, см. индиго.
- Купель см. капель.
- Купоросное масло 628, 633; см. сфр-ная к.
- Купоросъ желѣзный (зеленый) 698, 51, 72, 450, 628, 721, + HNO 221; — марганцовый 679, 721; — мѣдный (синій) 750, 46, 67, 72, 73, 76, 198, 450, 541, 717, 721, 741; — никелевый 36, 67 — 69, 713, 721; — урановый 671; — цинковый (бѣлый) 679, 88, 741.
- Купферникель 711.
- Куркумовый корень 133.
- Кучи угольные 260.
- Лабрадоръ 548.
- Лавровишневая вода 309.
- Лазоревый камень, см. ультрамаринъ.
- Лазоръ (синій) 712.
- Лазурь берлинская 708, 69, 308; — мѣдная 742; — растворимая 709; — турбульская 709.
- Лаки 507.
- Лакмусъ 132.
- Лампа (предохранительная) Гумфри Деви 275; — калильная Ауера 530, 567.
- Ланаркитъ 560.
- Лантанитъ 520.
- Лантанъ 526.
- Лантанъ 472, 697, 752.
- Лауритъ 732.
- Ледягилитъ 560.
- Левгитъ 509.
- Лель 37, 38, 423.
- Ледяная машина Карре 192.
- Лейконъ 537.
- Леммингова масса 708.
- Лигниты, см. бурне угли.
- Лигроинъ 282.
- Ликвація сплава 553.
- Лимонная к. 296, 302.
- Липидолитъ 414.
- Листовое золото 776; — олово (станіоль) 552.
- Литая сталь 694.
- Литиновая слюда, см. липидолитъ; — сподуменъ 546.
- Литій 414; — бромистый, иодистый, фтористый и хлористый

- стый 414; — многогалонный с. 594; соли: борнолитиевая 498; — йодноватолитиевая 370; — угле — и фосфоролитиевая 414; — хлорновато — и хлорнолитиевая 355.
 Литографский камень 288.
 Lithorop 479.
 Литрование 52, 314, 399.
 Литрованный поташь 396; — сѣра 607.
 Лужение 552, 745.
 Лутеокобальтіаковыми соли 715.
 Лучистая матерія 159.
 Льняное масло 272, 302, 360, 561.
 Льстичная топка 259.
 Льстия с. 313.
 Ляписъ 760; см. азотосеребряная с.

Magisterium bismuthi 600.
Магналія 516.
Магnezитъ 427, 433, 447.
Магnezія 429, 426; — бѣлая 433.
Магнитные: желѣзнякъ 687, 452; — окись желѣза 700; — свойства простыхъ веществъ. 470.
Магній 425, 179, 418; — металл. 427; — Mg^{2B} 799; — бромистый 436; — платиноснеродистый 733; — хлористый 433, 46, 421; соли: борномagneзіальная 498; — двухромомagneзіальная 658; — мышьяковистомagneзіальная 594; — пирофосфорномagneзіальная 582; — сѣрномagneзіальная (горькая) 432, 46, 53, 67, 73; — углемagneзіальная 433, 429; — фосфорномagneзіальная 581.
Майолика 505.
Малоновая к. 298.
Малахитъ 742, 7.
Манганивъ 681.
Манганитъ 678.
Марганецъ 676; — металл. 680; — бромистый и йодистый 721; — сѣрнистый 679; — фтористый 680; — хлористый 679, 338, 721; — хлорный 680, 338; соли: азотномарганцовистая 340; — дитіоновомарганцовистая 643; — сѣрномарганцовистая 679, 51, 66, 67, 145, 721; — шавелевомарганцовистая 679.
Марганцовые: бронза 680, 681; — кислота 683, 145; — шпатъ 677.
Марказитъ 451.
Масло горькихъ мидалей 309; — горьчичное 648; — животное (oleum animale) 190; — коровье 272; — купо-
- росное 628, 633, см. сѣрная к.; — льняное 272, 302, 360, 361; — смазочное и соляное 283.
Маслородный газъ, см. этиленъ.
Масса (понятіе) 174; см. вліяніе массы.
Массикотъ 560.
Мастяна (замазка) легкоплавкая 58; см. также замаски.
Матерія 2; — лучистая 159; — первичная 15, 770.
Маточный растворъ 317.
Мезаконовая к. 251.
Меллитовая к. 298, 622.
Мельхиоръ 720.
Мендипидъ 561.
Мергели 288, 427.
Меркурамоній хлористый 492.
Меркурій, см. ртуть.
Меркуротиль 420, 488, 605.
Метависмутовая к., см. висмутовая к.
Метавольфрамовая к. 666.
Металепсисъ 345, 20.
Металлоиды 17.
Металлоорганическія соед. 270, 276, 390, 419, 420, 457, 463, 488, 509, 554, 563, 605.
Металлы 17; — платиновые 721; — сѣрнистые 69, 606, 615; — фосфористые 574.
Метанъ, см. болотный газъ.
Метаоловянная к. 553, 555.
Метасурмяная к. 597.
Метатитановая к. 565.
Метафосфорная к. 583.
Метеорные: желѣзо 685, 719; — пыль 686.
Метиламинъ фтористый 453; — шавелевокислый 452.
Метиленированіе 276.
Метилирование 276.
Метиловый спиртъ, см. спирты.
Метиль-оранжъ 133.
Методическое выпечиваніе 377.
Метрическая система мѣръ и вѣсовъ 35.
Механика химическая 21.
Механической эквивалентъ теплоты 24.
Минеральные: вода 32; — халмелеонъ 682.
Мирабилитъ 372.
Миткаль 637.
Многосѣрные: аммоній, см. аммоній пятисѣрный; — соед. водорода 617.
Модуль расширенія жидкостей 100.
Молекула см. частица.
Молекулярное серебро 755.
Молибденовые: блескъ 668; — кислота 669.
Молибденъ 665; — трехсѣрный 670.
Молоко известковое 437.
- Молочная к.** 279.
Моментъ выдѣленія 23, 104.
Моноцитъ 520, 567.
Моно-амидо-метафосфорная к. 558.
Монометафосфорная к. 583.
Моносиликаты 532; — натрія 547.
Моноіосѣрная к., см. сѣрноватистая.
Моноіосфамидъ 589.
Морданы 507.
Морская вода 32, 360, 773.
Морфотроніи 453.
Мочевина 306, 272.
Мумія 701.
Муравьяная к. 63, 66, 294, 297, 298, 302, 304.
Муфель 753, 754.
Муфельная печь 331, 751.
Мыло 382.
Мышьяковая к. 591.
Мышьяковистый водородъ 592, 95; — кобальтъ, см. шпейсовый кобальтъ; — колчеданъ 590.
Мышьякованадіевая к. 603.
Мышьякъ 589; — бѣлый 593; — желтый 590; — бромистый 591; — йодистый 591; — сѣрнистый 590, 619; — фтористый 591; — хлористый 591.
Мѣдные: блескъ 742; — зеленъ, см. малахитъ; — колчеданъ 606, 742, 743; — купоросъ, см. купоросы; — синь (лазурь) 742.
Мѣдь 741, 85, 105, 213, 226, 418, 697; — металл. 744; — аллотропическая 741; — гальваноэлектрическая 744; — однобромистая 772; — одноіодистая 748, 772; — желѣзистосінеродистая 708; — односінеродистая 748; — однофтористая 748; — однохлористая 339, 747, 772; — двубромистая и двоіодистая 721; — двухлористая 339, 721, 750; соли: $Cu^{2}NO^{2}$ 218; — азотноватистомѣдная 226; — азотномѣдная 750; — мышьяковистомѣдная 594; — олеиномѣдная 65; — сѣрнистомѣдная (закиси) 747; — сѣрномѣдная, см. купоросъ мѣдный; — углемѣдная 750, 7, 742.
Мѣль 288.
Млѣкая сѣра 609; — чугуны, см. сѣрый чугуны.
- Набойка желѣзная** 697; — угольная 264.
Надазотная к. 203.
Надванадіевая к. 602.
Надвольфрамовая к. 670.
Надкислоты вб. 154.
Надмолибденовая к. 670.

- Надоловянная к. 557.
 Надсѣрная к. 639;—окисель 641.
 Надугольная к. 296.
 Надхромовая к. 660.
 Наждакъ 505.
 Накипъ 33.
 Напряженіе силы тяжести 57, 174.
 Насосъ ртутный Шпренгеля 89.
 Насыщеніе 134.
 Насыщенные растворы 45.
 Натривая известь 172.
 Натрій 385, 85, 181, 4/2, 422;—бромистый 360, 364;—йодистый 360;—многогалогидный с. 394;—сѣрнистый 619;—нитропруссидный 709;—хлористый, см. поваренная с.;—цианистый 136, 398; соли: азотистоводороднатровая 205, 388;—азотистонатровая 218;—азотионатровая, см. селитра натровая;—борнатровые 496—498, см. также бора;—дву—или пироксѣронатровая 375, 628;—двуугленатровая 380;—двухромонатровая 657, 658;—йодонатровая 470;— Na^2OJ^2 391;—метавольфрамнатровая 668;—муравьионатровая 91, 136;—мышьяковометилнатровая 592;—оловяннонатровая 555;—пиррофосфорнатровая 581, 583;—платионатровая 728;—полуторноугленатровая 380;—свинцовонатровая 391;—сѣрнистонатровая 623;—сѣрноватистонатровая 626, 52;—сѣрнатровая 371, 36, 31, 62, 67, 68, 73;—тетраіононатровая 643;—тіоортосурмянатровая 620;—тіоугленатровая 647;—уксусонатровая 28, 74, 229, 275;—фосфорноватистонатровая 585;—фосфорнатровая 580, 73;—хлорноватонатровая 353.
 Натрій-амидъ 196, 198.
 Натрій-этилъ 390.
 Натровая селитра, см. селитра;—стекло 549.
 Натролить 548.
 Натръ, см. ѣдкій натръ.
 Натяженіе поверхности. 232.
 Нафталинъ 53, 95, 126, 215, 272.
 Нашатырная платина 632, 725;—спиртъ 194, 199.
 Нашатырь 190, 62, 67, 165, 189, 236, 239, 336.
 Незагашеная известь (кипѣлка) 77, 436.
 Недокиси вб. 454;—висмута 598;—индія 517;—калія 403;—жѣди 759;—натрія 390;—никкеля 759;—свинца 559;—серебра 758;—фосфора 578.
 Нейзильберъ 752.
 Нейтрализація 134.
 Необратимыя реакціи вб. 23.
 Неодимъ 529.
 Неонъ 180—183.
 Неопредѣленные химическія соед. 448;—см. также растворы.
 Непредѣльные углеводороды 276.
 Непромокаемая ткань 508.
 Нефть 282.
 Нивенитъ 520.
 Низкія температуры, см. холодъ искусственный.
 Никкельвые: блескъ 711;—купоросъ см. купоросъ;—цвѣты 590.
 Никкелированіе 712.
 Никкельстые: колчеданъ;—711;—сталь 711, 719.
 Никкель 711, 295;—бромистый, йодистый и хлористый 721;—фтористый 714; соли: кремнениккелевая 711;—сѣрникиккелевая, см. купоросъ никкельвый:— $\text{Ni}(\text{CO})^2$ 303, 720;— Ni^2CO^2 $10\text{H}^2\text{O}$ 720.
 Нитриды 304;—борной к, см. азотистый боръ;—соед. фосфора 589.
 Нитритъ 218.
 Нитробензолъ 211, 251.
 Нитроглицеринъ 122, 212.
 Нитрозо-жѣлѣзисто-синеродистыя с. 709.
 Нитрозосоединенія 221.
 Нитрозосѣрная к. 625.
 Нитроклѣтчатка 212.
 Нитроманнитъ 122.
 Нитрометанъ 213.
 Нитрометры 220.
 Нитроприсиды 709.
 Нитросоединенія 211.
 Нитроостристыя соед. 709.
 Нитросѣрная с. 624.
 Нитроуретанъ 228.
 Нитроформъ 213.
 Ниобіевая к. 603.
 Ниобій 603;—пятихлористый 604.
 Новое серебро 720, 752.
 Норвегія 491.
 Нордгаузенская сѣрная к. 628.
 Нюхательный спиртъ, см. нашатырный спиртъ.
 Обжиганіе рудъ 481, 742.
 Обмазка роговая 426, 547;—цинковая 481.
 Обмылываніе 382.
 Обозначенія стехіометрическа 16.
 Обратимыя реакціи 23, 25, 54, 83, 87, 105, 111, 143, 167, 217, 688, 704; см. также диссоціація, равновѣсіе и правило фазъ.
 Объемы (удѣльные) атомовъ 473;—высшихъ солеобразныхъ окисловъ и кислорода въ соед. 475;—реагирующихъ газовъ 231—237;—частицы 402, 448, 760.
 Огарки 372.
 Огниво 119;—водородное 103.
 Одно-силнкаты, см. моносилкаты.
 Однохлороуксусная к. 346.
 Озерная руда, см. болотная руда.
 Озонизаторы 141.
 Озонометрическая бумажка 145.
 Озонъ 142, 184, 220, 369.
 Окалина желѣзная б, 119, 696, 697.
 Окаменѣлое дерево 509, 541.
 Окиси вб. 181, 475;—азота 220, 55, 96, 164, 207;—алюминія, см. глиноземъ;—барія 442, 112, 118, 186, 443;—бериллія 444;—бора, см. ангидридъ борный;—висмута 599;—жѣлѣза 701, 85, 126, 136, 687, 759;—золота 778;—индія 475;—иридія (полуторная) 730;—кадія 485;—калія 415;—кальція 435, 77, 135, 172;—кобальта 717, 116;—кремнія, см. кремнеземъ;—літія 414;—магнія, см. магнезія;—марганца 679;—жѣди 748, 7, 85, 105, 742, 746, 759;—натрія 390, 77, 85, 86, 118;—никкеля 718, 759;—олева 551, 554;—палладія 729;—платины 728, 59;—ртути 490, 8, 85, 759;—свинца 560, 85, 145;—серебра 759;—сурьмы 569, 759, $+n\text{SO}^2$ 595;—талія 518, 145;—углерода 298, 55, 96, 112, 122, 183, 187, 259, 424;—урана 671;—хлора 350;—хрома 661;—цинка 479, 85, 136, 517, 759;—этилена 544.
 Окисленіе 13, 129.
 Окислители 130, 145, 153, 210, 214, 219, 270, 344, 350, 370, 400, 564, 591, 624, 639, 640, 653, 657, 659, 660, 678, 683, 704, 705, 709, 732, 759, 773.
 Окислы вб., см. окиси;—основные, см. основанія;—промежуточные 133;—солеобразные 454.
 Оккляды 101, 112.
 Окрашиваніе пламени 403, 412;—тканей 507.
 Оксамидъ 304.
 Окси-кобальтіяковая с. 715.
 Оленовая к. 382.
 Oleum Martis 702.

- Оливинъ 547.
Олигоклазъ 393, 548.
Олифа 148, 560, 561.
Олово 551, 95, 214, 422;—бромистое и йодистое 554;—йодное 556;—сѣрнистое 556, 624;—фторное и его двойн. соед. 556;—хлористое 229, 353, 554, 624;—хлорное 556, 329; соли: азотнооловянная (закиси) 553, 554;—сѣрнооловянная 554.
Оловянные: камень 551;—кислота 555;—соль 554.
Опаль 539.
Опредѣленн. химическн соед. 74.
Опыты; Кайльте 96;—Лавуазье 14;—Пикте 96;—Стаса 765;—Фарадея 127.
Оранжитъ 567.
Органическн к. 296.
Органогены 311.
Орлецъ 546, 678.
Оргитъ 520.
Ортоазотная к. 203.
Ортоклазъ 393, 547.
Ортоуглеглиловый эфиръ, см. эфиры.
Ортоугловая к. 293.
Ортофосфорная к. 578, 203.
Осиамовая к. 740.
Осмій 730, 731.
Осмотическое давленіе 45, 64, 249.
Основанія 131.
Основность кислотъ 293.
Основные окислы, см. основанія.
Основные с. вб. 139, 490;—азотноалюминіевая 509;—азотносилюмовая 599;—азотножелезная 703;—азотножелезная 750;—азотнооловянная 554;—азотнортутная 488, 490;—азотносвинцовая 561;—ванадиевожелезная 602;—кальція 410;—магнія 433;—окиси сурьмы 596;—урана 671;—свинцово-свинцовая, см. сурикъ;—сѣрножелезная 510;—сѣрнортутная 488;—углекислая 742, 743, 750;—углесвинцовая 561;—уксусножелезная 743;—уксусносвинцовая 559;—фосфорножелезная 704;—хлористаго алюминія 508, — свинца 561, — хрома 663;—хромовосвинцовая 658.
Осенній 569.
Остатокъ водяной 139, 154, 200.
Остеолиты 369.
Отбросная соль (Abraum Salz) 315.
Отмучиваніе 503.
Отпускъ закаленной стали 695.
Офортъ 214.
Охладительный смѣсь, см. холодъ искусственный.
Охра 590, 662, 687.
Падающія звѣзды 686.
Паи 16, 161;—см. опыты Стаса 765.
Палладій 729, 87, 101, 104, 122;—йодистый, синеродистый и хлористый 728.
Палласово желѣзо 284, 719.
Пальмитиновая к. 382.
Параморфизмъ 452.
Парасульфамидъ 651.
Парафинъ 38, 50, 286, 697.
Парацѣанъ 310.
Паризятъ 520.
Парціальное давленіе см. законъ Дальтона.
Пары 37—39, 229, 246, 247.
Пассивное состояніе желѣза 210, 698;—никкелъ 711;—хрома 665.
Паяльный столъ 275;—трубка 274.
Пелопій 603.
Пентаминовыя с. 716.
Пентаионовая к. 643.
Первичныя матерія 15, 469;—породы 312.
Пергаментъ 44, 637.
Перегоня 261.
Перегонка жидкостей 31;—сухая 4, (костей) 189, 258, 260, 273.
Перекиси вб. 114, 154, 456, 641;— $\text{NH}^{\text{IV}}\text{NO}^{\text{II}}196$;—ацетила 640;—барія 448, 112, 114, 145, 151, + $\text{H}^{\text{O}}\text{P}^{\text{III}}39$;—водорода 150, 64, 117, 237, 639;—калія 403;—кальція 437;—марганца, см. двуокись;—магнія 428;—мѣди 640, 746;—натрія 152, 390, + $\text{UO}^{\text{VI}}641$;—олова 557;—свинца, см. двуокись;—серебра 640, 753, 759;—сѣры 639;—урана 641;—хрома 150, 660;—этила 145; см. также гидраты перекисей.
Переносчики галлоидовъ 345, 468, 597;—кислорода 222.
Пересыщенные растворы вб. 68;—гипса 440; купоросовъ 72, 450;—сѣрнонатровой с. 68, 374;—хлористаго кальція 440—441.
Перидотъ 547, 518.
Периклазъ 429.
Періодическая система элементовъ X.
Періодическій законъ, см. законы.
Періодичность физическихъ свойствъ элементовъ и ихъ соед. 469.
Перовскитъ 363.
Песокъ 538.
Пестрая жѣлезная руда 742, 743.
Песчаникъ 539.
Петалитъ 415.
Печень сѣрная 118.
Печь для выжиганія извести 436;—муфельная 754;—шахтенная (доменная, домна) 690;—электрическая 267.
Пякриновая к. 122, 212, 453.
Пипетка 42.
Пировискумовая к. 598.
Пирогаллинъ 118, 170.
Пироклодий 212.
Пироксены 546, 547, 688.
Пироксилинь 212.
Пиролозитъ 114, 678; см. двуокись марганца.
Пирометры 124.
Пиронафтъ 283.
Пиросоли 139.
Пиросѣрная к. 628.
Пирофоры 118, 119, 696.
Пирофосфористая к. 584.
Пирофосфорная к. 583.
Пирохлоръ 520.
Письменная руда 655.
Пищеварительныя лепешки 380.
Плавиковые: к., см. фтористый водородъ;—шпатель 358, 18.
Плавленіе въ кристаллизаціонной водѣ 73.
Пламень черной 396.
Плавни 689.
Плагіоклазы 548.
Пламя 126, 187.
Пластичность глины 504.
Платина 728, 87, 422;—губчатая, см. губчатая платина и платиновая чернь;—металлич. 726;—растворимая, см. гидрозоли;—бромная 728;—иридистая 724;—йодная 728;—мышьяковистая 722;—нашатырная 725;—синеродистая 733;—сѣрнистая и $\text{Pt}(\text{SO}^{\text{IV}})^{\text{II}}728$;—хлористая 728;—хлорная 727; соед. Pt съ CO 720, 735.
Платиніаки 737.
Платиновые металлы 721;—чернь 724, 726; см. также губчатая платина.
Платиново-амміачныя соед. 736.
Платиново-синеродистая к. и ея соли 733.
Платиново-шелочныя с. 728.
Плотность газовъ 92, 229, 246;—паровъ 229—231, 238;—анормальныя 230—243.
Плотность пара азотноатаго ангидрида 217;—амилена 241;—воды 38, 239; йода 242; йодистыхъ калия и цезія 402;—калія и натрія 402;—нашатыря 240;—осміеваго ангидрида 730;—ртути, надмія и цинка 485—486;—рутеноваго ангидрида 730;—сѣры 610;—фтори-

- стаго водорода 360;—хлористыхъ руди, серебра и цезія 402;—хлористой ртути (каломели) 488;—хлорнаго алюминія 509, желѣза 402, 702, ртути (сульмы) 490;— $\text{Fe}(\text{CO})^5$ 705, $\text{Ni}(\text{CO})^4$ 720;—этилена 241;—эфира 246.
- Плумбумъ-этилъ 563.
- Поваренная с. 312, 44, 46, 48, 49—51, 61—64, 66, 67, 70, 254, 337, 360, 364, 422.
- Поглотительная способность 394;—глины 503;—почвы 394;—угля 263.
- Поглощенный спектръ 408, 682.
- Показатель преломленія свѣта 256.
- Полевые шпаты 393, 501, 545, 547, 548.
- Полибазитъ 754.
- Полигликоли 544.
- Поликремневая к. 544.
- Полимеризація 150;—вольфрамовой к. 669;—двуокиси азота 217;—метафосфорной к. 582;—ок. желѣза 702;—ок. кремнія 531;—ок. олова 555;—ок. свинца 561;—сѣры 610;—углеводородовъ 277;—фтористаго водорода 360;—хлористаго алюминія 509;—щавелевъхъ соед. 306.
- Полимерный изоморфизмъ 452.
- Полиэфирная к. 628.
- Полоній 675.
- Поллуксъ 415.
- Полуторная окись иридія 730;—свинца 562.
- Поправка на взвѣшиваніе въ воздухѣ 175.
- Порохъ обыкновенный 401;—баритовый 442;—бездымный 212, 402;—хлопчатобумажный 212.
- Порошокъ ртути 486.
- Порландскій цементъ 548.
- Порфиры 393, 547.
- Постоянная бѣлила, см. бѣлила баритовыя;—газы 94.
- Поталь 342.
- Поташное стекло 549.
- Поташъ 395, 43, 73, + $2\text{H}^2\text{O}^2$ 154.
- Почвы 261, 394, 399, 427, 503, 569, 688.
- Правило наибольшей работы 85;—фаза 749, 48, 52, 68, 340, 373, 387, 431, 439, 599.
- Презеодимъ 528.
- Презеокобальтиаковыя с. 716.
- Приборъ Бабо 144;—Вейнгольда 487;—Дьжара (для получ. жидк. и тверд. водорода) 98, 99;—Линде (для сжиженія воздуха) 175;—Марча 592;—Пикте (для сжиженія газовъ) 97.
- Прижиганіе ранъ 761.
- Припой 559.
- Проба золота 775;—серебра 753.
- Пробирный цилиндръ 7, 9.
- Пробочный бурвалъ 8.
- Промежуточные окислы 133;—марганца 679;—сурьмы 597.
- Промынное золото 774.
- Пропиленъ-гликоль 279.
- Пропиленъ 278.
- Пропиловый спиртъ 279.
- Протиль 770.
- Протравы 507.
- Протуберанціи солнца 410.
- Проявители 764.
- Псевдоморфизмъ 452.
- Псиломанъ 680.
- Пудлингованіе 693.
- Пурпуреотетраминныя с. 716.
- Пурпуркобальтиаковыя с. 716.
- Пыль 184;—цинковая 484.
- Пятиокись висмута 598.
- Пятиэфирный азотъ 652;—водородъ 617.
- Рабофанъ 520.
- Работа пара 39.
- Равновѣсіе химическое 23, 48, 87, 155, 300, 431, 500, 573, 749.
- Радикалы 17;—углеродистые 278, 347, 462.
- Радій 675;—бромистый 676;—хлористый 675.
- Радиоактивные вещества 19, 674.
- Разложенія (реакціи вб.) 3, 234;—воды токомъ 81, 82;—солей 137.
- Разрядъ тихій 144.
- Разстояніе (среднее) центровъ атомовъ 473, 475, 476.
- Распаденіе растворовъ 63.
- Распределеніе давленій въ атмосферѣ смѣшанныхъ газовъ 686;—кислотъ между основаніями 327;—металла между галлоидами 364.
- Растворимые: лауръ 709;—металлы: золото 776, платина 726 серебро 756;—стекло 508;—сѣра 610; см. также гидрозоль и коллоид. состояніе.
- Растворимость вб. 47, 50, 66;—газовъ 42, 54;—твердыхъ тѣлъ 61.
- Растворъ (известковый) 436; см. цементы.
- Растворы 42, 63, 75, 244, 248—255, 437, 448, 633—636;—азотническіе 45, 250;—насыщенные 45;—пересыщенные 68;—постоянно кипящіе 71;—твердые 448.
- Растворы HNO^3 64, 70, 209;— NH^3 49, 56, 60, 193, 197;— NH^4NO^3 53, 211;— NH^4CO^3 380;— NH^4Cl 62, 237;—ани-
- лина 53, 65;—аргона 181;—астраханита 431;—ацетона 64;— BaO 73, 442;— $\text{Ba}(\text{NO}^3)^2$ 442;— BaSO^4 443;— BaCl^2 442;— $\text{Ba}(\text{ClO}^3)^2$ 353;—бензола 53;— BeSO^4 444;— BeCl^2 421, 443;— B^2O^3 497;— BF^3 500;— HBr 368;— Br 361;— GeO^2 550;— FeSO^4 51;— Fe^2Cl^6 702;— N^2O 226;— HJ 60, 70, 368;— J 363;— CdJ^2 , CdCl^2 485;— KHO 397;— KNO^3 51, 399;— KJ 64, 397;— K^2SO^4 51, 396;— KCl 51, 64, 353, 393;— KClO^3 333, 448;— KClO^4 353 K^4FeCy^3 708;— K^2FeCy^3 709;—квасцовъ 49, 62, 510;— $\text{Ca}(\text{NO}^3)^2$ 442;— CaJ^2 435;— CaSO^4 49, 440, 443;— CaCO^3 438;— CaF^2 358;— CaCl^2 432 442;— CaO 437;— $\text{CaCl}^2\text{CoJ}^2$ 713;— $\text{CoCl}^3(\text{NH}^3)$ 718;— ZnO 430;— $\text{Mg}(\text{NH}^3)^2(\text{SO}^4)$ 430;— MgSO^4 432;— MgCl^2 433;— MnSO^4 51, 679;— MnCl^2 679;— CuSO^4 46, 751;— H^2CO^2 63;— As^2O^3 54;— NaNO^3 51, 400;— Na^2 5^4O^7 495;— NaHCO^3 380;— $\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^6$ 62;— Na^2SO^4 49, 51, 62, 373;— Na^2CO^3 52, 379;— NaCl 49, 61—63, 317, 319;— Na^2HPO^4 и $\text{Na}^2\text{P}^2\text{O}^7$ 581;— NaHO 54, 382;—парафенила 50;—сахара 45;—спирта амиловаго 49;—бутиловаго 53;—этиловаго 47, 61, 64;— AgNO^3 761;— $\text{Sr}(\text{NO}^3)^2$, SrCl^2 , SrO 442;— SrSO^4 443;— H^2SO^4 47, 49, 54, 78, 634;—сѣры 608;— SO^2 60, 622;— H^2S 612;— TlClO^3 448;— CO^2 49, 55, 56, 59, 60, 61, 291, 622;—уксусной кисл. 42;—фенола 49, 53;— HCl 56, 60, 64, 65, 70, 333;— Cl 340;—хлороформа (въ CS^2) 53;—хлороплатиновъ $\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ 416;— CrO 351;— ZnSO^4 479;— ZnCl^2 480;—эфира 47, 63.
- Рафинированіе, см. литрованіе.
- Рафинаозъ 251.
- Рвотный камень 595, 596.
- Реактивы: Каро 641;—Несслера 189, 641.
- Реакціи вб. 2, 3;—необратимыя 28;—обратимыя; эндо— и экзотермическія, см. эти слова.
- Реальгаръ 590, 619.
- Регенеративныя печи 299.
- Резорсинъ 453.
- Рекалесценція 421, 696.
- Реторты 7, 9.
- Ржавленіе (желѣза) 6, 13, 697.
- Роговые свинокъ 560;—серебро 754, 762;—обманка 426, 547.
- Роданитый аллилъ 648.

Роданитъ, см. орлецъ.
 Родановая к. 647.
 Родий и его соед. 729.
 Роза-пинкальтъ 534.
 Розкобальтъаковья с. 716.
 Розпантинновья с. 716.
 Ростетраминновья с. 716.
 Розоловая к. 133.
 Розсыпи золотыя 774.
 Роскоелитъ 602.
 Росный ладанъ 272.
 Ротштейнъ 743.
 Ртуть 486, 10, 37, 85, 87, 94, 95, 178, 242, 248, 422, 487, 512;—бромистая 360;—гремучая 491;—йодистая 360, 491;—синеродистая 491;—сѣрнистая 620;—хлористая 360, см. также каломель;—хлорная 360, см. также сульфиды соли: азотноазотистортутная 226;—азотно—и сѣрнортутная соли (закиси и окиси) 484.
 Рубидій 415, 181;—многосалодидный с. 394;—хлористый 402;—соли: борнорубидидная 498;—сѣрнорубидидная 392.
 Рубинъ 505.
 Руды 481;—железа 688.
 Рутеній 730, 731.
 Рутеново-синеродистая к. 734.
 Рутиль 564.
 Рѣдкіе земли 519;—металлы 477.
 Сажа 263, 260.
 Саксифрагинъ 442.
 Салициловая к. 188.
 Сало 272.
 Самарій 529.
 Самарскій 520, 671.
 Самовосгораніе 130.
 Самонагрѣваніе, см. рекалещенція.
 Самосадочная с. 315.
 Самородные: золото 773;—жѣла 741;—ртуть 486;—серебро 753.
 Сандаракъ см. реалгаръ.
 Сапфиръ 505.
 Сатурново дерево 558.
 Сатурнъ см. свинецъ.
 Сафлоръ 711.
 Сахаратъ барія 441;—кальція 434.
 Сахаръ бычки. 45, 46, 50, 64, 67, 249, 251, 272, 434, 441;—свиный 559, 74.
 Свинецъ 557, 85, 95, 422, 697, 753;—бромистый и йодистый 360, 561;—сѣрнистый 153, 613;—фтористый 561;—хлористый 360, 561;—хлорный и фторный 564;— Pb^2FeCu^2 и $PbCu^2$ 561;—соли: азотноводородно-свинцовая 206;—азотноазотистосвинцовая 226;—азот-

носиневосвинцовая 561, 216, 559;—ванадиевосвинцовая 602;—многосалодидная 560;—надсѣрносвинцовая 641;—сѣрноватистосвинцовая 627;—сѣрносвинцовая 557, 145, 371;—тетраиновосвинцовая 643;—углесвинцовая 562;—уксусносвинцовая 559, 74, 358;—хромовосвинцовая 559, 658;—щавелевосвинцовая 559.
 Свинцовые: блескъ 557, 606;—кислота см. двуокись свинца;—примочка 559.
 Свободныя средства 312.
 Свѣтильный газъ 273, 90, 91, 187.
 Связь между составомъ и кристаллической формой 431, 751.
 Сегнетова с. 67.
 Селенистый водородъ 633.
 Селенитъ 440.
 Селеновая к. 653.
 Селень 652, $\div SO^2$ 627;—бромистый и хлористый 656.
 Селитра вѣ. 207;—калійная 398, 28, 46, 49, 51, 66, 67, 116, 207, 323;—натровая (чильская) 400, 51, 207, 323.
 Селитряная к. см. азотная к.;—мука 399.
 Селитрянницы 399.
 Серебрение 766;—стекла 767.
 Серебрепо 723.
 Серебро 753, 82, 87, 214, 418, 697, 744;—аллотропическое (растворимое) 756;—молекулярное 755;—бромистое и йодистое 762, 360, 772;—кремнеземистое 759;—плаatinumосинеродистое 733;—полуиодистое, полусѣрнистое, полухлористое 764;—полуфтористое 763, 764;—синеродистое 766;—сѣрнистое 754;—фтористое 763;—хлористое 762, 10, 199, 360, 402, 754, 772;— $AgX + nNH^3$ 192; соли: азотистоводородносеребряная 206;—азотистосеребряная 219;—азотноазотистосеребряная 226;—азотосеребряная 760, 10, 67, 758;—борносеребряная 497;—гремучесеребряная 492, 760;—марганцовосеребряная 683;—мышьяковатосеребряная 594;—надсѣрносеребряная 640;—сѣрностосеребряная 766;—сѣрносеребряная 87;—углесеребряная 760;—фосфорносеребряная (орто—паро—и мета) 379, 580;—хлорноватистосеребряная 768;—хлорноватосеребряная 761, 768, 769;—хромовосеребря-

ная 758;—щавелевосеребряная 755.
 Серебряно-жѣдный блескъ 754, 747.
 Серебряный блескъ 754.
 Серпентинъ, см. змѣвинокъ.
 Сжатіе при раствореніи 42, 61;—при смѣшеніи газозоль 57.
 Сжигеніе газозоль 94—99;— N 185;— NH^3 191;—воздуха 175;— N^2O 227;—озона 148;— H^2S 612;— CO^2 290;— Cl 340.
 Сжимаемость газозоль 93;—растворовъ 62.
 Сигнальные огни 620.
 Сидеритъ 687.
 Сидка дегтя, см. деготь.
 Силикаты 532.
 Силиконъ 537.
 Силицій, см. кремній.
 Сильвинъ 393.
 Симпатическія чернила, см. чернила.
 Синеродистые: водородъ 306, 53, 136, 167, 305, 308;—кисл. 306, 305;—соединенія вѣ. 304, желѣза 706, платины 732.
 Синеродъ 304, 95, 96, 129, 150, 304.
 Сияльная к. см. синеродистый водородъ.
 Сіній купоросъ см. купоросы.
 Сінька 712.
 Сінь-калий см. желтая соль.
 Сінь-жѣдная 742;—Тенорова 506.
 Сипилитъ 520.
 Скандій 526.
 Скипидаръ 37, 75, 147, 148, 215, 336.
 Скорость взрыва 122;—движенія (истеченія) газозоль 57;—диффузіи газозоль 56, 84, 112, растворозоль вѣ. 43, HCl 334;—дѣйствія NF на опалъ и кварцъ 336;—звукъ 247;—химическихъ реакцій 290, 293, 483, 484, 512, 570, 583, 684, 704.
 Сланцы глинистые см. шиферы.
 Сложныя эфиры см. эфиры.
 Слюда 393, 688;—литинистая см. липидолитъ.
 Смарагдъ 444.
 Смоляная урановая руда 672, 675.
 Смѣшеніе спектральныхъ линий 410.
 Собираніе газозоль 10.
 Сода 376, 52, 67, 74, 76, 31, 136, 292, 294, 376, 400.
 Содовые остатки 377, 378, 607;—порошки 289.
 Соединенія 234;—Вейля 196;—неопредѣленные и опредѣленные 22, 74;—по остаткамъ 23, 271; по сходству 509.

- Солеобразные окислы 131, 454.
Соли вб. 135;—Бертолетова 353, 67, 105, 354, 355, 448;—Буктона 740;—глуберова 371, 49, 51, 62;—Гмелина 709, 114, 701, 706;—Гро 737;—Жера 738;—Магнуса 737;—Маргерита 396;—Пелиго 659;—Рейсета 737;—Сегнетова 67;—Фодро и Желса 778;—Фреми 563;—Шляппе 620, 597.
Соляная к. 321.
Сортушки, см. амальгамы.
Сосуд Дьюара 98.
Спаивание 480;—гальваническое 696.
Спектральные исследования 404, 413.
Спектр поглощения вб. 408;—азотноватого ангидрида и йода 408;—дидама (солей) 65, 408;— $KMnO^4$ 682;—мѣди (солей) 412;—образованный 409;—соединений 411.
Спиритизировать 722.
Спирты 279;—амиловый 49, 53, 232;—бутиловый 53;—метиловый (древесный) 64, 96, 258, 271;—пропиловый 279;—этиловый (винный) 37, 47, 53, 61, 64, 75, 96, 178, 184, 187, 247, 269, 271, 279, 612.
Спички 570, 572;—безопасные 572.
Сплавы вб. 387, 448, 553, 776;—Вуда 600;— $Al+Au$ 776;— $Al+Cu$ 515;— $Al+Mg$ 516;— $Al+Nb$ 604;— $Al+Ti$ 566;— $Au+Cd$ 776;— $K+Na$ 70, 403;— KNO^3+NaNO^3 400;— $Si+Mg$ 533;—кремнеземст. соед. 515;— $Mg+W$ 499;— $Cu+As$ 749;— $Cu+Mn$ 681;— $Cu+Sn, Zn$ см. бронза дельта и латуны;— $Cu+Ag$ 753;— $Cu+Sb, Al$ 473;— $Cu+Ni$ 720;— $Na+Zn$ 545;— $Na+Hg, Cd, Pb, Bi$ 388;— $Ni+Fe, Sn, Zn, Ag$ 719, 720;— $Os+Ir$ 723, 731;— $Pt+Ir$ (Девилля) 724;—Розе 600;— $Pb+As$ 592;— $Pb+Sn$ 553, 559;— $Pb+Pt$ 724;— $Sb+Pb, Bi, Sn, Sn, Pt$ 595;— $Zn+Ca$ 435.
Спудментъ 414, 546.
Способъ Кьельдала (опред. азота) 191, 638;—Леблана (добыч. соды) 377;—Мартева (пригот. стали) 694;—Паркса, Паттисона 754;—Патера 755;—Рауля см. криоскопический;—холодной и горячей трубки 300;—цианистый 774.
Средство 19, 135, 293.
Сталагмиты 291.
Сталактиты 291, 438;—кварцевые 539.
Сталь 693;—дамасская 694;—литая 694;—никелистая 711, 719;—узурчатая (амосовская) 694.
Стальная руда 687.
Станюль 552.
Станумъ-этиль 554.
Стаффуритъ 495.
Staps pascenti 23, 104.
Стеариновая к. 292, 382.
Стеатитъ, см. талькъ.
Стекло 549, 540, 697;—борное 405;—натровое 549;—поташное 549;—растворимое 540;—свинцовое 549;—сурьмяное 620;—урановое 674.
Стекловидные: мышьяковистый ангидридъ 594, 583;—фосфорная к. 583.
Стехиометрія 22.
Стироль 277.
Столъ пальныхъ 275.
Стразы 495, 549.
Строение пламени 128;—солей 139.
Стронцианитъ 441, 447.
Стронцій 441;—платиносиенродистый 733;—сѣрнистый 619; соли: азотностронциевая 442;—двухромостронциевая 658;—иодноватостронциевая 370;—сѣрноватистостронциевая 619;—хлорноватостронциевая 69.
Струвить 582.
Субфосфорная к. см. фосфорноватая к.
Сукцинимидъ 347.
Сулема 490, 360.
Сульфамидъ 651.
Сульфаммонъ 651.
Сульфатъ 372.
Сульфиды 647.
Сульфозатоты с. 624.
Сульфокислоты 297, 638.
Сульфосиль 297, 638;—хлористый 650.
Сульфуриль фтористый и хлористый 650.
Суперфосфатъ 582.
Сурикъ 562, 84.
Сурьма 595;—бромистая, иодистая и фтористая 597;—пятисѣрнистая 595, 620;—пятихлористая 221, 339, 597;—трехсѣрнистая 620;—треххлористая 339, 597.
Сурьмянистые: водородъ и кислота 397.
Сурьмяные: блескъ 595, 606;—киноварь 620;—кислота 597;—стекло 620.
Сусальное золото 556.
Суффонии 497.
Сухая перегонка см. перегонка.
Сфенъ 564.
Сферосидериты 688.
Сѣвление частицъ воды 37;—жидкостей 95;—стали и др. тверд. веществъ 697.
Сѣра 605, 3, 95, 126, 229, 268;—дву- и однохлористая 649;—шестифтористая 358, 457.
Сѣрнистые: водородъ 611, 55, 75, 95, 96, 122, 136;—газь 621, 53, 57, 60, 95, 96, 126, 222;—металлы 69, 606, 615;—углеродъ 644, 41, 53, 94—96, 222, 247, 248, 492, 608;—фосфоръ 614;—этиль 605.
Сѣрноватистая к. 624.
Сѣрниноватая 638.
Сѣрносирочный к. 638—639.
Сѣрные: кислота 629, 46, 49, 53, 54, 61, 70, 71, 74, 78, 136, 208, 221, 223, 224, 254, 294, 320, 483, 484, (дымчатая, нордгаузенская) 628;—колчеданъ см. колчеданы;—печень 618;—цвѣтъ 607.
Сѣрноводородъ, см. сѣрнистый водородъ.
Сѣроокисъ кремния 512;—сурьмы 620;—углерода 648.
Сѣроуглеродъ, см. сѣрнистый углеродъ.
Сѣрье: сурьмяная руда 595;—чугунъ 266, 692, 693.
Тагилитъ 368.
Талия и его соединения 518;—хлорноватоталиевая с. 448.
Талькъ 547.
Тамъ-тамъ 552.
Танталиты 603, 604.
Танталовая к. 603.
Танталъ 603;—пятихлористый 704.
Теллуристый водородъ 653.
Теллуридная к. 653.
Теллуры 652, $+SO^3$ 627;—бромистый и хлористый 656.
Температура абсолютнаго кипѣнія (критическая) вб. 95;—различн. жидкостей и газовъ 96.
Температура восстановления различн. окисловъ 759.
—кипячя слабыхъ растворовъ 252.
—плавления простыхъ тѣлъ 477, 478;—хлористыхъ металловъ 470.
Тенардитъ 372.
Теплоемкость газовъ 424;—жидкостей и паровъ 423;—металловъ 420;—растворовъ H^2SO^4 633, HCl 334;— N 126;— N^2O^4 218, 424;—алмаза 266 421;— B 421;— H 117;—водяного пара 37, 124;—воды 37;—графита 266;—льда 37;— O 117;— SiO^2 421;— Hg , скипидара, спирта 37;—стекла 550;— SO^3 126;— CO^2 296;—угля

- 266, 421;—уксусной кислоты перія 521;—эфира 37.
- Теплота горения алмаза 260;— C^2H^2 272;— N^4H^2 205;— C^2H^2 , CH^4 , H 298;—графита 266;— Mg 429;— CO 301;—органических кислот 298;—различных углеводистых соединений и видов топлива 272;—угля 265, 298, 300;— C^2H^4 298.
- испарения (скрытая) вб. 247;— NH^3 191;— C^2H^2 247;— Br 360;—воды 37, 38, 39, 247;—иода 360;—спирта и струглерода 247;—сферы 366;—хлороформа и эфира 247.
- нейтрализации HNO^3 и H^2SO^4 основаниями 136;— N^3H вкислым баритомъ и аммиакомъ 205;—кислотъ различной основности $NaHO$ 580;— $NaHO$ кислотами 294.
- образования 85;— N^4H 206;— N^2O^2 , N^2O^4 , N^2O^2 207;— $NaCl^2$ 349;— HNO^3 207;—амальгамы Na 387;—аммиака 189, 207, 592;— C^2H^2 272;— Al^2Br^2 , $NaBr^2$ 360;— HBr 365;— $FeBr^2$ 721;— $CdBr^2$ 488;— KBr , $CaBr^2$ 360;— $CoBr^2$, $MnBr^2$, $CuBr^2$ 721;— $CuBr$ 772;— $NaBr$ 360;— $NiBr^2$ 721;— $HgBr$, $HgBr^2$ 300, 488;— $AgBr$ 360, 772;— $PbBr^2$ 360;— $ZnBr^2$ 360, 488;—водородистых K , Na , Pd , Pt 729;— H^2O 123, 295, 341;—воднаго гидразина 202;—гидрата закисей Fe , Co , Mn , Ni 721;—гидрата извести 77;—гидрата окиси натрия 77;—гидрата ок. Cu 721;— H^2O 207;— Cu^2O 772;— Hg^2O 488;— Al^2O^2 , Ba^2O 360;— HJ 365;— FeJ^2 721;— AuJ 772;— CuJ^2 488;— KJ , CaJ^2 360;— CoJ^2 , MnJ^2 , CuJ^2 721;— CuJ 772;— NaJ 360;— NiJ^2 721;— HgJ , HgJ^2 360, 488;— AgJ 360, 772;— PbJ^2 360;— ZnJ^2 360, 488;— AsH^3 592;— As^2O^3 341;— O^2 43;— NO 207, 222;— Al^2O^3 , Fe^2O^3 513;— K^2O 414, 415, 416, 427;— CaO 341;— Li^2O 414, 416;— MgO 427, 513;— CuO 85;— Na^2O 85, 341, 414, 427, 513;— HgO 341, 488;— Rb^2O 416;— PbO 85;— Ag^2O 341, 772;— CO 298;— Cl^2O 351;— Ca^2O 416;— ZnO 85, 488;— Ba^2O^2 , H^2O^2 150, 151, 639;— S^2O^2 639;— $Hg^2C^2N^2$ 488;— H^2S 366, 611;— SO^2 126, 621;— FeS , CdS , K^2S , CaS , CoS , Na^2S , NiS , SrS , ZnS 611;— HgS 488;— CS^2 645;— H^2SO^4 78, 629;—сѣрниокислыхъ с. Fe , Co , Mn , Cu , Ni 721;— SO^2 621;— CO^2 295, 298, 341;— PH^3 592;— P^2O^2 341, 571;—соединений фосфора 571;— HF 358;— Al^2Cl^2 360, 470, 513;— NH^4Cl 189;— $BaCl^2$ 360, 470;— HCl 341, 365;— $FeCl^2$ 721, 722;— Fe^2Cl^4 513;— $AuCl$ 470, 772;— $CdCl^2$ 470, 488;— KCl 360, 416, 470;— $CaCl^2$ 341, 360, 470, + $2NH^3$ 717;— $CoCl^2$ 721;— $SiCl^2$ 470;— $LiCl$ 416, 470;— $MgCl^2$ 428, 470, 513;— $MnCl^2$ 721;— $AsCl^2$ 341;— $CuCl$ 772;— $CuCl^2$ 721;— $NaCl$ 341, 360, 428, 470, 513;— $NiCl^2$ 721;— $SnCl^4$ 470;— $PtCl^2$ 2KCl 722, + $2NH^3$ 717;— $HgCl$ 360, 488;— $HgCl^2$ 341, 360, 470, 488;— $AgCl$ 341, 470, 772;— $PbCl^2$ 360;— $SrCl^2$ 470;— CCl^4 , PCl^3 341;— $ZnCl^2$ 360, 470, 488;— $NaHO$ 77, 86;— C^2H^2 + Cl^2 346.
- Теплота плавления (скрытая) Br и J 360;—воды 37;— S 366;— $Na^2S^2O^2$ 52;— $C^2H^2NaO^2$ 74.
- превращения $2NO^2$ въ N^2O^4 218;—желтаго фосфора въ красный 571.
- разложения NH^4NO^3 226;— $KClO^3$ 115;— Cl^2O 351;— H^2O^2 150, 151, 639.
- растворения вб. 52;— N^4HNH^2 205;— NH^4NO^2 53;— NH^3 52, 60, 189;— HBr 365;— HJ 60, 365;— K^2O , Li^2O , Na^2O 416;— Cl^2O 351;— H^2SO^4 633;— SO^2 60;— $Na^2S^2O^3$ 52;— Na^2SO^4 374;— CO^2 60;— $C^2H^2NaO^2$ 74;— HCl 60, 334, 385;— $CaCl^2$ 440;— $MgCl^2$ 434;— $NaHO$ 382.
- реагирования измѣченной ртuti 486;— H^2SO^4 + Zn 88.
- смачивания глинозема и угля 41;—кремнезема, песка и угля 539.
- соединения H^2SO^4 + nH^2O — 54, 633;— $NaHO$ + H^2SO^4 , HNO^3 CO^2 , H^2N , H^2S , 136.
- Тербій 529.
- Термитъ 126, 515, 605.
- Термохимическія данныя для фосфора 571.
- Термохимія 85, 123.
- Терпентинное масло, см. скипидаръ.
- Тетракарбониль никкеля 720.
- Тетраметиль аммоній iodистый 363.
- Тетраэтиловая к. 643.
- Тимоль 188.
- Тинкаль, см. бура.
- Типографскій шрифтъ (гарть) 595.
- Типическіе элементы 460.
- Типы соединений 312, 453.
- Тиритъ 520.
- Титанистый желѣзнякъ 564.
- Титанитъ. см. сфенъ.
- Титанъ 564, 165, 466;—азотистосинеродистый 566;—хлористый 565, 329.
- Титрование 627, 684, 765.
- Тихій разрядъ 144.
- Тиоангидриды 646.
- Тиомочевина 740.
- Тиониль бромистый и хлористый 650.
- Тионовыя к. 642.
- Тиосинеродистыя соед., см. роданистыя.
- Тиосоединения 646.
- Тиоугольная к. и ея с. 647.
- Тиофосгенъ 613.
- Толуоль 215.
- Томасированіе 694.
- Томпакъ 752.
- Топка лѣсничная 259.
- Топливо 272, 298.
- Торитъ 567.
- Торіи 567.
- Торфъ 261.
- Точильные бруски 539.
- Трѣбованіе 754.
- Трѣніе внутреннее 269.
- Трѣпель 539, 540.
- Трехокись марганца 683;—титана 656;—урана—671.
- Тридимитъ 539.
- Триметафосфорная к. 584.
- Тринитроленъ 278.
- Тринитрофеноль 453.
- Трипель, см. трѣпель.
- Трисидикаты 532.
- Тритіоновая к. 643.
- Тритіоль 520.
- Трихлороуксусная к. 346.
- Триэтиламинъ 574.
- Триэтилфосфинъ 574.
- Тронъ 380.
- Трубка газоотводная 7;—паяльная 274.
- Туліи 530.
- Тунгстенъ 665, 666.
- Турмалинь 495, 546.
- Турбулѣсная лазурь 709.
- Туффы 291, 438.
- Тѣла 2;—однородные и неоднородные 2;—простые и сложные 15—19.
- Тяжелый шпатъ 441.
- Тяжесть, см. напряженіе силы тяжести.
- Увеселяющій газъ, см. закись азота.
- Углевороды вб. 269;—непредѣльные и предѣльные 270.
- Углекислота, см. углекислый газъ.
- Углекислый газъ 286, 8, 49, 55—57, 59—61, 75, 91, 94—96, 110, 112, 130, 136, 172, 186, 188, 264, 300—302, 424.
- Углеродистые металлы (кар-

- биды) 265; —Al 275, 515; — В 499, 537; —Fe 689, см. также чугуны; —Si, см. карборунды; —Na 388; —Mn 680; —U 674; —Cr 665; щелочноземельные металлы 446.
- Углерод 275; бромистый 328; —сѣрнистый, см. сѣрнистый углерод; —фтористый 358; —хлористый 346, 328.
- Уголь 41, 257, 260, 263, 421; —бурый 261; —древесный 260, 421; —животный 264; —каменный 261.
- Удобрение 167, 199, 569.
- Удѣльные вѣса воды 35; —высшихъ солеобразныхъ окисловъ 475; —гидратовъ HNO^3 209; —квасцовъ 510; —окисей Mg, Sr, Ba 443; —простыхъ тѣлъ 447, 478; —сѣрникоислыхъ K, Rb Cs 392; —углеводородовъ 271; —растворовъ 46, 62; — NH^3 193; — HBr и HJ 368; — H^2SO^4 635; MgSO^4 432; — Na^2SO^4 373; — NaHSO^4 375; — NH^4Cl 337; — BaCl^2 255, 443; — BeCl^2 255, 421, 443; — HCl 255, 334; — KCl 255, 393, 421; — CaCl^2 255, 432, 443; — MgCl^2 255, 421, 432; — NaCl 255, 317—319; — NiCl^2 255; — SrCl^2 443; — ZnCl^2 255, 480; — Na^2CO^3 379; — NaHO 382; — KHO 397.
- Удѣльные объемы атомовъ 473; высшихъ солеобразныхъ окисловъ 475; —простыхъ тѣлъ 477, 478.
- Уксусная к. 37, 42, 53, 63—65, 96, 221, 251, 275, 294, 297, 298, 346, 588.
- Укусъ 129.
- Ульминовыя соед. 261.
- Ультрамаринъ 511.
- Унитарное учение 141.
- Упругость паровъ тв. и жидк. брома 361; —воды 38; —газовъ и паровъ 94, 95; —гидратовъ и растворовъ H^2SO^4 631; —диссоциатiи кристаллогидратовъ 73; —карбаминвоаммиачной соли 306; —раствора $\text{Ba}(\text{HO})^2$ 73; —раств. металловъ въ ртути 553; —плануровой к. 306.
- Уравненiя состоянiя 100, 101; —химическiя 6, 214.
- Ураниль 673.
- Урановые: желтая краска 671; —купоросъ, слюдка 672; —мѣдная руда 675; —смоляная руда 671, 675; —стекло 674.
- Уранъ 671; —бромистый 674; —хлористый 673; —соли: азотноурановая 672; —фосфорноурановая 671.
- Урао 380.
- Условiя химическихъ реакцiй 24.
- Учение атомическое 157; —Бергмана 323; —Бертолле 321; —Восковича 158.
- Фазы, см. правило фазъ.
- Фарфоровая глина, см. каолинъ.
- Фарфоръ 505.
- Фаянс 505.
- Фенолфталеинъ 133.
- Феноль 49, 53, 187, 220, 453, 608.
- Фергузонитъ 520.
- Ферроманганъ 680, 693.
- Фильтрованiе 11.
- Флинтъ-гласъ 549.
- Флогистонъ 13.
- Флуоресценцiя при охлажденiи 98; —урановыхъ соед. 674.
- Флюсы, см. плавни.
- Фольбогтитъ 602.
- Формалдегидъ 303.
- Формамидъ 308.
- Формула Ванъ-деръ-Ваальса 57, 100; —химическiя 16, 245.
- Формы соед. 312, 453.
- Фосгенъ 554, 303.
- Фосфамидн. к. 589.
- Фосфамъ 589.
- Фосфонитриловыя к. 589.
- Фосфонiй бромистый 578; —йодистый 575; —хлористый 575.
- Фосфоресценцiя при охлажденiи 98, 178; —сѣрнистыхъ металловъ 619.
- Фосфористые: боръ 500, 574; —бронза см. это слово; —водородъ 574—576; —кислота 584; —мѣдь 574, 749; —мышьякъ 593; —Na, Zn, Hg, Sn, Pt, 574.
- Фосфориты 569.
- Фосфорная к. 578, 221, 294, + 380*595; —соль 581.
- Фосфорнованадиевая к. 603.
- Фосфорноватая к. 577.
- Фосфорноватистая к. 585.
- Фосфорноольфрамовыя к. 667.
- Фосфорномольбденовыя к. 667.
- Фосфорныя спички 572.
- Фосфоръ 568, 78, 118, 145, 222, 422; —бѣлый или желтый 570; —красный 571; —металлическiй 573; —йодистый 585; сѣрнистый 229, 614; фтористый 586; —фторосѣрнистый 650; —хлористый 586; —хлоросѣрнистый 614.
- Фотогенъ 283.
- Фотографiя 429, 627, 657, 699, 762, 764.
- Фотоагитиль 283.
- Фотосоли серебра 762, 764.
- Фотохимiя 341.
- Фталевая к. 215, 236, 297, 298.
- Фтористый бензолъ 96; —боръ 500; —водородъ 358; —йодъ 369; —кремнiй 535; —сульфурилъ и тиофосфорилъ 650; —углеродъ 358.
- Фторогидратъ кремнезема 536.
- Фторокисль фосфора 536.
- Фтороцеритъ 520.
- Фторъ 357, 110, 143, 181.
- Фузкобальтаковыя с. 716.
- Фукусово стекло 540.
- Фумаролы (suffioni) 495.
- Фуруны 692.
- Жалцедонъ 539.
- Хальколитъ 675.
- Хамелеонъ минеральный 682, 220.
- Хлопокъ коллоидонный 212.
- Хлопчатобумажный порошокъ 212.
- Хлорангидриды 343, 586, 587; азотистой и азотной к. 342, 343, 588; —борной к., см. боръ хлористый; —марганцовой к. 683; —метафосфорной к. 587; —ортофосфорной к., см. хлорокисль фосфора; —пиросѣрни. к., см. хлористый пиросульфуриль; —приорфосфорной к. 587; —сѣрнистой к., см. хлорист. тиониль; —сѣрной к., см. хлористые сульфуриль и сульфуриль; —угольной к., см. фосгенъ; —уксусной к.; 588 —хромовой к. 659.
- Хлорированiе 755.
- Хлористые: азотъ 150, 347; водородъ 333, 46, 56, 60, 64, 65, 70, 71, 95, 96, 122, 151, 189, 232, 264, 294, 327, 337, 365, 484; —метилень 346; метиль 346, 95, 96; —кислота 352; —нитрозиль 588; —пиросульфуриль 629, 243; —синеродъ 588; —сульфо-кисля и сульфуриль 650; —сѣра 649; —тиониль 649; —углеродъ, см. это слово; —форсфоръ 586; —хромиль 659; —этиленъ 279, 344; —этильденъ 279.
- Хлорная вода 340; —известь 349; —кислота 354.
- Хлорноватая к. 352, 353.
- Хлорноватистая к. 350, 347.
- Хлорокисль ванади 601; —висмута 600; —кадмiя 485; —магнiя 480; —мышьяка 501; —мѣди 747; —ниобiя 604; —ртути 351, 490; —свинца 191, 561; —сурьмы 597; —углерода 803, 587; —фосфора 586, 587; —хрома 663; —цинка 480.
- Хлороплагинаты NH^3 725: —K. Na 403.
- Хлороформъ 53, 96, 247, 346, 423, 531, 608; —германiя 550.

Хлорофосфамидъ 589.
Хлорофосфористый азотъ 589.
Хлоръ 337, 75, 110, 154, 181, 187, 237, 418, 424.
Холодъ искусственный 53, 95, 211, 227, 622, 634.
Хриобериллъ 508.
Хромистый желѣзнякъ 656.
Хромовая к. 659, 130, 150; — охра 662.
Хромпикъ 656, 657.
Хромъ 656, 665; — хлористый и хлорный 662; — шестифтористый 668;
Хрусталъ богемскій 549, 550; — горный 538, 539.

Царская водка 342.
Цвѣтъ растворовъ 67.
Цезій 415, 181; — борноцеа. с. 498; — йодистый 402; — многогалогидный с. 394; — сѣрноцеазеивал с. 392; — хлористый 402.

Целестинъ 441.
Целлюлоза 623.
Цементитъ 689.
Цементованіе 694.
Цементъ 434, 436, 548; — португальскій 548.

Цеолиги 548.
Черезинъ 286.
Чертъ 520.
Черій 527; — фтористый 357; — сѣрноцеазеивал с. 66.

Цинковые: купоросъ см. купоросы; — обманка 481, 611; — пыль 484; — шпатъ 447.

Цинкъ 479, 85, 87, 88, 95, 105, 214, 229, 422, 481, 753; — йодистый 360; — хлористый 480, 336, 360, + $n\text{NH}^3$ 481; — $\text{Zn}(\text{NH}^3\text{Cl})^2$ 493; — соли: двусѣрнестоцинковая 479; — одноватоцинковая 370; — сѣрноцинковая 479, 88, см. также купоросъ; — хромоцинковая 658.

Цинкитъ 270, 419, 420, 605.
Цирконій и его соединенія 566—567.

Ціамелидъ 306.
Ціанистый способъ 774.
Ціановая к. 308.
Ціановыя соед. 304.
Ціануровая к. 306.
Ціанъ 310, 95, 96, 304.

Частицы 159, 238, 244.
Частичная теплоемкость 423.
Чевкинитъ 520.
Чернила симпатическія 713; — синія 709; — типографскія 263.
Черноземъ 261.
Черный марганецъ, см. двуокись марганца.
Чилийская селитра, см. селитра натровая.
Чрены 316.
Чугунъ 102, 689; — бѣлый 266, 692, 693; — зеркальный 680, 693; — сѣрый 692, 693.

Шахтенная печь 299, 436, 690.
Швейфуртская зелень 595.
Шеелитъ 666.
Шенитъ 393, 431.
Шестифтористая сѣра 650, 358.
Шиферы 502.

Шлаки 358, 547, 689.
Шлихъ 774.
Шмальта 712.
Шмергель 505.
Шпатовый желѣзнякъ 687.

Шпатъ досчатый 547; — известковомагнезійный 449; — известковый 36, 427, 438, 447; — исландскій 438; — марганцовый 677; — плавиковый 18, 36, 358; — полевой 501, 532, 545, 547, 548; — тяжелый 441; — цинковый 447.

Шпейсъ 712.
Шпинель 498, 508.
Шпиаутеръ см. цинкъ.
Шрейберитъ 686.
Шрифтъ типографскій 595.
Штейнъ 744.
Шунгитъ 261.

Шавелевая к. 294, 297, 298, 302, 684, 755; — шавелево-этиловой эфиръ 304.

Щелокъ 396.
Щелочь 133; — летучая 194.

Бѣдкій амміакъ 194, 200; — баритъ—442, 73; — известь 436, 77; — кали 397, 64, 136; — литій 414; — натръ 381, 54, 77, 78, 86, 136; — стронціанъ 441.

Эвдиометръ 121, 166, 170.
Эйхлоринъ 354.
Эквивалентность 140, 311, 418.
Эквиваленты преломленія элементовъ 256.
Экзотермическія реакціи 105, 21, 85, 115, 123, 143, 218.
Эксиккаторъ 41.
Электрическая печь 267.
Электровозбудительная сила 419.

Электролизъ 137.
Электролитическая диссоціація 65, 253.
Электролиты 64, 418.
Электроны 159.

Электропроводность растворовъ 64, 294.
Электрохимическая гипотеза 141.

Электрумъ 775.
Элементы 17; — двойники (Zwillingselemente) 425.

Эмаль 555.
Эмульсія 69, 756.

Эндотермическія реакціи 105, 21, 85, 155.

Энергія кислотъ и оснований 293, 327.
Энстатитъ 546.

Эпсомская с. 432.
Этанъ 95, 122, 277, 298.
Этиленъ 279, 75, 95, 96, 122, 136, 241 277; — бромистый 280; — хлористый 279, 344.

Эфиризація 326.
Эфиры: азотнометидовый 122; — азотноэтиловый 201; — Бассета 531; — борный 495; — гликолевые 491; — кремнезема 531, 534, 535; — миртовой 93, 157, 183, 460, 676; — ортоуглеэтиловой 293; — платиновосиннеродистой к. 733; — сѣрный (обыкновенный) 37, 47, 63, 95, 96, 100, 145, 246, 247, 605; — сложные: 221 (азот. к.), 236, 279, 325, 382; — шавелево-этиловый 304.

Эшиинитъ 520.

Яблочная к. 62, 296.
Янтарная к. 587, 298.
Ярь-мѣднка 745.

ВАЖНѢЙШІЯ ОПЕЧАТКИ: ✚

Стр.:	Шрифтъ:	Столбецъ:	Строка:	Напечатано:	Надо:
54	круп.	лѣвый	14 сверху	при удаливъ	удаливъ
153	круп.	лѣвый	10 сверху	контрактныхъ	контрактныхъ
226	мелк.	лѣвый	26 сверху	азотноватастую	азотистую
236	круп.	лѣвый	10 сверху	разные	равные
397	мелк.	правый	6 снизу	$\text{KNO}^3\text{H}^2\text{O}$	$\text{KNO}^2\text{H}^2\text{O}$
616	мелк.	правый	23 снизу	HN^3HS	NH^3HS