реальні оп.

Курс неорганической химии

[1-ое изд.]

С 784

лекціями проф. Тамман'а

Неорганич. химія

С 784

Введеніе.

Естествознаніе зиждется на двухъ основахъ: физикѣ и химіи. Безъ знанія физическихъ и химическихъ законовъ не могутъ быть объяснены никакія явленія природы. Не смотря на столь важное значеніе этихъ наукъ, изученіе одной лишь физики входитъ въ гимназическій курсъ. Химія же является для слушающихъ впервые лекціи въ университетѣ невѣдомой областью и поэтому требуетъ къ себѣ со стороны начинающихъ особенно серьезнаго отношенія.

Задача и методы химіи. Химія обнимаетъ собою явленія, при которыхъ происходятъ превращенія тѣлъ или глубокія измѣненія въ ихъ свойствахъ; задача ея заключается въ изысканіи законовъ, управляющихъ этими превращеніями. Она занимается разложеніемъ тѣлъ естественныхъ и искуственныхъ на ихъ составныя части и указываетъ намъ способы, какъ изъ составныхъ частей вновь образовать эти вещества, такъ сказать, воспроизводить ихъ. Первое, т. е., разложеніе тѣлъ, носитъ въ химіи спеціальное названіе анализъ, воспроизведеніе же тѣлъ изъ ихъ составныхъ частей называется синтезомъ. Анализъ и синтезъ это два основныхъ метода въ химіи.

Возьмемъ примѣръ. Есть красное вещество, носящее названіе киноварь. Ее можно разложить на составныя части — сѣру и ртуть (анализировать). Съ другой стороны возможно также и получить киноварь изъ составныхъ частей ея — сѣры и ртути, т. е., синтезировать.

Возьмемъ другой примѣрь: явленіе горѣнія. Изученіе этого явленія приведетъ насъ къ анализу воздуха и воды — этихъ двухъ самыхъ распространенныхъ въ природѣ веществъ.

Сущность процесса горѣнія. Когда горитъ свѣча, то происходитъ образованіе свѣта и тепла, сама она постепенно убываетъ и, наконецъ, совершенно сгораетъ. Свѣча исчезла,

4 X A
Tartu Riikliku Ülikooli Raamatukogu
10946
i 184723115

превратившись, повидимому, въ ничто. Но это только повидимому. При болѣе внимательномъ изученіи явленія горѣнія мы увидимъ, что свѣча перестаетъ существовать только, какъ свѣча, но вещество свѣчи не изчезаетъ, а превращается въ другія вещества; болѣе того, мы увидимъ, что всѣхъ продуктовъ, получившихся отъ горѣнія свѣчи, больше вѣса самой свѣчи. Въ чемъ же заключается сущность горѣнія?

Введемъ зажженную восковую свѣчу въ закрытую стеклянную банку. Сначала свѣча горитъ, какъ на открытомъ воздухѣ, потомъ пламя удлиняется, выдѣляетъ копоть и наконецъ, совсѣмъ гаснетъ. Для горѣнія, слѣдовательно, необходимъ постоянный притокъ воздуха.

Далѣе, стклянка сначала прозрачная, теперь покрыта влагой; воздухъ же, находящійся въ стклянкѣ, уже неспособенъ поддерживать горѣніе. Значитъ, при горѣніи получается вода, а тотъ фактъ, что воздухъ въ стклянкѣ уже не способенъ больше поддерживать горѣнія, указываетъ на то, что въ немъ произошла перемѣна. Для подробнаго изслѣдованія этой перемѣны сдѣлаемъ слѣдующій опытъ. Зажженную свѣчу прикрѣпляемъ къ пробкѣ такимъ образомъ, что она вмѣстѣ съ пробкой удерживается на поверхности воды. Все это прикрывается стекляннымъ колпакомъ. Въ первый моментъ уровень воды подъ колпакомъ падаетъ вслѣдствіе расширенія воздуха отъ нагрѣванія; соотвѣтственно этому вода, находящаяся внѣ колпака, поднимается. Но вслѣдъ затѣмъ вода подъ колпакомъ поднимается, т. е. часть воды, окружающей колпакъ, входитъ въ него, благодаря, безъ сомнѣнія, тому обстоятельству, что давленіе воздуха на воду внутри колпака сдѣлалось меньше давленія на нее снаружи; слѣдовательно, часть воздуха, находившагося внутри колпака, куда-то исчезла — свѣча при горѣніи, какъ видно, поглотила нѣкоторую часть воздуха.

Продукты горѣнія. Если налить въ баллонъ, въ которомъ происходило горѣніе, известковой воды и взболтать ее, то вода тотчасъ помутнѣетъ. Обыкновенный воздухъ не даетъ мути съ известковой водой. Значитъ, при горѣніи образовался невидимый газъ, который и даетъ съ известковой водой муть. Этотъ газъ называется углекислымъ газомъ. Углекислый газъ получается не только при горѣніи свѣчи, но и многихъ другихъ тѣлъ: дерева, угля, керосина и пр. Итакъ, мы видимъ, что вещество при горѣніи не исчезаетъ, а лишь видоизмѣняется, при чемъ тра-

тится нѣкоторая часть воздуха (около $^1/_5$ по объему), о чемъ свидѣтельствуетъ неспособность воздуха, въ которомъ происходило горѣніе, поддерживать его вновь. Отсюда мы заключаемъ, что воздухъ состоитъ изъ одной части, способной поддерживать горѣніе, и другой части, неспособной его поддерживать. Горѣніе не есть уничтоженіе горючаго вещества, но есть соединеніе его съ нѣкоторой составной частью воздуха, причемъ вѣсъ продуктовъ горѣнія всегда больше вѣса горючаго вещества, — больше какъ разъ на вѣсъ присоединенной части воздуха. Чтобы доказать это, обратимся къ взвѣшиванію въ виду того, что вѣсъ является самымъ точнымъ мѣриломъ количества вещества. Опытъ для этого долженъ быть расположенъ такимъ образомъ, чтобы образующіяся при горѣніи вещества, вода и углекислый газъ, не терялись и ихъ можно было-бы собрать и взвѣсить. Для поглощенія угольной кислоты беремъ известковую воду или лучше ѣдкій калій, такъ какъ известковой воды пришлось-бы взять слишкомъ много.

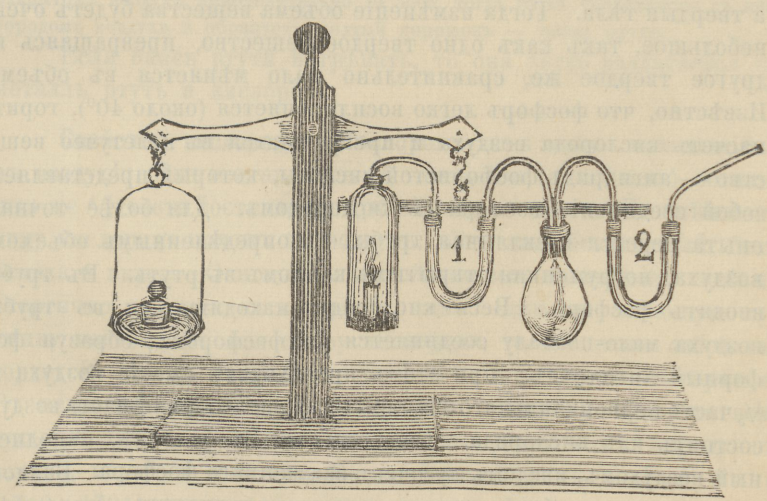


Рис. 1.

Въ нижній конецъ стекляпаго цилиндра вставляется проды равленная пробка, которая поддерживаетъ свѣчу (рис. 1). Изъ верхняго конца цилиндра идетъ U-образная трубка для охлажденія и сгущенія водяныхъ паровъ; трубка эта соединяется съ баллономъ, въ которомъ находится известковая вода для поглощенія угольной кислоты; изъ баллона идетъ вторая U-образная трубка съ ѣдкимъ кали для окончательнаго поглощенія остатковъ воды и углекислаго газа. Составленный такимъ образомъ

приборъ прикрѣпляется къ коромыслу вѣсовъ и уравновѣшивается. Затѣмъ пробку вынимаютъ, зажигаютъ свѣчу и быстро вставляютъ ее снова въ трубку. Другой конецъ второй U-образной трубки соединяютъ съ приборомъ, въ которомъ непрерывно разрѣжается воздухъ. Благодаря этому существуетъ сквозь отверстіе въ пробкѣ притокъ воздуха, и свѣча продолжаетъ горѣть. Спустя нѣкоторое время мы увидимъ, что та часть коромысла, къ которой привѣшенъ приборъ, перетягиваетъ, такъ какъ часть воздуха присоединяется къ горючему веществу. Эта часть воздуха называется кислородомъ.

Качественный и количественный анализъ воздуха. До сихъ поръ мы дѣлали лишь приблизительный опытъ. Мы видѣли, что нѣкоторая часть воздуха поглощается, но неизвѣстно въ какомъ количественномъ размѣрѣ. Ее возможно вычислить тогда только, когда продукты горѣнія не будутъ летучи, т. е., когда продуктами горѣнія не будутъ газы (напр. углекислый), а твердыя тѣла. Тогда измѣненіе объема вещества будетъ очень небольшое, такъ какъ одно твердое вещество, превращаясь въ другое твердое же, сравнительно мало мѣняется въ объемѣ. Извѣстно, что фосфоръ легко воспламеняется (около 40°), горитъ насчетъ кислорода воздуха и превращается въ нелетучее вещество — ангидридъ фосфористой кислоты, который представляетъ собой соединеніе фосфора съ кислородомъ. Для болѣе точнаго опыта берется стеклянная трубка съ опредѣленнымъ объемомъ воздуха, погруженная открытымъ концомъ въ ртуть. Въ трубку вводятъ фосфоръ. Весь кислородъ находящагося въ трубкѣ воздуха мало-по-малу соединяется съ фосфоромъ, образуя фосфорный ангидридъ; при этомъ происходитъ сжатіе воздуха на $^1/_5$ часть первоначальнаго объема. Слѣдовательно, $^1/_5$ часть воздуха состоитъ изъ кислорода. Еще опытъ. Въ баллонъ, наполненный воздухомъ, введемъ кусочекъ зажженнаго фосфора. Баллонъ закрываютъ пробкой, черезъ которую проходитъ стеклянная трубка. Если свободный конецъ этой трубки затѣмъ подвести подъ воду, то вода втянется въ баллонъ, такъ какъ тамъ объемъ воздуха послѣ охлажденія уменьшается на $^1/_5$ часть.

Возьмемъ далѣе проволоку, сдѣланную изъ металла магнія, и станемъ накаливать ее. Тогда магній, соединяясь съ кисло-

родомъ воздуха, образуетъ бѣлый порошокъ — окись магнія. (Здѣсь замѣтимъ, что вообще соединеніе каждаго металла съ кислородомъ носитъ названіе окиси). Полученный бѣлый порошокъ долженъ быть тяжелѣе взятаго для опыта металла магнія, такъ какъ вѣсъ продуктовъ горѣнія всегда больше вѣса взятаго для горѣнія вещества. Въ сказанномъ легко убѣдиться, взвѣшивая магній, взятый для опыта, и полученную при сожженіи его окись. Значитъ, при горѣніи изъ воздуха удаляется одна его составная часть и соединяется съ магніемъ.

Полученіе кислорода. Теперь возникаетъ вопросъ, нельзя-ли этотъ кислородъ, присоединяющійся къ веществу во время его горѣнія, получить изъ него обратно. Изъ окиси магнія получить обратно кислородъ трудно, такъ какъ это соединеніе весьма прочное. Но есть другія соединенія, весьма легко разлагающіяся на свои составныя части. Такова окись ртути.

Примѣчаніе. Для полученія ея берутъ ртуть и нагрѣваютъ на открытомъ воздухѣ приблизительно до 360°, тогда ртуть соединяется съ кислородомъ воздуха и образуетъ желтый порошокъ — окись ртути.

Если окись ртути нагрѣвать, то она легко разлагается на металлъ ртуть и кислородъ.

Свойства кислорода. Кислородъ есть газъ, находящійся въ воздухѣ. Онъ составляетъ $^1/_5$ часть его (по объему), остальныя же $^4/_5$ части составляетъ другой газъ — азотъ. По внѣшнему виду кислородъ похожъ на воздухъ. Это газъ безцвѣтный, безъ запаха и вкуса. Основное его свойство есть способность весьма энергично поддерживать горѣніе, такъ: если мы тлѣющую лучинку введемъ въ атмосферу кислорода, то она сама собой загорается. Азотъ, напротивъ, совсѣмъ не поддерживаетъ горѣнія. Въ немъ тлѣющая лучина совершенно гаснетъ. Когда-то воздухъ считался простымъ стихійнымъ веществомъ наряду съ землей, водой и огнемъ. Но извѣстный химикъ Лавуазье (1743—1794) впервые разложилъ воздухъ на его составныя части и затѣмъ установилъ правильный взглядъ на горѣніе.

Горѣніе тѣлъ въ средѣ чистаго кислорода. Для доказательства вышеупомянутой характерной способности кислорода — весьма энергично поддерживать горѣніе, укажемъ на нѣкоторые примѣры горѣнія тѣлъ въ его средѣ. Введемъ въ стклянку, наполненную кислородомъ, кусокъ зажженной сѣры. Она сго-

ритъ въ немъ фіолетовымъ пламенемъ, выдѣляя при этомъ сѣрнистый газъ. Фосфоръ горитъ въ кислородѣ яркосвѣтящимся пламенемъ, обращаясь въ порошковатое тѣло бѣлаго цвѣта, называемое фосфорнымъ ангидридомъ. Накаленное желѣзо, введенное въ атмосферу кислорода, соединяется съ нимъ столь энергично, что накаливается до-бѣла и разбрасывается. Продуктомъ горѣнія является вещество, извѣстное подъ названіемъ ржавчины. Окисляясь на воздухѣ, желѣзо тоже даетъ ржавчину, но для этого требуется длинный промежутокъ времени, между тѣмъ какъ въ кислородной средѣ этотъ процессъ требуетъ лишь нѣсколькихъ минутъ.

Добываніе азота. Кромѣ кислорода въ воздухѣ находится еще другой газъ — азотъ. Чтобы получить его въ свободномъ видѣ, надо воздухъ пропускать черезъ такое вещество, которое-бы поглощало кислородъ. Для этой цѣли оказывается весьма пригоднымъ металлъ мѣдь. Опытъ производятъ слѣдующимъ образомъ. Берутъ стеклянную трубку и наполняютъ ее мѣдными стружками. Трубку располагаютъ на рядѣ горѣлокъ. Если пропустить теперь черезъ нее струю воздуха, то раскаленная мѣдь присоединитъ кислородъ и превратится въ окись мѣди, а азотъ останется свободнымъ: тогда его собираютъ. Въ атмосферѣ чистаго азота органическая жизнь невозможна; такъ: помѣщенная въ такую атмосферу мышь тотчасъ задыхается. Правда, и въ чистомъ кислородѣ жизнь невозможна, и это потому, что въ немъ слишкомъ энергично совершаются всѣ процессы окисленія. Сказанное подтверждается вскрытіемъ животныхъ, задохнувшихся въ атмосферѣ чистаго кислорода. Эти вскрытія констатировали воспаленія слизистыхъ оболочекъ и дыхательныхъ путей, что и указываетъ на слишкомъ быстрое окисленіе легочной ткани. Итакъ, ни въ чистомъ азотѣ, ни въ чистомъ кислородѣ жизнь невозможна; она подерживается лишь въ средѣ, заключающей и тотъ и другой газъ вмѣстѣ въ извѣстной пропорціи. Въ самомъ подходящемъ отношеніи эти газы смѣшаны въ воздухѣ, который, какъ мы уже сказали, содержитъ $^1/_5$ часть кислорода и $^4/_5$ части азота.

Качественный анализъ воды. Ознакомимся теперь съ составомъ воды. Кислородъ представляетъ составную часть многихъ веществъ. Нѣтъ-ли его въ водѣ?

Чтобы опредѣлить это, должно подѣйствовать на водяные пары такимъ веществомъ, которое энергично соединяется съ кислородомъ. Таково желѣзо: оно уже на воздухѣ соединяется съ кислородомъ, образуя ржавчину. Берется трубка, наполненная желѣзными опилками; трубку снизу подогрѣваютъ и прокаливаютъ, и черезъ нее пропускаются водяные пары. Оказывается, что желѣзо при этомъ образуетъ ржавчину, т. е., окисляется на счетъ кислорода воды; слѣдовательно, кислородъ является составной частью воды. Но въ водѣ находится еще другая составная часть, тоже газъ, который называется водородомъ. Его можно собрать при томъ же опытѣ. Именно, кислородъ водяныхъ паровъ соединяется съ желѣзными опилками; водородъ же, освободившись изъ связи съ кислородомъ, выходитъ черезъ свободный конецъ трубки. Его собираютъ въ наполненный водою и опрокинутый отверстіемъ внизъ цилиндръ. При изслѣдованіи оказывается, что это газъ очень легкій (въ 14 разъ легче воздуха), неспособный поддерживать горѣніе, но самъ горитъ. Итакъ, вода состоитъ изъ двухъ частей: водорода и кислорода. Если взять оба эти газа и соединить ихъ, то можно ожидать a priori, что получится опять вода.

Синтезъ воды. Водородъ можно соединить съ кислородомъ, пропуская водородъ черезъ трубку и зажигая его у конца трубки; тогда онъ сгоритъ насчетъ кислорода воздуха, и продуктомъ его горѣнія является вода.

Чтобы убѣдиться въ этомъ, накрываютъ пламя водорода стекляннымъ колпакомъ, и тогда на стѣнкахъ послѣдняго получается налетъ водяныхъ паровъ. Что это дѣйствительно вода, можно видѣть, опредѣляя точку плавленія (замерзанія) и точку кипѣнія полученнаго вещества. Оказывается, что онѣ какъ разъ соотвѣтствуютъ температурамъ замерзанія (0^0) и кипѣнія (100^0) воды.

Мы совершили такимъ образомъ синтезъ воды, т. е., получили ее изъ составныхъ частей ея.

Газометръ. Газы собираются въ особыхъ приборахъ, называемыхъ газометрами. Устройство ихъ очень просто. Газометръ состоитъ изъ двухъ мѣдныхъ или цинковыхъ сосудовъ (рис. 2), поставленныхъ одинъ на другой. Нижній сосудъ B закрытъ со всѣхъ сторонъ, а верхній, меньшій, сверху открытъ. Оба они соединяются между собою кранами, придѣланными къ

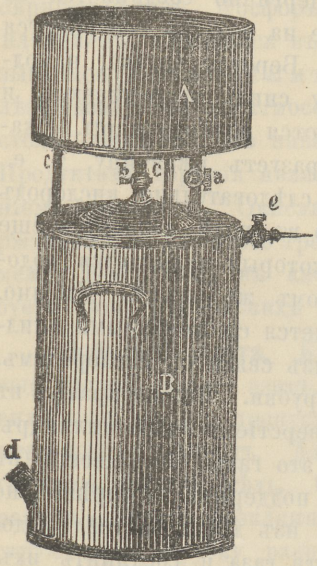


Рис. 2.

A — верхній сосудъ.
B — нижній сосудъ.
c, c — стержни.
a, b — трубки съ кранами, причемъ a продолжается до дна сосуда B.
e — кранъ для выпусканія газа.
d — боковое отверстіе у дна сосуда B.

трубкамъ a и b, которыя служатъ вмѣстѣ съ тѣмъ и для поддержки верхняго сосуда. Для поддержки послѣдняго имѣются еще два массивныхъ стержня (c, c). Одна изъ трубокъ идетъ почти до самаго дна нижняго сосуда. Боковая трубка съ краномъ e служитъ для выпусканія газа. Сначала наполняютъ сосудъ B водой, наливая ее въ A и открывъ краны a, b и e. Вода протекаетъ тогда до дна черезъ трубку a, а воздухъ выходитъ черезъ b и e; такимъ образомъ вода наполняетъ сосудъ. Въ нижнемъ сосудѣ въ боковой стѣнкѣ у самаго дна имѣется еще отверстіе d. Въ это отверстіе вводятъ газопроводную трубку, изъ которой выходитъ требуемый газъ. По мѣрѣ того какъ онъ входитъ въ сосудъ и собирается надъ водой, вода вытѣсняется и вытекаетъ изъ отверстія d вокругъ вставленной въ него газопроводной трубки. Когда газометръ наполненъ, сколько требуется, то вынимаютъ газопроводную трубку изъ d, закрываютъ это отверстіе и открываютъ кранъ a. Газъ, заключенный въ B, подвергается тогда давленію столба воды, высота котораго равняется разстоянію отъ уровня воды въ

сосудѣ A до поверхности ея въ сосудѣ B. Когда требуется пустить струю газа, открываютъ кранъ e.

Если въ газометрѣ находится водородъ, то, зажигая его у выхода, мы убѣдимся, что продуктомъ его горѣнія, т. е., соединенія съ кислородомъ воздуха, является вода. Когда соберемъ водородъ въ цилиндрѣ и поднесемъ къ нему огонь, то произойдетъ вспышка. Есть много другихъ веществъ, содержащихъ водородъ; таковы всѣ кислоты. Если дѣйствовать кислотой на металлъ, то выдѣляется водородъ, а металлъ, соединившись съ остаткомъ кислоты, даетъ, какъ мы увидимъ впослѣдствіи, соль. Такъ, если возьмемъ металлъ цинкъ и станемъ дѣйствовать на него соляной кислотой, то при соприкосновеніи этихъ веществъ происходитъ шипѣніе, и весьма быстро начинаетъ выдѣляться водородъ.

Если взять смѣсь водорода и кислорода и зажечь ее, то происходитъ взрывъ, почему смѣсь эта и называется гремучимъ газомъ.

Гремучій газъ. Взрывъ происходитъ потому, что смѣсь эта при зажиганіи даетъ воду. Это сопровождается выдѣленіемъ огромнаго количества тепла, вслѣдствіе чего образовавшіеся пары воды моментально расширяются и производятъ сильное давленіе на стѣнки сосуда. Для опыта берутъ одинъ цилиндръ съ кислородомъ, другой съ водородомъ, смѣшиваютъ газы и получаютъ гремучій газъ.

Опредѣленіе количественнаго состава воды посредствомъ синтеза. До сихъ поръ мы говорили о качественномъ составѣ воды. Теперь обратимся къ количественному опредѣленію состава воды. Для опыта берутъ трубку, наполненную окисью мѣди (черный порошокъ — соединеніе мѣди съ кислородомъ). Изъ газометра пропускается сухой водородъ (водородъ высушивается сѣрной кислотой), а трубка снизу накаливается.

Примѣчаніе. Для сушенія газовъ употребляются также хлористый кальцій и фосфорный ангидридъ; они отнимаютъ воду отъ другихъ веществъ; первый дѣйствуетъ менѣе, а второй болѣе энергично, чѣмъ сѣрная кислота.

Проходя надъ раскаленной окисью мѣди, выдѣляющей кислородъ, водородъ соединяется съ нимъ и даетъ воду. Слѣдовательно, водородъ способенъ соединяться не только со свободнымъ кислородомъ, но и отнимать его отъ другихъ тѣлъ. Трубку взвѣшиваютъ до опыта и послѣ него, — разница въ вѣсѣ покажетъ, сколько потратилось кислорода для образованія

воды. Количество послѣдней тоже легко узнать, собравъ ее при помощи веществъ, поглощающихъ воду. Зная вѣсъ кислорода и воды, легко вычислить вѣсъ водорода, употребленнаго на образованіе воды. Можно также вычислить, сколько частей по вѣсу кислорода и водорода находится въ 100 частяхъ воды, т. е., процентный составъ. Оказывается, что водорода по вѣсу 11 %, а кислорода 89 %.

Опредѣлимъ теперь отношеніе составныхъ частей по объему. Если возьмемъ одинъ литръ кислорода, сколько тогда надо взять водорода (въ литрахъ) для полученія воды? Для этого беремъ трубку со вдѣланными въ нее платиновыми проволоками, погруженную открытымъ концомъ въ ртутную ванну. Введемъ въ нее одинъ какой-нибудь объемъ кислорода, положимъ, 1 куб. сантиметръ, и три такихъ-же объема водорода. Затѣмъ произведемъ взрывъ надъ ртутью, для чего соединяемъ платиновыя проволоки съ гальванической баттареей. Водородъ при этомъ соединяется съ кислородомъ, и образуется вода. Послѣдняя занимаетъ ничтожный объемъ и въ образовавшуюся пустоту входитъ ртуть; лишь одинъ куб. сантиметръ остается незанятымъ ртутью: тамъ оказывается водородъ. Слѣдовательно, на образованіе воды ушли 1 объемъ кислорода и 2 объема водорода; третій же объемъ водорода остался въ трубкѣ. Итакъ намъ удалось доказать, что вода и воздухъ не простые элементы; воздухъ состоитъ изъ кислорода и азота, вода — изъ водорода и кислорода.

Техническое примѣненіе водорода. Укажемъ на техническія примѣненія водорода. Пламя водорода является цѣннымъ въ смыслѣ полученія высокихъ температуръ. Въ виду того, что при соединеніи водорода съ кислородомъ происходитъ взрывъ, устраивается особый приборъ для безопаснаго соединенія этихъ элементовъ, такъ называемый кранъ Даніеля. Онъ представляетъ собою трубку A (рис. 3), вставленную въ другую трубку B. Если въ центральную трубку ввести водородъ, а черезъ боковое отверстіе C наружной трубки ввести кислородъ, то газы соединятся у выходнаго отверстія, гдѣ смѣсь газовъ и зажигается лишь на мѣстѣ соприкосновенія. Въ пламени водорода плавятся мѣдь, желѣзо и даже платина (т. пл. выше 2000 °) и т. п.

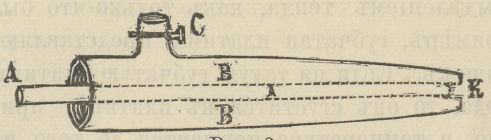


Рис. 3.

Черезъ отверстіе C входитъ кислородъ; черезъ трубку A проходитъ водородъ; K — мѣсто соединенія кислорода съ водородомъ и образованія пламени.

Если въ пламя водорода ввести платиновую проволоку, то она накаливается и плавится, образуя при этомъ на концѣ проволоки шарикъ расплавленной платины. А t^0 плавленія платины равняется приблизительно 2000 ^{0}, значитъ, температура пламени водорода еще выше. Нѣкоторыя твердыя вещества, будучи введены въ пламя водорода, сильно накаливаются, издавая при этомъ чрезвычайно яркій свѣтъ. Благодаря послѣднему обстоятельству, и можно пользоваться пламенемъ водорода для освѣщенія. Но при этомъ надо помнить, что неудобно брать для этой цѣли твердыя вещества, подвергающіяся въ пламени водорода плавленію. Если возьмемъ, напримѣръ, проволоку (желѣзную или платиновую) и введемъ ее въ пламя водорода, то она расплавится, и расплавленныя частички металла будетъ спадать, что, конечно, крайне неудобно. Очень пригодна въ данномъ случаѣ известь, вмѣсто которой можно брать также мѣлъ (мѣлъ, какъ увидимъ впослѣдствіи, есть химическое соединеніе извести и углекислаго газа — въ пламени водорода онъ разлагается на свои составныя части).

Друммондовъ свѣтъ. Если на мѣлъ направить струю горящаго водорода, то происходитъ чрезвычайно сильное накаливаніе, при чемъ появляется ослѣпительно яркій свѣтъ. Свѣтъ этотъ, извѣстный подъ названіемъ друммондова, столь силенъ, что до примѣненія электричества имъ пользовались для освѣщенія маяковъ.

Водородное огниво. Укажемъ еще одинъ случай техническаго примѣненія водорода. Извѣстно, что сжатіе каждаго газа сопровождается выдѣленіемъ тепла. Такъ, если возьмемъ цилиндръ, наполненный газомъ, накроемъ его поршнемъ и станемъ давить на послѣдній, то газъ, подъ нимъ находящійся, будетъ сжиматься, что будетъ сопровождаться одновременно повышеніемъ температуры. Есть вещества, способныя поглощать газы (а поглощеніе это сопровождается сжатіемъ даннаго газа и

сильнымъ выдѣленіемъ тепла, какъ только-что было сказано). Такова, напримѣръ, губчатая платина, представляющая сѣрый, рыхлый порошокъ. Если на такую губчатую платину направить струю водорода, то онъ сгустится въ платинѣ, при этомъ выдѣлится тепло, и температура повысится до того, что водородъ воспламенится. На указанномъ свойствѣ губчатой платины основано устройство прибора, извѣстнаго подъ названіемъ водороднаго огнива (Деберейнера).

Приборъ состоитъ изъ стекляннаго цилиндра, въ который вставленъ колоколъ A (рис. 4), снабженный краномъ B; въ колпакѣ A виситъ на проволокѣ кусокъ цинка (Zn).

Колоколъ вставленъ въ цилиндръ такъ, что между стѣнками того и другого сосуда оставлено нѣкоторое пространство; пространство это наполняютъ разбавленной сѣрной кислотой. Такъ какъ между цилиндромъ и колпакомъ (колоколомъ) есть сообщеніе (послѣдній снизу открытъ), то сѣрная кислота давитъ на воздухъ, находящійся въ колоколѣ. Если мы откроемъ кранъ B, то воздухъ, находящійся въ колпакѣ выйдетъ, сѣрная кислота будетъ заступать его мѣсто и тогда придетъ въ соприкосновеніе съ цинкомъ, отчего, какъ выше было объяснено, станетъ выдѣляться водородъ, который будетъ выходить наружу, такъ какъ теперь кранъ открытъ. Если же закрытъ кранъ, то выдѣляющійся водородъ будетъ увеличивать давленіе газа въ колпакѣ и при этомъ вытѣснитъ сѣрную кислоту въ прежнее ея мѣсто, т. е., въ пространство между стѣнками цилиндра и колокола. Такимъ образомъ, открывая и закрывая кранъ, можно по желанію прекращать или возобновлять дѣйствіе сѣрной кислоты на цинкъ и, слѣдовательно, имѣть когда угодно струю водорода. Если теперь передъ этой струей поставить кусокъ губчатой платины, то водородъ воспламеняется, потому что губчатая платина, сгущая въ себѣ водородъ, производитъ сжатіе послѣдняго и неизбѣжное въ такихъ случаяхъ повышеніе температуры. Такимъ образомъ, водородное

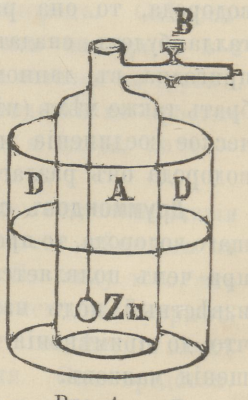


Рис. 4.

D — цилиндръ,
A — колпакъ (колоколъ),
B — кранъ,
Zn — цинкъ.

огниво даетъ струю воспламеняющагося водорода въ то время, когда открываютъ кранъ.

Свойства водорода. Мы убѣдились, что водородъ есть газъ горючій. Постараемся отвѣтить на другой вопросъ, именно: представляя собою горючее вещество, способенъ-ли водородъ поддерживать горѣніе другого вещества? Для этого соберемъ извѣстнымъ уже намъ образомъ въ цилиндрѣ водородъ. Если теперь помѣстимъ въ него горящую свѣчу, то она погаснетъ. Напомнимъ, что при этомъ опытѣ нельзя упускать изъ виду другого весьма важнаго свойства водорода. Мы говоримъ о его легкости (водородъ приблизительно въ 14 разъ легче воздуха). По причинѣ своей легкости водородъ быстро уходитъ въ воздухъ, если цилиндръ, наполненный имъ, обращенъ отверстіемъ кверху. Если же отверстіе цилиндра направлено внизъ, то водородъ только у отверстія мало-по-малу смѣшивается съ воздухомъ, въ чемъ можно убѣдиться зажиганіемъ.

Если ввести зажженную свѣчку въ опрокинутый цилиндръ съ водородомъ, то она, зажигая его у отверстія, сама гаснетъ въ серединѣ цилиндра. Этотъ опытъ доказываетъ намъ, что водородъ способенъ горѣть (у отверстія цилиндра онъ горѣлъ), но горѣнія не поддерживаетъ (свѣча въ его атмосферѣ погасла). Этотъ опытъ подтверждаетъ выясненный выше взглядъ на соединеніе горючаго вещества съ кислородомъ. Ясно, что среда, не содержащая кислорода, горѣнія поддерживать не способна, а такой въ данномъ случаѣ и является среда чистаго водорода.

Произведемъ теперь опытъ, показывающій легкость водорода. Воду можно перелить изъ одного сосуда въ другой, потому что удѣльный вѣсъ ея больше удѣльнаго вѣса воздуха; вода, слѣдовательно, какъ болѣе тяжелое тѣло, стремится занять самое низкое положеніе, какое только возможно при данномъ опытѣ, и вытѣсняетъ болѣе легкій воздухъ. Но какъ-же перелить газъ изъ одного сосуда въ другой и притомъ такой газъ, который легче воздуха (въ данномъ случаѣ водородъ)? Для этого берутъ два цилиндра: одинъ съ воздухомъ, другой съ водородомъ. Если цилиндръ съ водородомъ держать отверстіемъ внизъ, то водородъ, какъ сказано выше, въ атмосферу не уйдетъ. Закроемъ теперь этотъ цилиндръ стеклянной пластинкой; затѣмъ перевернемъ цилиндръ съ воздухомъ отверстіемъ внизъ, а цилиндръ съ водородомъ отверстіемъ вверхъ (отверстіе прикрыто

пластинкой, и потому водородъ не уйдетъ). Далѣе подставимъ цилиндръ съ водородомъ подъ цилиндръ съ воздухомъ такъ, чтобы ихъ отдѣляла другъ отъ друга только вышеупомянутая пластинка. Вынемъ теперь эту пластинку. Водородъ, какъ болѣе легкій газъ, перейдетъ изъ нижняго въ верхній цилиндръ, а воздухъ — изъ верхняго въ нижній. Чтобы убѣдиться въ этомъ, поднесемъ къ верхнему цилиндру огонь, произойдетъ вспышка, значитъ — въ немъ водородъ; приближая огонь къ нижнему цилиндру, никакого эффекта не замѣчаемъ; значитъ, въ немъ находится воздухъ.

Явленіе пламени. Обратимся теперь къ явленію, сопровождающему горѣніе — къ пламени. Одни тѣла при горѣніи не даютъ пламени, напримѣръ, уголь, желѣзо; другія же, напротивъ, горятъ пламенемъ, напримѣръ, водородъ, фосфоръ, сѣра, дерево и т. п. Причина этому та, что послѣднія вещества при горѣніи превращаются въ пары и газы, горѣніе которыхъ и образуютъ пламя. Пламя такимъ образомъ есть ничто иное, какъ горящіе и накаленные отъ горѣнія газы и пары. Въ пламени свѣчи также горятъ газообразные продукты ея разложенія.

Въ пламени свѣчи (или газовой горѣлки) различаютъ три различныхъ слоя: наружный — блѣдный съ синеватымъ оттѣнкомъ, средній — свѣтящійся и внутренній слой, непосредственно соприкасающійся со свѣтильней; этотъ слой — темный. Въ наружномъ слоѣ наблюдается самая высокая температура. Если ввести въ пламя иголку, то во внѣшнихъ частяхъ его она накаливается, а внутри пламени накаливанія нѣтъ; если быстро ввести спичку во внутрь пламени, она не зажигается сразу, тогда какъ въ наружныхъ слояхъ тотчасъ воспламеняется. Такія особенности пламени объясняются слѣдующимъ образомъ.

Дерево, сало, нефть при нагрѣваніи ихъ безъ доступа воздуха или при ограниченномъ доступѣ его (такъ назыв. сухой перегонкѣ) разлагаются на свои составныя части: выдѣляются горючіе газы, безцвѣтная жидкость (вода), бурая жидкость (смола) и остается еще уголь. Всѣ эти вещества, кромѣ воды, способны еще горѣть. При горѣніи стеариновой свѣчи происходитъ то-же самое. Когда свѣча горитъ, вещество ея расплавляется и разлагается на свои составныя части, которыя въ видѣ конуса окружаютъ свѣтильню. Наружный слой этого конуса, находясь

въ непосредственномъ соприкосновеніи съ воздухомъ, сгораетъ сполна, и потому температура этого слоя наивысшая; ко второму, среднему слою пламени воздухъ доходитъ въ меньшемъ количествѣ, и составныя части этого слоя сгораютъ невполнѣ; остается уголь, который носится въ этой части пламени въ видѣ твердыхъ, раскаленныхъ частичекъ. Въ третій, внутренній слой пламени воздухъ почти вовсе не проникаетъ, и составныя части этого слоя совсѣмъ не сгораютъ; температура этой внутренней части, слѣдовательно, очень низка.

Теперь рѣшимъ еще вопросъ, почему наружный слой пламени — блѣдный, средній слой — свѣтящійся, внутренній слой — темный. Нужно замѣтить, что яркость пламени зависитъ отъ присутствія въ немъ накаленныхъ твердыхъ частичекъ.

Пламя водорода блѣдно, потому что въ этомъ пламени продуктъ горѣнія (вода) находится въ видѣ паровъ, которые вообще мало свѣтятся. Для того, чтобы сдѣлать блѣдное пламя свѣтящимся, нужно ввести въ него твердое тѣло, которое могло бы накаливаться, напримѣръ, уголь, известь, платиновую проволоку. Отсюда очевидно, что въ наружномъ (блѣдномъ) слоѣ пламени нѣтъ твердыхъ частичекъ, въ среднемъ (свѣтящемся) слоѣ находятся твердыя частички накаленнаго угля; во внутреннемъ (темномъ) слоѣ наблюдается совершенное почти отсутствіе воздуха: тамъ находятся несгорѣвшіе и неспособные при такой низкой температурѣ накаливаться первоначальные продукты разложенія вещества свѣчи.

Если въ пламя свѣчи помѣстить колѣно согнутой стеклянной трубки такимъ образомъ, чтобы она находилась надъ свѣтильней въ темной части пламени, то несгорѣвшіе продукты разложенія стеарина будутъ подниматься въ трубкѣ, охладятся въ другомъ колѣнѣ ея и соберутся въ подставленную колбу въ видѣ тяжелыхъ, бѣлыхъ горючихъ паровъ. Если трубку ввести въ верхнюю, свѣтящуюся часть пламени, то въ колбѣ скопляется негорючій газъ — угольная кислота, и въ трубкѣ выдѣляется копоть.

Все сказанное относительно свѣчи относится также и къ газовой горѣлкѣ.

Бунзеновская горѣлка. Если мы хотимъ получить пламя высшей температуры, то намъ слѣдуетъ для этого ввести въ него побольше кислорода. Въ этомъ — принципъ Бунзеновской

горѣлки. Послѣдняя есть обыкновенная лабораторная горѣлка и устроена такъ, что проходящій въ нее свѣтильный газъ передъ зажиганіемъ можетъ быть смѣшанъ съ воздухомъ, впускаемымъ черезъ отверстія въ нижней части горѣлки. Когда эти отверстія закрыты, то притокъ воздуха въ пламени совершается только снаружи, и оно становится яркимъ и коптящимъ. Если открыть отверстія, то газъ въ трубкѣ смѣшивается съ воздухомъ; при этомъ углеродъ свѣтильнаго газа сгораетъ въ избыткѣ кислорода вполнѣ, и пламя дѣлается блѣднымъ, не даетъ копоти, но зато обладаетъ болѣе высокой температурой, чѣмъ пламя свѣтящееся.

Сухая перегонка дерева и другихъ углеродистыхъ веществъ. Если накаливать дерево и другія углеродъ-содержащія вещества: каменный уголь, торфъ, бурый уголь, ткани животныхъ и растеній, при неполномъ доступѣ воздуха, то происходитъ, какъ мы уже упомянули, ихъ сухая перегонка. Вещество начинаетъ разлагаться, оно бурѣетъ, затѣмъ выдѣляются газы, далѣе одна водянистая жидкость, содержащая много воды, въ небольшомъ количествѣ уксусную кислоту и древесный спиртъ и другая, темная, мало подвижная, жидкость — смола или деготь, наконецъ, остается еще уголь. Газы, получающіеся при сухой перегонкѣ, могутъ идти для освѣщенія или нагрѣванія, потому что они не отличаются отъ обыкновеннаго свѣтильнаго газа, который добывается обыкновенно изъ каменнаго угля, но можетъ быть получаемъ также и изъ дерева. Водянистая жидкость, или древесная кислота служитъ для приготовленія уксусной кислоты и древеснаго спирта. Изъ дегтя добываются антисептическія вещества: карболовая кислота, креозотъ, красящія вещества и др.

На сѣверѣ Россіи — въ Вологодской и Архангельской губерніяхъ — гдѣ лѣсовъ много и дерево дешево, сухая перегонка производится въ большихъ размѣрахъ для добыванія уксуса и дегтя.

Явленіе гніенія. Въ природѣ есть явленіе, аналогичное горѣнію. При немъ, правда, часто не видно пламени, потому что повышеніе температуры весьма незначительно, но мы покажемъ, что этотъ процессъ всетаки есть ничто иное, какъ горѣніе.

Обратимъ вниманіе на навозную кучу; мы увидимъ, что при достаточно продолжительномъ лежаніи ея на воздухѣ происходитъ поглощеніе кислорода, повышеніе температуры и

выдѣленіе паровъ воды и угольной кислоты, словомъ, происходитъ совершенно тоже, что мы наблюдаемъ при горѣніи свѣчи, если не считать отсутствія пламени. Описанный процессъ называется гніеніемъ, или тлѣніемъ, и очень распространенъ въ природѣ. Сѣно (особенно влажное), солома, лежащая кучами, очень сильно нагрѣваются, доходя иногда даже до воспламененія. Мокрое сѣно само-собою загорается. Хлопчатая бумага, ленъ, смоченный льнянымъ масломъ, также весьма часто нагрѣваются до воспламененія. Да и всѣ вообще остатки растеній и животныхъ при гніеніи соединяются съ кислородомъ, или, какъ говорятъ, окисляются безъ пламени. Такъ называемыя органическія вещества (изъ которыхъ именно и состоятъ остатки растеній и животныхъ), содержащія углеродъ, водородъ, кислородъ, а иногда и азотъ, при гніеніи исчезаютъ, потому что продуктами ихъ гніенія являются вещества газообразныя. Углеродъ этихъ веществъ окисляется въ газообразную угольную кислоту, водородъ въ соединеніи съ кислородомъ даетъ водяные пары, азотъ образуетъ летучее вещество — амміакъ, состоящее изъ водорода и азота. Механическое разрыхленіе полей плугомъ, сохой, бороной имѣетъ цѣлью не только облегчить распространеніе корней въ землѣ и сдѣлать послѣднюю легче проницаемой для воды, но ведетъ также и къ облегченію доступа въ почву изъ воздуха кислорода, на счетъ котораго происходитъ окисленіе органическихъ остатковъ нижнихъ слоевъ почвы, при чемъ и тутъ мы наблюдаемъ выдѣленіе водяныхъ паровъ и угольной кислоты въ значительномъ количествѣ. Одна десятина хорошей огородной земли выдѣляетъ въ теченіе лѣта болѣе 1000 пудовъ углекислаго газа. Сказаннаго уже достаточно для того, чтобы понять, какъ распространено въ природѣ явленіе гніенія или такъ называемаго окисленія (соединеніе вещества съ кислородомъ безъ пламени). Окисленіемъ этотъ процессъ называется потому, что весьма часто продуктами его являются вещества кислыя. Такъ, въ пивѣ и винѣ при этомъ процессѣ появляется уксусная кислота. Лавуазье, открывшій кислородъ, благодаря которому и происходитъ явленіе тлѣнія, полагалъ, что вещества кислыя являются постоянными продуктами этого процесса, почему и назвалъ этотъ элементъ кислородомъ (oxygenium, oxygène, Sauerstoff).

Но не одни только остатки животныхъ и растеній подвергаются окисленію; такой-же процессъ происходитъ и при жизни организма.

Явленіе дыханія. Если изслѣдуемъ воздухъ, выдыхаемый человѣкомъ, то убѣдимся, что онъ содержитъ углекислоту. Чтобы показать это, произведемъ слѣдующій опытъ. Беремъ водный растворъ окиси барія (барій есть металлъ, легко соединяющійся съ кислородомъ), называемый баритовой водой; онъ совершенно прозраченъ. Но, если въ стаканъ, наполненный баритовой водой, вставить трубку и черезъ нее впускать выдыхаемый воздухъ, то скоро замѣтимъ помутнѣніе вслѣдствіе образованія нерастворимой соли, называемой углекислымъ баріемъ. Эта соль есть ничто иное, какъ соединеніе окиси барія съ находившейся въ выдыхаемомъ воздухѣ углекислотой. Такимъ образомъ мы видимъ, что люди, какъ и всѣ животныя, выдѣляютъ при дыханіи углекислоту. Происходитъ это слѣдующимъ образомъ. Въ легкихъ поглощается кислородъ изъ воздуха. Тамъ онъ соединяется съ веществомъ красныхъ кровяныхъ шариковъ, извѣстнымъ подъ названіемъ гемоглобина, образуя при этомъ окись гемоглобина. Протекая по тѣлу, кровь отдаетъ кислородъ изъ окиси гемоглобина тканямъ и различнымъ продуктамъ расщепленія питательныхъ веществъ, которыя окисляются насчетъ этого кислорода. Такимъ образомъ получается снова гемоглобинъ, способный соединиться съ кислородомъ и перейти опять въ окись гемоглобина. Конечнымъ результатомъ этого процесса являются вода и углекислота, приносимыя кровью въ растворенномъ видѣ въ легкія, откуда онѣ и выдѣляются. Значитъ, при дыханіи происходитъ поглощеніе легкими кислорода и выдѣленіе черезъ нихъ же угольной кислоты.

Здѣсь умѣстно будетъ сказать, что обыкновенное содержаніе углекислаго газа въ воздухѣ полей колеблется отъ 3 до 4 частей на 10000 частей воздуха по объему. Воздухъ городовъ по содержанію углекислоты немногимъ разнится отъ воздуха полей. Когда содержаніе углекислоты въ воздухѣ достигаетъ до 1%, то такой воздухъ уже становится тяжелымъ для дыханія, какъ въ нашей аудиторіи въ концѣ лекціи.

Круговоротъ углерода и кислорода. Мы только что указали цѣлый рядъ процессовъ, при которыхъ весьма значительно выдѣляется углекислота, и невольно является вопросъ, почему же при постоянномъ, повидимому, накопленіи углеки-

слоты въ воздухѣ не прекращается органическая жизнь на землѣ. Занимаясь этимъ вопросомъ, ученые произвели цѣлый рядъ опытовъ, которые доказали, что несмотря на горѣніе, тлѣніе, дыханіе и тому подобные процессы, при которыхъ происходитъ потеря кислорода, процентное содержаніе кислорода и углекислаго газа въ воздухѣ не мѣняется, иными словами — составъ воздуха остается постояннымъ. Всецѣло этотъ постоянный составъ воздуха нельзя поставить насчетъ той громадной массы кислорода, которая распространена въ окружающей насъ атмосферѣ: какъ-бы она ни была громадна, постоянная трата кислорода на столь разнообразные процессы съ теченіемъ вѣковъ могла-бы мало-по-малу привести къ весьма чувствительному уменьшенію его въ воздухѣ, а безпрерывное при этомъ выдѣленіе углекислаго газа, какъ окончательнаго продукта названныхъ процессовъ, должно было бы сдѣлать его неспособнымъ поддерживать органическую жизнь.

Единственнымъ объясненіемъ въ данномъ случаѣ могъ-бы служить такой безпрерывно совершающійся въ природѣ процессъ, при которомъ постоянно выдѣляющаяся углекислота расщеплялась-бы на свои составныя части: углеродъ и кислородъ. Такой процессъ дѣйствительно существуетъ, и происходитъ онъ въ зеленыхъ частяхъ растеній.

Растенія поглощаютъ углекислый газъ и подъ вліяніемъ прямыхъ солнечныхъ лучей разлагаютъ его своими зелеными частями (такъ называемыми хлорофильными зернами), усвоиваютъ углеродъ, а кислородъ выдѣляютъ въ воздухъ. Опытнымъ путемъ въ сказанномъ можно убѣдиться слѣдующимъ образомъ. Берутъ цилиндръ, наполненный водой, и вставляютъ въ него колоколъ, снабженный вверху краномъ; колоколъ наполняютъ листьями. Подъ вліяніемъ прямыхъ солнечныхъ лучей зеленыя части растеній начинаютъ разлагать находящійся въ водѣ углекислый газъ, при чемъ выдѣляется кислородъ. Обнаружить послѣдній можно, открывая кранъ, придѣланный къ колоколу, и поднося къ отверстію тлѣющую лучинку: она мгновенно сама собой загорается; это и указываетъ намъ на то, что выдѣляющійся газъ есть кислородъ. Другой, болѣе простой опытъ демонстрирующій намъ способность растеній разлагать углекислоту: Въ пробирку, наполненную водой, кладутъ олеандровый листъ.

Выставивъ затѣмъ пробирку на прямой солнечный свѣтъ, мы замѣтимъ выдѣленіе газа въ видѣ пузырьковъ: это есть кислородъ.

Для проявленія только-что описанной способности растеній необходимо помѣстить ихъ въ такой средѣ, гдѣ-бы на нихъ падалъ солнечный свѣтъ: въ темнотѣ они не только не разлагаютъ угольной кислоты, но сами еще поглощаютъ кислородъ.

Такимъ образомъ, въ природѣ происходятъ два другъ другу противоположныхъ процесса: съ одной стороны животныя поглощаютъ изъ воздуха кислородъ и выдѣляютъ въ него углекислоту, съ другой стороны растенія разлагаютъ углекислоту на углеродъ, идущій на образованіе ихъ тканей, и кислородъ, выдѣляемый ими въ воздухъ и вновь поступающій на пользу животныхъ для дыханія. Благодаря этому круговороту, въ которомъ одно царство природы поддерживаетъ существованіе другого, сохраняется неизмѣнный составъ атмосферы.

Окисленіе металловъ; основанія, щелочи. Говоря объ окисленіи, мы должны замѣтить, что ему подвергаются не только растительныя и животныя вещества, но и минеральныя, среди которыхъ укажемъ металлы. Не всѣ металлы содержатся одинаково относительно окисленія. Золото, серебро, платина при обыкновенной температурѣ не соединяются съ кислородомъ, отчего и называются благородными металлами. Всѣ другіе металлы (неблагородные) весьма легко окисляются, отличаясь другъ отъ друга лишь количествомъ нужнаго для этого времени. Такъ желѣзо окисляется быстрѣе мѣди. Неблагородные металлы раздѣляются обыкновенно на двѣ группы: тяжелые и легкіе. Тяжелые имѣютъ удѣльный вѣсъ выше 5; сюда относятся: желѣзо, свинецъ, цинкъ, мѣдь и др. Къ легкимъ принадлежатъ: аллюминій, кальцій (известь есть окись кальція), магній (продуктъ горѣнія его есть окись магнія), калій и натрій и пр. Желѣзо, цинкъ, кальцій и другіе металлы, соединяясь съ кислородомъ, образуютъ окиси. Вотъ эти-то окиси, состоящія, какъ было выяснено, изъ металла и кислорода, называются основаніями (точнѣе ангидридами основанія).

Самыми энергичными основаніями являются окиси металловъ калія и натрія. Оба эти металла весьма быстро окисляются на воздухѣ, покрываясь сѣрымъ налетомъ окиси, отчего и теряютъ свой блескъ. Чтобы предохранить эти металлы отъ

окисленія, ихъ держатъ подъ керосиномъ, такъ какъ послѣдній не заключаетъ въ себѣ кислорода. Калій и натрій до того жадно соединяются съ кислородомъ, что отнимаютъ его отъ другихъ веществъ, чѣмъ и обясняется ихъ энергичное дѣйствіе на воду. Если взять натрій и бросить на воду, то металлъ плавится, повышается температура и выдѣляется газъ (водородъ). Въ этомъ можно убѣдиться, заставляя его сгорать. Еще энергичнѣе дѣйствуетъ калій. Бросимъ калій на воду: металлъ самъ воспламеняется, чего мы не видѣли при натріѣ; объясняется это бо́льшимъ выдѣленіемъ тепла въ опытѣ съ каліемъ.

Чтобы собрать выдѣляющійся при этихъ опытахъ водородъ, возьмемъ ложечку съ натріемъ и подведемъ ее подъ опрокинутый надъ водой цилиндръ, также наполненный водой. Натрій вытѣсняетъ изъ воды находящійся въ ней водородъ; послѣдній мало-по-малу наполняетъ цилиндръ, вытѣсняя изъ него воду (что въ цилиндрѣ водородъ, можно убѣдиться, зажигая его). Кислородъ воды при этомъ соединяется съ натріемъ, и образуется окись натрія. Окись натрія не видна, такъ какъ она растворяется въ водѣ, но открыть ее можно изслѣдованіемъ воды, свойства которой сильно измѣнились. Вода пріобрѣтаетъ особый вкусъ, извѣстный подъ названіемъ щелочного и имѣетъ свойства щелока (жидкость, употребляемая для мытья). Вообще, всѣ растворы окисей металловъ обладаютъ щелочными свойствами, скользки на ощупь.

Окиси металловъ, кислоты и соли. Обратимся теперь къ разсмотрѣнію другихъ окисей. Возьмемъ, напримѣръ, окись мѣди, представляющую собою черный порошокъ. Нальемъ на нее соляной кислоты (весьма кислое вещество). Окись растворится, получится синій растворъ, при чемъ образуется мѣдная соль соляной кислоты. Точно также почти всѣ окиси растворяются въ кислотахъ. Окись ртути (желтый порошокъ), растворяясь въ соляной кислотѣ, даетъ безцвѣтную жидкость. Окись цинка также растворяется въ кислотахъ, напримѣръ, сѣрной: получается прозрачный растворъ. Если выпаривать эти растворы, то получится остатокъ, легко растворимый въ водѣ. Этотъ остатокъ носитъ названіе соли и представляетъ собою твердое кристаллическое вещество. Такимъ образомъ окиси растворяются въ кислотахъ, а при выпариваніи образующихся

растворовъ получается соль. Схематически соединеніе кислоты и щелочи для образованія соли можно представить такъ:

МО + НА = МА + НО, гдѣ М — металлъ, О — кислородъ,
(окись) (кислота) (соль) (вода)

Н — водородъ. А — кислотный остатокъ (кромѣ Н).

Соль можно получить еще иначе. Для этого возьмемъ не окись металла, а чистый металлъ, напримѣръ, цинкъ и станемъ дѣйствовать на него сѣрной кислотой. Цинкъ мало-по-малу растворяется, при этомъ выдѣляется водородъ, а на его мѣсто становится цинкъ; наконецъ, образуется прозрачный растворъ. Выпаривъ его, получимъ бѣлый кристаллическій осадокъ — соль. Схематически: М + НА = МА + Н. Слѣдовательно, соль есть кислота, въ которой водородъ замѣщенъ металломъ. Итакъ, соль можно получить двумя способами: во-первыхъ, растворяемъ въ кислотахъ окисей металловъ и, во-вторыхъ, растворяемъ въ нихъ самихъ металловъ. Кислоты, какъ не разъ уже было упомянуто, содержатъ водородъ. Мы только что видѣли, что при дѣйствіи кислоты на металлъ выдѣляется водородъ; при дѣйствіи же кислоты на окись — водорода не получается. Необходимо сдѣлать здѣсь маленькую оговорку. Водородъ кислоты выдѣляется не только при дѣйствіи металла, а также и при дѣйствіи окиси на кислоту, но въ послѣднемъ случаѣ выдѣляющійся водородъ тотчасъ же соединяется съ кислородомъ окиси и даетъ воду. Такимъ образомъ, при дѣйствіи кислоты на окись образуется не только соль, но также и вода.

Окиси калія и натрія отличаются отъ окисей цинка, кальція, мѣди своей легкой растворимостью. Подобно другимъ окисямъ окиси калія и натрія, по прибавленіи какой-нибудь кислоты, также даютъ соли. Взявъ, напримѣръ, соляную кислоту и соединивъ ее съ растворомъ окиси натрія, мы замѣтимъ, что растворъ получаетъ вкусъ поваренной соли; слѣдовательно, поваренная соль получается изъ окиси натрія и соляной кислоты. При дѣйствіи окиси на кислоту или кислоты на окись, т. е., при образованіи солей, выражаясь химическимъ языкомъ, говорятъ, что окись насыщаетъ кислоту или наоборотъ. Такъ, напримѣръ, если насыщать соляную кислоту воднымъ растворомъ окиси натрія, то получимъ, по выпариваніи, кубическіе кристаллы поваренной соли.

Если съ одной стороны возможно образовать соль изъ основанія (окиси металла) и кислоты, то съ другой стороны

должна явиться возможности обратно разложить соль на основаніе и кислоту Особенно легко разлагаются соли летучихъ кислотъ. При прокаливаніи мѣднаго купороса (соли, получаемой изъ окиси мѣди и сѣрной кислоты) кислотная часть соли, такъ называемый ангидридъ кислоты (АН — НО въ схемѣ, т. е., кислота минусъ вода) улетучивается, а окись мѣди (МО въ схемѣ), остается. Если прокаливать селитру (соль, образующуюся изъ окиси калія и азотной кислоты съ выдѣленіемъ воды), то окись калія остается, а ангидридъ азотной кислоты улетучивается.

Такимъ образомъ, послѣ прокаливанія солей летучихъ кислотъ остаются окиси металловъ, которыя поэтому называются основаніями. Соли-же нелетучихъ кислотъ не могутъ быть расложены прокаливаніемъ.

Мы уже не разъ говорили объ основаніяхъ, соляхъ и кислотахъ. Большинство химическихъ соединеній, принадлежащихъ къ неорганической химіи, относятся къ одной изъ этихъ группъ. Мы видѣли, что при дѣйствіи основанія на кислоту получается соль и вода, а при дѣйствіи металла на кислоту получается соль и водородъ. Но какъ опредѣлить, имѣемъ-ли дѣло въ какомъ-нибудь данномъ случаѣ съ основаніемъ, кислотой или солью? Нѣтъ ли общаго пріема, который далъ-бы намъ возможность сразу рѣшить этотъ вопросъ? Такой пріемъ, дѣйствительно существуетъ; это пользованіе такъ называемыми индикаторами.

Индикаторы представляютъ собою цѣлый рядъ красящихъ веществъ, которыя мѣняютъ свой цвѣтъ отъ прибавленія къ нимъ основанія или кислоты.

1) Лакмусъ. Самымъ употребительнымъ изъ такихъ индикаторовъ является лакмусъ. Это — синяя краска, извлекаемая изъ лишаевъ; съ водой она даетъ синій настой. Если къ синему настою лакмуса прилить кислоты, то синій цвѣтъ его переходитъ въ красный. Если теперь къ полученному красному раствору прилить какую-нибудь щелочь (т. е. растворъ основанія въ водѣ), то красный цвѣтъ снова перейдетъ въ синій. Обыкновенно употребляютъ не настой лакмуса, а бумажки, имъ окрашенныя. Такая бумажка представляетъ прекрасный реактивъ на основанія и кислоты. Кислота (даже въ самыхъ минимальныхъ количествахъ) мѣняетъ синій цвѣтъ лакмусовой бумажки въ красный. Если такую красную бумажку подвер-

гнуть дѣйствію какой-нибудь щелочи, напримѣръ, раствора ѣдкаго кали (образуется при дѣйствіи калія на воду), то ея красный цвѣтъ снова перейдетъ въ синій.

Мы разсмотрѣли такимъ образомъ, какъ относится къ лакмусу кислота и основаніе. Какъ же относится къ нему соль? Соль, какъ намъ уже извѣстно, есть продуктъ насыщенія, или (что тоже) нейтрализаціи кислоты основаніемъ или основанія кислотой. Соль, слѣдовательно, есть вещество среднее, нейтральное. Растворъ соли нейтраленъ, и онъ не оказываетъ на лакмусъ никакого вліянія, не измѣняетъ его цвѣта.

Возможно поэтому пользоваться лакмусомъ также съ цѣлью опредѣлить, нейтрализовалась-ли данная кислота (или основаніе кислотой) или нѣтъ, т. е., другими словами, есть-ли въ нашей смѣси свободная кислота или основаніе или нѣтъ. Если есть, тогда несомнѣнно измѣнится цвѣтъ лакмусовой бумажки Возможно, далѣе, при помощи лакмуса опредѣлить, сколько требуется кислоты для насыщенія извѣстнаго количества основанія. Возьмемъ 1 кубическій сантиметръ раствора ѣдкаго натра, на который пошло извѣстное количество окиси натрія. Положимъ въ этотъ растворъ лакмусовую бумажку, цвѣтъ ея будетъ синій. Станемъ теперь прибавлять къ этому раствору по каплямъ отмѣренныя количества соляной кислоты до тѣхъ поръ, пока синій цвѣтъ лакмуса не перейдетъ въ красный. За моментъ передъ измѣненіемъ цвѣта основаніе будетъ насыщено кислотой, и образуется поваренная соль. Такимъ образомъ, посредствомъ лакмуса можно опредѣлить, сколько требуется кислоты для насыщенія извѣстнаго количества основанія, т. е., сколько нужно данной кислоты и даннаго основанія для образованія соли.

2) Фенолъ-фталеинъ. Кромѣ лакмуса есть еще другой употребительный индикаторъ — водный и спиртовый растворъ фенолъ-фталеина. Мутный растворъ его подъ вліяніемъ ничтожныхъ количествъ основанія получаетъ красивый фіолетовый цвѣтъ; по прибавленіи кислоты (до насыщенія) онъ обезцвѣчивается.

Фенолъ-фталеиномъ также можно открыть присутствіе кислоты и основанія и можно опредѣлить, сколько кислоты требуется для насыщенія извѣстнаго количества основанія.

Эквивалентныя количества. Изслѣдуемъ вопросъ, въ какихъ количественныхъ отношеніяхъ соединяются основанія и кислоты для образованія солей. Беремъ 39 gr. металла калія, 23 gr. натрія, 7 gr. литія, растворяемъ ихъ въ водѣ, при этомъ получаются растворы окисей этихъ металловъ. Прибавляемъ теперь къ раствору окиси калія соляной кислоты извѣстной концентраціи до тѣхъ поръ, пока синій цвѣтъ раствора лакмуса не перемѣнится въ красный. Зная сколько граммовъ соляной кислоты заключается въ 1 к. с. ея раствора, мы вычислимъ количество соляной кислоты, употребленной для насыщенія даннаго количества ѣдкаго кали (раствора окиси калія). Оказывается 36 gr. Тоже дѣлаемъ съ натріемъ и литіемъ и находимъ, что для насыщенія взятыхъ количествъ окиси натрія и окиси литія требуются тѣже 36 gr. соляной кислоты. Беремъ далѣе магній. Окись магнія нерастворима въ водѣ, но пусть она механически смѣшана съ водой; мы прибавляемъ кислоты до растворенія, при этомъ получается такъ же, какъ и въ предъидущихъ случаяхъ, магніевая соль соляной кислоты. Для растворенія 12 gr. Mg потребно 36 gr. HCl. Точно также для насыщенія $32\frac{1}{2}$ gr. цинка нужно 36 gr. соляной кислоты. Замѣнимъ соляную кислоту сѣрной и повторимъ съ нею всѣ тѣже операціи насыщенія и растворенія. Мы увидимъ, что для насыщенія тѣхъ же самыхъ количествъ металловъ всегда требуется 49 gr. сѣрной кислоты. Закономѣрность замѣчательная: количества металловъ, насыщаемыя одинаковымъ количествомъ одной кислоты, насыщаются равными же количествами другой. Если возьмемъ еще уксусную кислоту, то для насыщенія названныхъ количествъ металловъ требуются опять равныя количества, именно: 60 gr. уксусной кислоты. Количества различныхъ металловъ, соединяющіяся съ равными количествами одной и той же кислоты для образованія соли, называются эквивалентными. Очевидно, количества металловъ, которыя эквивалентны относительно одной кислоты, эквивалентны и относительно всѣхъ другихъ кислотъ.

	36 gr. K;	23 gr. Na;	7 gr. Li;	12 gr. Mg;	$32\frac{1}{2}$ Zn
36 gr. солян. кис.	„	„	„	„	„
49 gr. сѣрн. кис.	„	„	„	„	„
60 gr. укс. кис.	„	„	„	„	„

Обращая вниманіе въ таблицѣ на вертикальные столбцы, напр. 1-й, мы видимъ, что съ 39 gr. K соединяются 39 gr. сол. к., 49 gr. сѣр., к., 60 gr. укс. к. Также въ 2-омъ столбцѣ для 23 gr. Na и т. д., Значитъ, совершенно подобное же разсужденіе объ эквивалентности слѣдуетъ приложить и къ кислотамъ въ отношеніи ихъ къ металламъ.

Мы брали растворы окисей металловъ и насыщали ихъ кислотами, но можно брать и просто металлы и ихъ растворять въ кислотахъ. При этомъ выдѣляется водородъ и, если по раствореніи получимъ нейтральную соль, то въ каждомъ изъ указанныхъ выше случаевъ выдѣлится 1 gr. H. Еслибы мы захотѣли узнать, сколько кислорода соединяется съ указанными эквивалентными количествами металловъ для образованія окисей, то нашли бы, что всегда оказывается 8 gr. кислорода. Слѣдовательно, эквивалентныя между собою количества металловъ эквиваленты (т. е. способны замѣщать другъ друга) и въ окисяхъ (соединяясь съ одинаковымъ количествомъ кислорода; соединяясь же съ кислотами, выдѣляютъ равныя количества водорода.

	39 gr. K;	23 gr. Na;	7 gr. Li;	12 gr. Mg;	$32\frac{1}{2}$ Zn.
1 gr. H	„	„	„	„	„
8 gr. O	„	„	„	„	„

Указанная закономѣрность важна въ томъ отношеніи, что позволяетъ намъ во многихъ случаяхъ опредѣлять, не производя анализа, сколько граммовъ кислоты требуется для насыщенія даннаго количества металла и обратно. Напримѣръ: если мы знаемъ, что 7 gr. литія соединяются съ 36 gr. сол. кисл. для образованія соли, то ужъ навѣрно можемъ сказать, что тѣже 7 gr. Li бтдутъ соединяется съ 49 gr. сѣрной кисл., 60 gr. уксусной и т. д.

Двойное разложеніе солей. Приведемъ еще доказательство существованія эквивалентныхъ количествъ. Для этого намъ придется познакомиться съ такъ называемыми реакціями двойного разложенія солей. (Реакціями вообще называются всякія химическія измѣненія).

Возьмемъ двѣ соли: 1) натровую соль сѣрной кислоты (такъ называемую глауберову соль) и 2) кальціевую соль соляной

кислоты. Станемъ дѣйствовать одной солью на другую; въ результатѣ химической реакціи получается вмѣсто прежнихъ двѣ новыя соли, именно: 1) натровая соль соляной кислоты и 2) кальціевая соль сѣрной кислоты (гипсъ), которая выдѣляется въ видѣ осадка*). Подобная реакція, при которой изъ одной пары солей получается другая пара солей, называется реакціей двойного разложенія солей. Дѣло въ томъ, что первоначальныя соли какъ-бы распадаются на свои составныя части: основаніе и кислоту; при этомъ основаніе первой соли соединяется съ кислотой второй соли, а основаніе второй соли съ кислотой первой:

I-ая соль распадается на окись натрія и сѣрную кислоту,
| |
II-ая соль распадается на соляную кислоту и окись кальція.

Основанія и кислоты, образующія двѣ новыя соли, вполнѣ насыщаютъ другъ друга, такъ какъ ни красная, ни синяя лакмусовая бумажка не мѣняютъ своего цвѣта при соприкосновеніи съ ними. Слѣдовательно, одно и то же количество окиси натрія насыщается въ одной соли сѣрной кислотой, а въ другой соли — соляною; поэтому количества сѣрной и соляной кислотъ, насыщающія равныя количества окиси натрія, тѣмъ самымъ эквивалентны по отношенію къ этой окиси. Разсуждая такимъ-же образомъ, мы найдемъ, что тѣ же количества сѣрной и соляной кислоты эквивалентны и относительно количества окиси кальція, находящагося въ данной соли; а съ другой стороны увидимъ, что извѣстныя количества окиси кальція и натрія эквивалентны относительно сѣрной кислоты и, наконецъ, относительно соляной кислоты.

Границы химическаго превращенія. Перейдемъ теперь къ вопросу о границахъ химическихъ превращеній. Возможно ли по произволу превращать данное вещество въ другое, или существуютъ извѣстныя границы этого превращенія? Такія яв-

*) Въ сущности при двойномъ разложеніи получаются не двѣ, а четыре соли: двѣ первоначальныя и двѣ вновь образовавшіяся; въ растворѣ между ними устанавливается т. наз. химическое равновѣсіе. Но въ данномъ случаѣ получается одно тѣло нерастворимое; оно выдѣляется изъ раствора въ видѣ осадка и двойное разложеніе идетъ почти до конца, т. е., въ растворѣ остается хлоръ и натрій, а весь гипсъ въ осадкѣ.

ленія, какъ ежегодно повторяющееся образованіе флоры на счетъ составныхъ частей воздуха и элементовъ почвы и разнообразнѣйшія превращенія въ растительномъ и животномъ царствахъ какъ бы говорятъ намъ, что измѣненія вещества не имѣютъ предѣловъ. Но съ другой стороны ежедневный опытъ въ невозможности превращенія камня въ хлѣбъ, свинца въ золото и т. д. показываетъ, что есть граница превращеній однихъ веществъ въ другія. Вопросъ теперь въ томъ, какъ опредѣлить эти границы.

Современная наука разрѣшаетъ этотъ вопросъ такъ. Въ природѣ находится до 70 веществъ, которыхъ пока не удалось разложить. Эти вещества, называемыя элементами, вступаютъ другъ съ другомъ во всевозможныя соединенія и образуютъ всѣ вещества вселенной. При рѣшеніи этого вопроса не обошлось безъ заблужденій, и наука не сразу, а медленно и постепенно дошла до вышеприведеннаго объясненія.

Исторія химіи. Наиболѣе когда-то распространенное въ этомъ отношеніи мнѣніе, ведущее свое начало изъ Азіи и раздѣляемое древними греками, въ лицѣ великихъ своихъ ученыхъ Эмпедокла и Аристотеля, утверждало, что все существующее состоитъ изъ четырехъ стихій: воды, воздуха, огня и земли. Вселенная — думали они — наполнена индифферентнымъ веществомъ, имѣющимъ въ разныхъ мѣстахъ различныя свойства. Говоря о водѣ-стихіи, греки не имѣли въ виду воды въ прямомъ смыслѣ этого слова: на ихъ языкѣ слово „вода-стихія“ было отвлеченное понятіе, выражающее жидкое состояніе и низкую температуру веществъ. Также и „земля, огонь, воздухъ“, какъ стихіи, являются лишь абстрактными понятіями и ихъ не должно понимать въ прямомъ значеніи этихъ словъ. Въ основѣ этого ученія легло, по всей вѣроятности, ясное раздѣленіе тѣлъ на газы (какъ воздухъ), жидкости (какъ вода) и твердыя тѣла (какъ земля). Принимая существованіе лишь четырехъ стихій, лежащихъ въ основѣ всѣхъ веществъ вселенной, естественно было допустить возможность самыхъ разнообразныхъ превращеній однихъ тѣлъ въ другія. Какъ слѣдствіе такихъ теоретическихъ сужденій, явилось стремленіе къ подобнымъ превращеніямъ. Но греки не шли дальше теоретическихъ выкладокъ, и только арабскіе ученые, въ рукахъ которыхъ сосредоточились въ средніе вѣка всѣ научныя изслѣ-

дованія, стали опытнымъ путемъ стремиться къ разрѣшенію вышеуказаннаго вопроса. Черезъ Испанію они внесли въ Европу любовь къ изслѣдованіямъ вопросовъ подобнаго рода, и съ того времени является много адептовъ этой науки, извѣстной подъ именемъ алхиміи. Самымъ блестящимъ представителемъ арабской науки былъ профессоръ въ Кордовѣ Джаффаръ (или Geber), жившій въ VIII вѣкѣ по Р. Х. Развитыя имъ идеи господствовали въ наукѣ до начала прошлаго столѣтія.

По воззрѣнію алхимиковъ въ природѣ существуютъ 3 элемента: mercurius, sulfur, sal. И тутъ мы должны оговориться, что подъ словомъ mercurius они не понимали ртуть точно такъ же, какъ sulfur и sal на языкѣ алхимиковъ не соотвѣтствовала нашей сѣрѣ и соли; ихъ элементы выражали лишь опредѣленныя свойства вещества. Называя какое-нибудь вещество mercurius, алхимики этимъ обозначали, что оно обладаетъ металлическимъ свойствомъ и неспособностью горѣть. Подъ словомъ sulfur они понимали летучесть вещества и его способность горѣть, а sal обозначало вещество твердое, землистаго вида и негорючее. Всѣ вещества природы обладали, по мнѣнію алхимиковъ какими-нибудь изъ свойствъ этихъ элементовъ. Напримѣръ: золото представляетъ почти чистый Mercurius, такъ какъ при прокаливаніи не окисляется (значитъ нѣтъ въ немъ горючаго принципа); свинецъ содержитъ мало Mercurius'a, но много sulfur и еще больше sal. Алхимики полагали, что стоитъ изъ неблагороднаго металла удалить свойства sulfur и sal, и мы будемъ имѣть чистый Mercurius. Но стремленія превращать желѣзо въ золото не увѣнчались успѣхомъ. Трансмутація неблагородныхъ металловъ въ благородные не удалась. Виды на возможность подобныхъ превращеній въ настоящее время не больше, чѣмъ въ эпоху возникновенія алхимическихъ стремленій.

Упомянемъ здѣсь, что первые химическіе опыты могли привести алхимиковъ къ мысли о трансмутаціи. Алхимики брали, напр., свинцовый блескъ и получали изъ него свинецъ; затѣмъ изъ свинца получали серебро; естественно было думать, что подобнымъ образомъ можно достигнуть превращеній и въ золото. Ошибка ихъ была въ томъ, что въ данномъ случаѣ они имѣли дѣло вовсе не съ превращеніемъ, а съ простымъ извлеченіемъ изъ свинцоваго блеска содержащагося уже тамъ свинца, а изъ

свинца находящагося въ немъ серебра. Какъ извѣстно, и нынѣ главная масса серебра получается изъ природнаго свинца.

Но нельзя сказать, чтобѣ всѣ усилія алхимиковъ прошли безслѣдно. При своихъ работахъ они открыли сильныя кислоты (азотную, сѣрную, соляную и др.). Только благодаря этимъ открытіямъ и сталъ возможенъ дальнѣйшій прогрессъ химіи; такъ, при помощи кислотъ добывается много веществъ, гораздо болѣе полезныхъ золота, котораго такъ прилежно, но тщетно доискивались алхимики.

Изъ средневѣковыхъ ученыхъ-алхимиковъ слѣдуетъ упомянуть о монахѣ Эрфуртскаго монастыря Basilius Valentinus'ѣ и его сочиненіи: Currus triumphalis Antimonii (нач. XV в.). Въ немъ мы видимъ уже настоящаго ученаго химика, который умѣлъ получать различныя соединенія одного и того же элемента. Basilius Valentinus бралъ природный сурьмянистый блескъ, отсюда получалъ бѣлый порошокъ — окись сурьмы, затѣмъ жидкость — хлористую сурьму и, наконецъ, вновь образовалъ сѣрнистыя соединенія. Онъ открылъ соляную кислоту.

Въ началѣ XVIII-го вѣка явилось въ наукѣ новое теченіе, похожее на современное. Но не смотря на новые, болѣе вѣрные взгляды, проникшіе въ науку, выработка правильнаго взгляда на горѣніе продолжалась довольно долго. Первую гипотезу, стремившуюся объяснить горѣніе, представили Бехеръ и Сталь (въ своемъ сочиненіи Fundamenta Chemiae 1723 г.). По ихъ мнѣнію всѣ тѣла, способныя горѣть, состоятъ изъ горючаго вещества, названнаго флогистономъ, и изъ другого элемента, имѣющаго особыя свойства для каждаго тѣла. Чѣмъ больше тѣло содержитъ флогистона, тѣмъ лучше оно горитъ. При нагрѣваніи флогистонъ улетучивается. Окисленіе металла, по мнѣнію Бехера и Сталя, состоитъ въ расщепленіи его на флогистонъ и окись металла; при чемъ первый во время этого процесса выдѣляется, а второй остается. Слѣдовательно, по мнѣнію этихъ ученыхъ, окись металла должна быть легче самого металла, изъ котораго она получается. Но въ этомъ-то и состоитъ основная ошибка этой школы. Тщательно произведенный опытъ приводитъ какъ разъ къ обратнымъ заключеніямъ: окись металла всегда оказывается тяжелѣе послѣдняго, и это потому, что окисленіе металловъ есть соединеніе ихъ съ кислородомъ, а сумма вѣса двухъ ве-

ществъ, очевидно, должна быть больше вѣса одного изъ слагаемыхъ. Правда впослѣдствіи Сталю сдѣлался извѣстнымъ тотъ фактъ, что при окисленіи вѣсъ тѣла увеличивается, но онъ не находилъ въ этомъ фактѣ противорѣчія своей теоріи, а, напротивъ, утверждалъ, что онъ именно и подтверждаетъ ее, потому что флогистонъ легче воздуха и, соединяясь съ тѣломъ, стремится поднять его, уменьшить его вѣсъ; слѣдовательно, тѣло, потерявшее флогистонъ (а это по Сталю имѣетъ мѣсто при окисленіи), должно стать тяжелѣе. Но такое объясненіе противорѣчитъ свойствамъ газовъ: они также подвержены силѣ тяжести и наравнѣ съ другими тѣлами притягиваются землею. Правильная оцѣнка фактовъ была представлена лишь въ концѣ XVIII-го вѣка извѣстнымъ французскимъ химикомъ Лавуазье. Онъ доказалъ, что металлъ не есть сложное вещество, какъ это утверждали Бехеръ и Сталь, видѣвшіе въ металлѣ соединеніе окиси съ флогистономъ, а есть вещество простое, до сихъ поръ, по крайней мѣрѣ, не поддающееся разложенію, что, напротивъ, сложное тѣло есть окись металла, представляющая его соединеніе съ кислородомъ воздуха. Такія простыя неразлагаемыя вещества, какъ металлы, носятъ въ современной химіи названіе элементовъ. Ихъ считаютъ въ настоящее время до 70. Лавуазье составилъ и списокъ простыхъ тѣлъ, который немного отличается отъ нашей таблицы элементовъ. Въ таблицѣ Лавуазье помѣщены, между прочимъ, въ числѣ простыхъ тѣлъ: ѣдкое кали, ѣдкій натръ, известь и магнезія. Въ его время еще не умѣли разлагать этихъ тѣлъ. Сложность ѣдкихъ щелочей доказалъ въ 1807 г. англичанинъ Гумфри Дэви, разложивши ихъ при помощи гальваническаго тока на металлъ и кислородъ.

Таблица элементовъ.

Группа I.	Группа II.	Группа III.	Группа IV.
Водордъ — H.	Литій — Li.	Бериллій — Be.	Скандій — Sc.
Углеродъ — C.	Боръ — B.	Титанъ — Ti.	Галлій — Ga.
Азотъ — N.	Фторъ — F.	Ванадій — V.	Германій — Ge.
Натрій — Na.	Хромъ — Cr.	Селенъ — Se.	Рубидій — Rb.
Магній — Mg.	Марганецъ — Mn.	Цирконій — Zr.	Иттрій — Y.
Алюминій — Al.	Кобальтъ — Co.	Молибденъ — Mo.	Ніобій — Nb.
Кремній — Si.	Никкель — Ni.	Палладій — Pd.	Рутеній — Ru.
Фосфоръ — P.	Мѣдь — Cu.	Церій — Ce.	Родій — Rh.
Сѣра — S.	Цинкъ — Zn.	Вольфрамъ — W.	Индій — In.
Хлоръ — Cl.	Мышьякъ — As.	Осмій — Os.	Теллуръ — Te.
Кальцій — Ca.	Бромъ — Br.	Иридій — Ir.	Цезій — Cs.
Желѣзо — Fe.	Стронцій — Sr.	Талій — Tl.	Лантанъ — La.
Калій — K.	Серебро — Ag.	Торій — Th.	Дидимъ — Di.
Кислородъ — O.	Кадмій — Cd.		Иттербій — Ib.
	Олово — Sn.		Танталъ — Ta.
	Сурьма — Sb.		
	Іодъ — J.		
	Барій — Ba.		
	Платина — Pt.		
	Золото — Au.		
	Ртуть — Hg.		
	Свинецъ — Pb.		
	Висмутъ — Bi.		
	Уранъ — Ur.		

Мы видимъ, что въ таблицѣ при названіи каждаго элемента стоитъ буква — это его химическое обозначеніе. Въ большинствѣ случаевъ элементы обозначаются начальными буквами ихъ латинскихъ названій; такъ: знакъ кислорода O — отъ латинскаго его названія oxygenium, знакъ углерода C — отъ латинскаго carbonium, водородъ H — отъ hydrogenium, азотъ N — отъ nitrogenium (это — вещество, образующее селитру), желѣзо — отъ латинскаго ferrum etc. Выгода такого обозна-

ченія состоитъ не только въ томъ, что мы въ немъ имѣемъ какъ-бы международный языкъ для выраженія химическихъ соединеній, но еще въ томъ, что этими знаками каждое вещество можно обозначить кратко и точно, т. е., указать его составъ. Такъ, напримѣръ, поваренная соль обозначается двумя буквами NaCl, указывающими намъ, что соль эта состоитъ изъ натрія и хлора.

Четырнадцать элементовъ первой группы (кромѣ Al и Si) входятъ въ составъ каждой органической ткани, каждой растительной и животной клѣточки, отсюда понятна ихъ распространенность въ природѣ.

Алюминій и кремній очень распространены въ минеральномъ царствѣ; такъ, окись Si образуетъ песокъ, различныя горныя породы. Ихъ можно назвать, поэтому, неорганическими элементами.

Азотъ (N), соединяясь съ водородомъ, даетъ амміакъ, соединяясь же съ кислородомъ — азотную кислоту.

Натрій (Na) есть составная часть поваренной соли; находится въ залѣ морскихъ растеній.

Калій — въ золѣ растеній суши.

Фосфорныя соли находятся въ золѣ растеній; онѣ необходимы для нормальнаго развитія послѣднихъ. Соли фосфорной кислоты въ видѣ костяной муки, суперфосфатовъ являются, поэтому, важнѣйшими удобрительными веществами.

Сѣра (S), самородная, встрѣчается въ области вулкановъ. Очень распространены соли сѣрной кислоты (гипсъ).

Хлоръ (Cl) есть составная часть поваренной соли (NaCl).

Кальціевы соли угольной кислоты образуютъ мраморъ, известнякъ и мѣлъ.

Желѣзо (Fe) въ природѣ распространено въ видѣ магнитнаго, краснаго и бураго желѣзняка. Изъ этихъ рудъ добывается желѣзо. Большинство метеоритовъ содержитъ самородное желѣзо. На землѣ самородное желѣзо не встрѣчается, такъ какъ оно легко окисляется, ржавѣетъ.

Вторая группа заключаетъ менѣе распространенные элементы, изъ которыхъ многіе имѣютъ важное практич. значеніе.

Литій (Li) даетъ красное окрашиваніе пламени.

Натровая соль борной кислоты, называемая бурой, употребляется при запайкѣ металловъ.

Плавиковая кислота (соединеніе водорода съ фторомъ) служитъ для гравированія на стеклѣ.

Хромъ отличается тѣмъ, что соединенія его окрашены; напримѣръ, каліева соль (хромикъ) — краснаго цвѣта.

Нѣкоторыя соединенія марганца измѣняютъ подъ вліяніемъ различныхъ реагентовъ свой цвѣтъ (минеральный хамелеонъ $KMnO_4$.)

Кобальтъ похожъ на желѣзо. Никкель спутникъ желѣза; такъ какъ онъ не ржавѣетъ, то употребляется для покрыванія желѣзныхъ предметовъ (никкелированіе); изъ него чеканится мелкая германская монета.

Мѣдь прекрасный проводникъ электричества; всѣ проводы въ электрическихъ приборахъ, гдѣ возможно, дѣлаются изъ мѣди. Сплавъ цинка съ мѣдью — латунь (изъ нея дѣлаются самовары).

Кислородное соединеніе мышьяка есть обыкновенный ядъ, называемый въ общежитіи неправильно мышьякомъ (на самомъ дѣлѣ мышьяковистая кислота).

Бромъ (Br) по химическимъ свойствамъ близокъ къ Cl.

Стронцій похожъ на Ca; соли стронція примѣняются въ пиротехникѣ (для полученія краснаго огня фейерверковъ).

Кадмій (Cd) спутникъ Zn.

Олово (Sn) съ мѣдью даетъ сплавъ — бронзу.

Сурьму (Sb) изслѣдовалъ еще Basilius Valentinus и рекомендовалъ ея соединенія, какъ лекарственныя средства. Типографскій металлъ есть сплавъ свинца и сурьмы.

Іодъ (J) аналогъ хлора и брома.

Барій (Ba) аналогъ Ca и Sr.

Платина (Pt) тугоплавкій металлъ; изъ него дѣлается химическая посуда: тигли, чашки и пр. Всего больше (до 90%) добываютъ платины на Уралѣ (до 200 пуд. ежегод.).

Ртуть (Hg) употребляется при работахъ съ газами. Хлористое соединеніе ртути (сулема) есть обеззараживающее средство и вмѣстѣ съ тѣмъ сильный ядъ, какъ всѣ соединенія ртути.

Висмутъ (Bi) — хрупкій металлъ; образуетъ легкоплавкіе сплавы.

Урановыя соли дѣйствуютъ на завернутую въ бумагу свѣточувствительную пластинку; примѣняются въ фотографіи и въ стекляномъ производствѣ.

Въ III-ей группѣ помѣщены элементы, хорошо изслѣдованные въ химическомъ отношеніи, но имѣющіе пока еще мало примѣненій.

Элементы IV-ой группы далеко не всѣ достаточно изслѣдованы.

Законы стехіометріи. Обратимся теперь къ изслѣдованію основныхъ законовъ химіи. такъ называемыхъ, стехіометрическихъ законовъ. Они относятся къ количественному составу химическихъ соединеній, къ вѣсовымъ количествамъ вещества, или, точнѣе, къ массамъ, вступающимъ въ химическія соединенія.

Изъ механики извѣстно, что вѣсъ равенъ массѣ, умноженной на ускореніе силы тяжести. Пусть P будетъ вѣсъ тѣла, M — его масса, g — ускореніе силы тяжести, тогда $P = M. g$ Масса тѣла есть величина постоянная; она остается тою-же, будетъ-ли тѣло на экваторѣ или на полюсѣ, на землѣ или на солнцѣ или на лунѣ. Величина же силы тяжести, измѣняется въ зависимости отъ того, находится-ли тѣло на экваторѣ или на полюсѣ, на землѣ или другихъ планетахъ (на солнцѣ вѣсъ въ 28 разъ больше, чѣмъ на землѣ), а потому и вѣсъ измѣняется въ зависимости отъ мѣстонахожденія тѣла. Тѣло, вѣсящее на экваторѣ 1 граммъ, вѣситъ на полюсѣ нѣсколько больше грамма, а на солнцѣ 28 грам. Слѣдовательно, удобнѣе законы относить не къ вѣсу, а къ массѣ. Можно говорить и о вѣсѣ, но тогда надо помнить, что вѣсъ измѣняется съ перемѣной мѣста, что онъ пропорціоналенъ массѣ лишь только въ опредѣленномъ мѣстѣ. Если опредѣлить вѣсъ въ одномъ мѣстѣ и затѣмъ взвѣсить его въ другомъ мѣстѣ (напримѣръ, въ нашемъ городѣ и въ Парижѣ), то не получимъ той же самой величины; необходимо сдѣлать поправку на ускореніе силы тяжести. Итакъ, если мы будемъ говорить о вѣсѣ, то только для опредѣленнаго мѣста.

Законъ сохраненія вещества. Первый законъ стехіометріи есть законъ сохраненія вещества. Понятіе о вѣчности вещества какъ разъ противоположно общепринятому взгляду на различныя явленія. Мы видимъ въ общежитіи, что вещество уничтожается; свѣча, напримѣръ, сгораетъ. Но мы уже выяснили выше, что вещество свѣчи не исчезаетъ, а образуются невидимые продукты горѣнія, причемъ вѣсъ продуктовъ горѣнія какъ разъ равенъ вѣсу горючаго вещества плюсъ кислородъ воздуха. Когда мы видимъ громадное, покрытое листьями дерево, то на первый взглядъ намъ не понятно, откуда оно взялось;

повидимому, оно выросло изъ ничего. На самомъ же дѣлѣ дерево растетъ только потому, что поглощаетъ изъ воздуха угольную кислоту, а своими корнями оно высасываетъ изъ земли воду вмѣстѣ съ нѣкоторыми солями, въ ней растворенными. Изъ поглощенныхъ газовъ и жидкостей образуются сложными химическими процессами соки дерева и твердыя части, придающія ему форму. Значитъ, обыденный взглядъ на явленія не совпадаетъ съ истиной. Мы утверждаемъ, что при химическихъ реакціяхъ масса веществъ до реакціи равна массѣ веществъ послѣ реакціи. Вещество не творится и не пропадаетъ; оно лишь видоизмѣняется.

Для доказательства воспользуемся реакціей двойного разложенія. Возьмемъ баріеву соль соляной кислоты и станемъ дѣйствовать на нее сѣрной кислотой; при взаимодѣйствіи этихъ двухъ веществъ образуется бѣлый осадокъ баріевой соли сѣрной кислоты, а въ растворѣ мы имѣемъ соляную кислоту: баріева соль соляной кислоты + сѣрная кислота = баріевой соли сѣрной кислоты + соляная кислота.

Вѣсъ вновь образовавшихся соединеній равенъ вѣсу соединеній, взятыхъ для реакціи. Опытъ обставляютъ слѣдующимъ образомъ. Берутъ стеклянный сосудъ, резервуаръ котораго раздѣленъ на два колѣна. Въ одно колѣно наливается растворъ хлористаго барія, въ другое сѣрная кислота. Сосудъ запаивается и взвѣшивается. На чувствительныхъ вѣсахъ въ безвоздушномъ пространствѣ можно вѣсъ тѣла опредѣлить съ точностью до 0,0000001 его части. (Можно произвести точное взвѣшиваніе и въ воздухѣ, но для этого необходимо сдѣлать поправки на давленіе, температуру, на содержаніе водяныхъ паровъ въ воздухѣ). Затѣмъ наклоняютъ сосудъ такимъ образомъ, чтобы жидкости смѣшались. Тогда произойдетъ вышеуказанная реакція двойнаго разложенія. По окончаніи реакціи снова всвѣшиваютъ сосудъ. Оказывается, что разница въ вѣсѣ его до и послѣ реакціи не превышаетъ 0,0000001. Незначительная разница, однако, существуетъ, и мы собственно вправѣ сказать только, что законъ дѣйствуетъ съ точностью до 0,0000001 первоначальной массы.

Для доказательства закона вѣчности матеріи, Стасъ произвелъ слѣдующій полный синтезъ. Онъ взялъ іодъ и серебро, опредѣлялъ вѣсъ ихъ въ отдѣльности, хотѣлъ соеди-

нить ихъ и затѣмъ взвѣсить полученное іодистое серебро. Но твердыя вещества очень медленно дѣйствуютъ другъ на друга. Если взять кусокъ іода и серебра и приложить ихъ другъ къ другу, то взаимодѣйствія почти не будетъ. Уже давно извѣстно, что „corpora non agunt, nisi fluida sunt“ — вещества способны реагировать только въ жидкомъ и газообразномъ состояніи. Далѣе, каждое вещество должно быть совершенно чисто и однородно. А между тѣмъ іодъ содержитъ различныя примѣси (металлическое желѣзо, хлоръ и другія вещества). Его нужно очистить; въ виду того что онъ летучъ, его можно отдѣлить отъ нелетучихъ веществъ.

Стасъ бралъ монету, растворялъ ее въ азотной кислотѣ и получилъ такимъ образомъ серебряную соль азотной кислоты (въ растворѣ); къ этой серебряной соли онъ прибавлялъ соляной кислоты и получалъ серебряную соль соляной кислоты (въ видѣ творожистаго осадка). Этотъ осадокъ онъ промывалъ дистиллированной водой. При сплавленіи его съ содой (натровой солью угольной кислоты) образовалась поваренная соль и чистое серебро. Оказывается, что даже такъ очищенное серебро еще недостаточно чисто. Серебро при нагрѣваніи до 1000° обращается въ жидкость, около 2000° кипитъ. Стасъ рѣшился перегонять серебро и такимъ образомъ еще разъ очистить его. Онъ взялъ два кубическихъ куска извести. На одной поверхности каждаго изъ кусковъ онъ пробуравилъ по 2 ямки A и B, которыя сообщались между собою каналомъ c. Затѣмъ онъ накладывалъ одинъ кусокъ извести на другой такимъ образомъ, чтобы ямки верхняго куска приходились какъ разъ надъ ямками нижняго и верхній каналъ надъ нижнимъ (рис. 5): получилось нѣчто, похожее на реторту A и пріемникъ B, сообщающіеся между собою каналомъ c. Сбоку онъ пробуравилъ особый ходъ, въ который входилъ кранъ Даніеля. Серебро помѣ-

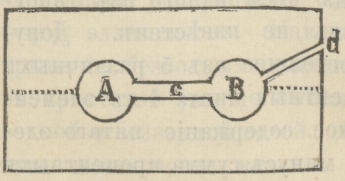


Рис. 5.

A-пріемникъ.
B-реторта.
c-каналъ.
Черезъ d входитъ пламя изъ крана Даніеля.

щалось въ реторту, и благодаря высокой температурѣ пламени гремучаго газа, перегонялось черезъ каналъ с въ пріемникъ А. Подобнымъ образомъ Стасъ получилъ совершенно чистое серебро. Имѣя чистый іодъ и чистое серебро, Стасъ вычислилъ, сколько нужно каждаго изъ этихъ элементовъ для образованія іодистаго серебра. Затѣмъ онъ дѣйствовалъ серебромъ на іодъ, предварительно превративъ ихъ въ растворимыя соединенія. Въ присутствіи воды сѣрнистый газъ переводитъ іодъ въ іодисто-водородную кислоту. Серебро растворялось въ азотной кислотѣ. При взаимодѣйствіи азотно-кислаго серебра и іодисто-водородной кислоты происходитъ іодистое серебро; оно выдѣляется въ видѣ желтаго осадка, который отмывается водой отъ азотной кислоты, образовавшейся въ растворѣ.

Для опыта Стасъ бралъ 160,2752 грам. іода и 136,3547 грам. серебра, т. е, всего іода и серебра 296, 6299 грам., а получилъ іодистаго серебра 296,6240 гр. Слѣдовательно, потеря при опытѣ было 0,0059 гр.

Такимъ образомъ и здѣсь оправдался законъ сохраненія вещества въ предѣлахъ погрѣшности опыта.

Примѣненіе закона сохраненія вещества. Указанный законъ примѣняется очень часто при химическихъ работахъ для контроля анализа. Вѣсъ взятаго для анализа соединенія долженъ равняться суммѣ вѣсовъ его составныхъ частей. Возьмемъ опредѣленное количество поваренной соли, напримѣръ, 100 грмм. (поваренная соль состоитъ изъ двухъ элементовъ — натрія и хлора). Анализируемъ эту соль. Анализъ показалъ, что на 39,87% натрія приходится 60.11% хлора, слѣдовательно, на 100 частей поваренной соли приходится 99,98% натрія и хлора. Ошибка крайне незначительная — на 0,02: она находится въ предѣлахъ погрѣшности опыта, такъ что можно сказать, что вѣсъ или масса даннаго соединенія равняется суммѣ вѣсовъ (или массъ) его составныхъ частей. Можно пользоваться этимъ закономъ еще въ томъ случаѣ, когда вѣсъ одного изъ дѣйствующихъ или происходящихъ тѣлъ не извѣстенъ. Допустимъ, что имѣется соединеніе, состоящее изъ 5 различныхъ элементовъ. Если опредѣлить процентныя числа 4-хъ элементовъ, то легко вычислить процентное содержаніе пятаго элемента: оно будетъ равняться 100% минусъ сумма процентныхъ чиселъ 4-хъ другихъ элементовъ. Положимъ, что произведенъ

анализъ уксусной кислоты. Она состоитъ изъ углерода (С), водорода (Н) и кислорода (О). С и Н можно точно и легко опредѣлить, а потому вычисляемъ процентныя содержанія С и Н и вычитаемъ ихъ сумму изъ 100%, тогда получаемъ %О. Углерода оказывается 40%, водорода 6,67%; слѣдовательно, кислорода будетъ 100% — (40% + 6,67%) = 53,33%. Такимъ образомъ, на основаніи закона сохраненія вещества мы опредѣлили процентное содержаніе кислорода въ уксусной кислотѣ.

Законъ постоянства состава. Перейдемъ ко второму закону стехіометріи — закону постоянства состава, который гласитъ: отношеніе массъ составныхъ частей однороднаго химическаго соединенія всегда постоянно и не зависитъ ни отъ физическихъ условій, ни отъ способа образованія соединенія. Вода, напримѣръ, какъ извѣстно, состоитъ изъ Н и О; по второму закону отношеніе массы Н къ массѣ О постоянно одинаково, будетъ-ли вода въ жидкомъ, твердомъ (ледъ) или парообразномъ состояніи. Безразлично также, какимъ способомъ получается вода. Такъ, можно воду получить, зажигая водородъ на воздухѣ или въ чистомъ кислородѣ; можно воду получить, пропуская водородъ черезъ трубку, наполненную раскаленною окисью мѣди. Во всѣхъ этихъ случаяхъ составъ воды одинъ и тотъ-же. Что второй стехіометрическій законъ справедливъ, доказано тысячами анализовъ.

Обращаемъ вниманіе на то, что если вещество не однородно, то дѣйствіе второго закона не имѣетъ мѣста. Многія соли образуютъ зачастую съ водой такъ называемыя соли — гидраты, напримѣръ, мѣдный купоросъ; онъ представляетъ собой непрочное соединеніе мѣдной соли сѣрной кислоты съ водой. Онъ выкристаллизовывается изъ воднаго раствора въ большихъ синихъ кристаллахъ съ блестящими поверхностями. Синій кристаллъ мѣднаго купороса при лежаніи на воздухѣ вывѣтривается, его блестящая поверхность блекнетъ; поблекшія мѣста имѣютъ форму эллипсисовъ. Наконецъ, вся поверхность бѣлѣетъ, покрываясь безводнымъ слоемъ той же соли. Значитъ, мы теперь въ кристаллѣ уже не имѣемъ однороднаго соединенія, а смѣсь водной и безводной солей. Другой примѣръ представляютъ намъ такъ называемые квасцы. Они бываютъ хромовые и алюминіевые и состоятъ изъ соли съ водой. Хромовые квасцы имѣютъ

фіолетовый цвѣтъ, но этотъ цвѣтъ мало-по-малу измѣняется: вода испаряется, и на тѣхъ мѣстахъ, гдѣ она испарилась, появляются круги; внутри остается фіолетовый цвѣтъ. — Обратимъ кстати вниманіе на правильность круговъ. Если кристаллъ не принадлежитъ къ правильной системѣ, то получаются не круги, а эллипсисы. — Но не одно вывѣтриваніе является причиною ошибки анализа. Есть, наоборотъ, вещества, сильно притягивающія воду изъ воздуха, напримѣръ, фосфорный ангидридъ, хлористый кальцій. Для анализа такихъ веществъ необходимо выбирать кристаллы, не содержащіе влаги. Кромѣ того часто самые прозрачные кристаллы содержатъ включенія; при микроскопическомъ изслѣдованіи шлифа такого кристалла можно замѣтить въ немъ иногда маленькіе пузырьки, — одни, наполненные маточнымъ растворомъ, другіе, наполненные воздухомъ. Такіе кристаллы тоже представляютъ смѣсь: въ нихъ отношеніе массы воды къ соли больше нормальнаго. Нерѣдко алмазы и самые чистые на видъ метталы подъ микроскопомъ обнаруживаютъ самый разнородный составъ.

Упомянемъ здѣсь о знаменитомъ спорѣ англ. химика Пру и французскаго — Бертолле. Пру изслѣдовалъ составъ различныхъ соединеній и пришелъ къ выводу, что одно и тоже вещество независимо отъ физическаго состоянія и способа полученія имѣетъ одинъ и тотъ же составъ. Бертолле изслѣдовалъ другія соединенія и пришолъ къ совершенно обратному заключенію; онъ оспаривалъ справедливость закона постоянства состава. Такъ, при его анализахъ различныя пробы сурика (красный порошокъ) содержали различныя количества свинца и кислорода. Отсюда, по мнѣнію Бертолле, составъ сурика непостояненъ, и это зависитъ отъ того или другого способа его образованія. Наблюденія Бертолле правильны, но онъ невѣрно ихъ истолковалъ. Сурикъ не есть однородное химическое соединеніе, но есть смѣсь, состоящая изъ двухъ соединеній (похожая на растворъ двухъ жидкихъ тѣлъ) — окиси и перекиси свинца.

Законъ кратныхъ отношеній Дальтона. Третій законъ стехіометріи есть законъ кратныхъ отношеній Дальтона. Очень часто случается, что два элемента образуютъ не одно, а два, три и болѣе соединеній. Мы напр., знаемъ два соединенія, изъ которыхъ каждое содержитъ ртуть (Hg) и хлоръ

(Cl). Несмотря на то, что оба соединенія состоятъ илъ ртути и хлора, они рѣзко отличаются другъ отъ друга. Одно изъ этихъ соединеній — сулема — легко растворимо въ водѣ другое — каломель — трудно растворимо; различны также удѣльные вѣса ихъ и другія свойства. Произведемъ анализъ обоихъ соединеній, т. е., опредѣлимъ содержаніе (по вѣсу) ртути и хлора въ каломели и сулемѣ. Оказывается, что каломель содержитъ 84,93% ртути и 15,07% хлора, а сулема содержитъ 73,88% ртути и 26,2% хлора.

$$\text{Каломель} \begin{cases} \text{Hg} — 84{,}93\% \\ \text{Cl} — 15{,}07\%. \end{cases} \quad \text{Сулема} \begin{cases} \text{Hg} — 73{,}8\% \\ \text{Cl} — 26{,}2\%. \end{cases}$$

Заручившись результатомъ этого анализа, положимъ теперь, что имѣемъ 100 частей ртути и спросимъ себя: 1) сколько нужно присоединить хлора къ 100 частямъ ртути для образованія каломели? 2) сколько нужно присоединить хлора къ 100 частямъ ртути для образованія сулемы?

Дать отвѣтъ на эти два вопроса не трудно. Для этого мы разсуждаемъ такъ. Въ каломели на 84,93 части ртути приходится 15,07 части хлора, слѣдовательно, на 1 часть ртути приходится хлора $\frac{15{,}07}{84{,}93}$, а на 100 частей ртути хлора нужно $\frac{15{,}07.100}{84{,}93} =$ 17,74; значитъ, для образованія каломели на 100 частей ртути нужно взять 17,74 ч. хлора; это — отвѣтъ на первый вопросъ. Сдѣлаемъ такое же вычисленіе относительно сулемы. На 1 часть Hg въ ней приходится $\frac{26{,}2}{73{,}8}$Cl, а на 100 частей Hg хлора будетъ въ 100 разъ больше, т. е $\frac{26{,}2.100}{73{,}8} = 35{,}50$. Значитъ, для образованія сулемы на 100 частей ртути нужно взять 35,50 хлора.

Въ каломели на 100 частей Hg — 17,74 Cl.
Въ сулемѣ на 100 частей Hg — 35,50 Cl.

Сравнивъ количества хлора, соединяющіяся съ однимъ и тѣмъ же количествомъ ртути въ обоихъ приведенныхъ соединеніяхъ, мы видимъ, что въ сулемѣ приходится какъ разъ вдвое больше хлора, чѣмъ въ каломели (погрѣшность на 0,02). Слѣдовательно, количества хлора въ каломели и сулемѣ, отнесенныя къ

одному и тому же количеству ртути, относятся между собою, какъ 1 : 2, т. е., какъ говорятъ, находятся въ простомъ кратномъ отношеніи.

Приведемъ еще примѣръ. Есть два вещества, извѣстныхъ подъ названіями болотнаго и маслороднаго газовъ. Анализъ показалъ, что какъ болотный, такъ и маслородный газъ состоятъ изъ водорода (H) и углерода (C); между тѣмъ они значительно отличаются другъ отъ друга. Тотъ же анализъ показалъ, что болотный газъ содержитъ 25% водорода и 75% углерода, а маслородный газъ содержитъ 14,29% водорода и 85,71% углерода.

Болотный газъ $\begin{cases} H - 25\% \\ C - 75\%. \end{cases}$ Маслородный газъ $\begin{cases} H - 14,29\% \\ C - 85,71\%. \end{cases}$

Если поступить по предыдущему, т. е., вычислить, сколько на 100 частей углерода приходится водорода въ болотномъ и маслородномъ газѣ, то найдемъ:

Въ болотномъ газѣ на 100 частей C — 32,33 част. H.

Въ маслородномъ газѣ на 100 частей C—16,16 част. H.

Здѣсь опять на одно и то же количество C приходится въ болотномъ газѣ въ 2 раза больше H, чѣмъ въ маслородномъ (ошибка на 0,01).

Еще примѣръ. Окись свинца представляетъ желтый порошокъ, перекись свинца — бурый порошокъ; окись свинца легко растворяется въ азотной кислотѣ, а перекись не растворяется; между тѣмъ оба эти соединенія содержатъ свинецъ (Pb) и кислородъ (O). Анализъ показываетъ, что на одно и то же количество свинца въ перекиси мы находимъ въ 2 раза больше кислорода, чѣмъ въ окиси.

Сдѣлаемъ теперь общее опредѣленіе закона кратныхъ отношеній: «если 2 элемента a и b образуютъ нѣсколько различныхъ соединеній, то, выразивши составъ всѣхъ этихъ соединеній такимъ образомъ, чтобы количество одной составной части было величиною постоянною, мы замѣчаемъ всегда, что количества другой составной части находятся между собою въ простыхъ кратныхъ отношеніяхъ.» Обозначимъ черезъ a количество той составной части, которая выражена постоянной величиной, а черезъ b_1, b_2, b_3, b_4 .... количества другой составной части; тогда b_1 относится въ b_2, b_2 — къ b_3,, b_2 — къ b_4, b_3 — къ b_4 . . ., какъ простыя цѣлыя числа, именно, какъ 1 : 2, 1:3, 2 : 3 . . . .

Приведемъ еще одинъ примѣръ, иллюстрирующій законъ крат. отношеній. Очень часто встрѣчается нѣсколько солей, образовавшихся изъ одного и того же основанія и одной и той же кислоты; но въ одной изъ этихъ солей кислоты больше, чѣмъ въ другой; слѣдовательно эти соли отличаются другъ отъ друга не качественнымъ составомъ, а различнымъ количественнымъ содержаніемъ кислоты. Та изъ этихъ солей, которая имѣетъ больше кислоты, называется кислой солью и дѣйствуетъ на лакмусъ, какъ кислота; другая же соль называется нейтральною. Возьмемъ, напримѣръ, винокаменную соль (она образуется изъ винной кислоты и окиси калія); эта соль бываетъ кислая и нейтральная. Срѣшивается теперь, не находится-ли количество кислоты кислой винокаменной соли въ кратномъ отношеніи къ количеству той же кислоты нейтральной соли? Беремъ 2 равныхъ вѣсовыхъ количества кислой винокаменной соли. Станемъ теперь одну изъ взятыхъ порцій накаливать, тогда она обуглится: винная кислота распадается и выдѣлится въ видѣ CO_2 и H_2O. Прибавивъ къ остатку вторую порцію кислой соли, получимъ соль нейтральную; слѣдовательно, на одно и то же количество окиси калія въ нейтральной соли находится въ два раза меньше кислоты, чѣмъ въ соли кислой. И здѣсь, значитъ, отправдался законъ кратныхъ отношеній.

Атомистическая гипотеза. Понятіе о химической формулѣ. Законъ кратныхъ отношеній имѣетъ громадное значеніе, такъ какъ на его основаніи Дальтонъ развилъ атомистическую гипотезу. Дѣйствительно, законъ кратныхъ отношеній очень просто понимается при допущеніи атомистическаго строенія вещества. Уже давно греческіе философы полагали, что вещество не сплошь наполняетъ пространство, но состоитъ изъ отдѣльныхъ частей, атомовъ, находящихся другъ отъ друга на нѣкоторомъ (чрезвычайно маломъ) разстояніи. Атомъ по нашему представленію есть весьма ничтожное тѣло съ опредѣленнымъ вѣсомъ; атомы одного и того же вещества имѣютъ одинъ и тотъ же вѣсъ (и массу); напримѣръ, атомы хлора тождественны другъ съ другомъ, точно также атомы ртути и другихъ тѣлъ. Но атомы различныхъ тѣлъ не тождественны другъ съ другомъ, напримѣръ, атомы хлора и ртути.

Благодаря атомистической гипотезѣ мы научились писать такъ называемыя химическія формулы, которыя выражаютъ собою не только качественный составъ тѣла, но также и количественный. Мы видѣли прежде, что сулема состоитъ изъ Hg и Cl, и могли потому сокращенно написать составъ сулемы HgCl; мы знаемъ также, что вода состоитъ изъ H и O, и можемъ написать формулу воды такъ: HO; но эти формулы

показываютъ лишь качественный составъ вещества. Благодаря атомистической теоріи, представляется возможность формулой выразить также и его количественный составъ. Это обстоятельство чрезвычайно важно, такъ какъ нѣтъ никакой возможности удержать въ памяти процентный составъ всѣхъ соединеній. Положимъ, что намъ нужно узнать, сколько на фунтъ Hg надо взять Cl для полученія сулемы. (Такія вычисленія весьма часто встрѣчаются, а процентный составъ тѣлъ трудно запомнить.) Вотъ тутъ то намъ и помогаетъ химическая формула. Возьмемъ нѣсколько примѣровъ. Переведемъ результатъ анализа сулемы и каломели на языкъ атомистической теоріи, тогда сама собою получится формула. Выше мы сказали, что на 100 gr. Hg надо взять 17,74 Cl для полученія каломели,
" " " " " 35,4 Cl для полученія сулемы.

Допускаютъ, что въ каломели на 1 атомъ Hg приходится 1 атомъ Cl, такъ какъ нѣтъ соединеній, которыя были-бы бѣднѣе каломели по содержанію хлора.

Представимъ это въ видѣ двухъ шариковъ (Cl)(Hg) Мы смотримъ на эти шарики не какъ на тождественные, мы говоримъ только, что одинъ изъ нихъ Hg, другой Cl. Намъ уже извѣстно, что на 100 gr. Hg приходится въ каломели 17,74 Cl; допустимъ, что въ 100 gr. ртути находится n ртутныхъ атомовъ; слѣдовательно, въ 17,74 атомахъ хлора также находится n атомовъ (хлорныхъ), такъ какъ въ каломели на каждый атомъ ртути приходится 1 атомъ хлора. Слѣдовательно, n ртутныхъ атомовъ относятся къ n хлорныхъ атомовъ, какъ 100 къ 17,74:

$$\frac{\text{n ртут. атомовъ}}{\text{n хлорн. атомовъ}} = \frac{100}{17{,}74} = \frac{5{,}64}{1}.$$

Въ первой части равенства можно въ числителѣ и знаменателѣ сократить по n, тогда получимъ, что 1 ртутный атомъ тяжелѣе 1 хлорнаго атома въ 5,64 раза. Если теперь примемъ вѣсъ одного атома хлора за единицу, то вѣсъ одного атома ртути будетъ 5,64. Обратимся теперь къ сулемѣ: въ ней на одно и то же количество ртути приходится хлора вдвое больше, чѣмъ въ каломели, т. е., на каждый ртутный атомъ приходится два хлорныхъ атома; мы можемъ это изобразить такъ: $(Hg)\begin{matrix}(Cl)\\(Cl)\end{matrix}$.

При помощи этихъ формулъ можно, зная атомные вѣса ртути и хлора, вычислить, сколько нужно хлора на опредѣленное количество ртути для образованія каломели или сулемы.

Схематическія изображенія каломеля и сулемы наглядно показываютъ намъ, какъ просто законъ кратныхъ отношеній понимается при допущеніи атомистической гипотезы. Въ самомъ дѣлѣ, на каждый атомъ Hg приходится или 1 атомъ Cl (въ каломели), или 2 атома Cl (въ сулемѣ). а на n атомовъ Hg приходится или n атомовъ Cl (въ каломели), или 2n атома Cl (въ сулемѣ), слѣдовательно, количества хлора, соединяющіяся съ однимъ и тѣмъ же количествомъ ртути (съ n атомовъ Hg) относятся между собою, какъ n : 2n, или 1 : 2, т. е., находятся въ простомъ кратномъ отношеніи, а въ этомъ и сущность закона кратныхъ отношеній.

Атомистической гипотезой объясняется также законъ паевъ (или эквивалентныхъ количествъ), изложенный нами выше. Мы видѣли, что 32,5 gr. Zn и 12 gr. Mg. соединяются съ однимъ количествомъ O (почему 32,5 gr. и 12 gr. и названы эквивалентными); весьма естественно допустить (для простоты разсужденія), что на 1 атомъ O приходится 1 атомъ Zn при образованія окиси Zn; равнымъ образомъ, на 1 атомъ O приходится 1 атомъ Mg при образованіи окиси Mg; такъ какъ атомы Mg и Zn имѣютъ опредѣленные вѣса, то эти вѣса и будутъ эквивалентны относительно вѣса атома O; слѣдовательно, эквивалентныя количества цинка и магнія относятся другъ къ другу, какъ ихъ атомные вѣса. Не только эквивалентныя количества Zn и Mg, но также эквивалентныя количества множества другихъ веществъ находятся между собою въ отношеніи ихъ атомныхъ вѣсовъ. Нужно замѣтить, что законъ кратныхъ отношеній и эквивалентныхъ количествъ представляетъ результатъ непосредственнаго опыта, анализа. Поэтому, если атомистическая гипотеза будетъ даже отвергнута, то эти законы все-таки останутся.

Возвратимся къ химическимъ формуламъ. Пусть знакъ Hg обозначаетъ: 1) знакъ ртути, 2) одинъ атомъ ртути, 3) вѣсъ одного атома ртути; тогда формула HgCl говоритъ: 1) что въ каломели находится ртуть и хлоръ, 2) что въ каломели на каждый атомъ ртути приходится 1 атомъ хлора и 3) что на 5,64 Hg (частей) приходитъ 1 часть Cl, (такъ какъ атомные вѣса ртути и хлора предполагаются извѣстными). Равнымъ образомъ фор-

мула сулемы $HgCl_2$ (знакъ Cl_2 обозначаетъ два атома хлора, точно также H_2 обозначаетъ 2 атома водорода и т. д.) говоритъ, что въ сулемѣ находится ртуть и хлоръ, что на каждый атомъ ртути въ сулемѣ приходится два атома хлора и, что на 5,64 частей ртути приходится 2 части хлора.

Атомный вѣсъ какого элемента принять за единицу? Мы принимали за единицу атомный вѣсъ хлора, но это не практично, потому что есть элементы болѣе легкіе, чѣмъ хлоръ; тогда атомный вѣсъ этихъ элементовъ выразился бы дробью. За единицу, поэтому, удобнѣе принять атомный вѣсъ самаго легкаго изъ элементовъ, а такимъ является водородъ. Итакъ, атомный вѣсъ водорода принимаютъ за единицу и атомные вѣса остальныхъ элементовъ относятъ къ этой единицѣ.

Мы знаемъ, что вода состоитъ изъ H и O, а впослѣдствіи увидимъ, что химическая формула воды есть H_2O, т. е., въ водѣ на каждые 2 атома водорода приходится 1 атомъ кислорода; далѣе, количественный анализъ воды показываетъ, что въ ней находится 11,1 % H и 88,9 % O, т. е., кислорода приблизительно въ 8 разъ больше чѣмъ водорода ($\frac{88,9}{11,1} = 8$); а такъ какъ по формулѣ на каждые 2 атома H приходится 1 атомъ O, то отсюда ясно, что 1 атомъ O вѣситъ въ 8 разъ больше, чѣмъ 2 атома H; но вѣсъ одного атома H принимается за единицу, слѣдовательно, вѣсъ атома O будетъ $= 8.2 = 16$. Зная теперь атомные вѣса H и O, мы можемъ по формулѣ воды (H_2O) прямо сказать, что въ ней находится 2 части H и 16 частей O. Далѣе, при знаніи формулы даннаго вещества и атомныхъ вѣсовъ его составныхъ частей, возможно также вычислить и его процентный составъ. Вычислимъ, напримѣръ, процентный составъ воды, зная: 1) что формула воды есть H_2O, 2) что атомный вѣсъ $H = 1$, 3) что атомный вѣсъ $O = 16$. Эти данныя показываютъ, что вода содержитъ 2 части H и 16 частей O, т. е., въ водѣ на 18 частей (16 + 2) приходится 2 части H и 16 частей O. Слѣдовательно, водородъ составляетъ $\frac{2}{18}$ части всей воды, или въ процентахъ $\frac{2.100}{18} = 11,1\%$; кисло-

родъ составляетъ $\frac{16}{18}$ части всей воды, или 88,9%, что, дѣйствительно, подтверждается анализомъ воды.

Можно вычислить атомный вѣсъ Hg, если знать формулу окиси ртути (HgO) и процентное содержаніе въ ней ртути и кислорода. Разсуждая такъ же, какъ при нахожденіи атомнаго вѣса кислорода, мы найдемъ, что атомный вѣсъ Hg = 200 (приблизительно). Зная далѣе формулу каломели (HgCl), атомный вѣсъ Hg и процентное содержаніе ртути и хлора (въ каломели), можно вычислить атомный вѣсъ хлора; онъ равенъ 35,5. (Всѣ атомные вѣса, какъ мы уже сказали, вычисляются по отношенію къ H). Подобнымъ же образомъ находятъ атомные вѣса многихъ элементовъ; такъ, атомные вѣса металловъ мы узнаемъ изъ ихъ окисей. Атомные вѣса всѣхъ элементовъ размѣщаютъ въ таблицы (она будетъ помѣщена въ концѣ курса).

Намъ остается еще рѣшить слѣдующую задачу: дается процентный составъ и атомные вѣса составныхъ частей соединенія и требуется опредѣлить формулу этого соединенія. Пусть, напримѣръ, даны: 1) процентный составъ воды (11,11 % водорода и 88,89 % кислорода), 2) атомный вѣсъ водорода = 1 и 3) атомный вѣсъ кислорода = 16. По этимъ даннымъ требуется теперь вычислить формулу воды. Для этого разсуждаемъ такъ: на 11,11 частей водорода приходится 88,89 частей кислорода; если мы теперь раздѣлимъ 11,11 на атомный вѣсъ водорода $\left(\frac{11,11}{1}\right)$, а 88,89 на атомный вѣсъ кислорода $\left(\frac{88,89}{16}\right)$, тогда, понятно, на каждые $\frac{11,11}{1}$ атомовъ водорода въ водѣ приходится $\frac{88,89}{16}$ или 5,5 атомовъ кислорода; числа 11,11 и 5,5 находятся между собою въ отношеніи 11,11 : 5,5 = 2 : 1, т. е., на 2 атома H приходится 1 атомъ O; итакъ формула воды будетъ H_2O. Такимъ образомъ, стоитъ только процентныя числа составныхъ элементовъ соединенія раздѣлить на соотвѣтственные атомные вѣса, и мы получаемъ частныя, которыя относятся другъ къ другу, какъ количества атомовъ составныхъ элементовъ въ искомой формулѣ. Что это дѣйствительно такъ, можно доказать и въ общемъ видѣ. Пусть формула какого-нибудь соединенія будетъ A_xB_y (при чемъ A есть атомный вѣсъ перваго

елемента, B — атомный вѣсъ второго элемента, x — число атомовъ I-го элемента, y — число атомовъ II-го элемента). Вычислимъ теперь процентный составъ. Первый элементъ составляетъ $\frac{xA}{xA+yB}$ часть всего соединенія ($xA + yB$ представляютъ вѣсъ всего соединенія), или въ процентахъ $\left(\frac{xA \cdot 100}{xA+yB}\right)\%$; второй элементъ составляетъ $\frac{yB}{xA+yB}$ часть всего соединенія, или $\left(\frac{yB \cdot 100}{xA+yB}\right)\%$. Раздѣлимъ эти процентныя числа на атомные вѣса соотвѣтственныхъ элементовъ, тогда получимъ $\frac{xA \cdot 100}{A(xA+yB)}$ и $\frac{yB \cdot 100}{B(xA+yB)}$. Посмотримъ, въ какомъ отношеніи находятся между собою эти двѣ дроби? $\frac{xB \cdot 100}{A(xA+yB)} : \frac{yB \cdot 100}{B(xA+yB)} = x : y$ (по сокращеніи), т. е., эти дроби относятся другъ къ другу, какъ количества атомовъ (составныхъ элементовъ) въ формулѣ A_xB_y, что и требовалось доказать. Попробуемъ теперь такимъ же способомъ найти формулу уксусной кислоты. Процентный составъ уксусной кислоты слѣдующій: C (углерода) — 40,00 %, H — 6,67 %, O — 53,33 %, атомный вѣсъ C = 12, H = 1, O = 16, раздѣлимъ 40 на 12, 6,67 на 1, 53,33 на 16, тогда получимъ: 1) 3,3; 2) 6,67; 3) 3,3; полученныя числа показываютъ намъ отношенія количествъ атомовъ C, H и O въ уксусной кислотѣ; 3,3 : 6,67 : 3,3 = 1 : 2 : 1, т. е., въ уксусной кислотѣ на каждый атомъ C приходится 2 атома H и 1 атомъ O; слѣдовательно, формула уксусной кислоты будетъ CH_2O (собственно $C_1H_2O_1$, но единицу принято не писать). Конечно, мы съ тѣмъ-же правомъ могли-бы формулу уксусной кислоты написать такъ: $C_2H_4O_2$ или $C_3H_6O_3$, или $C_4H_8O_4$ и т. д., потому что разъ на 1 атомъ C приходится 2 атома H и 1 атомъ O, то на 2 атома C приходится 4 атома H и 2 атома O и т. д. Равнымъ образомъ, полученнную нами прежде формулу воды могли-бы изобразить такъ: H_4O_2 или H_6O_3 и т. д., такъ какъ эти формулы даютъ намъ одинъ и тотъ же процентный составъ. Пока для насъ безразлично, какую изъ этихъ формулъ написать, но съ введеніемъ понятія о химической частицѣ и по познакомленіи съ законами о газахъ мы увидимъ, что изъ всѣхъ этихъ формулъ вѣрной окажется лишь одна.

Понятіе о частицѣ. Станемъ дѣлить какое-нибудь тѣло, напримѣръ, 1 грам. каломели на 2, 4, 8 и т. д. частей; при каждомъ послѣдовательномъ дѣленіи мы получимъ все меньшія и меньшія количества каломели и вполнѣ естественно, что въ концѣ концовъ наступитъ моментъ, когда каломель уже не раздѣлится больше на еще меньшія части каломели, а распадется на свои составные элементы, т. е., на ртутные и хлорные атомы. Самое меньшее количество каломеля, распадающееся при дальнѣйшемъ дѣленіи на атомы, называется частицей или молекулой. Слѣдовательно, атомы, соединяясь другъ съ другомъ, образуютъ частицы (молекулы), соединеніе же послѣднихъ между собою ведетъ къ образованію всевозможныхъ тѣлъ природы. Нужно замѣтить, что раздѣленіе тѣла на частицы достигается физическими способами, напримѣръ, превращеніемъ тѣлъ въ парообразное состояніе; раздѣленіе же частицы на атомы гораздо труднѣе и можетъ быть достигнуто лишь химическимъ путемъ. Частицы различныхъ тѣлъ могутъ состоять изъ различнаго числа атомовъ, но частицы одного и того же тѣла тождественны другъ съ другомъ, т. е., сосоятъ изъ одинаковаго числа однородныхъ атомовъ.

Очевидно, что каковъ процентный составъ всего тѣла, таковъ же и процентный составъ каждой частицы этого тѣла; поэтому вполнѣ достаточно, чтобы химическая формула обозначала только одну частицу тѣла; такъ формула CH_2O обозначаетъ одну частицу уксусной кислоты, состоящую изъ 1 атома С, 2 атомовъ Н и 1 атома О; формула H_2O обозначаетъ одну частицу воды, состоящую изъ 2 атомовъ Н и 1 атома О. Конечно, вмѣсто CH_2O частица уксусной кислоты могло-бы заключать въ 2, 3, 4 разъ больше атомовъ, напримѣръ $C_2H_4O_2$ и т. д., но нижеслѣдующіе законы о газахъ помогут нами установить формулу частицы совершенно точно.

Законы о газахъ. Въ ученіи о газахъ мы имѣемъ три важнѣйшихъ закона: 1) законъ Бойль-Маріотта, 2) первый законъ Гей-Люссака, 3) второй законъ Гей-Люссака.

Законъ Бойль-Маріотта. Первый законъ о газахъ формулируется такъ: при постоянной t° объемъ газа обратно пропорціоналенъ производимому на него давленію или, что тоже, произведеніе объема газы

TRÜ Raamatukogu

на давленіе есть величина постоянная. Представимъ себѣ наполненный какимъ-нибудь газомъ цилиндръ А со вставленнымъ въ него поршнемъ В (рис. 6). Назовемъ первоначальный объемъ цилиндра черезъ v, а давленіе на поршень черезъ p. Станемъ теперь увеличивать давленіе p (при постоянной t^0 = const.), накладывая на поршень гири; поршень соотвѣтственно давленію станетъ опускаться. Если объемъ газа уменьшится въ 2 раза противъ первоначальнаго, то сосчитавъ лежащія на поршнѣ гири, увидимъ, что нагрузка теперь въ два раза больше первоначальной, слѣдовательно, давленіе увеличилось въ два раза. Если объемъ газа уменьшится въ 3 раза, давленіе увеличится въ 3 раза и т. д. Вообще, если первоначальный объемъ и давленіе будутъ v и p, а уменьшенный объемъ и увеличенное давленіе — v′ и p′, то, по смыслу закона, $v : v' = p' : p$, или $vp = v'p'$. Какъ видимъ, произведеніе извѣстнаго объема газа на соотвѣтственное давленіе есть (при t^0 const.) величина постоянная, что и выражается такъ : $vp = v'p' =$ const. (постоянная величина). Объясняется законъ Бойля-Маріотта очень просто. Каждый газъ, состоитъ изъ частицъ, находящихся въ постоянномъ быстромъ движеніи. Частицы газа при движеніи производятъ на поршень въ каждую единицу времени S опредѣленное число ударовъ, напримѣръ n. Сумма (n) ударовъ на стѣнки или на поршень и есть давленіе, газомъ производимое. Понятно, что при уменьшеніи объема въ два раза частицы въ каждую секунду произведутъ на поршень въ 2 раза больше ударовъ (т. е., 2n) въ виду того, что число частицъ осталось тоже, а путь пробѣгаемый частицей отъ одного удара до другаго уменьшился въ два раза. Тоже происходитъ при уменьшеніи объема въ 3, 4 и т. д. разъ, при чемъ частицы въ 3, 4 и т. д., разъ чаще встрѣчаются съ поршнемъ, производятъ большее число ударовъ, а слѣдовательно и большее давленіе.

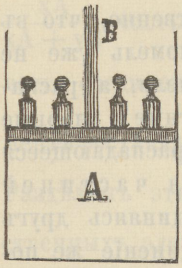


Рис. 6.
A — цилиндръ,
B — поршень.

I-ый законъ Гей-Люссака. Второй законъ о газахъ, иначе называемый первымъ закономъ Гей-Люссака, состоитъ въ слѣдующемъ: коэффиціентъ расширенія всѣхъ газовъ есть величина постоянная, т. е., всѣ газы при повышеніи t^0 на 1 градусъ расширяются на одну и ту же величину,

именно, на $\frac{1}{273}$ (0,00367) часть или первоначальнаго объема (при постоянномъ давленіи). Если же мы увеличимъ температуру на t^0, то объемъ увеличится на $\frac{1}{273}$ t (или αt, гдѣ $\alpha = \frac{1}{273}$ первоначальнаго объема). Пусть объемъ газа при 0^0 есть v_0, а соотвѣтственное давленіе p. Повысимъ теперь температуру на t^0, оставивъ прежнее давленіе p, тогда объемъ (vt), который займетъ при этихъ условіяхъ газъ, будетъ, очевидно равенъ $(v_0 + \alpha t v_0$; $v = v_0 (1 + \alpha t)$. Мы можемъ съ другой стороны оставлять постояннымъ объемъ газа и измѣнять давленіе; тогда давленіе, при 0^0 (p_0) и давленіе при t^0 (p) будутъ связаны слѣдующимъ уравненіемъ: $p = p_0 (1 + \alpha t)$. Этотъ законъ объясняется тѣмъ, что живая сила*) частицы увеличивается пропорціонально температурѣ,

Соединивъ уравненія двухъ первыхъ законовъ о газахъ въ одно уравненіе, получимъ слѣдующее: $pv = p_0 v_0 (1 + \alpha t)$, гдѣ p и v — давленіе и объемъ при t^0. При помощи этого уравненія мы можемъ легко переходить отъ объема даннаго газа при 0^0 и давленіи 760 *mm* къ объему его при t^0 и p, что приходится дѣлать постоянно при анализахъ газовъ.

II-ой законъ Гей-Люссака. Третій законъ о газахъ (такъ называемый второй законъ Гей-Люссака) гласитъ: объемы паровъ или газовъ, вступающихъ въ химическое взаимодѣйствіе, равны между собою или находятся въ простыхъ кратныхъ отношеніяхъ (при однаковыхъ физическихъ условіяхъ). Для доказательства справедливости этого закона произведемъ нѣсколько опытовъ. Возьмемъ два цилиндра съ равными объемами: одинъ, наполненый амміакомъ, другой — хлористымъ водородомъ (HCl), (какъ амміакъ такъ и HCl суть газы). Для смѣшенія газовъ переводимъ газъ изъ одного цилиндра въ другой подъ ртутью; при смѣшеніи получится твердое тѣло — нашатырь. Оно занимаетъ ничтожный объемъ сравнительно съ газами, изъ которыхъ оно образовалась, поэтому, если разнять концы цилиндровъ, то ртуть наполнитъ, цилиндры вплоть доверху. Этотъ опытъ съ очевидностью доказываетъ, что соединились между

*) Живая сила измѣряется формулой $\frac{mv^2}{2}$, гдѣ m = массѣ, v = скорости частицы.

собою равные объемы амміака и хлористаго водорода, такъ какъ, будь одинъ изъ газовъ въ избыткѣ, этотъ избытокъ не далъ-бы ртути занять весь объемъ цилиндровъ.

Другой примѣръ. Возьмемъ два цилиндра съ равными объемами хлора (зеленовато-желтый газъ) и водорода. (Подъ дѣйствіемъ прямыхъ солнечныхъ лучей смѣсь этихъ газовъ взрываетъ, въ разсѣянномъ же свѣтѣ происходитъ ихъ медленное соединеніе). Если взять равные объемы обоихъ газовъ, то они при этомъ соединяются между собою на-цѣло, образуя новое тѣло хлористый водородъ (HCl); вмѣстѣ съ тѣмъ пропадаетъ характерный запахъ хлора. Здѣсь опять соединились два равные объема.

Третій примѣръ. Водородъ и кислородъ для образованія воды соединяются между собою въ простыхъ кратныхъ объемахъ, именно, на 1 объемъ кислорода приходится 2 объема водорода и даютъ 2 объема воды (водянныхъ паровъ).

Сколько бы мы ни производили опытовъ, мы увидимъ, что газы (resp. пары) всегда соединяются другъ съ другомъ въ объемахъ равныхъ или находящихся между собой въ простыхъ кратныхъ отношеніяхъ (при одинаковыхъ физическихъ условіяхъ). Исходя изъ того, что газы весьма часто соединяются другъ съ другомъ въ равныхъ объемахъ, Авогадро построилъ слѣдующую гипотезу.

Правило Авогадро. Въ равныхъ объемахъ паровъ или газовъ при одинаковыхъ физическихъ условіяхъ находится одинаковое количество частицъ, т. е., если въ 1 куб. сантиметрѣ хлористаго водорода находится n частицъ, то и въ 1-мъ куб. сант. амміака находится также n частицъ (опытъ I-ый); равнымъ образомъ по n частицъ имѣется какъ въ 1-мъ куб. сант. хлора, такъ и водорода и т. д. относительно всѣхъ газовъ и паровъ. Итакъ, для образованія нашатыря n частицъ амміака соединилось съ n частицами хлористаго водорода; а для образованія хлористаго водорода n частицъ хлора соединилось съ n частицами водорода.

Установленіе точныхъ химическихъ формулъ на основаніи правила Авогадро. Правило Авогадро имѣетъ громадное значеніе, такъ какъ благодаря ему точно установлены химическія формулы какъ газовъ, такъ и всѣхъ веществъ, которыя можно превратить въ парообразное состояніе безъ разложенія

ихъ. Въ самомъ дѣлѣ, примемъ плотность водорода за единицу и положимъ, что въ 1-мъ куб. сант. какого-нибудь вещества, напримѣръ, уксусной кислоты находится n частицъ; тогда, по правилу Авогадро, и въ 1 куб. сант. водорода тоже будетъ n частицъ. Чтобы узнать теперь плотность*) уксусной кислоты (по отношенію къ H), мы должны вѣсъ n частицъ уксусной кислоты раздѣлить на вѣсъ n частицъ водорода. Сдѣлавъ это, получимъ, что плотность уксусной кислоты, которую обозначимъ черезъ D, выбразится такъ: $D = \frac{\text{вѣсъ n частицъ уксус. кисл.}}{\text{вѣсъ n частицъ водорода}}$ или, что тоже $= \frac{\text{вѣсъ од-ой част. укс. кисл.}}{\text{вѣсъ од-ой част. водорода}}$; то же самое мы можемъ выразить, сказавъ, что вѣсъ одной частицы уксусной кислоты равняется вѣсу одной частицы водорода, умноженному на плотность паровъ уксусной кислоты. Слѣдовательно, если мы опредѣлимъ плотность паровъ уксусной кислоты и вѣсъ одной частицы водорода, то не трудно ужъ будетъ вычислить вѣсъ одной частицы уксусной кислоты, а разъ будетъ извѣстенъ вѣсъ частицы, можно будетъ прочно установить ея формулу.

Плотность паровъ уксусной кислоты легко опредѣлить изъ опыта, но какъ опредѣлить вѣсъ частицы водорода? Вѣсъ атома водорода принятъ за единицу, поэтому нужно только опредѣлить, изъ сколькихъ атомовъ состоитъ частица водорода, тогда мы узнаемъ ея вѣсъ. Для этого возьмемъ 1 куб. сант. водорода и 1 куб. сант. хлора и соединимъ ихъ. Опытъ показываетъ, что при этомъ получается 2 куб. сант. хлористаго водорода. Такъ какъ хлористый водородъ есть тѣло наиболѣе бѣдное по содержанію водорода, то принимаютъ, что въ частицѣ его заключается 1 атомъ водорода. Если въ одномъ куб. сант. водорода находится n частицъ, то въ одномъ куб. сант. хлора тоже n частицъ, а въ 2 куб. сант. хлористаго водорода заключается 2n частицъ, т. е. 2n разъ HCl. Итакъ, n част. водорода + n част. хлора = HCl × 2n = H × 2n + Cl × 2n, т. е., въ хлористомъ водородѣ находится 2n атомовъ водорода и 2n атомовъ хлора. Но 2n водородныхъ атомовъ получились изъ n водородныхъ частицъ, слѣдовательно, каждая частица водорода содержитъ два атома (то же относится къ частицѣ хлора). Изъ всего сказаннаго

*) Плотность газа или пара равняется отношенію вѣса опредѣленнаго объема (v) этого газа (пара) къ вѣсу водорода (или воздуха), взятаго въ томъ же объемѣ (v) при той же t^0 и томъ же давленіи (p).

ясно, что частицу водорода надо изобразить чрезъ H_2, и вѣсъ ея равенъ 2 (такъ какъ вѣсъ 1 атома = 1). Если мы теперь обозначимъ частичный вѣсъ какого-нибудь тѣла, напримѣръ, уксусной кислоты черезъ M, плотность по отношенію къ водороду черезъ D, то $M = D \cdot 2$, такъ какъ мы нашли, что частичный вѣсъ тѣла равенъ его плотности, помноженной на частичный вѣсъ водорода. Вмѣсто того, чтобы опредѣлить плотность газа относительно водорода, можно опредѣлить ее и относительно воздуха; послѣдній въ 14,44 раза тяжелѣе водорода; пусть плотность газа и отношенію къ воздуху будетъ d, тогда $\frac{D}{d} = 14{,}44$, откуда $D = 14{,}44 \times d$, поэтому частичный вѣсъ тѣла $M = D \cdot 2 = d \cdot 2 \cdot 14{,}44$, или $M = d \times 28{,}88$. Теперь представляется уже полнѣйшая возможность опредѣлять точныя химическія формулы. Опредѣлимъ, напримѣръ, точную формулу уксусной кислоты. Раньше мы видѣли, что для уксусной кислоты получилось нѣсколько формулъ, отвѣчающихъ одному и тому же процентному составу, именно, CH_2O, $C_2H_4O_2$, $C_3O_6H_3$ и т. д. но мы не знали, какую изъ нихъ принять; теперь же мы можемъ рѣшить этотъ вопросъ. Для этого нужно знать плотность паровъ уксусной кислоты. Опытъ показываетъ, что плотность эта по отношенію къ воздуху равна 2,14, отсюда частичный вѣсъ уксусной кислоты равняется $2{,}14 \times 28{,}88 = 61{,}6$ (такъ какъ въ данномъ случаѣ $d = 2{,}14$ *). Атомный вѣсъ $C = 12$, $H = 1$, $O = 16$: поэтому если-бы приняли для частицы уксусной кислоты формулу CH_2O, то вѣсъ частицы былъ-бы равенъ 30 ($12 + 2 + 16$), т. е., въ два раза меньше найденнаго, а потому формула чистицы должна быть удвоена: $C_2H_4O_2$. Аналогичнымъ же образомъ можно опредѣлить точныя формулы всѣхъ газовъ и такихъ тѣлъ, которыя возможно превратить въ парообразное состояніе. Приведемъ таблицу плотностей, частичныхъ и атомныхъ вѣсовъ, и химическихъ формулъ нѣкоторыхъ элементовъ.

---

*) Частичный вѣсъ уксусной кислоты, вычисленный нами по плотности ея паровъ равняется только приближенно 60; это зависитъ отъ несовершенной точности нашихъ способовъ опредѣленія, но такая приближенность достаточна для практическихъ цѣлей и въ виду скорости работы.

Названіе элементовъ.	I. Плотность по отношенію къ воздуху. (d)	Температура. (t°)	II. Частичный вѣсъ. (м)	III. Атомный вѣсъ. (А)	Число атомовъ въ частицѣ.	IV. Формулы.
H	0,0693	0°	2	1	2	H_2
N	0,9713	0°	28,04	14,02	2	N_2
O	1,1056	0°	31,92	15,92	2	O_2
S	2,24	900°	64,6	32,3	2	S_2
Cl	2,44	620°	70,4	35,48	2	Cl_2
Cd	3,94	940°	113,07	112	1	Cd_2
Hg	6,98	446°	201,5	200	1	Hg
P	4,50	950°	129,9	31	4	P_4
As	10,2	750°	294,5	75	4	As_4

Способы опредѣленія плотности газовъ и паровъ. Намъ еще остается разсмотрѣть способы опредѣленія плотностей газовъ и паровъ. Для опредѣленія плотности намъ необходимо знать обсолютный вѣсъ (P) газа или пара въ данномъ объемѣ и вѣсъ того же объема воздуха (B) при одинаковыхъ физическихъ условіяхъ, тогда путемъ простаго дѣленія опредѣлится плотность пара относительно воздуха: $d = \frac{P}{B}$. Наша задача узнать P и B. Мы можемъ поступить различнымъ образомъ. Можемъ взять извѣстный объемъ (v) и опредѣлить вѣсъ пара и воздуха, наполняющихъ этотъ объемъ (P и B). Или опредѣляемъ сначала вѣсъ (P) взятаго вещества и потомъ его объемъ (v) въ парообразномъ состояніи (также и вѣсъ воздуха въ этомъ объемѣ). Такимъ образомъ получаются двѣ группы способовъ опредѣленія плотностей: 1) вѣсовые и 2) объемные способы. 3-й способъ основывается на томъ, что вмѣсто того, чтобы опредѣлять объемъ пара, образовавшагося изъ даннаго количества вещества, опредѣляютъ объемъ вытѣсненнаго этимъ паромъ воздуха.

1) Къ первой группѣ способовъ опредѣленія плотности пара относится способъ Дюма, который состоитъ въ слѣдующемъ. Въ стеклянный шаръ, оканчивающійся тонкой трубкой, вводятъ небольшое количество той жидкости, плотность пара которой требуется опредѣлить, и шаръ нагрѣваютъ въ водяной ваннѣ

до тѣхъ поръ, пока вся жидкость превратится въ парообразное состояніе. Когда явится увѣренность въ томъ, что весь воздухъ вытѣсненъ парами даннаго вещества, кончикъ трубки запаиваютъ, наблюдая температуру (t) и давленіе (p). Давъ шару охладиться, взвѣшиваютъ его, предварительно взвѣсивъ пустымъ. Такимъ образомъ знаютъ вѣсъ пара при t^0 и p опыта. Затѣмъ, отломавъ кончикъ трубки надъ Hg, вводятъ въ шаръ ртуть. А по вѣсу ея опредѣляютъ объемъ шара. Затѣмъ опредѣляютъ вѣсъ воздуха въ объемѣ шара. Вѣсъ одного куб. сант. воздуха при 0^0 и давленіи 760 mm равняется 0,001293 gr. Для того, чтобы узнать вѣсъ воздуха въ объемѣ v, нужно привести этотъ объемъ къ 0^0 и 760 mm. ртутнаго столба. Мы имѣемъ формулу: $vp = v_0 p^0 (1 + \alpha t)$, откуда $v_0 = \frac{vp}{p_0 (1 + \alpha t)}$ или $v_0 = \frac{vp}{760 (1+\alpha t)}$. Вѣсъ B воздуха равняется $v_0 \times 0{,}001293$ или $B = \frac{vp\,(0{,}001293)}{760\,(1 + \alpha t)}$. Плотность пара по отношенію къ воздуху выразится частнымъ отъ дѣленія $\frac{P}{B}$, гдѣ B — вѣсъ такого же объема воздуха и въ тѣхъ же условіяхъ (какъ и паръ).

2) Ко 2-й группѣ способовъ принадлежитъ способъ Гей-Люссака, видоизмѣненный Гофманомъ. Сущность его, какъ мы сказали, состоитъ въ томъ, что опредѣляется объемъ пара отвѣшеннаго заранѣе количества вещества; слѣд., поступаютъ обратно тому, что имѣло мѣсто при способахъ перваго рода: тамъ былъ данъ опредѣленный объемъ и требовалось опредѣлить его вѣсъ, — здѣсь введенъ опредѣленный вѣсъ вещества, и требуется опредѣлить объемъ образовавшаго изъ него пара. Поступаютъ слѣдующимъ образомъ. Берутъ градуированную трубку длиною не менѣе 1-го метра, наполняютъ ртутью и, опрокинувъ ее въ ртутную ванну, получаютъ барометрическую пустоту. Вещество, отвѣшенное въ маленькихъ стеклянныхъ шарикахъ съ пришлифованными пробками, вводятъ въ трубку. Шарикъ поднимается надъ ртутью и тамъ вслѣдствіе разности давленій открывается самъ собой. Для нагрѣванія вещества, помѣщеннаго уже въ трубкѣ, послѣднюю окружаютъ другой трубкой, въ которой циркулируютъ пары воды (при t^0 100^0), скипидарнаго масла (156^0), анилина (148^0) или другихъ веществъ, смотря по условіямъ. Паръ этихъ

веществъ и производитъ нагрѣваніе. Когда паръ испытуемаго вещества равномѣрно принялъ желаемую температуру (что замѣтно по прекратившемуся его расширенію и постоянству уровня ртути), опредѣляютъ занятый паромъ объемъ и давленіе, подъ которымъ онъ находится. Число дѣленій трубки прямо указываетъ объемъ, занимаемый паромъ; для опредѣленія же давленія измѣряется столбъ ртути въ трубкѣ. Въ виду того, что паръ былъ нагрѣтъ, нужно привести его къ температурѣ барометра. Для этой поправки существуетъ опредѣленная формула. Полученное давленіе вычитаютъ изъ атмосфернаго и получаютъ давленіе (p), подъ которымъ находится паръ въ трубкѣ во время опредѣленія. Зная вѣсъ вещества, взятаго нами, ео ipso его пара, съ одной стороны, и объемъ, занимаемый въ условіяхъ опыта съ другой, остается опредѣлить вѣсъ воздуха въ томъ же объемѣ и при тѣхъ же условіяхъ, тогда по предыдущему $\frac{p}{B}$ будетъ плотность даннаго вещества.

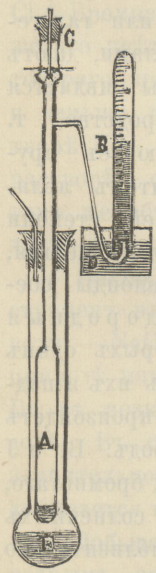


Рис. 7.

3) Третій способъ — способъ вытѣсненія — предложенъ Викторомъ Мейеромъ. Для воспроизведенія опыта употребляется приборъ, изображенный на рисункѣ 7.

Парами кипящей жидкости (E) нагрѣваютъ до нѣкоторой постоянной температуры (t) воздухъ, заключенный въ сосудѣ A. Когда это произойдетъ въ сосудъ опускаютъ маленькую стекляночку съ отвѣшеннымъ количествомъ испытуемой жидкости. Вслѣдствіе нагрѣванія жидкость въ сосудѣ превращается въ паръ, стеклянка открывается, и паръ вытѣсняетъ воздухъ въ измѣрительный цилиндръ (B). По объему этого воздуха судятъ объ его объемѣ при температурѣ (t), а слѣдовательно и объ объемѣ, занятомъ парами, такъ какъ пары занимаютъ такой же объемъ, какъ и вытѣсненный ими воздухъ. Зная же объемъ воздуха при извѣстной температурѣ и давленіи, не трудно опредѣлить его вѣсъ.

Естественныя группы элементовъ.

Познакомившись съ основными законами химіи, перейдемъ къ разсмотрѣнію отдѣльныхъ элементовъ. Элементы, похожіе другъ на друга по своимъ свойствамъ, соединяются въ группы, носящія названіе „естественныхъ группъ элементовъ“. Это въ значительной мѣрѣ облегчаетъ изученіе.

Галоиды; ихъ общія свойства. Первую естественную группу элементовъ составляютъ галоиды: фторъ (F), хлоръ (Cl), бромъ (Br) и іодъ (J). Они названы галоидами, или галогенами (солеродами), потому что соединяясь съ металлами, даютъ соли. Отличительными свойствами всей группы является чрезвычайно сильно выраженное химическое сродство, т. е., способность этихъ элементовъ къ соединенію съ другими веществами. Самымъ энергичнымъ элементомъ является фторъ, почему добываніе его въ высшей степени затруднительно. Хранить его въ стекляныхъ сосудахъ нельзя, такъ какъ фторъ разъѣдаетъ стекло. Всѣ галоиды соединяются съ водородомъ, образуя галоидоводородныя соединенія. Если взять два цилиндра, изъ которыхъ одинъ наполненъ водородомъ, а другой хлоромъ, сообщить ихъ и подвергнуть дѣйствію прямыхъ солнечныхъ лучей, то произойдетъ взрывъ, газы смѣшаются, образуя хлористый водородъ. Br и J дѣйствуютъ на H менѣе энергично; для образованія бромистаго, а равно іодистаго водорода недостаточно дѣйствія солнечныхъ лучей; нужна довольно высокая температура, приблизительно $+ 150^{0}$. Съ металлами также энергичнѣе соединяется хлоръ, нѣсколько менѣе энергично Br, іодъ же слабо съ ними реагируетъ.

Хлоръ. Хлоръ при обыкновенной температурѣ представляетъ собою зеленовато-желтый газъ, откуда и произошло его

названіе (отъ греческаго слова χλωρός — желто-зеленый). При — 40° и подъ давленіемъ одной атмосферы онъ сгущается въ жидкость крайне непріятнаго запаха.

Бромъ. Бромъ при обыкновенной температурѣ есть темная жидкость. Кипитъ при 58,7, превращаясь при этомъ въ оранжевые пары, издающіе сильнѣйшее зловоніе, откуда и названіе элемента (отъ греческаго слова βρωμός — вонь).

Іодъ. Іодъ при обыкновенной t° — твердое тѣло, представляющее собою сѣроватыя кристаллическія пластинки; при 114 % плавится, превращаясь съ жидкость, кипящую при 184 %. Будучи нагрѣтъ ниже точки плавленія, іодъ выдѣляетъ фіолетовые пары, откуда и названіе элемента (ἰώδης — фіолетовый).

Отношеніе галоидовъ къ водѣ. Cl растворяется въ водѣ; при обыкновенной t° одинъ объемъ воды поглощаетъ до $2\frac{1}{2}$ объемовъ Cl, причемъ получается жидкость (хлорная вода) желтоватаго цвѣта съ характернымъ хлорнымъ запахомъ. Современемъ она разлагается на хлористый водородъ и кислородъ.

Растворимость Br въ водѣ немного меньше растворимости Cl. Бромная вода (растворъ Br въ водѣ) есть жидкость оранжеваго цвѣта. J въ водѣ растворяется, образуя жидкость желтобураго цвѣта, но растворимость J въ водѣ незначительна и меньше, чѣмъ Cl и Br. Зато J хорошо растворяется въ растворѣ KJ. Обыкновенно количество газа, растворяющагося въ растворѣ солей, меньше количества, растворяющагося въ томъ же объема чистой воды. Растворимость J въ KJ составляетъ исключеніе.

Нахожденіе галоидовъ въ природѣ. Хлоръ очень распространенъ въ природѣ (въ морской водѣ) въ видѣ поваренной соли — NaCl, и изъ нея получаются всѣ соединенія Cl. F въ природѣ находится въ минералѣ апатитѣ и плавиковомъ шпатѣ. Br въ незначительныхъ количествахъ въ морской водѣ и въ золѣ. Въ стассфуртскихъ залежахъ каменной соли содержится значительное количество NaBr, откуда и получается Br. J добывается изъ золы морскихъ растеній въ Англіи и Франціи.

Добываніе хлора. Для полученія хлора дѣйствуютъ водороднымъ его соединеніемъ на перекись марганца. Водородное соединеніе хлора есть хлористый водородъ — HCl. Въ виду того что это вещество газообразное, слѣдовательно,

не совсѣмъ удобное для манипуляцій, для опыта берутъ его водный растворъ, обладающій всѣми свойствами газообразнаго хлористаго водорода. Растворъ этотъ носитъ названіе соляной кислоты. Перекись марганца (MnO_2) есть одна изъ окисей марганца, содержащая много кислорода, почему и называется перекисью.

Сущность реакціи состоитъ въ томъ, что соляная кислота, дѣйствуя на перекись марганца, даетъ хлористый марганецъ, воду и кислородъ; послѣдній, дѣйствуя на имѣющуюся уже соляную кислоту, вытѣсняетъ изъ нея водородъ и образуетъ съ нимъ воду, а хлоръ выдѣляется въ свободномъ видѣ. Выразимъ сказанное уравненіями:

$$2HCl + MnO_2 = MnCl_2 + H_2O + O;$$
$$2HCl + O = H_2O + Cl_2;$$

или соединяя эти два уравненія:

$$4HCl + MnO_2 = MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2.$$

Разсматривая послѣднее уравненіе, мы видимъ, что всѣ элементы лѣвой части уравненія находятся также и въ правой его части. Суммы частичныхъ вѣсовъ веществъ обѣихъ частей уравненія равны. Атомный вѣсъ водорода принимается за единицу, вѣсъ $Cl = 35,5$, значитъ, вѣсъ частицы $HCl = 36,5$. Атомный вѣсъ $Mn = 55$, кислорода $= 16$, значитъ, частичный вѣсъ $MnO_2 = 87$. Лѣвая часть содержитъ 4 частицы HCl и одну частицу MnO_2, слѣдовательно, ея частичный вѣсъ $= 233$. Правая часть уравненія состоитъ изъ: 1) $MnCl_2$, частичный вѣсъ котораго $= 126$, 2) двухъ частицъ воды, что равно $(2 + 16) \times 2 = 36$ и 3) Cl_2, частичный вѣсъ котораго $= 35,5 \times 2 = 71$. Слѣдовательно, частичный вѣсъ веществъ правой части уравненія есть 233 (125 + 36 + 71), какъ и частичный вѣсъ лѣвой части уравненія.

Мы узнали такимъ образомъ изъ уравненія не только качественный, но и количественный составъ веществъ участвующихъ въ реакціи. Благодаря этому мы можемъ рѣшить, сколько, положимъ, надо взять HCl и MnO_2 для полученія 1 килограмма Cl. ($4HCl + MnO_2 = MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2$.) Мы видимъ, что для полученія 71 вѣсовыхъ единицъ, напримѣръ, килограммовъ хлора ($Cl_2 = 71$) требуется 146 кил. хлористаго водорода ($4HCl = 146$); слѣдовательно, для полученія 1 килогр. хлора нужно $\frac{146}{71} = 2,06$ килогр. хлористаго водорода; точно

также для полученія 71 килогр. хлора нужно 87 килогр. перекиси марганца ($MnO_2 = 87$), а для полученіи 1 килогр. хлора нужно $\frac{87}{71} = 1{,}21$ килогр. перекиси марганца.

Такимъ же образомъ можно получить Br и J изъ ихъ соединеній съ водородомъ.

Галоидоводородныя соединенія. Анализъ и изслѣдованіе плотности паровъ показали, что галоидоводородныя соединенія должны быть выражены слѣдующими формулами: HCl, HBr и HJ. Для полученія ихъ дѣйствуютъ на соотвѣтственную галоидную соль крѣпкой сѣрной кислотой. Такъ, образованіе HCl выражается слѣдующимъ уравненіемъ:

$$2NaCl + \underbrace{H_2SO_4}_{\text{сѣрн. кисл.}} = 2HCl + Na_2So_4.$$

Два атома натра выдѣляютъ изъ сѣрной кислоты 2 атома водорода, который по соединеніи съ хлоромъ и даетъ хлористый водородъ. Примѣнивъ вышеупомянутыя разсужденія, мы и здѣсь можемъ вычислить, сколько надо взять поваренной соли (NaCl) и сѣрной кислоты (H_2SO_4) для полученія, положимъ, 1 литра хлористаго водорода. HCl есть безцвѣтный газъ, жадно поглощающій водяные пары, отчего и дымитъ на воздухѣ. Растворъ HCl въ водѣ, какъ мы уже упомянули, называется соляной кислотой. Одинъ объемъ воды при 0° можетъ поглотить около 500 объемовъ HCl, при чемъ выдѣляется теплота.

Чтобы показать растворимость HCl въ водѣ, производятъ слѣдующій опытъ. Надъ ртутью опрокидываютъ цилиндръ, наполненный хлористо-водороднымъ газомъ. Если теперь ввести пипеткой въ цилиндръ каплю воды, то она растворитъ находящійся тамъ газъ, получается соляная кислота, занимающая незначительный объемъ, и ртуть изъ чашки поднимается въ цилиндръ.

Сказанное ОНСl относится и къ газообразнымъ HBr и HJ. Растворяясь въ водѣ, они образуютъ бромисто- и іодисто-водородныя кислоты. Фторъ также образуетъ кислоту аналогичнаго состава (HF), извѣстную подъ названіемъ плавиковой кислоты.

Дѣйствіе галлоидовъ на металлы. Въ атмосферѣ газообразныхъ галоидовъ металлы сгораютъ, образуя соли. Такъ, натрій, сгорая въ атмосферѣ газообразнаго Cl, даетъ NaCl (поваренную соль). Но энергичнѣе дѣйствуютъ р а с т в о р ы гало-

идовъ. Такъ, хлорная (и бромная) вода растворяетъ даже золото и илатину, которыя не растворяются ни въ сѣрной кислотѣ, ни въ соляной (кромѣ хлорной и бромной воды растворителемъ золота является лишь царская водка — смѣсь крѣпкой азотной и крѣпкой соляной кислоты). Растворъ іода въ растворѣ іодистаго калія дѣйствуетъ менѣе энергично.

Соединенія галоидовъ съ металлоидами. Кромѣ металловъ галоиды вступаютъ въ соединенія съ металлоидами (такъ называются всѣ простыя тѣла, не имѣющія физическихъ признаковъ, свойственныхъ металламъ): сѣрой, фосфоромъ, азотомъ, кислородомъ и т. д. Но сила сродства галоидовъ не ко всѣмъ этимъ элементамъ одинакова; такъ, азотъ, углеродъ и кислородъ непосредственно не даютъ галоидныхъ соединеній. Извѣстенъ четырехлористый углеродъ (CCl_4, подвижная жидкость); также хлористый (NCl_3) и іодистый (NJ_3) азотъ (взрычатое вещество); существуетъ и много кислородныхъ соединеній; но всѣ эти соединенія не образуются непосредственнымъ взаимодѣйствіемъ элементовъ. За то другіе металлонды, какъ: фосфоръ, сѣра, мышьякъ, теллуръ, селенъ — весьма легко вступаютъ въ реакціи съ галоидами, образуя при этомъ хлористые металлоиды, которые уже не представляютъ собой солей, какъ металическія соединенія галоидовъ.

Фосфоръ съ хлоромъ образуетъ два соединенія: PCl_3 и PCl_5. Фосфоръ горитъ въ струѣ хлора и получается треххлористый фосфоръ (PCl_3) — безцвѣтная жидкость, дымящая на воздухѣ. Если на это соединеніе подѣйствовать снова хлоромъ, то получимъ вещество желтаго цвѣта — пятихлористый фосфоръ (PCl_5). Сѣра образуетъ съ галоидами слѣдующія соединенія: S_2Cl_2, S_2Br_2 и S_2J_2, мышьякъ — $AsCl_3$, кремній даетъ соединеніе состава $SiCl_4$, и т. д. Всѣ эти галоидныя соединенія металлоидовъ суть по большей части жидкости, легко разлагаемыя водой и летучія. Если взять PCl_3 и дѣйствовать на него водой, то получается фосфористая кислота и три частицы хлористаго водорода. Реакція идетъ по слѣдующему уравненію:

$$\underset{\text{трехл. фос.}}{PCl_3} + \underset{\text{вода}}{3H_2O} = \underset{\text{фосфорист. кисл.}}{P(OH)_3} + \underset{\text{хлор. водор.}}{3HCl}.$$

Аналогично разлагается водой PBr_3, PJ_3, PCl_5 при разложеніи водою даетъ фосфорную кислоту, какъ видно изъ уравненія: $PCl_5 + 4H_2O = PO(OH)_3 + 5HCl$.

При разложеніи S_2Cl_2 водою получается сѣрнистый газъ, сѣра и соляная кислота; сказанное выражается уравненіемъ: $2S_2Cl_2 + 2H_2O = SO_2 + 4HCl + 3S$; при дѣйствіи на $SiCl_4$ водою получается соляная и кремневая кислоты: $SiCl_4 + 4H_2O = Si(OH)_4 + 4HCl$. ($CCl_4$ и NCl_3 не разлагаются водой).

Полученіе HBr и HJ. Выше мы уже видѣли, что для полученія HCl надо дѣйствовать на NaCl сѣрной кислотой (H_2SO_4). Поступая аналогично съ NaBr и NaJ, мы должны были-бы получать HBr и HJ. Но въ дѣйствительности такая реакція не даетъ чистыхъ продуктовъ, потому что, если смѣшать NaJ (resp. NaBr) съ крѣпкой сѣрной кислотой, то ея кислородъ разлагаетъ освобождающійся HJ, выдѣляя свободный іодъ, что схематически можно выразить уравненіемъ: $H_2SO_4 + 2HJ = 2H_2O + SO_2 + J_2$. Поэтому, имѣя галоидную соль, легко получить (дѣйствуя H_2SO_4) газообразный HCl, но нельзя получить въ отдѣльности ни HBr, ни HJ. Для ихъ полученія разлагаютъ водою PBr_3 (resp. PJ_3), при чемъ, какъ уже раньше было объяснено, получается фосфористая кислота и бромистый (resp. іодистый) водородъ. Обыкновенно поступаютъ слѣд. образомъ. Берутъ W — образную трубку, въ двухъ послѣднихъ колѣнахъ которой лежатъ попеременно кусочки фосфора и кусочки стекла, смоченные каплями воды. Въ переднюю часть трубки вливаютъ бромъ и нагрѣваютъ; тогда пары брома, проходя черезъ трубку, соединяются съ фосфоромъ и образуютъ PBr_3; послѣдній, подвергаясь дѣйствію воды, даетъ HBr по уравненію:

$$PBr_3 + 3H_2O = 3HBr + P(OH)_3.$$

Реакція металепсіи. Если хлоромъ дѣйствовать на органическое вещество, то изъ послѣдняго выдѣляется водородъ, который съ хлоромъ даетъ хлористый водородъ, при чемъ на образованіе послѣдняго идетъ лишь одна часть хлора, другая же вступаетъ въ органическое вещество, занимая въ немъ мѣсто водорода.

Пусть RH обозначаетъ органическое вещество (подъ R подразумѣвается совокупность различныхъ атомовъ углерода, азота и другихъ элементовъ, соединенныхъ съ водородомъ). Если на RH станемъ дѣйствовать хлоромъ, то получимъ слѣдующее: $RH + Cl_2 = RCl + HCl$, т. е., одинъ атомъ хлора вытѣсняетъ изъ органическаго вещества атомъ H, самъ занимая его мѣсто, другой же атомъ хлора, соединяясь съ вытѣсненымъ водородомъ,

образуетъ HCl. Такого рода реакціи называются реакціями замѣщенія, или металепсіей. Примѣры металепсіи особенно часто встрѣчаются въ органической химіи.

Приведемъ еще примѣръ, указывающій на сродство Cl къ C. Свѣтильный газъ, состоящій изъ углерода и водорода, горитъ на воздухѣ, образуя угольную кислоту (CO_2) и воду. Если сжигать свѣтильный газъ въ стклянкѣ, наполненной хлоромъ, то хлоръ будетъ отнимать отъ свѣтильнаго газа водородъ, образовывая съ нимъ HCl, а углеродъ выдѣлится въ видѣ обильной копоти.

Окисляющая способность хлора. Хлоръ въ присутствіи воды дѣйствуетъ, какъ окислитель. Если пропустить хлоръ черезъ воду, то уже подъ дѣйствіемъ солнечныхъ лучей образуется соляная кислота и свободный кислородъ. Реакція идетъ по уравненію: $H_2O + Cl_2 = 2HCl + O$. Отсюда видно, что хлоръ окисляетъ не непосредственно, а косвенно, именно: отнимая отъ воды водородъ, онъ освобождаетъ кислородъ, на счетъ котораго собственно и происходитъ процессъ окисленія. Описаннымъ свойствомъ хлора пользуются какъ въ лабораторной, такъ и заводской практикѣ. Такъ, сѣрнистый газъ въ присутствіи воды окисляется хлоромъ въ сѣрную кислоту:

$$\underbrace{SO_2}_{\text{сѣрнист. газъ.}} + 2H_2O + Cl_2 = 2HCl + \underbrace{SO_2 + O + H_2O}_{H_2SO_4\ (\text{сѣрн. кис.})}.$$

Окислительное дѣйствіе хлора на практикѣ имѣетъ примѣненіе и для бѣленія тканей. Для этого ткань смачиваютъ водой и подвергаютъ дѣйствію хлора; красящее вещество ткани измѣняется окисленіемъ и превращается въ безцвѣтное; но хлоръ можетъ начать дѣйствовать на самую ткань, почему при бѣленіи хлоромъ необходима извѣстная предосторожность (именно нужно во время удалить изъ ткани хлоръ). Для этого пользуются сѣрнистымъ газомъ (въ техникѣ въ видѣ солей сѣрнистой кислоты — Na_2SO_3); хлоръ превращается въ HCl, который уже не дѣйствуетъ на ткань разрушающимъ образомъ. Бѣленіе хлоромъ требуетъ весьма мало времени и труда, такъ что старинный способъ бѣленія на солнцѣ при смачиваніи водою совершенно оставленъ на заводахъ. Хлоръ, благодаря своей способности разрушать органическія ткани, употребляется также для уничтоженія міазмовъ.

Открытіе галоидовъ. Галоиды, какъ мы уже знаемъ, способны соединяться съ металлами; но, обладая неодинаковымъ къ нимъ сродствомъ, галоиды даютъ соединенія различной прочности, а потому галоидъ съ бо́льшимъ сродствомъ къ металлу вытѣсняетъ изъ такого соединенія галоидъ съ меньшимъ сродствомъ; такъ, хлоръ, обладающій наибольшимъ сродствомъ къ металламъ, вытѣсняетъ бромъ, а послѣдній вытѣсняетъ іодъ изъ галоидо-металлическихъ соединеній. Описаннымъ свойствомъ галоидовъ пользуются для ихъ открытія. Если взять растворъ бромистаго металла и пропустить въ него Cl, то послѣдній, вытѣснивъ бромъ, даетъ хлоръ-металлическое соединеніе. Чтобы доказать присутствіе вытѣсненнаго (respec. свободнаго) брома пользуются его растворимостью въ эфирѣ (или бензолѣ), при чемъ получается характерная оранжевая окраска. Если взять растворъ іодистаго металла (KJ) и прибавить хлорной воды, то, по предъидущему, получится KCl, а J выдѣлится въ видѣ сѣраго осадка. И тутъ характернымъ растворителемъ является эфиръ (и бензолъ), съ которымъ J даетъ темнобурое окрашиваніе Есть и другой растворитель, именно, сѣрнистый углеродъ (CS_2), съ нимъ J даетъ фіолетовое окрашиваніе. Для открытія слѣдовъ J пользуются крахмальнымъ клейстеромъ. (Послѣдній получается кипяченіемъ крахмала съ водой). Если къ раствору крахмальнаго клейстера прибавить каплю раствора, содержащаго ничтожное количество свободнаго іода, то получается синее окрашиваніе.

Укажемъ теперь важнѣйшія соединенія галоидовъ:

Соединенія.	Cl	Br	J
Водородистыя . . .	HCl	HBr	HJ
Сѣрнистыя	S_2Cl_2	S_2Br_2	S_2J_2
Фосфорныя	PCl_3	PBr_3	PJ_3
	PCl_5	PBr_5	SJ_5 (малоизвѣстн.)
Борныя	BCl_3	BBr_3	—
Углеродистыя . . ,	CCl_4	CBr_4	—
Кремневыя , . . .	$SiCl_4$	$SiBr_4$	—

О фторѣ рѣчь будетъ въ другомъ мѣстѣ.

Водородистыя соединенія металлоидовъ. Разсмотрѣвъ группу галоидовъ, мы не перейдемъ къ слѣдующей естественной группѣ (группѣ кислорода), но остановимся на водородистыхъ соединеніяхъ металлоидовъ. Это важно для насъ потому, что такъ мы дойдемъ до понятія объ атомности элемента и узнаемъ, что каждый атомъ одного вещества въ состояніи присоединить извѣстное количество атомовъ другого вещества. Напримѣръ, атомъ галоида способенъ присоединить одинъ атомъ водорода (HCl); одинъ атомъ сѣры — два атома водорода (SH_2) и т. д. Эта способность атомовъ и называется атомностью; послѣдняя измѣряется числомъ присоединяемыхъ атомовъ водорода. Изъ этого понятно, что по водористымъ соединеніямъ мы узнаемъ атомность элемента.

Сѣроводородъ. Водородное соединеніе сѣры, называемое сѣроводородомъ, представляетъ собою безцвѣтный газъ крайне непріятнаго запаха, напоминающаго запахъ гнилыхъ яицъ. При 74^0 и подъ давленіемъ одной атмосферы сѣроводородъ сгущается въ жидкость. Вдыханіе сѣроводорода вредно; уже $^1/_2\%$ содержанія его въ воздухѣ достаточно для того, чтобы убить млекопитающее животное. Въ природѣ сѣроводородъ образуется въ довольно значительномъ количествѣ, но въ воздухѣ его нѣтъ, такъ какъ газъ этотъ чрезвычайно быстро окисляется, выдѣляя сѣру ($H_2S + O = H_2O + S$).

Источникомъ образованія сѣроводорода служитъ гніеніе бѣлковыхъ веществъ, содержащихъ кромѣ C, H, O и N еще S. Эта-то сѣра при разложеніи бѣлковыхъ веществъ и выдѣляется въ видѣ сѣроводорода. Кромѣ того, газъ этотъ въ природѣ образуется изъ солей сѣрной кислоты при возстановляющемъ дѣйствіи на нихъ органическихъ веществъ. Такъ, гипсъ — это кальціевая соль сѣрной кислоты ($CaSO_4$) — подъ вліяніемъ органическихъ веществъ разлагается, образуя сѣрнистый металлъ (CaS). Послѣдній подъ дѣйствіемъ воды, содержащей угольную кислоту, даетъ углекислый кальцій и сѣроводородъ. Сказанное можно выразить слѣдующимъ уравненіемъ:

$$\underset{\text{сѣрн. кальцій}}{CaS} + \underset{\text{вода}}{H_2O} + \underset{\text{углекислота}}{CO_2} = \underset{\text{углек. кальцій}}{CaCO_3} + \underset{\text{сѣроводородъ}}{H_2S}$$

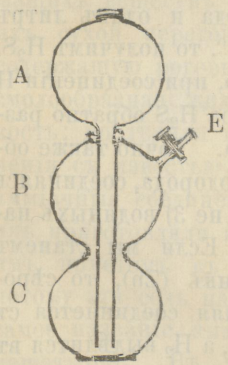
Описанный процессъ въ огромныхъ размѣрахъ происходитъ въ природѣ близъ Кеммернъ. Тамъ въ почвѣ имѣются пласты гипса, далѣе подъ нимъ находится торфъ (орган.

вещество); отъ дѣйствія торфа гипсъ переходитъ въ CaS. Дождевая вода, всегда содержащая угольную кислоту, дѣйствуя на сѣрнистый кальцій, выдѣляетъ H_2S. Третій источникъ образованія сѣрнистаго водорода въ природѣ представляютъ изверженія вулкановъ. Въ лабораторіяхъ H_2S получается при дѣйствіи сѣрной или соляной кислоты на сѣрнистое желѣзо (послѣднее представляетъ черный порошокъ и получается, если смѣшать сѣру съ желѣзомъ и нагрѣвать смѣсь). Реакція происходитъ такъ, что желѣзо вытѣсняетъ изъ кислоты водородъ и, занимая его мѣсто, образуетъ $FeSO_4$ (resp. $FeCl_2$), а вытѣсненный водородъ съ S образуетъ H_2S.

$FeS + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2S$. $FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S$.

Въ лабораторіяхъ для добыванія H_2S употребляютъ приборъ Киппа.

Приборъ Киппа состоитъ изъ трехъ насаженныхъ другъ на друга шаровъ A, B и C, какъ представлено на рисункѣ.



Изъ шара A идетъ длинная трубка почти до дна шара C. Въ B кладутъ кусочки сѣрнистаго желѣза, а въ A наливаютъ сѣрной кислоты, которая по трубкѣ стекаетъ въ C, откуда, по мѣрѣ вытѣсненія воздуха, проходитъ въ B и, встрѣчая сѣрнистое желѣзо, реагируетъ съ нимъ, причемъ образуется сѣрнокислое желѣзо, остающееся въ B, и сѣроводородъ, выдѣляющійся изъ газоотводной трубки E въ томъ случаѣ, если открыть кранъ D; если же этотъ послѣдній закрытъ, то давленіемъ выдѣляющагося сѣроводорода сѣрная кислота изъ B вытѣсняется въ C и A, и реакція, конечно, прекращается. Приборъ этотъ имѣетъ то удобство, что въ немъ FeS и H_2SO_4 употребляются лишь тогда, когда есть надобность въ H_2S.

Сѣроводородъ есть газъ горючій, въ чемъ можно убѣдиться, зажигая его у отверстія газоотводной трубки. Сгорая, H_2S даетъ сѣрнистый газъ и воду. Схематически это можно выразить такъ: $H_2S + 3O = H_2O + SO_2$ (сѣрнистый газъ). Если дѣйствовать на H_2S галоидомъ, то послѣдній соединяется съ

водородомъ, а сѣра выдѣляется въ видѣ желтаго осадка. При дѣйствіи сѣроводорода на растворы металловъ получаются сѣрнистые металлы характернаго цвѣта, чѣмъ пользуются въ аналитической химіи для ихъ открытія и отдѣленія. Такъ, сурьма даетъ оранжевый осадокъ, мѣдь — черный, мышьякъ — желтый, цинкъ — бѣлый, висмутъ — черный и т. д.

Что формула сѣроводорода — H_2S, доказывается слѣдующимъ образомъ. Атомный вѣсъ сѣры = 32; атомный вѣсъ водорода, = 1; анализъ же показываетъ, что въ сѣроводородѣ на 32 вѣсовыя единицы сѣры приходятся 2 вѣсовыя единицы водорода, т. е., на каждый атомъ сѣры приходится 2 атома H, слѣдовательно, формула сѣроводорода можетъ быть или H_2S, или H_4S_2 и т. д. (онѣ отвѣчаютъ одному %-ому составу). Но плотность сѣроводорода по отношенію къ воздуху = 1,191, слѣдовательно, частичный вѣсъ сѣроводорода = $1{,}191 \times 28{,}88 =$ = 34,4; этому же частичному вѣсу соотвѣтствуетъ формуля H_2S.

Если мы возьмемъ, два литра водорода и одинъ литръ паровъ сѣры, и соединимъ ихъ при высокой t^0, то получимъ H_2S, но не три литра, а только два, слѣдовательно, при соединеніи H съ S происходитъ сжатіе. Если теперь 2 литра H_2S обратно разложимъ на H и S, то получимъ снова 3 литра. Точно также обстоитъ дѣло съ водой (H_2O); именно, 2 литра водорода, соединяясь съ 1-мъ литромъ кислорода, даютъ 2 литра (а не 3) водяныхъ паровъ, — здѣсь также происходитъ сжатіе. Если мы станемъ дѣйствовать сѣроводородомъ на металлъ цинкъ (Zn), то сѣроводородъ расщепляется ня H_2 и S; послѣдняя соединяется съ цинкомъ, и образуется сѣрнистый цинкъ (ZnS), а H_2 выдѣлится въ свободномъ состояніи. Оказывается, что объемъ выдѣлившагося водорода равенъ объему взятаго сѣроводорода. Это и понятно. Допустимъ, что имѣется 1 литръ сѣроводорода, и что въ этомъ литрѣ находится n частицъ, т. е., n разъ H_2S; далѣе, какъ видно изъ формулы (H_2S), въ одной частицѣ сѣроводорода заключаются 2 водородныхъ атома, а въ n частицахъ сѣроводорода находятся, слѣдовательно, 2n водородныхъ атома, или n частицъ водорода, потому что частица водорода состоитъ изъ 2-хъ атомовъ. Но n частицъ водорода должны, по правилу Авогадро, занять

такой-же объемъ, какъ и частицъ сѣроводорода, т. е., они займутъ также одинъ литръ.

Амміакъ. Водородистое соединеніе азота (NH_3) называется а м м і а к о м ъ. Непосредственнымъ соединеніемъ азота съ водородомъ амміака получить нельзя, но, если черезъ смѣсь водорода и азота въ присутствіи хлористо-водороднаго газа пропустить электрическую искру, то въ первый моментъ образуется амміакъ, а затѣмъ хлористая соль его, называемая нашатыремъ. Амміачная соль получается также при пропусканіи электрической искры черезъ влажный воздухъ. Источникомъ образованія амміака служитъ гніеніе азотъ-содержащихъ органическихъ веществъ, какъ напримѣръ, мочи; образующійся при этомъ амміакъ узнается по своему характерному запаху. Кромѣ того амміакъ получается прокаливаніемъ азотъ-содержащихъ органическихъ веществъ съ натровой известью. Если, напр., накаливать какое-нибудь бѣлковое вещество съ натровой известью, то смѣсь чернѣетъ и выдѣляется амміакъ. Изъ азотъ-содержащихъ веществъ можно также получить амміакъ, подвергая ихъ сухой перегонкѣ. Если, напримѣръ, накаливать трубку, содержащую роговыя опилки, то образуются различные газы, смолообразная жидкость (животное масло) и водянистая жидкость; послѣдняя и есть амміачная вода; изъ нея при кипяченіи съ известью выдѣляется амміакъ. Въ древнія времена амміачныя соединенія привозились въ Европу изъ Египта, гдѣ ихъ приготовляли изъ сажи, скоплявшейся при топкѣ верблюжьимъ пометомъ въ оазисѣ Юпитера-Аммонія (въ Ливіи), а потому эта соль называлась sal ammoniacale, откуда произошло самое названіе амміака и хлористой соли (хлористый аммоній, нашатырь) Въ техникѣ амміакъ добывается изъ амміачной воды, собирающейся при разложеніи каменнаго угля для полученія свѣтильнаго газа. Эту аммоніакальную воду (содержащую — амміакъ и амміачныя соли) помѣщаютъ въ кубъ вмѣстѣ съ известью и нагрѣваютъ, причемъ выдѣляется амміакъ.

Если подѣйствовать на амміакъ кислотой, то не происходитъ обычнаго образованія соли съ выдѣленіемъ воды, а произойдетъ только присоединеніе кислоты. Напримѣръ: $NH_3 + HCl = NH_4Cl$ (нашатырь). Аналогично дѣйствуетъ также HBr и HJ, при чемъ получаются іодистый и бромистый аммоній

(NH_4Br и NH_4J), также и сѣрная кислота: $2NH_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4$. Дѣйствіемъ ѣдкаго натра ($NaOH$) или окиси кальція (CaO) изъ этихъ солей выдѣляется амміакъ (NH_3).

$$NH_4Cl + NaOH = NaCl + H_2O + NH_3,$$
$$2NH_4Cl + CaO = CaCl_2 + H_2O + 2NH_3.$$

Свойства амміака. Амміакъ есть безцвѣтный газъ, превращающійся въ жидкость около — 30° подъ давленіемъ одной атмосферы (760 mm). Характернымъ свойствомъ его является необычайная растворимость въ водѣ; онъ растворяется больше, чѣмъ какой-либо изъ извѣстныхъ газовъ. При обыкновенной температурѣ одинъ объемъ воды поглощаетъ до 700 объемовъ амміачнаго газа. Если стклянку съ амміачнымъ газомъ открытымъ концомъ опрокинуть въ воду, то она мгновенно наполняетъ ее, поглощая амміакъ. А если сообщить ее съ водой посредствомъ тонкой трубки, то вода съ силой устремляется въ сосудъ и бьетъ фонтаномъ.

Формула амміака — NH_3, т. е., одинъ атомъ N соединяется съ 3 атомами H. По этой формулѣ частичный вѣсъ амміака равенъ 17. Такой-же приблизительно частичный вѣсъ получится, если плотность амміака умножить на 28,88, именно: $0{,}597 \times 28{,}88 = 17{,}24$, слѣд. формула амміака дѣйствительно — NH_3. Если соединить 3 литра водорода съ однимъ литромъ азота, то получается 2 литра амміака, т. е., происходитъ сжатіе.

плот. амм. — частич. вѣсъ

Метанъ. Слѣдующее водородное соединеніе есть метанъ, или болотный газъ. Названіе это онъ получилъ оттого, что часто образуется при гніеніи органическихъ веществъ безъ доступа воздуха, напримѣръ, на днѣ болотъ. Кромѣ того, этотъ газъ легко образуется при сухой перегонкѣ. Въ свѣтильномъ газѣ находится всегда часть метана. Въ чистомъ видѣ метанъ получается при накаливаніи натровой соли уксусной кислоты съ натристой известью или ѣдкимъ натромъ. Реакція идетъ по слѣдующему уравненію:

$$\underset{\text{натровая соль уксус. к.}}{C_2H_3O_2Na} + \underset{\text{ѣдк. натр.}}{NaOH} = \underset{\text{болотн. газъ.}}{CH_4} + \underset{\text{натр. соль угольн. кис.}}{Na_2CO_3}$$

Метанъ выдѣляется также и въ каменноугольныхъ копяхъ; смѣсь его съ воздухомъ представляетъ взрывчатый газъ. Это обстоятельство служило источникомъ многочисленныхъ несчастныхъ случаевъ въ копяхъ. Во избѣжаніе подобныхъ несчастій

въ началѣ этого столѣтія были изобрѣтены особыя предохранительныя лампочки для рудокоповъ (Деви). Чтобы лучше понять принципъ этой лампочки, сдѣлаемъ слѣдующій предварительный опытъ. Если частую мѣдную сѣтку держать надъ отверстіемъ горѣлки, пустить газъ, и зажечь его, то пламя не будетъ распространяться надъ сѣткой, потому что нагрѣтыя газовыя частицы, проходя черезъ нее, охлаждаются и уже не обладаютъ температурой, достаточной для воспламененія газа. Лампочка Дэви есть обыкновенная масляная лампа съ чехломъ изъ мѣдной сѣтки. Болотный газъ, выдѣляющійся изъ трещинъ копей, проникаетъ въ мѣдную сѣтку и тамъ, соединившись съ воздухомъ, производитъ взрывъ. Но этотъ взрывъ происходитъ лишь внутри сѣтки, такъ какъ по предъидущему не можетъ проникнуть наружу. Появленіе внутреннихъ взрывовъ и служитъ указаніемъ на опасность, такъ какъ при частомъ повтореніи ихъ сѣтка можетъ, наконецъ, нагрѣться, и тогда взрывъ распространится во всей массѣ наружнаго газа. Лампочку, благодаря особому приспособленію, можно погасить, не снимая мѣднаго чехла.

Что касается физическихъ свойствъ метана, то укажемъ, что это есть безцвѣтный горючій газъ, мало растворимый въ водѣ, способенъ сгущаться въ жидкость, кипящую при — 160°.

Фосфористый водородъ. Разсмотримъ теперь водористое соединеніе фосфора, такъ называемый фосфористый водородъ (PH_3). Это — газообразное тѣло, легко образующееся при дѣйствіи воды на сплавъ фосфора съ натріемъ (формула этого сплава, получаемаго при соединеніи подъ керосиномъ Na съ P, есть P_2Na_3). Въ лабораторіи PH_3 добывается нагрѣваніемъ р съ ѣдкимъ кали въ присутствіи воды:

$$4P + 3KOH + 3H_2O = PH_3 + 3(KH_2PO_2).$$

ѣдкое кали — фосфорноватистокис. кал. с.

Вмѣстѣ съ PH_3 при этомъ образуется и жидкій фосфористый водородъ, вслѣдствіе чего газообразный продуктъ, выходящій изъ подъ воды на воздухъ, самъ воспламеняется, образуя красивыя бѣлыя кольца фосфорной кислоты. PH_3 въ природѣ не встрѣчается.

Аналогичное метану водородистое соединеніе кремнія есть водородистый кремній (SiH_4). Это самовоспламеняю-

щійся газъ; получается онъ при обработкѣ кремнистаго магнія соляной кислотой.

Мы познакомились съ цѣлымъ рядомъ водородистыхъ соединеній. Для удобства изученія расположимъ ихъ въ группы:

4-хъ атомн. соединенія.	3-хъ атомн. соединенія.	2-хъ атомн соединенія.	1 атомн. соед.
CH_4	NH_3	OH_2	FeH
SiH_4	PH_3	SH_2	CeH
—	AsH_3	SeH_2	JH
—	SbH_3	GeH_2	BrH.

Какъ видно изъ таблицы, водородистыя соединенія сводятся къ четыремъ типамъ: 1) метана, 2) амміака, 3) воды и 4) галоидоводородныхъ кислотъ. Каждый элементъ имѣетъ способность присоединять извѣстное число атомовъ водорода. Такъ, C присоединяетъ 4 атома, почему углеродъ есть элементъ четырехъ-атомный, N(P, As, Sb) трехъ-атомный и т. д.

Растворимость газовъ. Законъ Генри. Перейдемъ теперь къ растворимости газовъ. Пусть мы имѣемъ трубку, наполненную газомъ; если ввести въ эту трубку немного воды, то часть газа исчезнетъ, будучи поглощена водою, произойдетъ соотвѣтственное уменьшеніе количества свободнаго газа и, наконецъ, установится равновѣсіе между газомъ, поглощеннымъ водою, и свободнымъ газомъ. Если теперь станемъ повышать температуру воды, то часть поглощеннаго газа освободится, и количество свободнаго газа, слѣдовательно, увеличится. Если же станемъ увеличивать давленіе P, подъ которымъ находится газъ, то, во 1-хъ, объемъ газа (по закону Бойль-Маріотта) уменьшится, а, во 2-хъ, количество растворенаго газа увеличится. Зависимость между растворимостью и давленіемъ выражается закономъ Генри, который гласитъ: Растворимость газа прямо пропорціональна производимому на него давленію: при увеличеніи давленія въ два раза растворится двойное количество газа (двойное по вѣсу, но не по объему), при уменьшеніи давленія въ два раза растворится въ два раза меньше газа и т. д. Этотъ законъ можно выразить еще иначе. Извѣстно, что въ 1-мъ литрѣ (литръ = 1000 кубич. сант.) воды растворяется при

0^0 и давленіи одной атмосферы 20 куб. ст. азота. Если мы увеличимъ давленіе въ два раза, то азотъ, соотвѣтственно этому, уплотнится въ два раза, т. е., при этомъ давленіи въ 20 куб. ст. будетъ заключаться въ 2 раза больше азота по вѣсу. Но по закону Генри при двойномъ давленіи растворяется въ 2 раза больше (по вѣсу) газа, слѣдовательно, теперь растворится 20 уплотненныхъ куб. ст. азота (въ виду того что они заключаютъ въ два раза больше по вѣсу азота). Такимъ образомъ, какъ при давленіи одной атмосферы, такъ и при давленіи двухъ атмосферъ растворяется одинъ и тотъ-же объемъ азота. Слѣдовательно, можно законъ Генри выразить и такъ: объемъ растворенаго газа (при постоянномъ объемѣ растворителя) не зависитъ отъ давленія, или другими словами какъ при увеличенномъ, такъ и при уменьшенномъ давленіи растворяется одинъ и тотъ-же объемъ (хотя различныя вѣсовыя количества).

Приведемъ таблицу растворимости различныхъ газовъ въ водѣ (при 0^0 и давленіи одной атмосферы):

Въ 1-мъ литрѣ воды растворяется:	20	куб. ст.	N.
	20	„ „	H.
	40	„ „	O.
	30	„ „	CO (окись углерода)
	1800	„ „	CO_2
	4370	„ „	H_2S
	700,000	„ „	NH_3.

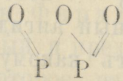
Какъ удалить газъ изъ вещества, въ которомъ онъ растворенъ? Мы видѣли, что при увеличенномъ давленіи растворимость газовъ увеличивается, а при уменьшеніи давленія (подъ воздушнымъ насосомъ) она уменьшается; поэтому, если уменьшать давленіе, то можно изъ растворителя выдѣлить растворенный газъ. Вмѣсто того, чтобы уменьшать давленіе, можно увеличивать температуру: изъ стакана воды, насыщенной газомъ при низкой t^0, выдѣлится часть газа, когда внесемъ этотъ стаканъ въ теплую комнату. Если нагрѣть жидкость до t^0 кипѣнія, то можно удалить весь газъ.

Законъ парціальнаго давленія. Мы до сихъ поръ говорили объ однородномъ газѣ. Но какъ растворяется смѣсь газовъ, напримѣръ, смѣсь кислорода и азота. Положимъ, что мы взбалтываемъ воздухъ (N и O) съ водой и послѣдняя имъ насыщается,

Спрашивается, сколько при этомъ растворится N и O? Отвѣтъ на этотъ вопросъ даетъ законъ парціальнаго давленія, который гласитъ: растворимость газа, находящагося въ смѣси съ другими газами, происходитъ подъ вліяніемъ не всего того давленія, которое имѣетъ газовая смѣсь, но подъ вліяніемъ той части давленія, которая приходится на данный газъ, сообразно объемному содержанію этого газа въ смѣси. Такъ напримѣръ, кислородъ составляетъ $^1/_5$ часть (по объему) воздуха, поэтому давленіе находящагося въ атмосферѣ кислорода равно одной пятой давленія всей атмосферы. Далѣе, изъ таблицы растворимости видно, что въ одномъ литрѣ воды растворяется 40 куб. ст. кислорода, но это только тогда, когда вода будетъ находиться въ средѣ чистаго кислорода, т. е., когда давленіе кислорода на воду равно атмосферному; но такъ какъ вода въ воздушной атмосферѣ подвергается со стороны кислорода давленію въ $^1/_5$ атмосферы, то она изъ воздуха растворитъ не 40 куб. ст., а лишь $\frac{40}{5} = 8$ куб. ст. кислорода. Подобное разсужденіе можно примѣнить и къ атмосферному азоту. Азотъ составляетъ $^4/_5$ воздуха по объему, слѣдовательно, вода, находящаяся на воздухѣ, растворитъ не 20 куб. ст. (какъ это было-бы, если-бы она находилась въ атмосферѣ чистаго азота), а $20 . \frac{4}{5} = 16$ куб. ст. Итакъ, въ водѣ, насыщенной воздухомъ, на каждыя 8 объемныхъ единицъ кислорода приходится 16 объемныхъ единицъ азота, т е., въ такой водѣ содержаніе кислорода только въ два раза меньше содержанія азота, между тѣмъ какъ въ воздухѣ кислорода въ 4 раза меньше по объему, чѣмъ азота. Это обстоятельство имѣетъ значеніе для дыханія морскихъ животныхъ.

Сродство элементовъ. При соединеніи элементовъ основнымъ требованіемъ является, чтобы число свободныхъ сродствъ одного элемента насыщалось равнымъ числомъ сродствъ другого. Такъ, углеродъ четырехъатоменъ, т. е., онъ имѣетъ четыре свободныхъ сродства; поэтому, вступая въ реакцію съ одноатомнымъ водородомъ, онъ приприсоединяетъ 4 атома послѣдняго и даетъ уже извѣстный намъ метанъ (CH_4). На томъ же основаніи атомъ кислорода присое-

диняетъ 2 атома водорода, образуя воду (H_2O). Углеродъ соединяется еще кромѣ H съ кислородомъ, и такъ какъ O — двухъ-атомный элементъ, то съ однимъ атомомъ C соединяется 2 атома O (CO_2 = угольная кислота). Фосфоръ присоединяетъ 3 атома водорода, значитъ, онъ элементъ трехъ-атомный. Если станемъ дѣйствовать на фосфоръ кислородомъ, то лишь одинъ атомъ послѣдняго можетъ быть присоединенъ къ одному атому P, причемъ одно сродство фосфора остается свободнымъ. Но если возьмемъ 2 атома фосфора, тогда къ нимъ можно будетъ присоединить 3 атома кислорода, и это потому, что два атома P и 3 атома кислорода имѣютъ по 6 свободныхъ сродствъ и другъ друга насыщаютъ. Схематически сказанное можно изобразить такъ:



O = атомъ кислорода,
P = атомъ фосфора.

Формула кислороднаго соединенія фосфора, поэтому, P_2O_3.

На основаніи атомности и изложеннаго закона, можно, повидимому, вывести всѣ соединенія каждаго элемента. Будь это такъ, изученіе ихъ не представляло-бы никакихъ затрудненій. Къ сожалѣнію, дѣло обстоитъ ужъ не такъ просто. Атомность не есть постоянное свойство: каждый элементъ образуетъ не одно а нѣсколько соединеній съ кислородомъ. Для удобства изученія распредѣлимъ кислородныя соединенія на группы по типамъ водородистыхъ соединеній:

	I.	II.	III.	IV.
	типъ метана.	амміака.	воды.	галоидово-дород. кисл.
Кислородныя соединенія	CO_2	N_2O_3	OO	(F_2O)
	SiO_2	P_2O_3	(SO)	(Cl_2O)
	—	As_2O_3	(SeO)	(Br_2O)
	—	—	(TeO)	(J_2O)

Соединенія, взятыя на таблицѣ въ скобки, напр. SO, не существуютъ. Но за то есть такія кислородныя соединенія, которымъ нѣтъ соотвѣтственныхъ у соединеній водорода.

Вообще, кислородныхъ соединеній гораздо больше, чѣмъ водородныхъ. Есть одинъ только элементъ фторъ (F), который не образуетъ кислороднаго соединенія, и одинъ только цинкъ (Zn) даетъ всего одно лишь соединеніе съ кислородомъ. Кромѣ этихъ двухъ элементовъ остальные почти всегда даютъ по нѣсколько кислородныхъ соединеній. Для удобства изученія приведемъ всѣ типы кислородныхъ соединеній въ одной таблицѣ; ихъ восемь:

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
M_2O*	MO	M_2O_3	MO_2	M_2O_5	MO_3	M_2O_7	MO_4

Въ видѣ примѣра укажемъ кислородныя соединенія азота; ихъ пять: N_2O — закись, NO — окись, N_2O_3 — азотистый ангидридъ или двуокись азота, N_2O_5 — азотный ангидридъ. Каждое изъ этихъ соединеній соотвѣтствуетъ какому-нибудь изъ указанныхъ типовъ. Такимъ образомъ нельзя сказать, что каждый элементъ имѣетъ строго опредѣленную атомность. Въ различныхъ кислородныхъ соединеніяхъ элементъ проявляетъ различную атомность; такъ, N въ закиси одноатоменъ, въ окиси — двухъ-атоменъ, въ двуокиси — 4-хъ атоменъ и т. д.

Высшія кислородныя соединенія металлоидовъ носятъ названія ангидридовъ кислотъ, такъ какъ эти соединенія съ водой даютъ кислоты. Такъ, SO_2 есть ангидридъ сѣрнистой, а SO_3 — сѣрной кислоты.

Фосфоръ съ кислородомъ даетъ два соединенія: 1) P_2O_3 — ангидридъ фосфористой кислоты и 2) P_2O_5 — ангидридъ фосфорной кислоты. Въ 1-мъ соединеніи P — 3-хъ-атоменъ (аналогично PH_3), во 2-мъ — 5-ти-атоменъ (аналогично PCl_5); соотвѣтствующаго водородистаго соединенія нѣтъ.

Отношеніе гальваническаго тока къ основаніямъ, кислотамъ и солямъ. Перейдемъ теперь къ дѣйствію электрическаго (resp. гальваническаго) тока на соли, основанія и кислоты. Всѣ вещества по отношенію къ электрическому току раздѣляются на двѣ группы: 1) проводниковъ и 2) непроводниковъ, или изоляторовъ. Къ 1-ой группѣ относятся металлы; они проводятъ электрическій токъ, не разлагаясь. Къ группѣ же

*) Me обозначаетъ вообще элементъ.

проводниковъ относятся основанія, соли и кислоты, но эти вещества уже разлагаются подъ вліяніемъ электрическаго тока. Остальныя вещества (ангидриды, окиси) относятся къ непроводникамъ. Основанія, кислоты и соли могутъ проводить токъ только въ жидкомъ состояніи. Поэтому, чтобы, напр., соль — вещество твердое — сдѣлать проводникомъ, необходимо ее расплавить. Совершенно чистыя жидкія кислоты и основанія, какъ амміакъ, и при обыкновенной температурѣ не проводятъ электричества, слѣдовательно, и не разлагаются, напримѣръ, химически чистая сѣрная кислота, жидкій HCl и HBr. Соли, основанія и кислоты въ водномъ растворѣ представляются хорошими проводниками и легко разлагаются. Явленіе разложенія жидкости на ея составныя части подъ вліяніемъ электрическаго тока называется электролизомъ. Электролизъ былъ изученъ Фарадеемъ (въ 30-хъ годахъ текущаго столѣтія), который и предложилъ соотвѣтственные термины. Такъ, вещество, которое разлагается токомъ на составныя части, Фарадей назвалъ электролитомъ, а продукты разложенія — іонами. Концы (полюсы) цѣпи, опущенные въ ванну съ жидкостью, называются электродами, причемъ положительный полюсъ принято называть анодомъ, отрицательный — катодомъ. Особенность разложенія заключается въ томъ, что продукты разложенія собираются только на электродахъ; по срединѣ же жидкости они не появляются. Далѣе на каждомъ изъ электродовъ собираются только опредѣленные іоны: тѣ изъ нихъ, которые собираются на анодѣ, называются аніонами, а собирающіеся на катодѣ — катіонами. Металлы, водородъ и основанія собираются на катодѣ и называются катіонами; другіе элементы и кислотныя части собираются на анодѣ и называются аніонами.

Ознакомимся теперь съ электролизомъ кислотъ, основаній и солей, при чемъ дадимъ точное опредѣленіе понятій: кислота, основаніе, соль. Подобно тому какъ металлы въ соединеніи съ кислородомъ даютъ окиси металловъ, точно также и металлоиды въ соединеніи съ кислородомъ даютъ окиси металлоидовъ; высшія окиси металловъ назыв. ангидридами. Ангидриды имѣютъ сильное сродство къ водѣ и притягиваютъ изъ воздуха влагу. Отъ соединенія ангидрида съ водой образуется кислота. Такъ, напримѣръ, фосфорный ангидридъ (фор-

мула котораго есть P_2O_5), соединяясь съ водой, даетъ фосфорную кислоту, именно: $P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4$; точно также сѣрный ангидридъ SO_3 съ водой даетъ сѣрную кислоту, именно: $SO_3 + H_2O = H_2SO_4$*); Мы видимъ, что ангидридъ отличается отъ кислоты тѣмъ, что въ послѣдней находится водородъ, который представляетъ характерный признакъ всѣхъ кислотъ.

Подвергнемъ теперь электролизу какую-нибудь кислоту въ водномъ растворѣ, напримѣръ, сѣрную (H_2SO_4); электролитомъ въ данномъ случаѣ является частица H_2SO_4, которая распадается на іоны. Іоны могутъ быть тѣлами не только простыми, но и сложными; такъ, доказано, что частица H_2SO_4 распадается на группу SO_4, которая выдѣляется на анодѣ (+), и на H_2, собирающійся на катодѣ (—). H_2 у катода выдѣляется въ видѣ пузырьковъ, а SO_4 соединяется съ водой, причемъ получается H_2SO_4, и освобождается кислородъ по уравненію: $SO_4 + H_2O = H_2SO_4 + O$. Электролизъ сѣрной кислоты, какъ видимъ, проходитъ въ двухъ фазисахъ: I-й — это разложеніе сѣрной кислоты на H_2 и SO_4; II-й — это соединеніе SO_4 съ водой (H_2O), образованіе сѣрной кислоты и выдѣленіе кислорода; въ результатѣ на катодѣ оказывается свободный H_2, а на анодѣ — O, и можно было-бы подумать, что при электролизѣ разложилась только вода, на самомъ же дѣлѣ, какъ мы видѣли, процессъ разложенія не такъ простъ. Объемъ выдѣлившагося H вдвое больше объема выдѣлившагося O.

Подвергнемъ далѣе электролизу азотную кислоту (формула ея HNO_3); при этомъ на катодѣ выдѣляется H, а на анодѣ NO_3; но это только I-й фазисъ; затѣмъ группа NO_3 соединяется съ H_2O, причемъ образуется снова азотная кислота, и выдѣляется кислородъ:

$$2NO_3 + H_2O = 2HNO_3 + O.$$

Значитъ, если подвергнуть электролизу 2 частицы HNO_3, то въ результатѣ получимъ H на катодѣ (—) и O на анодѣ (+),

---

*) Какъ видно, кислота содержитъ: 1) водородъ, 2) кислородъ и какой-нибудь металлоидъ, напр. P, S, N и др. Но есть и такія кислоты, которыя не содержатъ кислорода, это галоидо-водородныя кислоты: HCl, HBr, HJ, HF.

и здѣсь опять намъ кажется, будто-бы разложилась одна только вода.

Разложимъ еще при помощи электрическаго тока HCl: въ этомъ случаѣ на катодѣ выдѣлится H, а на анодѣ Cl; здѣсь электролизъ проходитъ въ одномъ только фазисѣ.

Обратимся теперь къ основаніямъ. Мы раньше сказали (на стр. 22), что основаніемъ называется окись металла, т. е., соединеніе металла съ кислородомъ. Но очень часто подъ основаніемъ понимаютъ *соединеніе окиси металла съ водой*, а не одну только безводную окись металла. Возьмемъ, напримѣръ, окись калія (формула ея K_2O) и соединимъ съ водой, тогда получимъ настоящее основаніе — ѣдкое кали, именно: $K_2O + H_2O = 2KOH$ (двѣ частицы ѣдкаго кали). Его можно получить также и при прямомъ дѣйствіи металла K на воду, причемъ выдѣлится водородъ по уравненію:

$$K + H_2O = KOH + H;$$

отсюда мы видимъ, что основаніе можно разсматривать, какъ воду, въ которой одинъ атомъ водорода замѣщенъ металломъ. Для всѣхъ основаній является характерной группа OH, называемая *гидроксиломъ*. Мы можемъ сказать, что основаніе есть соединеніе металла съ гидроксиломъ, напримѣръ, основаніе KOH есть соединеніе металла K и гидроксила OH. Подобно тому, какъ простые элементы могутъ быть одноатомными, двуатомными и т. д., точно также и цѣлыя группы элементовъ могутъ быть одноатомными, двуатомными и т. д. Гидроксилъ (OH) есть одноатомная группа, и потому, если онъ находится въ соединеніи съ двуатомнымъ элементомъ, напримѣръ, Ca, то 2 гидроксила соединяются съ однимъ атомомъ Ca, именно, $Ca(OH)_2$, точно также двуатомный барій образуетъ основаніе $Ba(OH)_2$ и т. д.

Подвергнемъ электролизу водный растворъ какого-нибудь основанія, напримѣръ, ѣдкаго кали. Электролизъ проходитъ въ двухъ фазисахъ. I-й фазисъ: частица KOH разлагается на K (собирающійся у катода) и гидроксилъ OH (собирающійся у анода). II-й фазисъ: выдѣлившійся K разлагаетъ воду, причемъ снова образуется KOH и выдѣляется H по уравненію; $K + H_2O = KOH + H$; освободившійся же гидроксилъ не можетъ существовать отдѣльно, онъ тотчасъ соединяется съ другимъ гидроксиломъ; соединеніе двухъ гидроксиловъ расщепляется на час-

тицу воды и свободный кислородъ по уравненію: $(OH)_2 = H_2O + O$. Итакъ, въ результатѣ электролиза получается на катодѣ H, а на анодѣ O.

Перейдемъ къ солямъ. Соли, какъ не разъ уже было упомянуто, образуются двоякимъ образомъ: 1) дѣйствіемъ металла на кислоту, причемъ выдѣляется H, напр., $K + HCl = KCl + H$; или $K_2 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + H_2$ и т. д.; 2) дѣйствіемъ основанія на кислоту, причемъ выдѣляется вода по уравненію: $KOH + HCl = KCl + H_2O$; или $2KOH + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2H_2O$ и т. д.

Замѣтимъ здѣсь кстати, что подобно тому, какъ металлъ вытѣсняетъ водородъ изъ кислоты и занимаетъ его мѣсто, точно также одинъ металлъ очень часто вытѣсняетъ другой металлъ изъ его соли и занимаетъ его мѣсто. Пусть, напр., имѣемъ водный растворъ $CuSO_4$; опустимъ въ этотъ растворъ желѣзную пластинку: она покроется слоемъ мѣди, а желѣзо при этомъ перейдетъ въ растворъ ($CuSO_4 + Fe = FeSO_4 + Cu$). Другой примѣръ. Если опустить цинкъ въ растворъ свинцово-уксусной соли, то цинкъ вытѣснитъ свинецъ, займетъ его мѣсто, а свинецъ выдѣлится въ видѣ вѣтвистой массы сросшихся кристалловъ, называемой сатурновымъ деревомъ.

При электролизѣ солей металлъ отлагается на катодѣ (—), а остальная часть соли на анодѣ (+). Если взять расплавленный KCl или LiCl и подвергнуть электролизу, то K и Li выдѣляются на катодѣ, а Cl на анодѣ; какъ видимъ, галоидныя соли проходятъ только одинъ фазисъ. Дѣло сложнѣе при негалоидныхъ соляхъ, напримѣръ, при электролизѣ расплавленнаго (безводнаго) K_2SO_4. Въ 1-мъ фазисѣ на катодѣ выдѣляется K_2, а на анодѣ SO_4; но затѣмъ во II-мъ фазисѣ SO_4 разлагается на SO_3 и O, а K_2 дѣйствуетъ на расплавленную неразложившуюся еще соль и образуетъ различные продукты: K_2S, K_2O и др.

Станемъ теперь подвергать электролизу водные растворы солей. Возьмемъ, напримѣръ, мѣдный купоросъ, т. е., растворъ $CuSO_4$ въ водѣ. При разложеніи Cu отлажится на катодѣ, а SO_4 на анодѣ; но SO_4 соединяясь съ H_2O, даетъ H_2SO_4 и O по уравненію: $SO_4 + H_2O = H_2SO_4 + O$.

Возьмемъ далѣе въ водномъ растворѣ соль такого металла, который дѣйствуетъ на воду, напримѣръ, K_2SO_4; при электро-

лизѣ K_2 выдѣлится на катодѣ, а SO_4 на анодѣ; затѣмъ наступаетъ второй фазисъ: съ одной стороны, K_2 дѣйствуетъ на воду по уравненію: $K_2 + 2H_2O = 2H + 2KOH$; съ другой стороны, SO_4 также дѣйствуетъ на воду по уравненію: $SO_4 + H_2O = H_2SO_4 + O$. Въ результатѣ электролиза такой соли получается на катодѣ основаніе (напр. KOH) и водородъ, а на анодѣ кислота (напр. H_2SO_4) и O.

Разсмотрѣвъ явленіе электролиза съ качественной стороны, обратимся къ закону Фарадэя, опредѣляющему количества выдѣляющихся іоновъ.

Станемъ, положимъ, электрическимъ токомъ разлагать въ трехъ тигляхъ три соли: AgCl, $CuCl_2$ и $SnCl_4$, причемъ черезъ всѣ три соли протекаетъ токъ одинаковой интенсивности и впродолженіе одного и того же промежутка времени. Прежде всего, по Фарадэю, при одинаковой интенсивности и одинаковой продолжительности опыта изъ всѣхъ солей выдѣляются равныя количества хлора, т. е., того элемента, который представляетъ составную часть всѣхъ данныхъ солей. Допустимъ, что черезъ нѣкоторое время изъ AgCl выдѣлилось на анодѣ 35,5 mgr. хлора, тогда мы найдемъ, что въ это же время и изъ $CuCl_2$, $SnCl_4$ выдѣлилось также по 35,5 mgr. хлора. Спрашивается далѣе, сколько при этомъ на катодѣ выдѣлится серебра (Ag), мѣди (Cu) и, наконецъ, олова (Sn). Законъ Фарадэя даетъ слѣдующій отвѣтъ: «количества выдѣляющихся при электролизѣ металловъ относятся между собою, какъ паи, или эквивалентныя количества».

Опредѣлять эквивалентныя количества съ введеніемъ понятія о частицѣ очень легко. Дѣйствительно, въ частицѣ AgCl одинъ атомъ хлора соединенъ съ однимъ атомомъ серебра (Ag); атомный вѣсъ хлора — 35,5, атомный вѣсъ Ag — 108; слѣдовательно, съ 35,5 вѣсовыми единицами, напримѣръ, mgr. хлора соединяются 108 mgr. серебра. Далѣе, въ $CuCl_2$ 1 атомъ мѣди приходится на 2 атома хлора, но атомный вѣсъ Cu = 63, слѣдовательно, съ 35,5 милиграммами хлора соодиняется въ $CuCl_2$ $\frac{63}{2}$ милиграмма мѣди и, наконецъ, въ $SnCl_4$ одинъ атомъ Sn приходится на четыре атома Cl, слѣдовательно, съ 35,5 mgr. хлора соединяется $\frac{118}{4}$ mgr. Sn (такъ какъ атомный вѣсъ Sn = 118).

Вотъ эти-то количества металловъ, т. е., 108 mgr. Ag, $\frac{63}{2}$ mgr. Cu и $\frac{118}{4}$ mgr. Sn и выдѣлятся при электролизѣ изъ взятыхъ нами солей по закону Фарадэя. Подвергнемъ электролизу 3 другія соли: KCl, $ZnCl_2$, $AlCl_3$; допустимъ, что въ опредѣленный промежутокъ времени выдѣлилось изъ каждой соли по 35,5 вѣсовыхъ единицъ, напримѣръ, mgr. хлора. Сколько при этомъ выдѣлится K, Zn и Al (предполагая, конечно, по прежнему, что имѣемъ дѣло съ токомъ одинаковой интенсивности)? Съ 35,5 mgr. хлора соединяются 39 mgr. K (такъ какъ атомный вѣсъ K = 39), 65 : 2 mgr. Zn (такъ какъ атомный вѣсъ Zn = 65) и 37 : 2 mgr. Al (такъ какъ атомный вѣсъ Al = 27). Слѣдовательно, эти количества металловъ и выдѣлятся въ данномъ случаѣ при электролизѣ.

Зная, какое количество одного металла выдѣлилось при электролизѣ, можно, на основаніи закона Фарадея, опредѣлить, сколько должно выдѣлиться другого металла (именно, эквивалентное количество).

Гальванопластика. При помощи электролиза можно покрыть предметъ металломъ, соль котораго находится въ растворѣ. Этимъ пользуются для воспроизведенія, напримѣръ медалей. Берутъ восковой отпечатокъ медали, покрываютъ его графитомъ, который хорошо проводитъ электричество, и погружаютъ въ растворъ соли металла около катода баттареи. Въ скоромъ времени отпечатокъ покроется слоемъ металла. Этотъ способъ носитъ названіе гальванопластики и открытъ былъ профессоромъ нашего университета Якоби. При помощи гальванопластики производятся никкелированіе, серебреніе и золоченіе различныхъ предметовъ.

Электролизомъ пользуются часто и при химическихъ анализахъ, напр., для опредѣленія количественнаго содержанія мѣди въ рудахъ.

Вторая естественная группа элементовъ — группа кислорода. Перейдемъ теперь къ ознакомленію съ элементами второй естественной группы, называемой группой кислорода; сюда, кромѣ этого элемента, относятся: сѣра (S), селенъ (Se) и теллуръ (Te).

Сѣра. Сѣра есть вещество желтаго цвѣта, при обыкновенной температурѣ твердое. Въ продажѣ встрѣчается въ видѣ палочекъ и въ видѣ порошка. Мѣстонахожденіе сѣры есть Италія, Сицилія и Камчатка. Кромѣ того, сѣра встрѣчается въ вулканическихъ мѣстностяхъ и какъ продуктъ возстановленія солей сѣрной кислоты. Мы уже имѣли случай говорить о возстановленія гипса — кальціевой соли сѣрной кислоты. Сѣра находится также въ бѣлковыхъ веществахъ (1—2 %), разложеніе которыхъ является источникомъ образованія сѣроводорода H_2S. Масса сѣры находится въ природѣ въ видѣ сѣрнистыхъ металловъ, носящихъ названіе блесковъ, или колчедановъ, какъ: свинцовый блескъ (PbS), сурьмяный — Sb_2S_3, мѣдный колчеданъ ($CuFeS_2$), желѣзный колчеданъ — FeS_2 (который не надо смѣшивать съ сѣрнистымъ желѣзомъ — FeS, представляющимъ черный порошокъ; FeS не встрѣчается въ природѣ). Здѣсь же укажемъ на наиболѣе важныя соли сѣрной кислоты, въ видѣ которыхъ встрѣчается въ природѣ сѣра. — Намъ уже извѣстенъ гипсъ ($CaSO_4 + 2H_2O$); кромѣ того, есть магнезіальная (горькая) соль ($MgSO_4 + 7H_2O$), натровая ($Na_2SO_4 + 10H_2O$ — глауберова соль) — безцвѣтныя кристаллы.

Отдѣленіе сѣры отъ примѣсей. Для очищенія сѣры пользуются ея способностью при достаточномъ нагрѣваніи обращаться въ пары и перегоняться. Пары сѣры особымъ образомъ сгущаются, и такимъ образомъ получается комовая сѣра, не совершенно чистая. Для полнаго отдѣленія отъ примѣсей комовую сѣру кипятятъ въ чугунныхъ котлахъ и проводятъ паръ въ каменныя камеры, гдѣ онъ, быстро охлаждаясь, осѣдаетъ въ видѣ тонкаго, частью окристаллизовавшагося порошка, называемаго сѣрнымъ цвѣтомъ.

Модификаціи сѣры. Если охлаждать расплавленную сѣру, то она застываетъ въ видѣ прозрачныхъ призмъ, а изъ раствора въ сѣрнистомъ углеродѣ сѣра выдѣляется въ видѣ ромбическихъ октаэдровъ. Слѣдовательно, сѣра является въ двухъ кристаллическихъ видоизмѣненіяхъ, или, какъ говорятъ, диморфна. Кромѣ того, извѣстны двѣ аморфныя (некристаллическія) модификаціи сѣры: 1) растворимая въ сѣрнистомъ углеродѣ (CS_2), 2) въ немъ нерастворимая. При температурѣ въ 95° обѣ кристаллическія формы могутъ существовать рядомъ, ниже этой

температуры призматическая переходитъ въ ромбическую, а при температурѣ выше 95°, наоборотъ, ромбическая форма переходитъ въ призматическую.

Свойства сѣры. При 112—114° сѣра плавится, превращаясь къ подвижную жидкость. При дальнѣйшемъ повышеніи температуры (около 200°) сѣра густѣетъ; при 300° она снова дѣлается подвижной. Если сѣру, нагрѣтую до 340°, вылить въ холодную воду, то она превращается въ мягкую, вытягивающуюся въ нитки массу. Это — аморфная модификація сѣры, но она не постоянна: современемъ она переходитъ въ ромбическую сѣру. Это видоизмѣненіе сѣры невполнѣ растворимо въ сѣрнистомъ углеродѣ, содержитъ нерастворимую сѣру. Итакъ, одинъ и тотъ же элементъ можетъ являться въ различныхъ модификаціяхъ, рѣзко отличающихся по своимъ свойствамъ. Это относится не только къ сѣрѣ, но ко многимъ другимъ элементамъ.

При 500—700° плотность (d) паровъ сѣры = 6,6; умноживъ d на 28,88, получимъ молекулярный вѣсъ 190. Зная атомный вѣсъ сѣры (32), найдемъ, что частица ея = S_6.

При 1000° плотность сѣры = 2,2; частица = S_2. Отсюда мы видимъ, что число атомовъ, находящихся въ частицѣ сѣры, зависитъ отъ температуры. Оно уменьшается при возрастаніи температуры.

Сѣра во многихъ отношеніяхъ похожа на галоиды и наравнѣ съ названными элементами обладаетъ большимъ сродствомъ къ металламъ. Мы говорили уже объ образованіи FeS при слабомъ нагрѣваніи Fe и S, причемъ Fe горѣло въ парахъ S. Сѣрнистые металлы получаюся еще инымъ путемъ: изъ солей сѣрной кислоты. Такъ, при взаимодѣйствіи угля и натровой соли сѣрной кислоты произойдетъ слѣдующая реакція:

$$Na_2SO_4 + 2C = Na_2S + 2CO_2.$$

Сѣрнистый натръ.

Такая реакція отнятія кислорода называется возстановленіемъ. Сѣрнистые металлы, какъ мы уже знаемъ, очень распространены въ природѣ въ видѣ колчедановъ и блесковъ, и изъ нихъ-то чистые металлы и добываются. Спрашивается, какъ происходитъ это добываніе? Если возможно было-бы сѣрнистый металлъ возстановить въ окись, то изъ послѣдней чистый металлъ можно получить прокаливаніемъ, такъ:

$$\underset{\text{окись металла.}}{2MO} + C = \underset{\text{металлъ}}{2M} + CO_2 \ldots . \text{(I)}.$$

По указанной схемѣ добываютъ весьма многіе металлы. Всѣ тяжелые металлы даютъ эту реакцію. (Легкіе же металлы не могутъ быть получены этимъ путемъ). Но какъ сѣрнистые металлы превратить въ окиси металловъ? Для этого ихъ подвергаютъ о б ж и г а н і ю, т. е., накаливанію при доступѣ воздуха. Реакція идетъ по схемѣ :

$$MS + 3O = MO_2 + SO_2 \ldots . \text{(II)}.$$

Въ дѣйствительности происходящая реакція сложнѣе, получаются еще сѣра, соли сѣрной кислоты, но для простоты мы указали лишь главные продукты реакціи: SO_2 и окись металла, а изъ послѣдней по схемѣ (I) получается чистый металлъ.

Сѣрнистый газъ. При доступѣ воздуха сѣра легко сгораетъ, причемъ образуется сѣрнистый ангидридъ (SO_2) — безцвѣтный газъ удушливаго запаха. Онъ называется иначе сѣрнистымъ газомъ. При охлажденіи до — 10° онъ превращается въ безцвѣтную жидкость, которая при — 75° затвердѣваетъ. Сѣрнистый газъ легко растворяется въ водѣ, причемъ растворъ обладаетъ всѣми свойствами газообразнаго SO_2.

Примѣненія SO_2 въ техникѣ. Сѣрнистый газъ въ присутствіи воды способенъ отнимать кислородъ отъ многихъ веществъ, т. е., онъ дѣйствуетъ, какъ в о з с т а н о в и т е л ь. Эта возстановительная способность SO_2 имѣетъ примѣненіе при бѣленіи тканей. Напомнимъ, что хлоръ употребляется также для этой цѣли (см. стр. 66), но отъ хлора тѣла обезцвѣчиваются вслѣдствіе окисленія, — соединенія ихъ съ кислородомъ, а отъ сѣрнистаго газа — обратно, всѣдствіе п о т е р и ими кислорода. Сѣрнистымъ же газомъ пользуются для полученія сѣрной кислоты.

Полученіе SO_2. Для полученія SO_2 сжигаютъ сѣру или сѣрнистый колчеданъ; но такъ полученный SO_2 не совсѣмъ чистъ — содержитъ еще примѣсь воздуха Въ лабораторіяхъ SO_2 получаютъ нагрѣваніемъ H_2SO_4 съ металлическою мѣдью, сѣрой или углемъ: $\underset{\text{мѣдь}}{Cu} + 2H_2SO_4 = \underset{\text{мѣдн. купоросъ}}{CuSO_4} + SO_2 + 2H_2O$.

Какъ видно изъ уравненія, часть сѣрной кислоты, отдавая свой кислородъ мѣди, распадается на воду и сѣрнистый газъ, а другая съ образовавшеюся окисью мѣди даетъ сѣрномѣдную соль.

Сѣрнистая кислота и ея соли. Растворъ SO_2 образуетъ сѣрнистую кислоту — H_2SO_3 ($SO_2 + H_2O$). Соединеніе это очень непрочно и въ свободномъ видѣ оно неизвѣстно. Зато хорошо изслѣдованы ея соли.

Замѣтимъ, что кислоты могутъ быть одно-, дву-, трехъ- и много-основны. Основность ихъ опредѣляется числомъ атомовъ водорода, способныхъ замѣститься металлами; такъ, азотная кислота, HNO_3, содержащая лишь одинъ атомъ H, способный замѣститься одноатомнымъ металломъ (каковы Na, K, Li), есть одноосновная кислота; по той-же причинѣ сѣрная кислота, H_2SO_4, дву-основна, фосфорная кислота, H_3PO_4, трехъ-основна и т. д. При замѣщеніи металломъ всего водорода данной кислоты, получается нейтральная, или, какъ говорятъ, средняя соль, напримѣръ, Na_2SO_4; если не весь водородъ замѣщенъ, получается соль кислая, напр., $NaHSO_4$.

H_2SO_3, какъ кислота двуосновная, образуетъ среднія и кислыя соли, напр., N_2SO_3 и $NaHSO_3$. Для полученія этихъ солей въ растворъ ѣдкаго натра пропускаютъ SO_2:

$SO_2 + NaOH = NaHSO_3$; $SO_2 + 2NaOH = Na_2SO_3 + H_2O$. Эти соли суть бѣлыя кристаллическія вещества; онѣ способны присоединить кислородъ и переходить въ соли сѣрной кислоты.

Сѣроватистая кислота. При кипяченіи раствора Na_2SO_3 съ сѣрой получается $Na_2S_2O_3$ — натровая соль сѣроватистой кислоты. Соотвѣтствующая кислота непостоянна и въ свободномъ состояніи неизвѣстна. Если на $Na_2S_2O_3$ подѣйствовать HCl, то выдѣлится $H_2S_2O_3$, которая въ моментъ выдѣленія расщепляется на воду, сѣру и сѣрнистый газъ, что видно изъ слѣдующаго уравненія: $Na_2S_2O_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2S_2O_3$.

$S + SO_2 + H_2O$

Ангидридъ сѣрной кислоты. Формула ангидрида сѣрной кислоты SO_3. Образуется онъ при взаимодѣйствіи кислорода и SO_2 въ присутствіи губчатой платины. SO_3 — бѣлыя призматическія иглы. При 16° онъ плавится, а при 46° кипитъ, жадно притягиваетъ воду, отчего расплывается на воздухѣ, образуя сѣрную кислоту.

Сѣрная кислота. Сѣрная кислота (H_2SO_4) обладаетъ сильнымъ сродствомъ къ водѣ; сродство это столь велико, что H_2SO_4

отъ многихъ органическихъ веществъ отнимаетъ кислородъ и водородъ, чтобы образовать воду; оттого эти вещества (сахаръ, дерево, бумага) обугливаются ею. Отнимая отъ спирта воду, сѣрная кислота превращаетъ его въ этиленъ. Реакція идетъ по уравненію $C_2H_6O = C_2H_4 + H_2O$.

Благодаря столь сильному сродству H_2SO_4 къ водѣ ее употребляютъ для сушенія газовъ и другихъ веществъ. При смѣшиваніи сѣрной кислоты съ водой выдѣляется такое количество тепла, что жидкость можетъ нагрѣться до температуры кипѣнія воды. Поэтому при смѣшиваніи слѣдуетъ кислоту приливать къ водѣ, а не обратно: иначе можетъ произойти опасное разбрызгваніе кислоты.

Сѣрная кислота, какъ двуосновная, даетъ соли среднія и кислыя, напримѣръ, $NaHSO_4$ и Na_2SO_4.

Укажемъ еще пиросѣрную кислоту ($H_2S_2O_7$). Она получается при дѣйствіи сѣрнаго ангидрида на сѣрную кислоту. Соединеніе это не прочно и можетъ выдѣлить SO_3.

Тіоновыя кислоты. Общая формула тіоновыхъ кислотъ — $H_2S_nO_6$, гдѣ n можетъ измѣняться отъ 2 до 5. Характернымъ для всѣхъ этихъ кислотъ является то, что онѣ не могутъ существовать въ свободномъ состояніи (расщепляются) и постоянны лишь въ видѣ солей. Нижеслѣдующая таблица указываетъ какъ формулы свободныхъ тіоновыхъ кислотъ, такъ и продукты ихъ расщепленія при дѣйствіи соляной кислоты:

Дитіоновая кислота $H_2S_2O_6$ распадается на $H_2SO_4 + SO_2$;
Тритіоновая кислота $H_2S_3O_6$ „ „ $H_2SO_4 + SO_2 + S$;
Тетратіоновая кислота $H_2S_4O_6$ „ „ $H_2SO_4 + SO_2 + S_2$;
Пентатіоновая кислота $H_2S_5O_6$ „ „ $H_2SO_4 + SO_2 + S_3$.

Изъ солей укажемъ: 1) марганцовую соль дитіоновой кислоты; она получается при пропусканіи сѣрнистаго газа черезъ механическую смѣсь перекиси марганца съ водой: $MnO_2 + 2SO_2 = MnS_2O_6$; 2) натровую соль тетратіоновой кислоты; она получается при дѣйствіи іода на натровую соль сѣрноватистой кислоты по уравненію: $2Na_2S_2O_3 + J_2 = 2NaJ + Na_2S_4O_6$.

Соединенія сѣры съ хлоромъ. Сѣра соединяется съ кислородомъ и хлоромъ. Изъ этихъ соединеній укажемъ хлористый тіонилъ. Образуется онъ при замѣщеніи въ сѣрнистой кислотѣ двухъ водныхъ остатковъ хлоромъ, такъ что

вмѣсто $SO<^{OH}_{OH}$ получается $SOCl_2$. Съ подобными веществами, происшедшими отъ замѣщенія гидроксиловъ (водныхъ остатковъ) хлоромъ, мы еще не разъ встрѣтимся; называются они хлорангидридами. Хлористый тіонилъ и есть хлорангидридъ сѣрнистой кислоты. Онъ получается при дѣйствіи SO_2 на PCl_5, какъ видно изъ уравненія: $PCl_5 + SO_2 = POCl_3 + SOCl_2$.

Сѣрную кислоту можно изобразить такъ: $SO_2<^{OH}_{OH}$. Если замѣстить одинъ гидроксилъ хлоромъ, получимъ $SO_2<^{Cl}_{OH}$ — хлористый сульфоксилъ; при замѣщеніи хлоромъ обоихъ гидроксиловъ получимъ $SO_2<^{Cl}_{Cl}$ — хлористый сульфурилъ. Сульфоксилъ получается при дѣйствіи сухого хлористаго водорода на сѣрный ангидридъ: $SO_3 + HCl = HSO_3Cl$. Сульфурилъ образуется при дѣйствіи прямыхъ солнечныхъ лучей на смѣсь равныхъ объемовъ хлора и сѣрнистаго газа: $SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2$.

Водою хлоръ-ангидридъ разлагается на галоидоводородную кислоту и кислоту, соотвѣтственную ангидриду.

Сѣрнистый углеродъ. Укажемъ еще соединеніе сѣры съ углеродомъ: CS_2; получается оно при дѣйствіи паровъ сѣры на раскаленный уголь. CS_2 — летучая жидкость, хорошо растворяющая сѣру, фосфоръ, іодъ, многія масла, почему и употребляется для извлеченія маслъ изъ сѣмянъ. CS_2 отличается способностью сильнаго свѣтопреломленія и свѣторазсѣянія.

Селенъ и теллуръ. Къ группѣ кислорода, кромѣ сѣры, относятся также элементы: Se и Te. Соединенія этихъ элементовъ аналогичны соединеніямъ сѣры; такъ, имѣются кислоты: H_2SeO_3 (селенистая кислота) и H_2SeO_4 (селеновая кис); H_2TeO_3 (теллуристая кислота) и H_2TeO_4 (теллуровая кис.); Соотвѣтствующія этимъ кислотамъ соли суть кристаллическія вещества, аналогичныя солямъ сѣры. Натровая соль селеновой кислоты очень похожа на глауберову соль, по кристаллической формѣ ихъ нельзя отличать; эти соли образуютъ изоморфныя смѣси, т. е., при кристаллизаціи смѣси ихъ растворовъ онѣ вмѣстѣ кристаллизуются въ однихъ кристаллахъ, представляющихъ смѣсь кристалловъ той у другой соли. Формула глауберовой соли: $Na_2SO_4 + 10H_2O$; — натровой соли селеновой кис.: $Na_2SeO_4 + 10H_2O$.

Соединенія Se и Te отличаются непрочностью, такъ, H_2Se (выше 100°) и H_2Te разлагаются на H и Se (resp. Te). Сказанное относится и къ кислотамъ этихъ элементовъ.

Селенъ представляетъ краснобурый порошекъ; теллуръ по внѣшнему виду напоминаетъ металлъ, обладая характернымъ металлическимъ блескомъ.

Для всей группы характерно образованіе водородныхъ соединеній, состоящихъ изъ атома каждаго изъ названныхъ элементовъ и 2-хъ атомовъ водорода, именно:

Элементы . . .	O	S	Se	Te
Водородн. соедин.	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te.

Озонъ. Разсмотримъ теперь видоизмѣненіе кислорода, называемое о з о н о м ъ. Оно обладаетъ совсѣмъ другими свойствами сравнительно съ кислородомъ и отличается очень энергичною окисляющею способностію. Онъ получается нѣсколькими способами: 1) пропусканіемъ тихихъ электрическихъ разрядовъ чрезъ кислородъ; 2) дѣйствіемъ P на влажный воздухъ, 3) дѣйствіемъ сѣрной кислоты на марганцово-каліевую соль (соль эта представляетъ красивый фіолетовый порошокъ). Въ послѣднемъ случаѣ реакція идетъ по слѣдующему уравненію:

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O + 5O.$$

марганцово-каліев. с.

Часть O, выдѣляющагося при этой реакціи, превращается въ озонъ.

При полученіи озона пропусканіемъ электрическаго тока черезъ атмосферный кислородъ, послѣдній далеко не весь превращается въ озонъ, а лишь въ размѣрѣ 2 % при температурѣ въ 100°. При пониженіи температуры количество кислорода, переходящаго въ озонъ, увеличивается; такъ, при 25° переходитъ его 12 %, при 20° переходитъ въ озонъ до 20 % взятаго кислорода.

Какую-бы изъ указанныхъ реакцій мы ни производили, появленіе озона будетъ чувствоваться распространеніемъ особаго озонистаго запаха. Въ природѣ озонъ появляется во время грозъ, также при всѣхъ вообще процессахъ окисленія кислородъ отчасти озонируется.

Теперь является вопросъ, почему это одно и то же элементарное тѣло имѣетъ различныя свойства? Нѣтъ-ли здѣсь какой-нибудь внутренней причины? Такая причина дѣйстви-

тельно существуетъ. Если мы возьмемъ три куб. сант. кислорода и превратимъ ихъ въ озонъ, то опытъ показываетъ, что озона изъ нихъ получается только 2 куб. сант., т. е., происходитъ сжатіе на одну треть первоначальнаго объема. Допустимъ, что въ одномъ куб. сант. кислорода находится n кислородныхъ частицъ, тогда во взятыхъ трехъ куб. сант. находятся 3n частицъ; но частица кислорода содержитъ два атома (ея формула O_2) слѣдовательно, въ 3-хъ куб. с. находятся 6n кислородныхъ атомовъ. Принявъ, что въ одномъ куб. сант. кислорода находятся n частицъ, мы, по закону Авогадро, въ одномъ куб. сант. озона имѣемъ также n частицъ, тогда въ двухъ куб. сант. озона находятся 2n частицъ озона; слѣдовательно, 6n кислородныхъ атомовъ образуютъ 2n частицъ озона; отсюда, 1 частица озона содержитъ $\frac{6n}{2n} = 3$ кислородныхъ атома. Итакъ, въ частицѣ озона заключается 3 кислородныхъ атома, между тѣмъ какъ въ частицѣ обыкновеннаго кислорода заключается только два кислородныхъ атома; поэтому частицу озона можно изобразить такъ: O_3 или $\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}>O$, если кислородъ представить въ видѣ O=O. Понятно теперь, что двѣ частицы озона могутъ переходить въ три частицы кислорода: $2O_3 = 3O_2$, и наоборотъ. Далѣе очевидно, что частичный вѣсъ озона = 48, а кислорода = 32 (такъ какъ атомный вѣсъ кислорода = 16).

Свойства озона. Характернымъ свойствомъ озона, какъ мы упомянули, является его въ высшей степени сильно выраженная способность къ окисленію. Такъ, онъ легко окисляетъ Zn, Fe, даже Hg, Ag и другіе металлы. Реагируя съ амміакомъ, озонъ отнимаетъ отъ него водородъ, образуя воду и азотисто-амміачную соль:

$$\underset{\text{амміакъ}}{2NH_3} + \underset{\text{озонъ}}{O_3} = \underset{\text{аммоніев. соль азотист. кис.}}{NH_4NO_2} + H_2O.$$

NH_4NO_2 — твердое вещество бѣлаго цвѣта; если въ атмосферу газообразнаго амміака пропускать озонъ, то появляются густые бѣлые пары отъ образованія этой соли. Дѣйствуя на окиси, озонъ превращаетъ ихъ въ перекиси; такъ, PbO переходитъ въ PbO_2. Сѣрнистые металлы подъ вліяніемъ озона переходятъ въ соли сѣрной кислоты (значитъ, тоже окисляются); такъ, PbS (черный порошокъ) переходитъ въ $PbSO_4$ (бѣлый

порошокъ). Озонъ окисляетъ также органическія вещества, обезцвѣчиваетъ, напримѣръ, индиго.

Эту рѣзко выраженную окислительную способность озона можно объяснить слѣд. образомъ. Частица озона O_3 расщепляется на частицу кислорода O_2 и свободный кислородный атомъ ($O_3 = O_2 + O$). Свободный атомъ представляетъ собою весьма энергичное тѣло, гораздо болѣе энергичное, чѣмъ частица; этотъ атомъ можетъ оставаться въ свободномъ состояніи только одинъ моментъ, онъ быстро соединяется съ находящимися близь него тѣлами. Отсюда и понятно энергичное дѣйствіе озона: освобождающійся при расщепленіи озона, кислородный атомъ въ моментъ своего выдѣленія (in statu nascendi) быстро окисляетъ другія тѣля.

Открытіе озона. Для открытія озона пользуются его способностью выдѣлять изъ іодистаго калія свободный іодъ:

$$2KJ + H_2O + O_3 = 2KOH + J_2 + O_2.$$

На свободный же іодъ весьма чувствительнымъ реактивомъ является крахмальный клейстеръ, дающій съ нимъ синее окрашиваніе. Чтобы доказать присутствіе озона въ воздухѣ, удобно употреблять, такъ наз., озонометрическую, или іодокрахмальную бумагу, т. е., бумагу, пропитанную растворомъ іодистаго калія и крахмальнымъ клейстеромъ.

Перекись водорода. Соединеніе, по свойствамъ очень похожее на озонъ, есть перекись водорода. Химическая формула его: H_2O_2, или $(OH)_2$, т. е. H_2O_2 представляетъ собою соединеніе двухъ гидроксиловъ, или окисленную воду ($H_2O + O = H_2O_2$). Перекись водорода получается при дѣйствіи кислотъ на перекись барія, BaO_2 и перекись натрія, Na_2O_2; при дѣйствіи же, напр., HCl на другія перекиси, какъ MnO_2, выдѣляется Cl. (BaO_2 образуется накаливаніемъ безводной окиси барія, BaO, въ струѣ воздуха или кислорода). Если на окись барія дѣйствовать разбавленной сѣрной кислотой, тогда получается $BaSO_4$ и H_2O по уравненію: $BaO + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2O$ если же мы разбавленной сѣрной кислотой станемъ дѣйствовать на перекись барія то получается $BaSO_4$ и перекись водорода по уравненію: $BaO_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2O_2$. (Есть гидратъ перекиси барія состава $BaO_2 + 8H_2O$; при дѣйствіи сѣрной кислоты на это соединеніе быстро образуется H_2O_2). $BaSO_4$ представляетъ нерастворимый осадокъ, его можно

отфильтровать, и тогда въ растворѣ будетъ H_2O_2. Слабый ея растворъ сгущается надъ сѣрной кислотой въ безвоздушномъ пространствѣ. Можно H_2O_2 добыть и изъ перекиси натрія, Na_2O_2, если на нее дѣйствовать какой нибудь кислотой, напримѣръ HCl, именно: $Na_2O_2 + 2HCl = H_2O_2 + 2NaCl$. (NaCl находится въ растворѣ).

Свойство перекиси водорода. Какъ въ чистомъ видѣ, такъ и въ водномъ растворѣ перекись водорода безцвѣтна. Растворъ перекиси водорода можно сгущать. Какъ чистая, такъ и растворенная перекись водорода весьма непостоянна и разлагается на H_2O и O, почему и служитъ отличнымъ окислителемъ (подобно озону). Это разложеніе ускоряется различными веществами, между прочимъ, перекисью марганца, MnO_2. Если прибавить MnO_2 къ раствору перекси водорода, то растворъ шипитъ, и тлѣющая лучина надъ нимъ воспламеняется, слѣдовательно, изъ раствора выдѣляется кислородъ; при этомъ перекись марганца не претерпѣваетъ, повидимому, никакого измѣненія. Такое явленіе носитъ названіе контактнаго дѣйствія, такъ какъ расщепленіе здѣсь происходитъ, какъ будто отъ одного соприкосновенія H_2O_2 съ MnO_2.

Перекись водорода окисляетъ многія тѣла; сѣрнистые металлы она превращаетъ въ соли сѣрной кислоты. Такъ, напримѣръ, сѣрнистая мѣдь превращается ею въ сѣрномѣдную соль; черный сѣрнистый свинецъ PbS окисляется перекисью водорода въ бѣлую сѣрносвинцовую соль $PbSO_4$. Этимъ свойствомъ перекиси водорода пользуются для обновленія картинъ, покрытыхъ масляными красками. Въ масляныхъ краскахъ обыкновенно находится примѣсь свинцовыхъ бѣлилъ (свинцовая соль угольной кислоты). Сѣрнистый водородъ (H_2S), заключающійся въ воздухѣ, дѣйствуетъ на свинцовыя бѣлила, причемъ образуется черный сѣрнистый свинецъ, почему цвѣта масляныхъ красокъ съ теченіемъ времени темнѣютъ. Если теперь обмывать почернѣвшую картину перекисью водорода, то черный PbS окисляется, въ бѣлую $PbSO_4$, и опять выступаетъ бѣлый цвѣтъ.

Открытіе H_2O_2. Если мы станемъ дѣйствовать на растворы хромовой кислоты въ присутствіи эфира перекисью водорода, то послѣдняя превращаетъ хромовую кислоту въ высшую степень окисленія (надхромовую кислоту), имѣющую синій цвѣтъ

и растворимую въ эфирѣ. Этой реакціей можно открыть ничтожныя количества перекиси водорода. Ничтожныя количества H_2O_2 можно открыть также дѣйствіемъ перекиси водорода на KJ, причемъ выдѣляется свободный J, который съ крахмальнымъ клейстеромъ даетъ синее окрашиваніе. Нужно замѣтить, что въ нейтральныхъ растворахъ іодъ не выдѣляется, необходимо ихъ нѣсколько подкислить. Этимъ перекись водорода отличается отъ озона, который выдѣляетъ J и въ нейтральномъ растворѣ.

Возстановляющее дѣйствіе H_2O_2. Чрезвычайно интересно, что такое окисляющее вещество, какъ перекись водорода, дѣйствуетъ на многія тѣла раскисляющимъ (возстановляющимъ) образомъ. Явленіе это можно объяснить тѣмъ, что кислородный атомъ, выдѣляющійся изъ перекиси водорода, стремится присоединиться къ другимъ кислороднымъ атомамъ какого-нибудь тѣла, при этомъ изъ двухъ кислородныхъ атомовъ образуется кислородная частица, а само тѣло возстановляется; напр., окись серебра перекисью водорода возстановляется въ металлическое серебро: $Ag_2O + H_2O_2 = Ag_2 + H_2O + O_2$; здѣсь выдѣлилось чистое серебро, частица воды и частица O_2. Перекись водорода возстановляетъ также марганцовокаліевую соль: $2KMnO_4 + 5H_2O_2 = K_2O + 2MnO + 5O_2 + 5H_2O$; въ дѣйствительности раскисленіе происходитъ только въ присутствіи H_2OS_4 по слѣдующему уравненію: $2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 5H_2O_2 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 5O_2$; фіолетовая марганцовокаліевая соль по прибавленіи H_2SO_4 и H_2O_2 обезцвѣчивается.

Третья естественная группа элементовъ, или группа азота. Къ третьей естественной группѣ элементовъ принадлежатъ: N, P, As, Sb, Bi и нѣкоторые другіе элементы, менѣе важные, какъ ванадій.

Азотъ. Азотъ представляетъ, одну изъ составныхъ частей воздуха; послѣдній, какъ мы уже сказали, состоитъ изъ $^4/_5$ частей (по объему) азота и $^1/_5$ части кислорода. Воздухъ не есть химическое соединеніе названныхъ элементовъ, а ихъ механическая смѣсь. Что воздухъ дѣйствительно смѣсь, видно изъ того, что вода растворяетъ кислородъ и азотъ въ другихъ отношеніяхъ, чѣмъ они находятся въ воздухѣ. Почему же однако въ воздухѣ разнообразнѣйшихъ мѣстъ земли сохраняется постоянное отношеніе между количествомъ азота и кислорода? Это

объясняется тѣмъ, что воздухъ постоянно диффундируетъ, движется, а потому и уравнивается въ своемъ составѣ.

Кромѣ азота и кислорода въ воздухѣ находится еще въ незначительныхъ, правда, количествахъ CO_2, водяные пары, иногда (во время грозы) озонъ, также перекись водорода, частицы пыли, зародыши разныхъ микроорганизмовъ. Отъ этихъ примѣсей воздухъ очищаютъ фильтрованіемъ чрезъ хлопчатую бумагу; для той же цѣли воздухъ пропускаютъ черезъ трубки, содержащія пемзу и известь. Первыя поглощаютъ H_2O, а вторыя — CO_2.

Круговоротъ азота. Мы сказали уже, что составъ воздуха (по содержанію N и O) остается постояннымъ. Далѣе, неизмѣнный процентный составъ кислорода, не смотря на громадное потребленіе послѣдняго при процессахъ окисленія (дыханіе, гніеніе), мы объяснили существованіемъ въ природѣ противоположнаго процесса, результатомъ котораго является выдѣленіе въ атмосферу свободнаго кислорода. Теперь ознакомимся съ круговоротомъ N. Намъ извѣстно, что растенія содержатъ азотъ, составляющій необходимое условіе для развитія растительной жизни. Азотъ получается растеніями изъ почвы въ видѣ солей азотной кислоты, свободный же азотъ атмосферы не усваивается растеніями, не можетъ итти на образованіе бѣлковыхъ веществъ (послѣднія содержатъ около 15 % N). Когда азотъ-содержащія вещества расщепляются (напримѣръ, бѣлки въ пищеварительномъ каналѣ животныхъ), то продуктомъ расщепленія является не свободный азотъ, а связанный: азотъ выдѣляется въ видѣ мочевины, мочевой и гиппуровой кислотъ. При гніеніи труповъ азотъ выдѣляется въ видѣ NH_3 или азотной кислоты. Итакъ, при круговоротѣ азотъ остается связаннымъ, т. е., онъ поглощается лишь въ видѣ соединеній и въ такомъ только видѣ выдѣляется. Отсюда очевидно, что ни флора, ни фауна не вліяютъ на количество свободнаго азота: и животное, и растительное царство живутъ на счетъ связаннаго азота. Правда, есть процессы, при которыхъ выдѣляется свободный азотъ: именно, горѣніе съ пламенемъ (напр. дровъ, каменнаго угля) и сжиганіе взрывчатыхъ веществъ (они всегда содержатъ N). Эти процессы, разрушая связанный азотъ, уменьшаютъ запасной капиталъ, насчетъ котораго живетъ органическая природа. Но съ другой стороны существуютъ процессы и съ прямо противоположными резуль-

татами, т. е., ведущіе къ образованію связаннаго N. Укажемъ, напр., что во время грозы подъ вліяніемъ электричества въ воздухѣ образуются NH_3 и NH_4NO_2 (азотисто-амміачная соль). Кромѣ того, бобовыя растенія, благодаря жизнедѣятельности особаго рода бактерій, могутъ усваивать свободный N.

I. Аргонъ. Кромѣ N и O атмосфера содержитъ еще одинъ элементъ, который долгое время не могъ быть открытъ, хотя воздухъ часто подвергался анализу. Элементъ этотъ въ высшей степени индифферентный; пока еще не извѣстно ни одного соединенія этого элемента съ другими. На индифферентность новаго газа указываетъ и его имя — аргонъ. Этимъ свойствомъ и объясняется то обстоятельство, что его долгое время не могли отличить отъ азота.

Нѣсколько лѣтъ тому назадъ лордъ Релей занимался точными опредѣленіями вѣса азота. Онъ добылъ азотъ изъ воздуха и изъ азотисто-амміачной соли, NH_4NO_2. При этомъ онъ замѣтилъ, что азотъ, добытый изъ воздуха, обладаетъ большимъ удѣльнымъ вѣсомъ, нежели азотъ, полученный химическимъ путемъ изъ амміачной соли азотистой кислоты. Если азотъ, полученный изъ амміачной соли, чистъ, тогда тотъ, который былъ полученъ изъ воздуха, долженъ содержать кромѣ азота еще, по крайней мѣрѣ, одно вещество, болѣе тяжелое, чѣмъ азотъ. Дальнѣшія изслѣдованія показали, что изъ воздуха возможно получить одинъ элементъ, именно, аргонъ, плотность котораго относительно водорода = 31.

Полученіе аргона. Послѣ удаленіи CO_2 и водяныхъ паровъ изъ воздуха, пропускаютъ послѣдній для удаленія O или черезъ накаленныя мѣдныя стружки, или черезъ щелочной растворъ пирогалловой кислоты. Оставшуюся смѣсь азота и аргона для удаленія азота пропускаютъ черезъ накаленныя стружки магнія, который соединяется съ азотомъ и поглощаетъ его (Mg_3N_2). Полученный остатокъ имѣетъ удѣльный вѣсъ, въ $1^1/_2$ раза большій вѣса азота и представляетъ еще не чистый аргонъ, но смѣсь его съ азотомъ. Дальнѣйшее очищеніе смѣси аргона съ азотомъ чрезвычайно затруднительно; для этого Релею пришлось вновь прибавить O и черезъ полученную смѣсь пропускать электрическія искры въ теченіе трехъ недѣль днемъ и ночью. При этомъ образуется азотисто- и азотно-амміачная соли (которыя поглощаются

ѣдкимъ натромъ) и чистый аргонъ. Избытокъ прибавленнаго кислорода поглощается щелочнымъ растворомъ пирогалловой кислоты.

Такъ какъ пока не удалось соединить аргонъ съ другими элементами и веществами, то пришлось ограничиться опредѣленіемъ его физическихъ свойствъ. Точка кипѣнія аргона = — 21°, плотность = 31.

Въ незначительномъ количествѣ въ воздухѣ находится также нѣсколько другихъ индифферентныхъ газовъ. Эти газы еще совсѣмъ не изслѣдованы.

Полученіе азота. Чистый азотъ получается нѣсколькими способами.

1) Пропусканіемъ воздуха надъ раскаленной мѣдью; послѣдняя соединяется съ кислородомъ (образуя окись мѣди), а N остается свободнымъ. Полученный изъ воздуха азотъ, какъ мы уже сказали, не совсѣмъ чистъ: онъ содержитъ еще аргонъ.

2) Кипяченіемъ раствора азотисто-амміачной соли, NH_4NO_2, которая разлагается при этомъ на азотъ и воду. Въ продажѣ NH_4NO_2 не встрѣчается, поэтому поступаютъ такъ: смѣшавъ NH_4Cl и KNO_2, прокаливаютъ смѣсь; тогда образуется (при двойномъ разложеніи) KCl и NH_4NO_2, а изъ послѣдней получаютъ N по уравненію: $NH_4NO_2 = 2H_2O + N_2$.

3) Пропусканіемъ Cl въ растворъ NH_4Cl: получается соляная кислота и свободный азотъ: $NH_4Cl + 3Cl = N + 4HCl$. Въ послѣднемъ случаѣ необходима крайняя предосторожность, такъ какъ при избыткѣ хлора образуется взрывчатое вещество — хлористый азотъ.

Соединенія азота съ кислородомъ. Съ кислородомъ азотъ даетъ слѣдующія соединенія: N_2O — закись, NO — окись, NO_2 — двуокись, N_2O_3 — ангидридъ азотистой кислоты (формула ея HNO_2) и N_2O_5 — ангидридъ азотной кислоты (формула ея HNO_3).

Азотная кислота, HNO_3. Въ чистомъ видѣ HNO_3 есть жидкость, кипящая около 90°. Въ темнотѣ HNO_3 безцвѣтна. На свѣту разлагается, причемъ отщепляется NO_2, отчего жидкость принимаетъ бурый цвѣтъ (NO_2 — газъ бураго цвѣта).

Добываніе HNO_3. Въ природѣ HNO_3 въ свободномъ состояніи не встрѣчается; но зато довольно распространены ея соли (каліевыя и натровыя). Изъ послѣднихъ дѣйствіемъ кислотъ получается HNO_3: $KNO_3 + H_2SO_4 = KHSO_4 + HNO_3$ (I), или $2KNO_3 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2HNO_3$ (II). Обыкновенно реакцію

ведутъ по уравненію I, такъ какъ для этого нужна болѣе низкая температура (при высокой температурѣ HNO_3 распадается, слѣдовательно, не будетъ чистыхъ выходовъ).

Примѣненіе солей азотной кислоты. Солями азотной кислоты пользуются для окисленія различныхъ веществъ. Такъ, если селитру бросить на уголь, то она раскисляется, причемъ происходитъ вспышка: $4KNO_3 + 5C = 2K_2CO_3 + 3CO_2 + 2N_2$. Дѣйствіе KNO_3 на S видно изъ уравненія: $2KNO_3 + 2S = K_2SO_4 + N_2 + SO_2$. Окись хрома окисляется солями азотной кислоты въ хромовую кислоту, сѣрнистые металлы — въ соли сѣрной кислоты и т. д. На свойствѣ селитры легко уступать свой кислородъ другимъ тѣламъ основано приготовленіе пороха. Процессъ сгоранія пороха выражается слѣдующимъ уравненіемъ: $2KNO_3 + S + 3C = K_2S + 3CO_2 + N_2$. При горѣніи пороха образуются, такимъ образомъ, въ большомъ количествѣ газообразныя вещества, которыя и производятъ сильное давленіе елсли выходъ ихъ чѣмъ нибудь загражденъ. Составъ пороха, опредѣленный изъ этого уравненія, слѣдующій: KNO_3 — 74,8%, C — 13,3%, S — 11,9%. Такой приблизительно составъ имѣетъ русскій порохъ.

При дѣйствіи HNO_3 на органическія вещества получаются нитросоединенія. Для ихъ состава характерна группа NO_2; такъ, дѣйствіемъ HNO_3 на глицеринъ получается нитроглицеринъ (взрывчатое вещество), дѣйствіемъ на клѣтчатку образуется нитроклѣтчатка (взрывчатое вещество) и т. д.

Азотная кислота не постоянна. При повышеніи температуры она разлагается по уравненію: $2HNO_3 = H_2O + N_2O_5 = H_2O + 2NO_2 + O$. При бѣлокалильномъ жарѣ разложеніе ея идетъ еще дальше; она расщепляется на N и O: $2HNO_3 = H_2O + N_2 + 5O$. Такимъ образомъ HNO_3 легко отдаетъ свой кислородъ, слѣдовательно, можетъ (какъ и ея соли) служить хорошимъ окислителемъ: она окисляетъ сѣрнистые металлы въ сѣрнокислыя соли, также закиси металловъ превращаетъ въ окиси. Чистые металлы раскисляютъ ее различнымъ образомъ, какъ видно изъ слѣдующихъ уравненій:

$$\underset{\text{олово.}}{Sn} + 4HNO_3 = \underset{\text{мета-оловянная кис.}}{H_2SnO_3} + 4NO_2 + H_2O;$$

$$4Ag + 6HNO_3 = 4AgNO_3 + 3H_2O + N_2O_3.$$

Мѣдь отнимаетъ еще болѣе кислорода отъ азотной кислоты,

превращая ее въ окись азота (NO) по уравненію: $3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 4H_2O + 2NO$; а подъ вліяніемъ Zn азотная кислота можетъ раскисляться до закиси азота (N_2O): $4Zn + 10HNO_3 = 4Zn(NO_3)_2 + 5H_2O + N_2O$; иногда же раскисленіе идетъ еще дальше и ведетъ къ образованію амміака (NH_3) и гидроксиламина ($NH_2 . OH$). Въ написанныхъ уравненіяхъ указаны главные продукты раскисленія, которые преимущественно образуются въ тѣхъ или другихъ случаяхъ; они мѣняются въ зависимости отъ условій реакцій (количество азотной кислоты, температура, давленіе и пр.)

Ангидридъ азотной кислоты (N_2O_5). N_2O_5 получается при разложеніи адскаго камня хлоромъ, именно:

$$\underset{\text{адскій камень.}}{2AgNO_3} + Cl_2 = 2AgCl + \underset{\text{ангидр. азотн. к.}}{N_2O_5} + O.$$

N_2O_5 при обыкновенной температурѣ кристаллическое тѣло, легко расщепляется по уравненію: $N_2O_5 = 2NO_2 + O$.

Двуокись азота (NO_2). Она получается при разложеніи свинцовой соли азотной кислоты по уравненію: $Pb(NO_3)_2 = PbO + O + 2NO_2$. Двуокись азота — бурая жидкость, кипящая при 22°; она сохраняется въ запаянныхъ трубкахъ. Замѣчательно то, что при пониженіи температуры бурая окись азота становится безцвѣтною. Явленіе это объясняется слѣдующимъ образомъ. Опытъ показываетъ, что при температурѣ 135° и выше плотность паровъ двуокиси азота равна 23 (по отношенію къ водороду); эта плотность указываетъ на частичный вѣсъ 46 (такъ какъ частичный вѣсъ = плотности, умноженной на 2), а послѣдній какъ разъ соотвѣтствуетъ принятой нами формулѣ NO_2, потому что сумма атомныхъ вѣсовъ частицы NO_2 равна $14 + (16 \times 2) = 46$. Если мы теперь станемъ охлаждать пары двуокиси азота до 0°, то одновременно измѣняется и плотность паровъ: при 0° плотность будетъ уже не 23, а 46, т. е. въ 2 раза больше. Частичный вѣсъ, соотвѣтствующій этой плотности, равенъ 92 ($46 \times 2 = 92$), а формула, соотвѣтствующая частичному вѣсу, будетъ не NO_2, а N_2O_4 (такъ какъ $N_2 = 28$, $O_4 = 64$, а $28 + 64 = 92$). Итакъ, при 0° частица двуокиси уплотнилась въ два раза, и это является причиною измѣненія цвѣта, (такъ какъ пары N_2O_4 безцвѣтны). Если мы теперь станемъ повышать температуру отъ 0°, положимъ, до 37°, тогда N_2O_4 начнетъ расщепляться (диссоціировать) на NO_2 по урав-

ненію: $N_2O_4 = NO_2 + NO_2$. Но при этомъ расщепляются не всѣ частицы, а только часть ихъ, такъ что мы будемъ имѣть смѣсь частицъ съ формулами N_2O_4 и NO_2; понятно, что плотность паровъ такой смѣси будетъ средняя между плотностями N_2O_4 и NO_2, смотря по процентному содержанію ихъ въ смѣси. Дѣйствительно, при 37° плотность будетъ 38; при дальнѣйшемъ повышеніи температуры плотность станетъ дальше уменьшаться, т. е., будетъ меньше 38 (такъ какъ количество частицъ съ формулой NO_2 увеличивается); при пониженіи температуры плотность, наоборотъ, увеличивается, т. е., больше 38 (такъ какъ NO_2 обратно переходитъ въ N_2O_4); при температурѣ же 135° и выше всѣ частицы съ формулой N_2O_4 переходятъ въ частицы съ формулой NO_2.

Если станемъ дѣйствовать теплой водой на двуокись азота, то получимъ HNO_3 и NO по уравненію:

$$3NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO.$$

Азотистый ангидридъ (N_2O_3). Формула азотистаго ангидрида — N_2O_3; соотвѣтствующая ему азотистая кислота есть HNO_2 (такъ какъ $N_2O_3 + H_2O = 2HNO_2$); она не постоянна и въ чистомъ видѣ не извѣстна; извѣстны только ея соли; послѣднія (напримѣръ, каліева соль) получаются такимъ образомъ: селитра KNO_3 расплавляется и разлагается при этомъ на KNO_2 и O по уравненію: $KNO_3 = KNO_2 + O$. Можно прибавить немного свинца (Pb), тогда вмѣсто O будемъ имѣть PbO. KNO_2 легко растворяется въ водѣ. Если подѣйствовать на KNO_2 какой-нибудь кислотой, то получимъ азотистую кислоту (HNO_2), которая распадается на $N_2O_3 + H_2O$, именно: $2KNO_2 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + N_2O_3 + H_2O$. Дѣйствуя на HNO_2 іодистоводородной кислотой (resp. солью), мы получимъ азотъ и свободный іодъ, который можно открыть крахмальнымъ клейстеромъ: $HNO_2 + 3HJ = 3J + N + 2H_2O$. (Азотная кислота не раскисляется въ разбавленномъ растворѣ HJ).

Окись азота (NO). NO — безцвѣтный газъ, его получаютъ изъ азотной кислоты, раскисляя ее металлами, напримѣръ, мѣдными опилками. Характерно для окиси азота то, что она прямо и легко соединяется съ кислородомъ и даетъ бурую двуокись азота по уравненію: $2NO + O_2 = 2NO_2$; оттого-то при добываніи окиси азота получаются сначала бурые пары: находящійся въ колбѣ кислородъ воздуха соединяется съ NO и даетъ NO_2, но по вытѣсненіи воздуха получается безцвѣтная окись

азота (NO). Если мы къ окиси азота прибавимъ кромѣ кислорода еще H_2O, то вмѣсто двуокиси получимъ азотную кислоту по уравненію: $2NO + 3O + H_2O = 2HNO_3$.

Закись азота (N_2O). Это безцвѣтный газъ, легко сгущающійся въ жидкость. Закись азота дѣйствуетъ особеннымъ образомъ на организмъ: при вдыханіи этотъ газъ производитъ особый родъ опьяненія, сопровождающагося оживленными движеніями, почему и названъ *увеселяющимъ газомъ*. При долгомъ вдыханіи его наступаетъ безчувствіе; зубные врачи пользуются имъ, какъ анестезирующимъ средствомъ.

Добывается закись азота при разложеніи азотно-амміачной соли посредствомъ нагрѣванія въ сухомъ видѣ:

$$NH_4NO_3 = 2H_2O + N_2O.$$

азотно-амміачн. соль.

Эта реакція аналогична реакціи расщепленія азотисто-амміачной соли (NH_4NO_2): но изъ послѣдней получается не N_2O, а азотъ (въ ней на одинъ атомъ O меньше). Закись азота поддерживаетъ горѣніе, такъ какъ подъ вліяніемъ жара она разлагается на N_2 и O: Если смѣшать N_2O съ H, то смѣсь взрываетъ, причемъ образуется азотъ и вода: $N_2O + H_2 = N_2 + H_2O$. При расщепленіи N_2O на N_2 и O выдѣляется теплота въ окружающую среду. (при соединеніи же N_2 и O для образованія N_2O теплота поглощается изъ окружающей среды): отсюда ясно, что при горѣніи тѣлъ въ закиси азота выдѣляется больше тепла, чѣмъ при горѣніи тѣлъ въ кислородѣ, такъ какъ горѣніе въ закиси азота протекаетъ въ двухъ фазисахъ:

I) N_2O расщепляется на N_2 и O (причемъ выдѣляется теплота).

II) Образовавшійся кислородъ соединяется съ тѣломъ, предназначеннымъ для горѣнія (причемъ опять выдѣляется теплота).

Закись азота можно получить изъ высшихъ степеней окисленія азота, дѣйствуя на нихъ раскисляющими веществами; такъ, напримѣръ, при дѣйствіи сѣрнистаго газа на окись азота въ присутствіи воды получается закись азота и H_2SO_4 по уравненію: $2NO + SO_2 + H_2O = H_2SO_4 + N_2O$; но закись азота, въ противоположность другимъ кислороднымъ соединеніямъ азота, не окисляется прямо кислородомъ и не можетъ быть превращена имъ въ высшую степень окисленія азота.

Камерный способъ добыванія H_2SO_4. Мы уже видѣли, что азотная кистота, окисляя другія вещества, можетъ при этомъ сама раскисляться въ окись азота (NO). Если подѣйствовать на сѣрнистый газъ (SO_2) азотной кислотой въ присутствіи воды, то азотная кислота окисляетъ SO_2 въ сѣрную кислоту, а сама раскисляется въ NO: $3SO_2 + 2HNO_3 + 2H_2O = 3H_2SO_4 + 2NO$. Но мы уже знаемъ, что окись азота въ присутствіи кислорода и воды снова превращается въ азотную кислоту: $2NO + 3O + H_2O = 2HNO_3$. Такимъ образомъ мы видимъ, что $SO_2 + HNO_3 + H_2O$ даютъ $H_2SO_4 + NO$; получившаяся NO въ присутствіи кислорода и воды даетъ снова HNO_3; послѣдняя, дѣйствуя въ присутствіи воды на новое количество SO_2, опять даетъ H_2SO_4 и NO; NO въ присутствіи кислорода и воды — вторично азотную кислоту и т. д. до тѣхъ поръ, пока есть сѣрнистый газъ, вода и кислородъ. Итакъ, съ помощью небольшого количества азотной кислоты можно получить при наличности SO_2, H_2O и O огромное количество сѣрной кислоты. На этомъ основано фабричное, или такъ назыв. камерное приготовленіе сѣрной кислоты. Для этой цѣли устраиваютъ рядъ камеръ, покрытыхъ внутри свинцовыми листами, такъ какъ азотная и сѣрная кислота очень мало дѣйствуетъ на свинецъ. Въ камеры вводятъ сѣрнистый газъ, пары азотной кислоты и воды, и воздухъ Образующаяся сѣрная кислота падаетъ на дно камеры.

Сѣрнистый газъ получаютъ сжиганіемъ FeS_2, причемъ образуется FeS и SO_2. Азотную кислоту приготовляютъ, смѣшивая сѣрную кислоту съ калійной селитрой.

Въ отсутствіи воды образуется вмѣсто сѣрной кислоты нитросѣрная (NO_2SO_3H); послѣдняя есть такая сѣрная кислота, въ которой одинъ гидроксилъ замѣщенъ группою NO_2, именно: $SO_2{<}^{NO_2}_{OH}$; она похожа на хлористый сульфоксилъ $SO_2{<}^{Cl}_{OH}$, но въ послѣднемъ гидроксилъ замѣщенъ не группой NO_2, а хлоромъ. Если на нитросѣрную кислоту дѣйствовать водою, то получаются сѣрнистая и азотистая кислоты, но азотистая кислота тотчасъ разлагается на азотный ангидридъ и воду:

$$SO_2{<}^{NO_2}_{OH} + HOH = SO_2{<}^{OH}_{OH} + NHO_2; \text{ но } 2HNO_2 = N_2O_3 + H_2O.$$

Соли амміака. Амміакъ, какъ извѣстно, присоединяется прямо къ кислотамъ и образуетъ съ ними соли безъ выдѣленія воды, напримѣръ: $NH_3 + HCl = NH_4Cl$: $NH_3 + HNO_3 = NH_4NO_4$: $2NH_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4$ и т. д. Мы до сихъ поръ имѣли дѣло съ солями настоящихъ металловъ; но спрашивается теперь, что произойдетъ, если подвергнуть электролизу, напримѣръ, сѣрноамміачную соль? Опытъ показываетъ, что если при электролизѣ амміачной соли катодомъ служитъ ртуть, то она разбухаетъ, на анодѣ же выдѣляется кислородъ. Изслѣдованія выяснили, что на катодѣ выдѣляется группа NH_4, аналогичная металлу обыкновенныхъ солей, а на анодѣ выдѣляется сначала группа SO_4, которая съ H_2O даетъ H_2SO_4 и O. Группа NH_4 носитъ названіе аммонія. NH_4 растворяется въ ртути: этотъ растворъ называется амальгамой. Но растворенный въ ртути аммоній скоро разлагается на два газа: NH_3 и H (почему и происходитъ разбуханіе ртути).

Очень многіе металлы растворяются въ ртути и образуютъ амальгамы; такъ, есть амальгамы натрія, калія, цинка и др. Мы видимъ, что группа NH_4 аналогична металламъ не только по образованію солей, но также и по образованію амальгамы.

Если взять натрій и бросить его на ртуть, то образуется амальгама натрія, причемъ выдѣляется теплота. Если теперь на эту амальгаму натрія подѣйствовать растворомъ нашатыря, то натрій соединится съ хлоромъ и дастъ поваренную соль (NaCl), а группа NH_4 перейдетъ въ ртуть: $NaHg_n$*) $+ NH_4Cl = NaCl + NH_4Hg_n$; ртуть при этомъ тотчасъ разбухаетъ, такъ какъ NH_4 разлагается на NH_3 и H. Въ органической химіи мы встрѣтимъ много группъ, похожихъ на NH_4.

Гидроксилъ-аминъ, NH_2OH. Есть производное амміака, называемое гидроксилъ-аминомъ: формула его — NH_2OH; это, какъ видно, есть амміакъ, въ которомъ одинъ атомъ водорода замѣщенъ гидроксиломъ. Гидроксилъ-аминъ очень похожъ на амміакъ и образуетъ подобно амміаку соли прямымъ присоединеніемъ кислоты.

---

*) Въ формулѣ $NaHg_n$ n означаетъ, что на одинъ атомъ Na приходится n атомовъ Hg, такъ какъ неизвѣстно, сколько атомовъ ртути соединяются съ однимъ атомомъ натрія для образованія амальгамы.

Получается NH_2OH при дѣйствіи H (in statu nascendi, напр., при взаимодѣйствіи Sn и HCl) на этиловый эфиръ азотной кислоты по уравненію:

$$\underset{\text{этиловый эфиръ азот. к.}}{C_2H_5NO_3} + 6H = C_2H_5OH + \underset{\text{гидроксилъ- аминъ.}}{NH_2OH} + H_2O.$$

Сгущеніе амміака. Въ заключеніе укажемъ способъ для сгущенія амміака. Извѣстно, что хлористое серебро (AgCl) и хлористая мѣдь способны поглощать амміакъ: если мы одно колѣно изогнутой и запаянной съ обоихъ концовъ трубки наполнимъ хлористымъ серебромъ съ поглощеннымъ амміакомъ и будемъ подогрѣвать, то амміакъ освобождается и подъ собственнымъ своимъ давленіемъ (и при охлажденіи другого колѣна) превратится въ жидкое состояніе (способъ Фарадэя.)

Фосфоръ (P); нахожденіе его въ природѣ. Фосфоръ встрѣчается въ природѣ въ видѣ солей фосфорной кислоты. Всѣ другія кислоты фосфора (а равно и ихъ соли), окисляясь, также переходятъ въ фосфорную кислоту (и ея соли) Фосфоръ входитъ въ составъ каждой клѣтки какъ растительнаго, такъ и животнаго организма; особенно много фосфора содержится въ мозговой ткани (лецитинъ). Растенія для правильнаго своего развитія требуютъ извѣстнаго количества фосфора, но въ почвѣ онъ находится въ количествѣ 0,1 %, почему и приходится прибѣгать къ искуственному удобренію полей навозомъ, фосфоритами, суперфосфатами, гуано, костяной мукой и т. д. Навозъ — калъ и моча животныхъ — всегда содержатъ соли фосфорной кислоты; соли эти получаются животными изъ принятой ими растительной пищи. Фосфориты состоятъ изъ кальціевой соли фосфорной кислоты вмѣстѣ съ алюминьевой солью фосфорной кислоты. Суперфосфаты — продуктъ дѣйствія на фосфориты сѣрной кислоты. Минеральная часть кости состоитъ почти исключительно изъ кальціевой соли фосфорной кислоты. Изъ минераловъ, заключающихъ въ своемъ составѣ фосфоръ, укажемъ апатиты; они представляютъ соединенія $Ca_3(PO_4)_2$ съ $CaCl_2$ или CaF_2 или $CaSO_4$. Въ природѣ нерѣдко такія апатиты встрѣчаются въ видѣ изоморфной ихъ смѣси.

Видоизмѣненія P. Фосфоръ извѣстенъ въ двухъ модификаціяхъ: 1) желтый и 2) красный фосфоръ. Желтый фосфоръ (въ продажѣ находится въ видѣ палочекъ) на воздухѣ измѣняется (чернѣетъ), почему хранится подъ водою. Онъ кристаллизуется въ прави льнойсистемѣ и характеризуется легкой

растворимостью въ сѣрнистомъ углеродѣ. Точка плавленія желтаго фосфора 44°, при 290° онъ кипитъ, превращаясь въ пары, которые отъ соприкосновенія съ воздухомъ воспламеняются. Это видо-измѣненіе фосфора ядовито. Такъ какъ притомъ ядъ этотъ болѣе другихъ доступенъ, то зачастую служитъ средствомъ для самоотравленія.

Вторая модификація P есть красный фосфоръ, представляющій собою порошкообразное красно-бурое вещество, нерасворяющееся въ сѣрнистомъ углеродѣ (CS_2). Для полученія краснаго фосфора надо нагрѣвать желтый P до 230—270°. Красный фосфоръ не ядовитъ.

Свойства P и его техническое примѣненіе. Если взять растворъ фосфора въ CS_2 и смочить имъ бумажку, то вскорѣ CS_2 улетучивается, а фосфоръ остается, подвергается окисленію и воспламеняется. Благодаря этой его способности — легко воспламеняться — фосфоръ имѣетъ большое техническое примѣненіе для приготовленія спичекъ. Прежде спички приготовляли такъ. Головки спичечныхъ палочекъ погружались въ расплавленную сѣру и потомъ смазывались тѣстообразной смѣсью фосфора и веществъ, содержащихъ много кислорода, а именно: селитры (KNO_3) и перекиси свинца (PbO_2). При треніи такой спички о шероховатую поверхность, фосфоръ легко воспламенялся (на счетъ кислорода изъ KNO_3 и PbO_2), зажигалъ сѣру, а затѣмъ огонь распространялся и на древесину.

Теперь спички (такъ называемыя безопасныя) приготовляютъ иначе. Головка покрыта смѣсью сѣрнистой сурьмы (Sb_2S_3) съ бертолетовой силью ($KClO_3$). Смѣсь эта воспламеняется лишь при треніи о поверхность, покрытую аморфнымъ (краснымъ) фосфоромъ. Для этого коробки, въ которыхъ содержатся такія спички, съ боковъ смазываются краснымъ фосфоромъ.

Открытіе фосфора. Чтобы открыть фосфоръ, берутъ массу, въ которой подозрѣваютъ его присутствіе (напримѣръ, содержимое желудка), разбавляютъ сѣрной кислотой и подвергаютъ перегонкѣ. Если перегонка происходитъ въ темной комнатѣ, то въ мѣстахъ, гдѣ трубка, черезъ которую перегоняется фосфоръ, окружена холодильникомъ, появляются свѣтящіяся кольца паровъ фосфора, что и служитъ доказательствомъ его присутствія.

Фосфорныя кислоты. При сожженіи фосфора въ атмосферѣ сухого кислорода получается P_2O_5 — ангидридъ фосфорной кислоты. Онъ жадно поглощаетъ воду, образуя метафосфорную

кислоту: $P_2O_5 + H_2O = 2HPO_3$. Метафосфорная кислота — стекловидная масса, легко растворяющаяся въ водѣ; со временемъ она превращается въ другое соединеніе — ортофосфорную кислоту: $HPO_3 + H_2O = H_3PO_4$ (ортофосфорная кислота). Ортофосфорная кислота (безводная) представляетъ собою безцвѣтные кристаллы, легко растворимые въ водѣ. При нагрѣваніи до 200° ортофосфорная кислота отщепляетъ воду и даетъ пирофосфорную кислоту: $2H_3PO_4 - H_2O = H_4P_2O_7$. Пирофосфорная кислота ($H_4P_2O_7$) — твердая кристаллическая масса. Накаливая ее, можно получить (при отщепленіи воды) метафосфорную кислоту: $H_4P_2O_7 - H_2O = 2HPO_3$. Итакъ, мы видимъ, что отъ одного вида фосфорной кислоты можно перейти при извѣстныхъ условіяхъ къ другому.

Соли фосфорныхъ кислотъ. Всѣ фосфорныя кислоты образуютъ соли. Ортофосфорная кислота заключаетъ три атома водорода, способныхъ замѣщаться металломъ, потому она есть кислота трехъ-основная и даетъ три ряда солей, въ которыхъ одинъ, два и три атома водорода отдѣльно могутъ быть замѣщены металломъ. Таковы, напримѣръ, натріевыя соли: NaH_2PO_4 (кислая соль), Na_2HPO_4 (слабо-щелочной реакціи) и, наконецъ, Na_3PO_4 (сильной щелочной реакціи). Ортофосфорная двунатровая соль, или обыкновенная фосфорно-натровая соль кристаллизуется съ 12 час. воды: $Na_2HPO_4 + 12H_2O$. Часто встрѣчаются также кальціевыя соли. Ca — элементъ двуатомный; группа же PO_4 трехъ-атомна, такъ какъ она соединяется съ тремя атомами водорода. Очевидно, что одна группа PO_4 можетъ присоединить къ себѣ $1\frac{1}{2}$ атома кальція для образованія кальціевой соли, но такъ какъ атомы мы считаемъ недѣлимыми, то беремъ не полтора атома Ca, а въ два раза больше — три атома; эти 3 атома Ca, представляя шесть атомностей, требуютъ для своего насыщенія двѣ группы PO_4, т. е. формула кальціевой соли будетъ $Ca_3(PO_4)_2$ — это есть средняя фосфорнокальціевая соль. Если мы въ этой соли одинъ атомъ кальція замѣстимъ двумя атомами H, то получимъ $Ca_2H_2(PO_4)_2$, или (по сокращеніи на 2) $CaHPO_4$; если же замѣстимъ два атома Ca, то будемъ имѣть: $CaH_4(PO_4)_2$. Эти двѣ соли суть кислыя фосфорнокальціевыя соли.

Изъ указанныхъ солей особенно важна $Ca_3(PO_4)_2$. Кости состоятъ изъ клейдающаго вещества и золы—почти исключи-

тельно фосфорно - известковой соли [$(Ca_3(PO_4)_2$]. Дѣйствуя на кости кислотой (напр., HCl, H_2SO_4), мы получимъ $CaH_4(PO_4)_2$ — соль, растворимую въ водѣ, чѣмъ и пользуются для извлеченія кислой фосфорнокальціевой соли изъ костей.

При накаливаніи NaH_2PO_4, ощепляя воду, переходитъ въ $NaPO_3$ (соль метафосфорной кислоты): двунатрозамѣщенная соль при аналогичныхъ условіяхъ даетъ соль пирофосфорной кислоты $2Na_2HPO_4 = Na_4P_2O_7 + H_2O$. Na_3PO_4 при нагрѣваніи не измѣняется.

Реакціи для открытія фосфорныхъ кислотъ. Всѣ три фосфорныя кислоты имѣютъ свои характерныя свойства, по которымъ узнается каждая изъ нихъ въ отдѣльности. Свободная метафосфорная кислота узнается по способности ея свертывать яичный бѣлокъ. Растворимыя соли пирофосфорной кислоты съ растворомъ солей серебра даютъ (при двойномъ разложеніи) бѣлый осадокъ состава Ag_4P_2O При взаимодѣйствіи растворимыхъ ортофосфорныхъ и серебряныхъ солей получается желтый осадокъ Ag_3PO_4.

Добываніе Р. Для полученія фосфора костяную золу подвергаютъ дѣйствію H_2SO_4, при этомъ получается гипсъ и средняя фосфорнокальціевая соль переходитъ въ кислую-фосфорно-однокальціевую соль, что видно изъ слѣдующаго уравненія: $Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = 2CaSO_4 + CaH_4(PO_4)_2$. Полученную фосфорнокальціевую соль смѣшиваютъ съ углемъ и накаливаютъ. Реакція идетъ по слѣдующему уравненію: $2CaH_4(PO_4)_2 + 5C = 4H_2O + Ca_2P_2O_7 + P_2 + 5CO$. Изъ указаннаго уравненія видны лишь окончательные продукты реакціи. Въ дѣйствительности сначала кислая фосфорнокальціевая соль, отщепляя воду, переходитъ въ мета—соль: $CaH_4(PO_4)_2 = 2H_2O + Ca(PO_3)_2$, а затѣмъ уже $2Ca(PO_3)_2 + 5C = P_2 + Ca_2P_2O_7 + 5CO$. Пирофосфорнокальціевая соль остается въ ретортѣ, гдѣ добывается Р, а пары фосфора вмѣстѣ съ окисью углерода (CO) выдѣляются. Пары фосфора сгущаютъ въ холодильникѣ. Фосфоръ получается также изъ фосфоритовъ и апатитовъ. Для этого къ нимъ прибавляютъ песку (это ангидридъ кремневой кислоты) и угля и прокаливаютъ; получается кальціевая соль кремневой кислоты, CO и свободный фосфоръ.

Фосфористая кислота. Фосфористая кислота бѣднѣе ортофосфорной на одинъ атомъ кислорода, такъ что формула ея —

H_3PO_3. Въ ней только два атома водорода могутъ быть замѣщены металломъ, потому ее слѣдуетъ писать: $H_2(HPO_3)$, или $PO\begin{cases}H\\OH\\OH\end{cases}$; слѣдовательно, фосфористая кислота двуосновна и способна образовать среднія и кислыя соли, напримѣръ, $Na_2(HPO_3)$, $NaH(HPO_3)$. Фосфористая кислота получается при медленномъ окисленіи фосфора, а также при разложеніи PCl_3 водою.

$H_2(HPO_3)$ способна окисляться, т. е., соединиться съ кислородомъ, чѣмъ и объясняется ея возстановительная способность; такъ, изъ $AgNO_3$ она возстановляетъ Ag, изъ солей ртути металл. Hg и т. д.

Фосфорноватистая кислота. Фосфорноватистая кислота (H_3PO_2) получается вмѣстѣ съ PH_3 въ видѣ щелочной соли при нагрѣваніи фосфора съ растворомъ ѣдкой щелочи. H_3PO_2 не трехъ-основна, какъ это можно было-бы предположить на основаніи находящихся въ ней трехъ атомовъ водорода, но одноосновна и потому правильнѣе писать ее такъ: $H(H_2PO_2)$ или $PO\begin{cases}H\\H\\OH\end{cases}$ (въ ней, какъ видно, находится только одинъ гидроксилъ). Эта формула показываетъ намъ, что фосфорноватистая кислота образуетъ лишь одинъ рядъ солей, какъ напр., $Na(H_2PO_2)$, $Ba(H_2PO_2)_2$, (Ba—двуатоменъ) и т. д.

Мы выше сказали, что основность кислоты опредѣляется числомъ находящихся въ ней атомовъ H, способныхъ замѣщаться металлами. Но не всѣ водородные атомы, входящіе въ составъ кислоты, могутъ замѣщаться металлами, напримѣръ, въ фосфористой кис. (H_3PO_3) только два водородныхъ атома способны къ такому замѣщенію, третій же атомъ не можетъ быть замѣщенъ металломъ; поэтому, фосфористая кислота не трехъ-основна, а двуосновна. Теперь является вопросъ, какіе водородные атомы могутъ быть замѣщены металлами, а какіе — нѣтъ? Оказывается, что только тѣ, которые входятъ въ составъ гидроксильной группы (OH); дѣйствительно, H_3PO_3 можно представить такъ: $PO\begin{cases}H\\OH\\OH\end{cases}$; здѣсь только два гидроксила, а потому эта кислота двуосновна; третій одиночный H не находится въ связи съ одиночнымъ кислородомъ, не составляетъ съ нимъ гидроксила, а связанъ съ фосфоромъ отдѣльно, такъ что не можетъ быть замѣщенъ металломъ. Фосфорноватистая кислота, какъ мы сейчасъ указали, можетъ быть изображена въ видѣ: $PO\begin{cases}H\\H\\OH\end{cases}$ (одноосновная кис.); ортофосфорная кис.: $PO\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}$ (трехосновная).

Что касается растворимости солей фосфорныхъ кислотъ, замѣтимъ, что среднія и насыщенныя соли орто-фосфорной кислоты (кромѣ солей K, Na и аммонія) — нерастворимы въ водѣ, изъ солей фосфористой кислоты хорошо растворимы лишь соли K, Na и аммонія, остальныя — плохо, соли фосфорноватистой кислоты всѣ легко растворимы. При прокаливаніи солей фосфорноватистой кислоты получаются соли пирофосфорной кислоты и PH_3 (самовоспламеняющійся газъ).

Хлорокись P. Мы уже встрѣчались раньше съ хлорангидридами сѣрной кислоты. Аналогичное соединеніе даетъ и фосфорная кислота: H_3PO_4, или $PO\begin{cases}OH\\OH.\\OH\end{cases}$ Если замѣстить гидроксилы хлоромъ, то получимъ $POCl_3$ — хлорокись фосфора. Образуется она при дѣйствіи воды на PCl_5: $PCl_5 + H_2O = POCl_3 + 2HCl$. Хлорокись фосфора — безцвѣтная, летучая жидкость; водою она легко разлагается на соляную и фосфорную кислоту: $POCl_3 + 3H_2O = 3HCl + \underbrace{PO(OH)_3}_{H_3PO_4}$.

Мышьякъ. Мышьякъ (As) встрѣчается въ природѣ въ самородномъ состояніи и въ видѣ колчедановъ. Изъ послѣднихъ укажемъ мышьяковый колчеданъ — FeSAs, реальгаръ — As_2S_2, аурипигментъ — As_2S_3. При обжиганіи этихъ соединеній сѣра окисляется въ SO_2, а мышьякъ переходитъ въ мышьяковистый ангидридъ — As_2O_3. При накаливаніи съ углемъ въ трубкахъ As_2O_3 возстановляется, и полученные пары As улетучиваются и осѣдаютъ на холодныхъ частяхъ трубокъ въ видѣ кристалловъ сѣраго цвѣта съ металлическимъ блескомъ.

Кислородныя соединенія As. Мышьякъ образуетъ съ кислородомъ два соединенія: As_2O_3 (мышьяковистый ангидридъ) и As_2O_5 (мышьяковый ангидридъ). Мышьяковистый ангидридъ (иначе называемый бѣлымъ мышьякомъ) получается при горѣніи мышьяка и при обжиганіи мышьяковистыхъ рудъ при доступѣ воздуха. As_2O_3 бываетъ аморфный, въ видѣ стекловидной массы, и кристаллическій. Кристаллизуется As_2O_3 или въ октаэдрахъ, или въ ромбическихъ призмахъ, т. е., онъ диморфенъ. As_2O_3 — вещество очень ядовитое. Для противоядія при отравленіи имъ прежде всего надо принять рвотное для механическаго удаленія принятаго As; чтобы остатки яда сдѣлать безвредными, надо ихъ

превратить въ вещества нерастворимыя. Это достигается принятіемъ свѣжеосажденнаго гидрата окиси магнія — $Mg(OH)_2$, такъ наз. магнезіи, или гидрата окиси желѣза.

Мышьяковая и мышьяковистая кислоты. Разсмотрѣнные ангидриды образуютъ съ водой соотвѣтствующія кислоты: $As_2O_3 + 3H_2O = 2H_3AsO_3$ (мышьяковистая кис). $As_2O_5 + 3H_2O = 2H_3AsO_4$ (мышьяковая кис.). H_3AsO_3 въ свободномъ видѣ неизвѣстна и встрѣчается лишь въ видѣ солей, изъ которыхъ нѣкоторыя извѣстны, какъ малярныя краски. Укажемъ: 1) швейнфуртскую зелень и 2) зелень Шеэле.

Для полученія первой къ мѣдной соли уксусной кислоты (имѣющей синій цвѣтъ) прибавляютъ растворъ мышьяковистой кислоты, смѣсь подвергаютъ кипяченію, причемъ синій цвѣтъ исчезаетъ, и появляется зеленый осадокъ, такъ наз. швейнфуртская зелень.

Зелень Шеэле есть зеленый осадокъ, получающійся при смѣшеніи растворовъ $CuCl_2$ и натровой соли мышьяковистой кислоты.

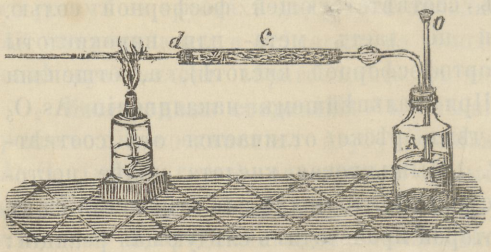
Краски эти, какъ содержащія мышьякъ, ядовиты, и такъ какъ онѣ довольно часто встрѣчаются (ими окрашиваются обои и разныя матеріи), то весьма важно умѣть открывать мышьякъ, когда онъ находится въ соединеніи съ другими веществами даже въ самыхъ ничтожныхъ количествахъ. Для этого пользуются аппаратомъ Марша (описаніе смотри ниже).

H_3AsO_4 — аналогъ ортофосфорной кислоты. $Na_2HAsO_4 + 12H_2O$ изоморфна съ соотвѣтствующей фосфорной солью. H_3AsO_4 при накаливаніи не даетъ мета- или пирокислоты (что имѣетъ мѣсто при ортофосфорной кислотѣ), а, отщепляя воду, образуетъ As_2O_5. При дальнѣйшемъ накаливаніи As_2O_5 отщепляетъ кислородъ, чѣмъ рѣзко отличается отъ соотвѣтствующаго соединенія P. Мышьяковая кислота менѣе постоянна сравнительно съ фосфорной, что видно изъ отношенія ея къ HCl, при кипяченіи съ которой происходитъ слѣдующая реакція: $H_3AsO_4 + 5HCl = AsCl_3 + 4H_2O + Cl_2$. Въ этомъ отношеніи H_3AsO_4 напоминаетъ кислоты селеновую, хромовую, хлорноватую, марганцовую и т. п. Всѣ онѣ при аналогичныхъ условіяхъ выдѣляютъ свободный галоидъ. Благодаря этому, H_3AsO_4 является окислителемъ; пользуются ею для полученія нѣкоторыхъ органическихъ красящихъ веществъ (напримѣръ, фуксина).

Галоидныя соединенія As. Съ галоидами мышьякъ образуетъ соединенія: $AsCl_3$, $AsBr_3$ и AsJ_3. $AsCl_3$, получающійся при прямомъ дѣйствіи хлора на As, есть безцвѣтная жидкость, дымящая на воздухѣ.

$AsBr_3$ и AsJ_3 — кристаллическія вещества, получающіяся при прямомъ дѣйствіи на металлическій мышьякъ растворомъ Br (resp. J) въ сѣрнистомъ углеродѣ (испаряя затѣмъ CS_2). Съ пятью атомами галоида As соединеній не даетъ. Въ небольшомъ количествѣ воды галоидо-мышьяковыя соединенія растворяются, но въ избыткѣ ея разлагаются подобно хлорангидридамъ фосфора. Напримѣръ, $AsCl_3 + 3H_2O = \underbrace{As(OH)_3}_{H_3AsO_3} + 3HCl$.

Мышьяковый водородъ. Мышьяковый водородъ получается, если водородомъ in statu nascendi дѣйствовать на какое-нибудь соединеніе мышьяка. Водородъ, какъ извѣстно, можетъ быть полученъ при дѣйствіи Zn на H_2SO_4 (или HCl). Слѣдовательно мышьяковый водородъ (AsH_3) всего удобнѣе получить дѣйствіемъ H_2SO_4 на мышьяковистый цинкъ. Реакція идетъ по уравненію: $As_2Zn_3 + 3H_2SO_4 = 3ZnSO_4 + 2AsH_3$. AsH_3 — газъ чесночнаго запаха. Онъ постояненъ лишь при низкой температурѣ; если же AsH_3 пропускать черезъ накаленную трубку, то онъ разложится на водородъ и мышьякъ, который на холодныхъ частяхъ трубки образуетъ зеркальный налетъ. Этимъ свойствомъ мышьяка пользуются для его открытія, такъ какъ каждое мышьяковистое соединеніе съ водородомъ in statu nascendi даетъ AsH_3. Употребляютъ для этого приборъ Марша (см. рис.). Онъ состоитъ изъ колбы (A); на дно ея кладутъ вещество, въ которомъ подозрѣваютъ мышьякъ. Далѣе, въ колбу помѣщаютъ кусочки Zn и черезъ воронку O вливаютъ H_2SO_4 (или HCl), тогда начинается выдѣленіе водорода, который, дѣйствуя in statu nascendi на находящееся въ колбѣ мышьяковистое соединеніе, даетъ AsH_3. Газъ проводятъ черезъ трубку (c), наполненную хлористымъ кальціемъ для сушенія, и далѣе черезъ трубку (d).



Если прокалить послѣднюю, то AsH_3 разложится, и As образуетъ зеркальный налетъ на холодныхъ частяхъ трубки.

Сурьма. Сурьма (Sb) во многихъ отношеніяхъ напоминаетъ мышьякъ. По внѣшнему виду сурьма похожа на металлъ, но по химическимъ свойствамъ она металлоидъ. Въ природѣ сурьма встрѣчается въ видѣ сурьмянаго блеска: Sb_2S_3 (аналогич. As_2S_3). Изъ Sb_2S_3 получаются всѣ соединенія сурьмы. При обжиганіи сурьмяный блескъ переходитъ въ Sb_2O_3, сурьмянистый ангидридъ (бѣлый порошокъ), изъ него углемъ возстановляется сурьма. Sb_2O_3 растворяется въ ѣдкихъ щелочахъ, образуя, вѣроятно, соли сурмянистой кислоты. Съ другой стороны онъ растворяется также и въ кислотахъ, напр., соляной, образуя сурьмяную соль соотвѣтствующей кислоты:

$$Sb_2O_3 + 6HCl = \underset{\text{хлористая сурьма}}{2SbCl_3} + 3H_2O.$$

Съ кислородомъ сурьма образуетъ группу SbO (антимонилъ), въ свободномъ видѣ не существующую; съ каліевой солью винно-

каменной кислоты, $\begin{matrix}CH.OH.COOK\\ |\\ CH.OH.COOH\end{matrix}$ антимонилъ образуетъ бѣлое

кристаллич. вещество — рвотный камень $\begin{matrix}CH.OH.COOK\\ |\\ CH.OH.COO(SbO)\end{matrix}$.

Высшее кислородное соединеніе сурьмы есть сурьмяный ангидридъ Sb_2O_5. Ему отвѣчали бы кислоты $HSbO_3$ (мета-сурьмяная кис.) и $H_4Sb_2O_7$ (пиро-сурьмяная кислота), не существующія въ свободномъ состояніи. Соли этихъ кислотъ мало изслѣдованы. Sb_2O_5 получается при окисленіи сурьмянаго блеска азотной кислотой. Онъ представляетъ собою свѣтложелтый, нерастворимый въ водѣ порошокъ.

Галоидныя соединенія Sb. Съ галоидами сурьма образуетъ соединенія типа SbX_3 и SbX_5 (гдѣ X есть галоидъ). $SbCl_3$ — трехъ-хлористая сурьма — бѣлое, мягкое, кристаллическое вещество, плавящееся при 79° и расплывающееся на воздухѣ. $SbCl_5$ — пятихлористая сурьма — дымящая на воздухѣ, летучая жидкость. $SbBr_3$ — трехбромистая сурьма — твердое вещество, плавится при 94°, получается прямымъ соединеніемъ составныхъ частей. $SbBr_5$ — неизвѣстна. SbJ_3 — кристаллическое вещество краснаго цвѣта. $SbCl_3$ и $SbCl_5$ не растворяются въ водѣ безъ разложенія. При большомъ разбавленіи $SbCl_3$ водою получается оса-

докъ, состоящій лишь изъ окиси сурьмы: $SbCl_3 + 3H_2O = Sb(OH)_3 + 3HCl$; при слабомъ разбавленіи получается хлорокись въ видѣ нерастворимаго въ водѣ осадка:

$$SbCl_3 + H_2O = SbOCl + 2HCl.$$

Сѣрнистыя соединенія Sb. Сурьма въ сѣрой даетъ Sb_2S_3 и Sb_2S_5 (аналогично As). Трех- и пятисѣрнистыя соединенія сурьмы и мышьяка по прибавленіи сѣрнистаго натра Na_2S (соль сѣроводорода) образуютъ легко растворимыя сульфосоли, такъ: $Sb_2S_3 + Na_2S = 2NaSbS_2$, $As_2S_3 + Na_2S = 2NaASs_2$, $3Na_2S + Sb_2S_5 = 2Na_3SbS_4$, $3Na_2S + As_2S_5 = 2Na_3AsS_4$. Эти сульфосоединенія суть соли, въ которыхъ на мѣсто кислорода поставлена сѣра. Соляная кислота изъ сульфосолей сурьмы выдѣляетъ оранжево-желтый осадокъ сѣрнистой сурьмы, напр.: $2Na_3SbS_4 + 6HCl = 6NaCl + Sb_2S_5 + 3H_2S$.

Сурьмянистый водородъ. Съ водородомъ сурьма образуетъ сурьмянистый водородъ (SbH_3). Все вышесказанное о AsH_3 приложимо и къ SbH_3, почему мы не будемъ далѣе останавливаться на этомъ соединеніи. Укажемъ только на то, что зеркальный налетъ мышьяка легко смывается хлорноватисто-натровой солью, а сурьмяное зеркало нѣтъ. Зависитъ это оттого, что мышьякъ окисляется хлорноватисто-натровой солью и переходитъ въ растворъ, а сурьма (зеркало) при этомъ не измѣняется.

Висмутъ. Къ третьей естественной группѣ элементовъ принадлежатъ также висмутъ и ванадій.

Висмутъ (Bi) встрѣчается въ природѣ въ самородномъ состояніи и въ видѣ окиси (Bi_2O_3). Изъ рудъ, содержащихъ висмутъ, извлекаютъ его простой выплавкой въ наклонныхъ желѣзныхъ цилиндрахъ: расплавленный металлъ вытекаетъ изъ нижняго конца цилиндра. Самородный Bi встрѣчается въ кристаллахъ правильной системы и представляетъ собою бѣлый, блестящій металлъ съ красноватымъ оттѣнкомъ. Металл. висмутъ часто примѣняется для приготовленія легкоплавкихъ сплавовъ. Сплавъ Роза состоитъ изъ двухъ частей Bi, одной части олова (Sn) и 1 ч. свинца (Pb); точка плавленія этой смѣси приблизительно 94°, между тѣмъ какъ точки плавленія составныхъ частей въ отдѣльности гораздо выше, именно: Bi—266°, Sn—232°, Pb—326°. Сплавъ Вуда состоитъ изъ одной части кадмія (Cd), двухъ частей Pb, одной части Sn и четырехъ Bi; точка плавленія сплава около 60°.

Кислородныя соединенія висмута — слѣдующія: $\underset{\text{окись}}{Bi_2O_3}$, $\underset{\text{закись}}{BiO}$, Bi_2O_5, Оба послѣдніе окислы очень рѣдки. Окись висмута (Bi_2O_3) представляетъ бѣлый порошокъ, получаемый при накаливаніи висмута на воздухѣ. Окись висмута соотвѣтствуетъ мышьяковистому ангидриду (As_2O_3), но послѣдній имѣетъ чисто кислотный характеръ, тогда какъ окись висмута имѣетъ вполнѣ основной характеръ; такъ, Bi (или Bi_2O_3) растворяется въ кислотахъ (HNO_3, HCl), причемъ получаются соли, отвѣчающія окиси висмута: $Bi(NO_3)_3$ (азотнокислый висмутъ), $BiCl_3$ (хлористый висмутъ). Эти соли имѣютъ ту особенность, что онѣ разлагаются водой, причемъ осаждается бѣлый порошокъ основной соли, т. е., соли, въ которой не всѣ гидроксилы основанія замѣщены кислотными остатками: $Bi(NO_3)_3 + 2H_2O = Bi(OH)_2NO_3 + 2HNO_3$; $BiCl_3 + H_2O = BiOCl + 2HCl$. $Bi(OH)_2NO_3$ употребляется въ медицинѣ и носитъ названіе magisterium bismuthi. Гидратъ окиси висмута есть $Bi(OH)_3$: $Bi_2O_3 + 3H_2O = 2Bi(OH)_3$; если мы въ этомъ гидратѣ замѣстимъ одинъ гидроксилъ кислотной группой NO_3, то получимъ основную соль — $Bi(OH)_2NO_3$; если же мы замѣстимъ всѣ гидроксилы кислотною группою NO_3, то получимъ среднюю соль — $Bi(NO_3)_3$.

Сѣрнистое соединеніе висмута представляетъ черный порошокъ; формула его Bi_2S_3, т. е, она аналогична формулѣ окиси висмута.

Для отдѣленія висмута отъ другихъ металловъ, съ которыми онъ находится въ смѣси, растворяютъ эту смѣсь въ HNO_3 (или HCl); при этомъ всѣ металлы, включая и Bi, растворяются. Висмутъ съ HNO_3 даетъ $Bi(NO_3)_3$. Затѣмъ ко всей растворенной смѣси прибавляютъ много воды; при этомъ $Bi(NO_3)_3$ разлагается водой и превращается въ нерастворимую основную соль — $Bi(OH)_2NO_3$, которая осаждается; всѣ же остальные металлы остаются въ растворѣ. Затѣмъ, прокаливаніемъ этой основной соли съ углемъ и содой (или бурой) получаютъ чистый висмутъ.

Для полноты отдѣленія Bi къ азотнокислому раствору полезно прибавить NaCl; тогда при двойномъ разложеніи получится въ растворѣ $BiCl_3$, который разлагается водою легче и полнѣе, чѣмъ $Bi(NO_3)_3$.

Ванадій (V). Ванадій — довольно рѣдкій металлъ, хорошо изслѣдованъ. Ванадіевая кислота употребляется для приготовленія черныхъ анилиновыхъ красокъ. Ванадій интересенъ въ

томъ отношеніи, что даетъ много окисей: V_2O_3 — три-окись ванадія (аналогична N_2O_3, As_2O_3), V_2O_5 — ванад. ангидридъ (аналогиченъ P_2O_5, N_2O_5, As_2O_5), VO_2 — двуокись, VO — закись. Соединеніе V_2O_5 желтаго цвѣта, а остальныя представляютъ переходы отъ темносиняго до голубого. Соли H_3VO_4 и HVO_3 изоморфны съ солями фосфорной кислоты. VCl_4 — темносиняя жидкость.

Общая характеристика III-й группы. Расположимъ всѣ элементы третьей группы по величинѣ ихъ атомныхъ вѣсовъ:

N	P	V	As	Sb	Bi
14	31	51	75	120	208
NH_3	PH_3	—	AsH_3	SbH_3	—

Всѣ эти элементы (за исключеніемъ V и Bi) даютъ водородистыя соединенія, соединяясь съ тремя атомами водорода. Самое прочное изъ нихъ есть NH_3, затѣмъ слѣдуютъ PH_3, AsH_3 и SbH_3; NH_3 и PH_3 суть основанія и даютъ съ кислотами соли, именно: NH_4Cl, HN_4J и т. д., точно также PH_4J (іодистый фосфоній). SbH_3 и AsH_3 не имѣютъ основныхъ свойствъ и не даютъ солей.

Кислородныя соединенія III группы:

N_2O	—	—	—	—	—
NO	—	VO	—	—	BiO
N_2O_3	P_2O_3	V_2O_3	As_2O_3	Sb_2O_3	Bi_2O_3
NO_2	—	VO_2	—	—	—
N_2O_5	P_2O_5	V_2O_5	As_2O_5	Sb_2O_5	Bi_2O_5.

Съ увеличеніемъ атомнаго вѣса элементовъ кислотный характеръ кислородныхъ соединеній мало по малу теряется и переходитъ даже въ основной. N_2O_3 съ водой даетъ кислоту (NHO_2), которая образуетъ цѣлый рядъ солей; P_2O_3 съ водой даетъ двуосновную кислоту (H_3PO_3); V_2O_3 съ водой даетъ кислоту со слабокислыми свойствами; далѣе, As_2O_3 почти всегда играетъ роль кислотнаго ангидрида, т. е., соединяясь съ основаніями, даетъ соли; Sb_2O_3 — промежуточный окиселъ, такъ какъ образуетъ соли и съ основаніями, и съ кислотами; Bi_2O_3 даетъ соли исключительно съ кислотами, т. е., представляетъ настоящее основаніе.

Высшія кислородныя соединенія: N_2O_5, P_2O_5, V_2O_5, As_2O_5, Sb_2O_5 и Bi_2O_5 удерживаютъ вездѣ кислотный характеръ, такъ какъ содержатъ много кислорода.

Кислородныя соединенія Cl. Перейдемъ теперь къ кислороднымъ соединеніямъ галоидовъ. Хлоръ образуетъ съ кислородомъ цѣлый рядъ соединеній.

$HClO$ (хлорноватистая кислота); ей отвѣчаетъ ангидридъ Cl_2O (хлорноватистый ангидридъ: $Cl_2O + H_2O = 2HClO$); $HClO$ въ свободномъ видѣ мало извѣстна, но зато очень распространены ея соли: бѣлильная известь, натровая и каліевая соли.

$HClO_2$ (хлористая кислота), ея ангидридъ Cl_2O_3: $Cl_2O_3 + H_2O = 2HClO_2$; $HClO_2$ — очень непостоянна.

$HClO_3$ (хлорноватая кислота), ей соотвѣтствуетъ неизвѣстный ангидридъ — Cl_2O_5: $Cl_2O_5 + H_2O = 2HClO_3$; $HClO_3$ извѣстна въ свободномъ состояніи; изъ солей ея особенно важное значеніе имѣетъ $KClO_3$ — бертолетова соль.

$HClO_4$ (хлорная кислота), ея ангидридъ Cl_2O_7 ($Cl_2O_7 + H_2O = 2HClO_4$) тоже неизвѣстенъ. Хлорная кислота извѣстна въ свободномъ состояніи и образуетъ соли.

Прочность этихъ кислотъ возрастаетъ по мѣрѣ увеличенія въ нихъ содержанія кислорода; самая прочная — хлорная кислота ($HClO_4$).

Соли хлорноватистой кислоты получаются при дѣйствіи хлора на растворы ѣдкихъ щелочей (на холоду), именно: $2NaOH + Cl_2 = NaCl + NaClO + H_2O$; этимъ растворомъ пользуются для обеззараживанія, для бѣленія тканей, для мытья; индиго имъ обезцвѣчивается. Самая важная изъ солей хлорноватистой кислоты кальціевая соль, такъ наз. бѣлильная известь, формула ея $Ca(ClO)_2$; въ полусухомъ видѣ она получается, если на гидратъ окиси кальція подѣйствовать хлоромъ: $2Ca(OH)_2 + 2Cl_2 = Ca(ClO)_2 + CaCl_2 + 2H_2O$. При дѣйствіи HCl на бѣлильную известь послѣдняя разлагается на $CaCl_2$, H_2O и Cl_2. Бѣлильная известь на воздухѣ пахнетъ хлоромъ и дѣйствуетъ, какъ сильный окислитель; она служитъ для бѣленія тканей и дезинфекціи.

При нагрѣваніи бѣлильная известь быстро расщепляется на кальціевую соль хлорноватой кислоты и хлористый кальцій: $3Ca(ClO)_2 = Ca(ClO_3)_2 + 2CaCl_2$. Эта реакція происходитъ также и при обыкновенной температурѣ, только гораздо медленнѣе; этимъ объясняется то обстоятельство, что хорошо приго-

товленный препаратъ бѣлильной извести со временемъ портится. Хлорноватистая кислота и ея соли способны расщепляться различнымъ образомъ.

I. Если растворъ $Ca(ClO)_2$ слабо нагрѣвать въ присутствіи окиси кобальта, то она распадается съ выдѣленіемъ кислорода: $Ca(ClO)_2 = CaCl_2 + O_2$; $HClO = HCl + O$. На этомъ основывается полученіе кислорода изъ бѣлильной извести.

II. Если дѣйствовать на HClO водоотнимающимъ веществомъ, то образуется окись хлора, Cl_2O: $2HClO = H_2O + Cl_2O$; но Cl_2O, есть взрывчатый газъ, легко разлагающійся на Cl_2 и O.

III. При дѣйствіи HCl изъ солей хлорноватистой кислоты выдѣляется хлоръ: $HClO + HCl = Cl_2 + H_2O$. Это лабораторный способъ добыванія хлора.

Мы видѣли, что если дѣйствовать хлоромъ на ѣдкую щелочь на холоду, то получается хлорноватистая соль, напримѣръ, $2KOH + Cl_2 = KCl + KClO + H_2O$. Но если мы станемъ дѣйствовать хлоромъ на кипящій растворъ щелочи, то получимъ хлорноватую соль, именно: $6KOH + 3Cl_2 = 3KCl + 3KClO + 3H_2O$. $= 5KCl + KClO_3 + 3H_2O$. ($3KClO$ при высшей температурѣ тотчасъ разлагается на $2KCl + KClO_3$)

Бертолетова соль — $KClO_3$ — кристаллическое вещество, трудно растворимое въ холодной водѣ, легче въ горячей. $KClO_3$ очень похожа на селитру KNO_3 (въ послѣдней азотъ вмѣсто хлора). Подобно тому, какъ селитра въ смѣси съ сѣрой и углемъ даетъ взрывчатое вещество (порохъ), точно также (даже энергичнѣе) и $KClO_3$ въ смѣси съ сѣрой и многими органическими веществами взрываетъ отъ удара и тренія. При дѣйствіи HCl на $KClO_3$ получается свободный хлоръ: $KClO_3 + 6HCl = KCl + 3H_2O + 3Cl_2$. Смѣсь $KClO_3$ съ HCl является энергичнымъ окислителемъ. Даже органическія вещества разрушаются такою смѣсью. Это очень важно для открытія нѣкоторыхъ металловъ, такъ напр., ртуть не открывается въ присутствіи органическаго вещества; послѣднее нужно сначала разрушить (воднымъ путемъ).

Если дѣйствовать сѣрной кислотой на $KClO_3$, то получается двуокись хлора, ClO_2: $2KClO_3 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + H_2O + 2ClO_2 + O$. Двуокись хлора есть взрывчатое, очень опасное вещество; двуокись эта при нагрѣваніи улетучивается въ видѣ желтыхъ паровъ. Если ClO_2 ввести (на холоду) въ растворъ

KOH, то образуются хлористая и хлорноватая соли:

$$2ClO_2 + 2KOH = KClO_2 + KClO_3 + H_2O.$$

Бертолетова соль при сильномъ нагрѣваніи разлагается на KCl и 3O ($KClO_3 = KCl + 3O$), слѣдовательно, она можетъ служить для добыванія кислорода. При умѣренномъ нагрѣваніи $KClO_3$ разлагается по слѣдующему уравненію: $2KClO_3 = KClO_4 + KCl + O_2$; образующаяся при этомъ каліевая соль хлорной кислоты ($KClO_4$) очень постоянна.

Соединенія Br и J съ O. Бромъ даетъ соли, аналогичныя солямъ хлора, напримѣръ, NaBrO, $NaBrO_3$, $NaBrO_4$. $NaBrO_2$ — неизвѣстна.

Изъ кислородныхъ соединеній іода извѣстны только HJO_3 и HJO_4 и соотвѣтственныя имъ соли. Извѣстенъ также (въ чистомъ видѣ) ангидридъ іодноватой кислоты J_2O_5.

Азотистыя соединенія Cl и J. Хлоръ и іодъ образуютъ соединенія съ азотомъ. Если дѣйствовать избыткомъ хлора на нашатырь, то образуется хлористый азотъ (NCl_3): $NH_4Cl + 3Cl_2 = 4HCl + NCl_3$; когда же нашатырь будетъ въ избыткѣ, то образуется чистый азотъ: $2NH_4Cl + 3Cl_2 = N_2 + 8HCl$. NCl_3 есть маслообразная жидкость и представляетъ очень опасное взрывчатое вещество, она разлагается на N и Cl не только при нагрѣваніи, но даже отъ удара и прикосновенія нѣкоторыхъ твердыхъ веществъ; взрывъ происходитъ оттого, что мгновенно изъ жидкости NCl_3 образуются два газа (N и Cl). Br не образуетъ азотистыхъ соединеній. Іодъ даетъ: NJ_3, NH_2J, NHJ_2; они образуются при дѣйствіи аміака (NH_3) на сухой іодъ. NJ_3 — черное вещество, во влажномъ видѣ не опасное, въ сухомъ же легко разлагается со взрывомъ на N и J, образуя фіолетовые пары.

Фторъ (F). Фторъ — послѣдній элементъ группы галоидовъ. Онъ отличается сильнымъ сродствомъ къ водороду, металламъ, кремнію; вообще не существуетъ элемента (за исключеніемъ кислорода), съ которымъ бы фторъ не давалъ соединеній. Вотъ почему его трудно получить въ чистомъ видѣ. Фторъ удалось добыть Моассану въ 1886 г. при электролизѣ смѣси KF и HF (чистая HF не проводитъ электричества). Электролизъ производился въ платиновой U-образной трубкѣ при низкой температурѣ (платина при низкой температурѣ не поддается дѣйствію фтора). При этомъ K и H отлагаются на

катодѣ, а F — на анодѣ. Оказалось, что F представляетъ газъ, по цвѣту и запаху похожій на хлоръ. Но онъ не даетъ соединеній съ кислородомъ. Прочность галоидокислородныхъ соединеній вообще уменьшается по мѣрѣ уменьшенія атомнаго вѣса галоида: іодъ и бромъ имѣютъ большее сродство къ кислороду, чѣмъ хлоръ, для фтора же, самаго легкаго изъ галоидовъ, не существуетъ совсѣмъ соединеній типа: HFO, HFO_2 и т. д.

Фторъ въ природѣ встрѣчается въ соединеніи съ кальціемъ (CaF_2); это соединеніе носитъ названіе плавиковаго шпата. Изъ другихъ соединеній фтора самое замѣчательное фтористоводородная. или плавиковая кислота. Фтористый кальцій (CaF_2) есть кальціевая соль этой кислоты. Она представляетъ водный растворъ HF (аналогична соляной кислотѣ, т. е., водному раствору HCl). HF получается при нагрѣваніи CaF_2 съ H_2SO_4: $CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HF$ (летучая кис.). HF разъѣдаетъ стекло, поэтому ее сохраняютъ не въ стеклянныхъ, а въ гуттаперчевыхъ или въ стеклянныхъ, покрытыхъ извнутри воскомъ, сосудахъ. На этомъ свойствѣ HF — разъѣдать стекло — основано употребленіе ея для гравированія на стеклѣ. Если стеклянную пластинку покрыть слоемъ воска, начертить на ней иглой рисунокъ и помѣстить ее надъ парами HF, то послѣдніе разъѣдаютъ обнаженныя отъ воска (вычерченныя) части пластинки, а покрытыя воскомъ останутся нетронутыми. Снявъ затѣмъ воскъ со текла, мы будемъ имѣть матовый рисунокъ. При разъѣданіи стекла HF дѣйствуетъ на SiO_2, находящійся въ стеклѣ, по уравненію: $SiO_2 + 6HF = H_2SiF_6 + 2H_2O$. Здѣсь получается H_2SiF_6 — кремне-фтористоводородная кислота; но такъ реакція идетъ только въ водномъ растворѣ. Если реакція происходитъ въ отсутствіи воды или въ присутствіи водоотнимающихъ веществъ, напр. H_2SO_4, тогда получается не H_2SiF_6, а SiF_4 (фтористый кремній): $SiO_2 + 4HF = SiF_4 + 2H_2O$. SiF_4 — газъ жгучаго запаха; водою онъ разлагается съ образованіемъ гидрата кремневой кислоты: $3SiF_4 + 3H_2O = 2H_2SiF_6 + SiO_2 . H_2O$. HF очень ядовита и производитъ воспаленія на кожѣ.

Соли кремнефтористоводородной кислоты, за исключеніемъ K-, Na-, и Ba-ой, растворимы.

Кромѣ CaF_2 въ природѣ часто встрѣчается апатитъ, $3Ca_3(PO_4)_2 + CaCl_2$ (вмѣсто $CaCl_2$ можетъ быть также и CaF_2 или $CaSO_4$).

CaF_2 находится въ костяхъ въ количествѣ не болѣе 0,2%; CaF_2 встрѣчается вообще въ организмахъ тамъ, гдѣ находится больше фосфора, напримѣръ, въ куриномъ желткѣ, сѣменахъ, нервахъ.

Фторъ достаточно распространенъ въ природѣ и, вѣроятно, играетъ какую-нибудь физіологическую роль, до сихъ поръ неизвѣстную. Онъ — спутникъ фосфора.

Группа трехъ-атомныхъ элементовъ. Къ группѣ трехъатомныхъ элементовъ принадлежатъ: боръ (B), алюминій (Al), скандій (Sc), галлій (Ga), иттрій (Y), индій (Jn), лантанъ (La), иттербій (Jb), таллій (Tl).

Изъ всѣхъ этихъ элементовъ только боръ и алюминій очень важны, другіе же элементы не имѣютъ техническаго примѣненія, и мы не будемъ съ ними знакомиться. Какъ трехъатомные элементы, B и Al даютъ съ O соединенія: B_2O_3 и Al_2O_3.

Боръ. Боръ извѣстенъ былъ прежде только въ видѣ борнонатровой соли, такъ называемой буры, или тинкала; ея формула $Na_2B_4O_7 + 10H_2O$; она привозилась изъ Тибета (въ Азіи). Но 40 лѣтъ тому назадъ B найденъ былъ въ Тосканѣ (въ Италіи), въ такъ называемыхъ фумароллахъ. Здѣсь изъ трещинъ земли выходятъ горячіе водяные пары, смѣшанные съ N, NH_3, H_2S и незначительнымъ количествомъ борной кислоты. Формула ея H_3BO_3, или $B(OH)_3$: $\underbrace{B_2O_3}_{\text{борный ангидридъ.}} + 3H_2O = 2B(OH)_3$

Борная кислота можетъ содержаться въ водяныхъ парахъ, потому что она летуча. Замѣчательно, что ея ангидридъ (B_2O_3) улетучивается только при бѣлокалильномъ жарѣ; она же улетучивается уже при кипяченіи воднаго раствора ея. Обыкновенно же бываетъ такъ: когда ангидридъ трудно летучъ, то и гидратъ его обладаетъ тѣмъ же свойствомъ; здѣсь этого нѣтъ. Большое количество борныхъ соединеній, находящихся въ продажѣ, идетъ теперь изъ Тосканы.

Бура и борная кислота употребляется часто при спайкѣ металловъ. Если металлы покрыты окисью, то они не спаиваются (припой не пристаетъ), а бура растворяетъ окиси. B_2O_3 является прекраснымъ растворителемъ различныхъ окисей. На этомъ основано полученіе кристаллическаго глинозема.

Аморфный глиноземъ растворяютъ въ расплавленномъ B_2O_3; если этотъ растворъ накаливать, то B_2O_3 улетучивается, глиноземъ же (Al_2O_3) выдѣляется въ красивыхъ кристаллахъ (въ такихъ же, въ какихъ встрѣчается въ природѣ: рубинъ, корундъ). Подобнымъ же образомъ можно окиси цинка, мѣди кристаллизовать изъ растворовъ ихъ въ B_2O_3.

Борная кислота. Борная кислота (H_3BO_3 или $B_2O_3+3H_2O$) очень слабая, выдѣляется всѣми другими кислотами изъ ея соединеній съ основаніями. — Если на соль борной кислоты дѣйствовать соляной кислотой, то по охлажденіи изъ раствора выдѣляются кристаллы борной кислоты. Эти кристаллы при повышеніи температуры теряютъ сначала часть воды, а затѣмъ получается ангидридъ B_2O_3 въ видѣ стекляной массы. У борной кислоты не извѣстно нейтральныхъ солей: но она даетъ, во-первыхъ, $NaBO_2+4H_2O$ (ее можно представить такъ: $BO_3\begin{cases}H\\H\\Na\end{cases}+3H_2O$); во-вторыхъ, $Na_2B_4O_7+10H_2O$ (бура, которую можно представить такъ: $B_4O_{10}\begin{cases}Na_2\\H_6\end{cases}+7H_2O$). Обѣ эти соли — кислыя. Если буру прокаливать, то она теряетъ воду и превращается въ прозрачное аморфное стекло. Расплавленная бура растворяетъ многія окиси; эти послѣднія придаютъ застывшему борному стеклу характерные цвѣта: отъ окиси кобальта — темносиній, урана — свѣтложелтый и т. д.

Свободный боръ получается при сплавленіи B_2O_3 съ натріемъ (но не съ углемъ) по уравненію: $B_2O_3+6Na=3Na_2O+B_2$; здѣсь получается такъ называемый бурый, аморфный боръ (въ видѣ порошка). Изъ аморфнаго бора можно получить кристаллическій, именно: расплавленный алюминій растворяетъ аморфный боръ, при охлажденіи такого раствора боръ выдѣляется въ видѣ кристалловъ. Эти кристаллы можно отдѣлить отъ алюминія, растворяя послѣдній въ HCl (соляная кислота не дѣйствуетъ на кристаллы бора).

При накаливаніи аморфнаго бора въ атмосферѣ азота оба элемента соединяются и образуютъ азотистый боръ BN. Это — бѣлый порошокъ, чрезвычайно прочный, не растворяется ни въ кислотахъ, ни въ царской водкѣ, ни въ щелочахъ. Только при сплавленіи съ KOH азотистый боръ распадается, причемъ образуется амміакъ.

Галоидныя соединенія бора. Боръ даетъ соединенія также съ галоидами. Трехъ-хлористый боръ BCl_3 получается при одновременномъ дѣйствіи хлора на смѣсь угля и B_2O_3: $B_2O_3 + 3C + 3Cl_2 = 2BCl_3 + 3CO$. Замѣчательно, что уголь въ отсутствіи хлора не раскисляетъ замѣтнымъ образомъ борный ангидридъ. Въ присутствіи же хлора получившееся (подъ вліяніемъ раскисленія углемъ) минимальное количество свободнаго бора тотчасъ соединяется съ хлоромъ, образуя BCl_3; тогда уголь далѣе раскисляетъ ничтожное количество B_2O_3; свободный боръ снова соединяется съ хлоромъ, и такъ далѣе до тѣхъ поръ, пока весь кислородъ борнаго андидрида не соединится съ углемъ, а весь боръ съ хлоромъ.

Фторъ даетъ аналогичное соединеніе — BF_3 (фтористый боръ); послѣдній получается при нагрѣваніи смѣси CaF_2 съ B_2O_3 и H_2SO_4: $3CaF_2 + B_2O_3 + 3H_2SO_4 = 3CaSO_4 + 2BF_3 + 3H_2O$.

BF_3 есть безцвѣтный газъ, образующій при соприкосновеніи съ влажнымъ воздухомъ бѣлый дымъ, происходящій отъ соединенія BF_3 съ водой. BF_3 съ H_2O даетъ HF и H_3BO_3: $BF_3 + 3H_2O = 3HF + H_3BO_3$, но такъ какъ онъ не весь разлагается, то мы получаемъ: BF_3, HF и H_3BO_3. Существуетъ также борно-фтористо-водородная кислота, $HF.BF_3$, которая получается, если B_2O_3 растворять въ HF при избыткѣ послѣдней и дѣйствіи воды. Амміачная соль ея, NH_4BF_3 хорошо кристаллизуется.

Открытіе бора. Для открытія бора поступаютъ такъ: берутъ соединеніе бора, прибавляютъ къ нему воды и немного кислоты, напримѣръ, H_2SO_4; если къ этому кислому раствору прибавить спирту и зажечь его, то пламя спирта окрашивается въ зеленый цвѣтъ.

Борная кислота — столь слабая кислота, что подобно щелочамъ окрашиваютъ желтую куркумовую*) бумажку въ темно-бурый цвѣтъ. Возьмемъ растворъ соли борной кислоты и прибавимъ къ нему HCl, при этомъ выдѣляется борная кислота; если теперь въ такой растворъ опустить куркумовую бумажку и потомъ эту послѣднюю высушить, то избытокъ HCl улетучи-

*) Куркумовая бумажка представляетъ собою индикаторъ желтаго цвѣта; она буреетъ отъ щелочей, а отъ кислотъ снова становится желтой.

вается, а борная кислота остается на бумажкѣ и измѣняетъ желтый цвѣтъ послѣдней въ бурый.

Алюминій; его полученіе. Алюминій или глиній — металлъ блестящаго серебристаго цвѣта, обладаетъ малымъ удѣльнымъ вѣсомъ (всего въ 2,5 раза тяжелѣе воды). Въ кислотахъ, какъ и въ щелочахъ, алюминій легко растворяется съ выдѣленіемъ водорода. Для полученія Al можно пользоваться минераломъ кріолитомъ ($3NaF . AlF_3$); послѣдній сплавляютъ съ металлическихъ Na, тогда получается NaF и свободный Al: $3NaF . AlF_3 + 3Na = 6NaF + Al$. Въ техникѣ Al получается пропусканіемъ паровъ хлористаго алюминія $AlCl_3$ черезъ накаленный Na; продуктами указанной реакціи является Al и NaCl.

Соединяясь съ Cu(90 %), Al образуетъ сплавъ, называемый алюминіевой бронзой. Сплавъ этотъ отличается способностью выполнять всѣ углубленія формъ, въ которыхъ его отливаютъ.

Глина. Алюминіевыя соли можно получать изъ глины. Послѣдняя есть нерастворимый остатокъ горныхъ породъ, подвергшихся дѣйствію воды, содержащей CO_2. Горная порода — полевой шпатъ представляетъ собою двойную соль (или, какъ говорятъ, силикатъ) изъ алюминія въ соединеніи со щелочами и кремнеземомъ. Формула полевого шпата — $K_2OAl_2O_3 . 6SiO_2$. Вода, содержащая CO_2 (а дождевая вода всегда содержитъ CO_2), извлекаетъ изъ полеваго шпата и подобныхъ силикатовъ щелочи и часть кремнезема; остатокъ и составляетъ то, что называется фарфоровой глиной или каолиномъ; превращеніе полевого шпата въ каолинъ можно выразить слѣд. уравненіемъ: $K_2OAl_2O_3 . 6SiO_2 + CO_2 = Al_2O_32SiO_2 + K_2OCO_2 + 4SiO_2$. K_2CO_3 и $4SiO_2$ переходятъ въ растворъ. Но въ видѣ каолина глина встрѣчается рѣдко; обыкновенно къ ней примѣшиваются остатки другихъ породъ (кварцъ, песокъ, слюда и окись желѣза).

Окись алюминія Al_2O_3. Окись алюминія имѣетъ формулу Al_2O_3; галоидныя соединенія Al имѣютъ аналогичный составъ, напримѣръ, $AlCl_3$, $AlBr_3$ (послѣдній получается, если въ стеклянку, наполненную бромомъ, ввести кусочекъ Al). Изъ этихъ соединеній видно, что Al — элементъ трехъ-атомный. Безводная окись Al (глиноземъ) въ природѣ встрѣчается въ видѣ драгоцѣнныхъ камней: рубина, сафира и корунда. Корундъ съ примѣсью окиси желѣза образуетъ наждакъ, который до того твердъ, что имъ пользуются для полировки камней и металловъ.

Безводная кристаллическая окись Al (какою она является въ указанныхъ драгоцѣнныхъ камняхъ) не растворяется ни въ кислотахъ, ни въ щелочахъ. Она способна переходить въ растворъ только послѣ сплавленія со щелочами. Въ природѣ Al встрѣчается иногда въ видѣ полнаго гидрата окиси; соединеніе это, извѣстное подъ названіемъ гидраргилита, имѣетъ формулу $Al_2O_3 + 3H_2O = 2Al(OH)_3$. — Водная окись Al обладаетъ свойствами слабаго основанія и слабой кислоты, т. е., она способна образовать соли какъ съ сильными кислотами, такъ и съ щелочами. Соли послѣдняго рода носятъ названіе алюминатовъ, напримѣръ, алюминатъ-калія.

Полученіе солей алюминія и техническое ихъ примѣненіе. Всѣ почти соли алюминія получаются изъ боксита (нечистый гидратъ Al, смѣшанный съ окисью желѣза, залежи его встрѣчаются на югѣ Франціи). Для отдѣленія отъ постороннихъ примѣсей бокситъ превращаютъ въ порошокъ, смѣшиваютъ съ содой (Na_2CO_3) и накаливаютъ, при этомъ угольная кислота выдѣляется, а глиноземъ съ окисью натрія остается въ сплавѣ, образуя алюминатъ натрія ($Al_2O_3.Na_2O$), который легко растворяется въ водѣ изъ этого воднаго раствора при дѣйствіи углекислаго газа осаждается Al_2O_3.

Алюминіевая соль уксусной кислоты, равно какъ и сѣрной [$Al_2(SO_4)_3$], употребляется въ красильной техникѣ для протравы. Вещество, которое желаютъ окрасить, погружаютъ предварительно въ растворъ уксусно- или сѣрно-алюминіевой соли. Получается протрава. Далѣе, протравленную такимъ образомъ ткань смачиваютъ воднымъ растворомъ краски и обмываютъ; при этомъ красящее вещество соединяется съ глиноземомъ, образуя нерастворимые лаки. Если растворъ алюминіевыхъ квасцовъ окрасить карминомъ и прибавить NH_3, то выдѣляющійся глиноземъ захватываетъ весь карминъ, окрашиваясь въ красный цвѣтъ, а остающаяся жидкость дѣлается безцвѣтной. Алюминіевыя соли употребляются еще, какъ дезинфекцирующее средство.

Квасцы. Обыкновенные квасцы представляютъ собою соединеніе алюминіевой и каліевой солей сѣрной кислоты съ кристаллизаціонной водой: $Al_2(SO_4)_3 . K_2SO_4 + 24H_2O = 2AlK(SO_4)_2 + 24H_2O$. Вмѣсто K можно брать другой одно-

атомный металлъ или группу, напримѣръ, Na, NH_4, тогда получимъ натрово-алюм., аммонійно-алюминіевые квасцы. Съ другой стороны можно замѣнить въ квасцахъ Al трехъ-атомнымъ элементомъ, напримѣръ, Fe, Cr, тогда получимъ желѣзные или хромовые квасцы и т. д. Квасцы представляютъ хорошій примѣръ изоморфизма. Всѣ они кристаллизуются въ формахъ правильной системы. Если безцвѣтный кристаллъ алюминіевыхъ квасцовъ погрузить въ насыщенный растворъ фіолетовыхъ хромовыхъ квасцовъ, то онъ будетъ расти въ этомъ растворѣ и покрываться совершенно правильно цвѣтнымъ слоемъ изоморфной хромовой соли.

Группа четырехъ-атомныхъ элементовъ. Къ этой группѣ относятся: углеродъ (C), кремній (Si), титанъ (Ti), германій (Ge), цирконій (Zr); олово (Sn), церій (Ce).

Углеродъ — этотъ основной элементъ органической природы — образуетъ такое множество соединеній, что изученіе его выдѣлено въ особую область знанія — органическую химію, но все же мы нѣсколько позже разсмотримъ его въ самыхъ общихъ чертахъ, теперь же остановимся на другомъ элементѣ — кремніи.

Кремній. Для пониманія распространенности кремнія въ природѣ достаточно будетъ указать, что почти половина по вѣсу земной коры состоитъ изъ его кислороднаго соединенія — ангидрида кремневой кислоты, или кремнезема. Въ чистомъ видѣ ангидридъ этотъ (SiO_2) образуетъ различныя горныя породы, какъ-то: горный хрусталь (шестигранные безцвѣтные кристаллы); аметистъ (фіолетоваго цвѣта отъ примѣси марганца), дымчатый топазъ (окрашенный смолистыми веществами въ темный цвѣтъ), кварцъ, составляющій главную массу песка, встрѣчающійся въ видѣ зеренъ въ гранитахъ и др. Удѣльный вѣсъ кристаллическихъ соединеній кремнія 2,6. Встрѣчаются также и аморфныя видоизмѣненія кремнезема, какъ-то: опалъ, агатъ, кремень и др. Удѣльный вѣсъ аморфнаго кремнезема 2,3. Кристаллическія соединенія Si не растворяются въ кислотахъ и щелочахъ; аморфный SiO_2 растворяется въ нагрѣтомъ растворѣ щелочи. И то, и другое видоизмѣненіе кремневаго ангидрида переходитъ въ растворъ при сплавленіи съ щелочами. Растворъ кремневаго ангидрида въ ѣдкомъ Na или K даетъ стекло-

видную массу — натровую (resp. каліевую) соль кремневой кислоты $Na_2SiO_3 + 8HO_2$. Растворъ этой соли въ водѣ называется растворимымъ стекломъ; изъ него соляная кислота выдѣляетъ студенистый осадокъ кремневой кислоты.

Полученіе Si и его соединенія. Для полученія Si разлагаютъ натріемъ двойную фтористую соль натрія и кремнія (аналогично полученію Al). Реакція идетъ по уравненію:

$$\underset{\text{кремне-фтористый натръ}}{Na_2SiF_6} + 4Na = 6NaF + \underset{\text{кремній.}}{Si}.$$

Фтористый натръ (NaF) извлекается водою, а Si остается въ видѣ аморфнаго бураго осадка.

Съ хлоромъ Si образуетъ $SiCl_4$. Получается это соединеніе пропусканіемъ хлора чрезъ накаленную смѣсь SiO_2 и угля. $SiCl_4$ — безцвѣтная жидкость, водою расщепляется по слѣдующему уравненію: $SiCl_4 + 4H_2O = 4HCl + Si(OH)_4$. Водородистое его соединеніе SiH_4 — безцвѣтный газъ. Сгорая на воздуха, SiH_4 превращается въ воду и кремневый ангидридъ: $SiH_4 + 2O_2 = 2H_2O + SiO_2$.

Корбидъ кремнія SiC, называемый корборундомъ, представляетъ весьма твердое вещество. Онъ получается при пропусканіи вольтовой дуги черезъ смѣсь кремнія и угля; употребляется вмѣсто наждака для шлифовки камней.

Гидратъ ангидрида кремневой кислоты и двойныя соли кремнія. Полный гидратъ SiO_2 есть $Si\begin{cases}OH\\OH\\OH\\OH\end{cases}$, но солей, которыя отвѣчали бы этому гидрату, не существуетъ. Имѣющіяся кремневыя соли производятся отъ гидрата состава $SiO\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$. Такая гипотетическая кремневая кислота образуетъ, напримѣръ, натровую соль состава $SiO\begin{cases}ONa\\ONa\end{cases} + 8H_2O$.

Изъ двойныхъ солей кремнія укажемъ наиболѣе важныя: полевой шпатъ — $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$; альбитъ — $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$; анортитъ — $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. Многія изъ двойныхъ солей удалось получить искуственно. Особенно много и плодотворно потрудился въ этомъ направленіи бывшій профессоръ нашего унив. Лембергъ, который не

только искуственно получилъ эти соли, но и изучилъ ихъ свойства, чѣмъ сдѣлалъ весьма многое для пониманія процессовъ, происходящихъ въ почвѣ.

Стекло. Къ группѣ двойныхъ солей кремнія относится также стекло. Обыкновенное стекло представляетъ аморфную двойную соль SiO_2, Na_2O и CaO (натрово-кальціевое стекло) Отношеніе этихъ составныхъ частей въ различныхъ сортахъ стекла мѣняется, отчего мѣняются и свойства стекла. Для полученія натроваго стекла сплавляютъ песокъ, известь и соду, или сѣрнокислый натръ.

Вмѣсто Na_2O и CaO въ составъ стекла могутъ входить и другія окиси. Стекло, содержащее вмѣсто Na_2O окись калія (K_2O), есть химическое, тугоплавкое стекло; на него кислоты мало дѣйствуютъ. Замѣняя CaO (известь) окисью свинца (PbO-глетъ), получаютъ оптическое стекло; оно отличается отъ обыкновеннаго бо́льшимъ показателемъ преломленія.

Для полученія окрашеннаго стекла вводятъ въ него различныя окиси, способныя придавать ему тотъ или другой цвѣтъ: окись кобольта — синій, закись желѣза — зеленый, окись желѣза — желтый; окись хрома — зеленый и т. д.

Цементъ. Ультрамаринъ. Разсмотримъ еще цементъ и ультрамаринъ. Для приготовленія цемента берутъ известь, смѣшанную съ глиной (25 %) и прокаливаютъ. Съ водой цементъ даетъ плотную твердую массу вслѣдствіе образованія химическихъ соединеній между известью, SiO_2, и водою. Существуютъ различные сорта цемента.

Ультрамаринъ встрѣчается въ природѣ по берегамъ Байкальскаго озера въ видѣ безцвѣтныхъ или окрашенныхъ въ различные цвѣта кристалловъ. При прокаливаніи пріобрѣтаетъ яркій синій цвѣтъ. Ультрамаринъ прежде цѣнился очень высоко, но затѣмъ, благодаря открытію искуственнаго способа добыванія его, онъ сталъ общедоступнымъ. Употребляется, какъ красивая синяя краска. Для искуственнаго полученія ультрамарина смѣшиваютъ глину, сѣрнонатровую соль и уголь. Смѣсь эту прокаливаютъ на воздухѣ для окисленія. Отъ продолжительности прокаливанія зависитъ цвѣтъ полученнаго ультрамарина (синій, зеленый, розовый). Всѣ сорта ультрамарина содержатъ Na_2S, что доказывается выдѣленіемъ изъ нихъ подъ дѣйствіемъ кислотъ H_2S, причемъ ультрамаринъ обезцвѣчивается. Этою способностью — обезцвѣчиваться подъ дѣйствіемъ кислотъ

— пользуются для отличія ультрамарина отъ другихъ красящихъ веществъ, какъ-то: индиго, берлинской лазури и т. п., которыя названными реагентами не обезцвѣчиваются. На практикѣ ультрамариномъ пользуются, какъ красящимъ веществомъ.

Диффузія и діализъ. Обратимся теперь къ разсмотрѣнію диффузіи и діализа. Если ввести въ открытый цилиндръ какой нибудь тяжелый газъ, напр. хлоръ, то онъ опустится на дно цилиндра, а надъ нимъ будетъ воздухъ. Но затѣмъ хлоръ начинаетъ подниматься (противъ силы тяжести) въ верхнюю часть сосуда. — въ слой воздуха — и постепенно смѣшивается съ послѣднимъ. Это явленіе называется диффузіей, и говорятъ, что хлоръ диффундируетъ въ воздухъ. Явленіе диффузіи показываетъ, что частицы газа находятся въ движеніи, иначе имъ невозможно было-бы въ данномъ случаѣ подняться.

Явленіе диффузіи наблюдается не только у газовъ, но и у веществъ растворенныхъ. Возьмемъ подкрашенный растворъ какого-нибудь вещества и осторожно нальемъ надъ нимъ воду такъ, чтобы между растворомъ и водою была рѣзкая граница. Со временемъ подкрашенный растворъ мало-по-малу диффундируетъ въ воду, граница исчезаетъ; при достаточной продолжительности времени растворенное вещество распространяется по всей водѣ, сосудъ наполняется однороднымъ растворомъ, имѣющимъ во всѣхъ частяхъ одинаковую концентрацію.

Наполнимъ стеклянный цилиндръ водою; пипеткой введемъ чрезъ воду на дно сосуда нѣкоторое количество поваренной соли; послѣдняя растворится въ окружающей ее водѣ, и растворенное вещество начнетъ диффундировать въ находящуюся надъ растворомъ воду. Если спустя нѣкоторое время раздѣлимъ нашъ цилиндръ на три части (сверху внизъ) и станемъ анализировать каждую часть (слой), то найдемъ, что больше всего поваренной соли находится въ нижнемъ слоѣ, въ среднемъ уже меньше, въ верхнемъ еще меньше. Но по истеченіи достаточнаго промежутка времени анализъ покажетъ намъ одинаковую концентрацію во всѣхъ трехъ слояхъ.

Изслѣдуемъ диффузію хлористаго алюминія ($AlCl_3$), помѣстивъ его такъ же, какъ и NaCl, на дно цилиндра, наполненнаго водой. $AlCl_3$ начнетъ диффундировать въ воду. Если-бы мы спустя нѣкоторое время раздѣлили, какъ прежде, нашъ сосудъ на три слоя, то должны были-бы найти различную концентра-

цію раствора въ различныхъ слояхъ, причемъ однако отношеніе количества Al къ количеству Cl во всѣхъ слояхъ должно быть одинаково, т. е., во всѣхъ слояхъ отношеніе это выражалось бы такъ: $\frac{Al}{Cl_3} = \frac{27}{106,5}$ (такъ какъ атомный вѣсъ Al = 27, Cl = 35,5). Разумѣется, что сказаннаго мы вправѣ ждать только въ томъ случаѣ, если $AlCl_3$ при диффузіи не мѣняетъ своего состава, т. е., не разлагается. Производя анализъ, мы увидимъ, что чѣмъ выше изслѣдуемый слой тѣмъ меньше вышеупомянутое отношеніе, тѣмъ больше относительное количество хлора. Чѣмъ это объясняется? Дѣло въ томъ, что $AlCl_3$ водою отчасти разлагается по уравненію: $AlCl_3 + 3H_2O = Al(OH)_3 + 3HCl$, и въ водномъ растворѣ $AlCl_3$ находится не одинъ $AlCl_3$, а три вещества: $AlCl_3$, $Al(OH)_3$ и HCl. Явленіе разложенія соли при растореніи ея въ водѣ называется гидролитической диссоціаціей, или гидролизомъ. Оно наблюдается у солей со слабыми основаніями и сильными кислотами или еще полнѣе у солей слабаго основанія и слабой кислоты (напр. уксусно-кислаго алюминія). Если-бы образовавшіяся $Al(OH)_3$ и HCl диффундировали съ одинаковою скоростью, то отношеніе Al къ Cl не измѣнилось бы, но въ дѣйствительности HCl диффундируетъ гораздо скорѣе, а потому въ верхнихъ слояхъ жидкости и оказывается больше Cl, чѣмъ Al.

$Al(OH)_3$ можно въ этомъ случаѣ совершенно отдѣлить отъ HCl и $AlCl_3$ помощью діализа. Для этого берутъ цилиндръ, открытый съ обѣихъ сторонъ; нижнее его отверстіе обтягивается пергаментной бумагой; такой цилиндръ съ перепонкой называется діализаторомъ. Въ діализаторъ вливаютъ водный растворъ $AlCl_3$; вставляютъ его въ другой сосудъ, наполненный водою. Въ діализаторѣ вслѣдствіе взаимодѣйствія $AlCl_3$ съ водою получаются, какъ мы видѣли, $Al(OH)_3$, HCl и $AlCl_3$; послѣднія два вещества просачиваются сквозь пергаментную бумагу и переходятъ во внѣшній сосудъ съ водой, а $Al(OH)_3$ не способенъ просачиваться и остается на діализаторѣ въ водномъ растворѣ. Если возобновлять во внѣшнемъ сосудѣ воду, то просачиваніе ускоряется, благодаря чему можно водный растворъ $Al(OH)_3$ получить въ совершенно чистомъ видѣ. Такое отдѣленіе однихъ тѣлъ отъ другихъ называется діализомъ. Не только водный растворъ $AlCl_3$, но и растворы остальныхъ алюминіевыхъ лей оставляютъ на діализаторѣ $Al(OH)_3$.

Подобно окиси алюминія можно получить діализомъ и растворъ окиси желѣза, олова и др.; такое же явленіе наблюдается у солей кремневой, вольфрамовой, молибденовой кислотъ. Если прибавить растворъ кремнекислаго натра (растворимое стекло) къ большому избытку разведенной HCl, то освобождающаяся кремневая кислота остается растворенной. Діализомъ можно удалить образовавшійся NaCl и избытокъ HCl; на діализаторѣ тогда остается прозрачный растворъ кремневой кислоты. Всѣ тѣла, неспособныя диффундировать чрезъ перепонки, наз. коллоидами, или клеевыми веществами (colla — клей); тѣла эти не способны кристаллизоваться. Въ противоположность коллоидамъ — остальныя вещества, способныя диффундировать черезъ перепонки и кристаллизоваться, называются кристаллоидами. Къ коллоидамъ относятся всѣ почти вещества животнаго и растительнаго царствъ (бѣлокъ). Получить коллоиды въ осадкѣ изъ растворовъ ихъ можно нагрѣваніемъ или прибавленіемъ нейтральныхъ солей, напр., Na_2SO_4. При такихъ условіяхъ коллоиды, какъ принято выражаться, свертываются и переходятъ въ нерастворимое состояніе, напр.: яичный бѣлокъ въ сыромъ видѣ растворяется въ водѣ; сваренный въ видѣ крутыхъ яицъ въ ней не растворяется. Въ коллоидальномъ состояніи можно получить также многіе сѣрнистые металлы, благодаря чему эти металлы иногда не осаждаются противъ обыкновенія изъ растворовъ сѣроводородомъ. Иногда удается получить въ коллоидальномъ состояніи даже чистые металлы, напр. серебро. При смѣшеніи воднаго раствора $AgNO_3$ съ натровой солью лимонной кислоты въ присутствіи виноградпаго сахара, $AgNO_3$ возстановляется въ металл. Ag. Діализомъ удаляютъ постороннія вещества, а на діализаторѣ остается темнокрасный растворъ метал. Ag. Если налить его на столъ для испаренія, то получится пленка коллоидальнаго серебра золотистаго цвѣта.

Не только жидкости, но и газы способны диффундировать черезъ перепонки. Опытъ показалъ, что «скорости диффузіи газовъ обратно пропорціональны квадратнымъ корнямъ изъ ихъ плотностей»; напр., плотности водорода и кислорода относятся между собой, какъ 1 : 16, а скорости диффузіи ихъ, какъ $\sqrt{16} : \sqrt{1} = 4 : 1$.

Олово. Олово (Sn) есть металлъ бѣлаго цвѣта, какъ серебро. Въ природѣ встрѣчается чаще всего въ видѣ оловяннаго

камня (SnO_2). Послѣдній представляетъ бѣлую кристаллическую массу, легко востановляющуюся при прокаливаніи съ углемъ, чѣмъ и пользуются для полученія олова: $SnO_2 + C = Sn + CO_2$. Палочки металлическаго олова, благодаря его кристаллическому сложенію, при сгибаніи издаютъ слабый трескъ, происходящій отъ взаимнаго тренія кристалловъ. Олово — металлъ довольно постоянный, на воздухѣ трудно окисляется и въ слабыхъ кислотахъ почти не растворяется. Благодаря этимъ свойствамъ олово употребляется для луженія мѣдной посуды, для покрытія желѣза (жесть). Укажемъ еще, что олово очень тягуче, а потому идетъ на приготовленіе листовъ (листовое олово) для обертки консервовъ (Sn — не ядовито). Олово служитъ также для приготовленія различныхъ сплавовъ, напр., бронзы (содержитъ 22% Sn и 78% Cu). Чистое Sn при значительномъ охлажденіи распадается на отдѣльные, между собою не связанные кристаллы, такъ что оловянные предметы, подвергшись такому измѣненію, кажутся какъ-бы изъѣденными какою-нибудь кислотой. Замѣтимъ, что олово, столь мягкое при обыкновенной температурѣ, при 200° становится хрупкимъ. Накаливая Sn до этой температурѣ можно превратить его въ мелкій порошокъ.

Соединенія олова съ кислородомъ и сѣрой. Олово даетъ три ряда соединеній съ кислородомъ.

I. SnO (закись). Этому соединенію соотвѣтствуетъ цѣлый рядъ солей, напр., $SnCl_2$ — хлористое олово.

II. SnO_2 (двуокись, или оловянный камень). Ему отвѣчаетъ $SnCl_4$ — четырехъ-хлористое или хлорное олово.

III. H_2SnO_3 (неполный гидратъ). Соотвѣтствующая соль $Na_2SnO_3 + 3H_2O$.

Сѣра съ оловомъ образуетъ односѣрнистое олово SnS (темно-бураго цвѣта) и двусѣрнистое олово SnS_2 (желтаго цвѣта). Первое соединеніе получается при дѣйствіи H_2S на $SnCl_2$, а второе — при дѣйствіи H_2S на $SnCl_4$. SnS_2 образуетъ съ Na_2S сульфосоль: Na_2SnS_3. Кислотами эта сульфосоль разлагается: $Na_2SnS_3 + 2HCl = 2NaCl + SnS_2 + H_2S$.

Въ кристаллическомъ видѣ SnS_2 (сусальное золото) идетъ на золоченіе дерева, гипса и т. п.

Хлористыя соединенія олова. При растворенiи олова въ HCl образуется хлористое олово: $Sn + 2HCl = SnCl_2 + H_2$. Это

— солеобразное вещество, способное присоединить еще хлоръ, переходя при этомъ въ $SnCl_4$, а также и кислородъ переходя въ хлорокись: $SnCl_2 + O = SnOCl_2$. Благодаря сильно выраженному сродству къ Cl и кислороду хлористымъ оловомъ очень часто пользуются въ качествѣ возстановителя. Такъ, намъ уже извѣстны два хлористыхъ соединенія ртути: HgCl (каломель)и $HgCl_2$ (сулема). Если дѣйствовать на $HgCl_2$ хлористымъ оловомъ, то послѣднее отнимаетъ отъ сулемы часть хлора и возстановляетъ ее въ каломель: $2HgCl_2 + SnCl_2 = SnCl_4 + 2HgCl$. Если $SnCl_2$ находится въ избыткѣ, то возстановленіе идетъ до полученія металлической Hg, при этомъ бѣлый цвѣтъ каломели переходитъ въ сѣрый цвѣтъ мелко распредѣленной ртути. Аналогиченъ переходъ окиси Bi подъ дѣйствіемъ $SnCl_2$ въ закись Bi (черный осадокъ).

Безводное $SnCl_4$ получается при непосредственномъ дѣйствіи Cl на Sn. Хлорное олово безцвѣтная жидкость (spiritus fumans Libavii). Водяными парами $SnCl_4$ разлагается на HCl и окись олова, а при дѣйствіи воды получается гидратъ окиси олова. Діализомъ въ послѣднемъ случаѣ можно удалить HCl, и тогда на діализаторѣ остается чистый гидратъ Sn.

Гидратъ окиси олова $SnO_2.H_2O$ извѣстенъ въ двухъ видоизмѣненіяхъ: обыкновенной оловянной и метаоловянной кислоты. Гидратъ оловянной кислоты получается изъ хлорнаго олова осажденіемъ его угленатровой солью. Онъ растворяется съ соляной и азотной кислотахъ. При растваренін въ щелочахъ получаются оловяннокислыя соли. $Na_2SnO_3 + 3H_2O$ употребляется, какъ протрава. Метаоловянная кислота образуется при обработкѣ азотной кислотой металлическаго олова (или закисныхъ его соединеній). Она очень трудно растворима въ кислотахъ и щелочахъ.

Укажемъ еще сложную кислоту формулы $2HF.SnF_4$. Соли ея изоморфны съ солями $2HF.SiF_4$.

Углеродъ; его видоизмѣненія. Углеродъ (C) встрѣчается въ природѣ въ 3-хъ видоизмѣненіяхъ:

I. Въ видѣ **угля**, древеснаго или каменнаго. Послѣдній, впрочемъ, не есть чистый C, но содержитъ еще H. Имѣется нѣсколько сортовъ каменнаго угля; болѣе чистый (т. е., меньше другихъ содержащій H) каменный уголь есть антрацитъ.

II. Въ видѣ **графита.** Графитъ есть кристаллическое вещество, въ техникѣ примѣняется для приготовленія карандашей. Искуственно графитъ получается растворе́ніемъ угля въ расплавленномъ желѣзѣ, причемъ С диффундируетъ въ желѣзо, откуда при медленномъ охлажденіи выдѣляется въ видѣ кристалловъ.

III. Третье видоизмѣненіе С — **алмазъ**, самое твердое вещество; алмазъ обладаетъ весьма сильной свѣтопреломляемостью; ребра и углы его кристалловъ закруглены.

Основнымъ свойствомъ углерода, въ какомъ-бы онъ ни былъ видоизмѣненіи, является его неспособность улетучиваться. Углеродъ есть единственное вещество, которое до сихъ поръ не удалось получить ни въ жидкомъ, ни въ парообразномъ состояніи. За то С весьма легко окисляется. При прокаливаніи въ атмосферѣ кислорода алмазъ сгораетъ на-цѣло. Остановимся нѣсколько подробнѣе на первомъ видоизмѣненіи углеродѣ — углѣ.

Образованіе камен. угля. Въ растительномъ царствѣ весьма распространено вещество, наз. древесиной; составъ ея — $C_6H_{10}O_5$ Находясь подъ водой, древесина мало-по-малу отщепляетъ элементы воды (замѣтимъ, что Н и О находятся въ ней какъ разъ въ такомъ же отношеніи, какъ и въ водѣ); продукты отщепленія содержатъ все больше и больше С, пока въ концѣ концовъ получается чистый С въ видѣ графита. Между древесиной и графитомъ имѣется много переходныхъ ступеней. Послѣ недолгаго лежанія подъ водою древесина превращается въ торфъ — бурое, горючее вещество; далѣе торфъ (въ теченіе сто- и даже тысячелѣтій) превращается въ бурый уголь, изъ послѣдняго (въ теченіе еще болѣе долгаго времени) образуется каменный уголь, который, при дальнѣйшемъ отщепленіи элементовъ воды, образуетъ наконецъ антрацитъ. Огромное значеніе каменнаго угля въ производствѣ всѣмъ извѣстно. Подвергая каменный уголь сухой перегонкѣ, получаютъ скважистую массу — к о к с ъ: кромѣ того выдѣляется смѣсь различныхъ соединеній С и Н (такъ называемыхъ углеводородовъ). Изъ нихъ мы раньше уже не разъ упоминали метанъ (CH_4). Газообразные продукты сухой перегонки даютъ свѣтильный газъ. При сухой же перегонкѣ получаются разныя смолистыя вещества, какъ-то: карболовая кислота, бензолъ, нафталинъ, антраценъ.

Свойства и техническое примѣненіе угля. Изъ свойствъ угля: древеснаго, костянаго (получающагося при сухой перегонкѣ

костей), а еще больше животнаго (получающагося при сухой перегонкѣ крови) — укажемъ способность его поглощать красящія вещества. Такъ, если возьмемъ пробирку, содержащую водный растворъ фуксина и прибавимъ туда животнаго угля, то послѣдній поглотитъ фуксинъ. Давъ углю осѣсть, мы получимъ надъ нимъ слой безцвѣтной жидкости. Указаннымъ свойствомъ угля пользуются въ сахарномъ производствѣ. Маточный растворъ, изъ котораго кристаллизуется сахаръ, бываетъ иногда окрашенъ различными примѣсями и понятно, что изъ такого раствора не могутъ получиться бѣлые кристаллы сахара. Для очистки отъ красящихъ примѣсей пропускаютъ этотъ растворъ черезъ уголь, который и задерживаетъ всѣ красящія вещества. Благодаря своей способности поглощать H_2S уголь примѣняется также для очистки воздуха.

Кислородныя соединенія углерода. Изъ углеродистыхъ соединеній остановимся лишь на соединеніяхъ углерода съ кислородомъ. Ихъ два: 1) двуокись или угольный ангидридъ CO_2 и 2) окись углерода CO. Оба эти соединенія — газы.

Угольный ангидридъ получается при дѣйствіи HCl на углеизвестковую соль (известнякъ, мраморъ или мѣлъ):

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2.$$

Угольный ангидридъ или **углекислый газъ** содержится всегда въ воздухѣ. Онъ развивается иногда въ очень большихъ количествахъ въ подземныхъ помѣщеніяхъ, шахтахъ, колодцахъ: люди, опускаясь въ такія мѣста, задыхаются и умираютъ. Многія минеральныя воды доставляютъ въ воздухъ громадныя количества углекислоты. Вода, содержащая CO_2, отчасти разрушаетъ земныя породы, и образовавшіеся растворы углекислыхъ солей стекаютъ въ глубоколежащія мѣста земли; здѣсь, вслѣдствіе высокой температуры кремнекислота SiO_2 вытѣсняетъ CO_2 изъ ея солей, и послѣдняя выдѣляется въ свободномъ состояніи.

Соотвѣтствующая ангидриду (CO_2) — угольная кислота H_2CO_3 въ свободномъ видѣ неизвѣстна, но зато очень ра пространены ея соли, какъ напр., Na_2CO_3 (сода), K_2CO_3 (поташъ), Ca_2CO_3 (мѣлъ) и др. Благодаря тому, что Na_2CO_3 — весьма слабая кислота, она легко вытѣсняется изъ своихъ солей другими кислотами, на чемъ и основано полученіе CO_2 изъ мѣла подъ дѣйствіемъ HCl.

Для полученія CO_2 въ лабораторіяхъ употребляется приборъ Киппа (см. стр. 69); въ его средній шаръ помѣщаютъ куски мрамора, въ нижній наливается соляная кислота. Пользуясь этимъ приборомъ, можно CO_2 получать во всякое время, когда это намъ необходимо.

Окись углерода — единственное углеродистое соединеніе, гдѣ C является не четырехъ-, а двуатомнымъ. CO есть безцвѣтный газъ. Онъ образуется каждый разъ при неполномъ сгораніи углеродистыхъ веществъ; CO горитъ синимъ пламенемъ (что особенно видно при прохожденіи ея надъ раскаленнымъ углемъ), превращаясь при этомъ въ CO_2: $CO + O = CO_2$. Окись углерода очень ядовита. При вдыханіи она соединяется съ гемоглобиномъ крови и производитъ быстрое отравленіе (угаръ).

CO получаютъ при разложеніи щавелевой кислоты крѣпкой сѣрной кислотой: $\begin{matrix}COOH\\|\\COOH\end{matrix} = H_2O + CO_2 + CO$. Смѣсь CO и CO_2 пропускаютъ черезъ растворъ NaOH: CO_2 поглощается щелочью, а оставшаяся CO собирается въ газопріемникъ.

Водяной паръ, дѣйствуя на раскаленный уголь, даетъ смѣсь H и CO: $C + H_2O = H_2 + CO$. Эта смѣсь двухъ способныхъ горѣть газовъ называется водянымъ газомъ. При высокой температурѣ (около 500^0) реакція идетъ такъ, что сначала образуется CO_2 и H: $C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2$, и затѣмъ уже: $CO_2 + C = 2CO$. Въ концѣ концовъ получаются тѣ-же продукты, что и прежде, т. е., водяной газъ.

Фосгенъ. Гипотетическая угольная кислота имѣетъ строеніе $-CO\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$ Замѣстивъ въ ней гидроксилы хлоромъ получимъ $COCl_2$ — хлорангидридъ утольной кислоты, называмый фосгеномъ. Послѣдній есть газообразное тѣло удушливаго запаха, легко превращается въ жидкость. Полученіе фосгена основано на прямомъ соединеніи CO съ Cl_2 подъ вліяніемъ свѣта. Водой $COCl_2$ разлагается по уравненію: $COCl_2 + H_2O = CO_2 + 2HCl$

Высшее хлористое соединеніе углерода — CCl_4 — безцвѣтная, легколетучая жидкость, не разлагается водой. CCl_4 служитъ прекраснымъ растворителемъ для жировъ.

Титанъ. Титанъ (Ti) есть рѣдкій элементъ; встрѣчается въ природѣ въ видѣ TiO_2 (ангидридъ титановой кис.) подъ на-

званіемъ рутила, также въ видѣ титанистаго желѣзняка ($FeTiO_3$) и титанита. При дѣйствіи H in statu nascendi на кислый растворъ титановой кислоты образуется Ti_2O_3 (закись титана). Если въ кислый растворъ титановой кислоты внести металлическій цинкъ (или олово), то растворъ вслѣдствіе возстановленія TiO_2 изъ безцвѣтнаго сдѣлается синимъ или фіолетовымъ.

Характеристика элементовъ 4-ой группы. Къ 4-ой естественной группѣ элементовъ принадлежатъ:

C	Si	Ti	Ge	Zr	Sn	Ce
12	28	48	72	90	118	140

Всѣ эти элементы образуютъ окиси типа RO_2 (гдѣ R означаетъ элементъ), напр., CO_2, SiO_2, TiO_2, и т. д. Этимъ ангидридамъ соотвѣтствуютъ кислоты; онѣ — неполные гидраты типа H_2RO_3, напр., H_2CO_3. Кислоты эти въ чистомъ видѣ не извѣстны, но соли ихъ довольно распространены: Na_2CO_3, Na_2SiO_3, и др. Се аналогичныхъ соединеній не даетъ. Закисныя кислородныя соединеніе типа RO имѣются у C, Sn, и Ce. Закись титана — Ti_2O_3. Окись углерода — индифферентное соединеніе; остальныя закиси — основнаго характера. SnO и CeO — сильныя основанія. Съ увеличеніемъ атомнаго вѣса элементовъ кислотный характеръ ихъ кислородныхъ соединеній уменьшается и яснѣе выступаетъ основной. Изъ кислотъ разсматриваемыхъ элементовъ самая сильная — угольная (H_2CO_3). Высшія хлористыя соединенія элементовъ этой группы имѣютъ составъ — RCl_4, напр., CCl_4, $SiCl_4$, $TiCl_4$ и т. д. Кромѣ того, Sn съ хлоромъ даетъ еще $SnCl_2$, а Се образуетъ $CeCl_2$ и $CeCl_3$. Водородныя соединенія образуютъ лишь C и Si (CH_4 и SiH_4). Имѣются также кислоты, аналогичныя кремне-фтористо-водородной кислотѣ, именно:

H_2SiF_6 (иначе: $2HF.SiF_4$) — кремне-фтористо-вод. кисл.
H_2TiF_6 („ $2HF.TiF_4$) — титано- „ „ „
H_2ZrF_6 („ $2HF.ZrF_4$) — цирконіево- „ „ „
H_2SnF_6 („ $2HF.SnF_4$) — оловянно- „ „ „

Соли этихъ кислотъ изоморфны. Онѣ сходны по составу и кристаллизуются въ совершенно одинаковыхъ кристаллическихъ формахъ.

Оканчивая на этомъ знакомство съ металлоидами, обращаемся теперь къ описанію естественныхъ группъ металловъ.

Металлы.

Щелочные металлы. Къ 1-ой группѣ металловъ принадлежатъ щелочные металлы, названные такъ потому, что, растворяясь въ водѣ, они даютъ щелочь (липкую жидкость, омыляющую жиры). Названія отдѣльныхъ металловъ и ихъ атомные вѣса слѣдующіе литій (Li — 7), натрій (Na — 23), калій (K — 39), рубидій (Rb — 85) и цезій (Cs — 133). Всѣ эти металлы имѣютъ серебристый, металлическій блескъ; мягки, какъ воскъ; на воздухѣ окисляются съ поверхности, покрываясь корой; на влажномъ воздухѣ образуютъ гидраты окисей. Щелочные металлы легко разлагаютъ воду съ выдѣленіемъ водорода и образованіемъ гидратовъ окисей: $M + H_2O = MOH + H$ (M обозначаетъ любой изъ щелочныхъ металловъ.

Гидратъ окиси калія (KOH) называется ѣдкимъ кали; гидратъ окиси натрія (NaOH) — ѣдкимъ натромъ. До начала текущаго столѣтія гидраты окисей щелочныхъ металловъ считались элементами, и лишь въ 1807 г. англійскому химику Дэви удалось доказать сложность ѣдкихъ щелочей. Въ кускѣ ѣдкаго кали (resp. NaOH) Дэви сдѣлалъ углубленіе и налилъ туда немного ртути. Ѣдкое кали онъ соединилъ съ положительнымъ полюсомъ гальванической батареи, а ртуть съ отрицательнымъ. При пропускніи электрическаго тока Дэви замѣтилъ, что въ ртути растворяется особый металлъ, способный разлагать воду, вновь образуя KOH (resp NaOH). О дѣйствіи K и Na на воду мы уже говорили (см. стр. 23).

Натрій встрѣчается въ природѣ въ видѣ хлористаго натрія (NaCl — поваренная соль) въ морской водѣ, въ соляныхъ копяхъ близъ Стассфурта, въ Оренбургской губ., въ Галиціи. Горные пласты хлористаго натрія носятъ названіе каменной соли.

Калій находится въ растеніяхъ. Зола, получающаяся при обугливаніи растеній, всегда содержитъ каліевую соль угольной кислоты, такъ наз. поташъ $K_2CO_3 + 2H_2O$. Эта соль выщелачивается*), выпаривается и выкристаллизовывается. Въ виду того, что угольная кислота очень слабая, она легко вытѣсняется изъ углекаліевой соли другими кислотами и такимъ образомъ получается каліевая соль той кислоты, которою дѣйствуютъ на поташъ; напр.: $K_2CO_3 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + H_2O + CO_2$ и т. п. Поэтому поташъ служитъ источникомъ добыванія всѣхъ другихъ каліевыхъ солей.

Заводское полученіе соды. Изъ солей Na особено важна сода — натровая соль угольной кислоты — $Na_2CO_3 + 10H_2O$. Въ техникѣ для полученія соды есть два способа: 1) Леблана и 2) амміачный способъ, или способъ Сольвея.

Сособъ Леблана состоитъ въ слѣдующемъ. На поваренную соль (NaCl) дѣйствуютъ при нагрѣваніи сѣрной кислотой; при этомъ получается натровая соль сѣрной кислоты, остающаяся въ растворѣ, и хлористый водородъ, который улетучивается. $2NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HCl$. Na_2SO_4 выкристаллизовывается изъ раствора съ 10 частицами воды, $Na_2SO_4 + 10H_2O$ — такъ называемая глауберова соль. Ее прокаливаютъ съ углемъ, тогда получается сѣрнистый натрій и двуокись углерода: $Na_2SO_4 + 2C = Na_2S + 2CO_2$. Двуокись углерода улетучивается, а Na_2S прокаливается съ углекислымъ кальціемъ: $Na_2S + CaCO_3 = Na_2CO_3 + CaS$. Сѣрнистый кальцій (CaS) вмѣстѣ съ CaO (известь), образующейся при прокаливаніи изъ $CaCO_3$ непосредственно дѣйствіемъ жара, даетъ трудно-растворимый остатокъ, а сода выщелачивается и выкристаллизовывается. Всѣ указанныя стадіи полученія соды могутъ быть выражены однимъ уравненіемъ:

$$2Na_2SO_4 + 3CaCO_3 + 9C = 2Na_2CO_3 + CaO.2CaS + 10CO.$$

Амміачный способъ полученія соды, или способъ Сольвея. Въ растворъ NaCl вводятъ пары амміака и углекислаго газа; при этомъ NH_3, H_2O и CO_2 даютъ кислую углеамміачную соль: $NH_3 + H_2O + CO_2 = NH_4HCO_3$. Затѣмъ отъ взаимодѣйствія NH_4HCO_3 и NaCl получается $NaHCO_3$ и NH_4Cl. Къ ост. вшемуся въ растворѣ нашатырю (NH_4Cl) прибавляютъ известь, которая

*) Выщелачиваніемъ наз. извлеченіе водою растворенаго вещества изъ массы, его содержащей.

изъ него выдѣлитъ амміакъ; этотъ послѣдній опять входитъ въ круговоротъ, такъ что при наличности NaCl, H_2O и CO_2 можно небольшимъ количествомъ NH_3 получить безконечно большое количество соды. Угленатровая кислая соль ($NaHCO_3$), называемая въ медицинѣ natrium bicarbonicum, вслѣдствіе малой своей растворимости осаждается. При прокаливаніи этого осадка получаютъ соду. Реакція идетъ по уравненію:

$$2NaHCO_3 = 2Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O.$$

Ѣдкія щелочи. Для приготовленія ѣдкаго натра (resp. КОН) на заводахъ берутъ соду (resp. поташъ) и кипятятъ ее въ растворѣ съ гашеной известью. Происходящее при этомъ взаимодѣйствіе можетъ быть выражено слѣдующимъ уравненіемъ:

$$Na_2CO_3 + \underset{\text{гаш. изв.}}{Ca(OH)_2} = \underset{\text{ѣдкій натръ}}{2NaOH} + CaCO_3;$$

$CaCO_3$ не растворимъ въ водѣ и потому будетъ въ осадкѣ, а NaOH (resp. КОН) сливаютъ и быстро выпариваютъ. При этомъ получается бѣлая масса ѣдкаго натра (resp. КОН). Въ продажѣ NaOH (КОН) имѣется въ видѣ палочекъ, которыя обыкновенно не представляютъ чистаго NaOH (resp. КОН), а содержатъ немного воды.

Металлическій Na (resp. K) получаютъ, подвергая смѣсь соды или поташа и угля бѣлокалильному жару. Реакція идетъ по уравненію: Na_2CO_3 (resp. K_2CO_3) + 2C = Na_2 (K_2) + 3CO. На практикѣ пары Na или K, полученные по указанному способу въ желѣзныхъ цилиндрахъ, проводятъ въ холодильникъ, откуда расплавленный металлъ капаетъ въ сосудъ съ керосиномъ. Въ лабораторіяхъ металлическіе K и Na получаютъ электролизомъ ихъ солей.

K тяжелѣе Na; оба металла легче воды; температура плавленія Na + 99°, K + 62°. Въ теченіе курса мы знакомились со многими соединеніями Na и K. Теперь разсмотримъ лишь кислородныя и водородныя соединенія этихъ металловъ.

Кислородныя и водородныя соединенія Na и K. Изъ кислородныхъ соединеній Na укажемъ: 1) недокись (Na_4O) — вещество сѣроватаго цвѣта, получающееся при дѣйствіи кислорода на большой избытокъ Na; 2) окись (Na_2O) — она получается при окисленіи натрія кислородомъ (безъ доступа воды); 3) перекись (Na_2O_2) — вещество желтоватаго цвѣта, получающееся при дѣйствіи избытка кислорода на расплавленную окись натрія. Всѣ эти соединенія хорошо растворимы въ водѣ. При раствореніи въ водѣ недокиси получаются ѣдкій натръ и водородъ: $Na_4O + 3H_2O =$

$= 4NaOH + H_2$. Раствореніе въ водѣ окиси и перекиси выражается слѣд. уравненіями: 1) $Na_2O + H_2O = 2NaOH$, 2) $Na_2O_2 + H_2O = 2NaOH + O$, т. е., въ случаѣ окиси образуется въ растворѣ лишь ѣдкій натръ, а въ случаѣ перекиси выдѣляется также кислородъ. Все сказанное о кислородныхъ соединеніяхъ натрія относится также и къ калію.

Если въ расплавленный Na или K ввести водородъ, то получаются Na_2H и K_2H. Это нестойкія соединенія, при нагрѣваніи выше 300° разлагающіяся съ выдѣленіемъ водорода.

Способы для различенія соединеній K и Na. Намъ остается рѣшить еще вопросъ, какъ отличить соединенія Na отъ соединеній K. Сказанное до сихъ поръ относилось одинаково и къ K, и къ Na; соли ихъ имѣютъ одинаковыя формулы, разница только въ количествѣ кристаллизаціонной воды (у солей Na — больше); соли обоихъ металловъ въ водѣ растворимы. Все это дѣлаетъ отличіе одного металла отъ другого весьма труднымъ. И дѣйствительно, раньше не различались соединенія Na и K, а носили общее названіе алкали, что значитъ, щелочные металлы. Впослѣдствіе удалось найти и отличительныя свойства этихъ металловъ и открыть особые роактивы для отдѣленія Na отъ K. Изъ реактивовъ этихъ укажемъ винную кислоту. По прибавленіи послѣдней къ смѣси натріевыхъ и каліевыхъ соединеній образуются кислыя виннокислыя соли Na и K. Кислый виннокислый натрій въ водѣ легко растворяется, а кислый виннокислый калій въ ней нерастворимъ, почему послѣдній и выдѣлится изъ смѣси въ видѣ бѣлаго кристаллическаго осадка.

Второй способъ отдѣленія Na отъ K основывается на различной растворимости двойныхъ солей Na и K съ четыреххлористой платиной. Соли эти имѣютъ слѣдующій составъ: Na_2PtCl_6 (или $2NaCl.PtCl_4$) и K_2PtCl_6 (или $2KCl.PtCl_4$). Послѣдняя соль трудно растворима въ водѣ и образуетъ желтый осадокъ, а Na_2PtCl_6 легко растворяется. Обѣ вышеупомянутыя соли получаются по прибавленіи четыреххлористой платины ($PtCl_4$) къ KCl (resp. NaCl).

Указывая отличія каліевыхъ соединеній отъ натріевыхъ, замѣтимъ также, что поташъ (K_2CO_3) растворяется легче соды (Na_2CO_3). На воздухѣ поташъ притягиваетъ водяные пары и расплывается, между тѣмъ, какъ сода не расплывается на воздухѣ. Селитра каліевая (KNO_3) не сырѣетъ на воздухѣ, натро-

вая ($NaNO_3$) — сырѣетъ, почему для приготовленія пороха и пользуются не натровой, а калійной селитрой.

Существуетъ еще одинъ способъ, позволяющій открывать и отличать другъ отъ друга щелочные металлы въ ихъ соединеніяхъ. Способъ этотъ, часто примѣняемый вообще въ аналитической химіи, заключается въ слѣдующемъ. Если въ несвѣтящееся пламя Бунзеновской горѣлки ввести на платиновой проволкѣ соединеніе какого-нибудь металла, то вслѣдствіе его испаренія пламя окрасится въ характерный для даннаго металла цвѣтъ. Такъ, при введеніи натровой соли безцвѣтное пламя окрашивается въ желтый цвѣтъ. Интенсивность окрашиванія пропорціональна летучести соединенія: такъ, NaBr болѣе летучъ, чѣмъ NaCl, поэтому отъ перваго соединенія пламя окрашивается интенсивнѣе, напротивъ, отъ Na_2SO_4, соединенія менѣе летучаго, окрашиваніе менѣе интенсивно. Соли K даютъ фіолетовое окрашиваніе пламени, соли литія — красное, соли Cs — слабо-голубое, Rb — фіолетовое.

Такимъ образомъ могутъ быть открыты минимальныя количества Na, K, Li, и др. металловъ, находящихся въ соединеніяхъ. Въ томъ случаѣ, когда соль испытуемаго металла находится въ смѣси съ солями другихъ металловъ, можетъ случиться, что окрашиваніе отъ испытуемаго металла сдѣлается незамѣтнымъ вслѣдствіе окрашиванія, придаваемаго пламени другими металлами; такъ напр., окрашиваніе отъ каліевой соли не замѣтно въ присутсвіи натровой и, повидимому, невозможно въ данномъ случаѣ этимъ способомъ открыть K. Но, разлагая призмою свѣтъ, получающійся отъ пламени, окрашеннаго смѣсью этихъ металловъ, легко различить каждый изъ нихъ, такъ какъ каждый цвѣтъ имѣетъ опредѣленный показатель переломленія, и мы на темномъ фонѣ экрана получимъ отъ Na — желтую полосу, ота литія — красную и т. д. Такой способъ открытія металловъ носитъ названіе спектральнаго анализа.

Спектральный анализъ. Извѣстно, что, пропуская сквозь призму солнечный лучъ, мы разлагаемъ его на составные цвѣта, такъ какъ каждый простой цвѣтъ обладаетъ особымъ показателемъ переломленія. На экранѣ получается изображеніе разложеннаго солнечнаго луча, такъ наз. солнечный спектръ, (цвѣта: красный, оранжевый, желтый, зеленый, голубой, синій, фіолетовый). Въ солнечномъ спектрѣ замѣчается много темныхъ

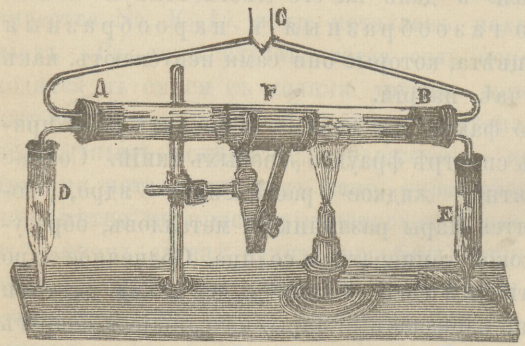
линій, названныхъ по имени изучившаго ихъ распредѣленіе, фраунгоферовыми.

Что касается спектровъ, образуемыхъ различными свѣтовыми источниками, то раскаленные пары металловъ даютъ спектры, состоящіе изъ небольшого числа яркихъ линій одного или нѣсколькихъ цвѣтовъ, такъ что они представляютъ темное пространство, пересѣкаемое яркими цвѣтными линіями. Цвѣтъ и распредѣленіе этихъ линій измѣняются съ перемѣной металла, но для одного и того-же металла онѣ такъ-же постоянны, какъ фраунгоферовы линіи для солнечнаго спектра. Описанный спектръ называется прерывистымъ. Раскаленныя твердыя и жидкія тѣла даютъ спектры сплошные, состоящіе изъ цвѣтныхъ полосъ безъ темныхъ линій. Если мы между раскаленнымъ твердымъ или жидкимъ тѣломъ и призмою помѣстимъ раскаленные пары, напр., натрія, то въ томъ мѣстѣ спектра, гдѣ находилась желтая полоса, получается теперь темная линія. Пары натрія поглотили отчасти желтый цвѣтъ раскаленнаго твердаго или жидкаго тѣла и дали на его мѣстѣ темную линію. Вообще замѣчено, что газообразныя и парообразныя тѣла поглощаютъ тѣ цвѣта, которые они сами испускаютъ, какъ напр. въ данномъ случаѣ, натрій.

Исходя изъ этого факта, мы можемъ объяснить себѣ присутствіе въ солнечномъ спектрѣ фраунгоферовыхъ линій. Солнце представляетъ, вѣроятно, жидкое раскаленное ядро, вокругъ котораго находятся пары различныхъ металловъ, образующіеся вслѣдствіе высокой температуры солнца. Солнечное ядро должно было-бы давать сплошной спектръ со всѣми цвѣтами безъ темныхъ линій, но раскаленные пары, находящіеся вокругъ ядра, поглощаютъ тѣ цвѣта, которые они сами испускаютъ; это и служитъ причиною появленія фраунгоферовыхъ линій. Линіи эти соотвѣтствуютъ помѣсту какъ разъ описаннымъ цвѣтнымъ линіямъ раскаленныхъ паровъ металловъ. При помощи спектральнаго анализа открыто было на солнцѣ и планетахъ присутствіе многихъ элементовъ.

Диссоціація. Познакомимся теперь съ явленіемъ диссоціаціи. Диссоціаціею называется разложеніе вещества подъ вліяніемъ высокой температуры. Диссоціировать способны даже самыя простыя тѣла, какъ H_2O, HCl и др. Приведемъ нѣсколько примѣровъ диссоціаціи.

Если нагрѣвать нашатырь (NH_4Cl), вещество твердое, постепенно повышая температуру, то онъ превратится въ пары опредѣленной плотности. Плотность эта должна была бы равняться половинѣ частичнаго вѣса, т. е. $= \frac{NH_4Cl}{2} = \frac{14 + 4 + 35,5}{2}$, $= \frac{53,5}{2} = 27$ (приблизительно). Опытъ-же показываетъ, что плотность паровъ NH_4Cl равна $13^1/_2$, какъ разъ половинѣ теоретически найденной. Чѣмъ это объясняется? Оказывается, что NH_4Cl, превращась въ пары, разлагается на свои составныя части, NH_3 и HCl, и поэтому въ парахъ мы имѣемъ дѣло уже не съ нашатыремъ, а со смѣсью NH_3 и HCl. Такъ какъ каждая частица NH_4Cl распадается на 2 частицы (NH_3 и HCl), то вмѣсто одного литра пара NH_4Cl получаются два литра смѣси (одинъ литръ NH_3 и одинъ литръ HCl), и плотность этой смѣси должна быть, очевидно, вдвое меньше ожидаемой плотности нашатыря. Чтобы показать на опытѣ диссоціацію NH_4Cl, возьмемъ стеклянную трубку AB (см. рис.), разгороженную на 2 части пробкою F изъ горнаго льна. Въ трубкѣ по правую сторону помѣстимъ немного нашатыря и станемъ его подогрѣвать; нашатырь, превращаясь въ пары, расщепляется на NH_3 и HCl; амміакъ диффундируетъ скорѣе, чѣмъ HCl, и будетъ скорѣе проходить черезъ пробку на лѣвую сторону трубки AB, поэтому здѣсь образуется избытокъ NH_3, а въ правой части трубки, понятно, будетъ избытокъ HCl. Если теперь введемъ въ обѣ половины трубки струю воздуха, то послѣдній вытѣснитъ NH_3 и HCl въ стеклянки D и E, наполненныя: 1-ая краснымъ, а 2-ая синимъ лакмусомъ. Синій лакмусъ подъ дѣйствіемъ HCl (изъ правой части трубки AB) покраснѣетъ, красный же лакмусъ отъ NH_3 (изъ лѣвой части трубки AB) посинѣетъ.



Другой примѣръ диссоціаціи — разложеніе водяныхъ па-

ровъ при высокой температурѣ. Водяные пары подъ вліяніемъ высокой температуры расщепляются на H и O. Но долгое время не могли открыть этой диссоціаціи, такъ какъ образовавшіеся H и O при введеніи ихъ въ холодильникъ для изслѣдованія тотчасъ вновь соединялись, образуя H_2O. Такова особенность диссоціаціи, что, во 1-хъ, тѣла при ней разлагаются лишь отчасти, во 2-хъ, что полученные отъ разложенія элементы обратно соединяются при медленномъ пониженіи температурѣ; это мы видѣли уже при расщепленіи N_2O_4 на $2NO_2$. Чтобы наблюдать въ данномъ случаѣ разложеніе водяныхъ паровъ, необходимо полученные при диссоціаціи продукты другъ отъ друга отдѣлить. Для этого пользуются проницаемостью черезъ металлъ палладій водорода и малой проницаемостью кислорода. Возьмемъ трубку изъ палладія и помѣстимъ ее въ другую трубку, наполненную накаленными водяными парами. Если во внѣшней трубкѣ водяные пары дѣйствительно разложились на H и O, то кислородъ, какъ трудно диффундирующій черезъ палладій, останется во внѣшней трубкѣ, а водородъ станетъ диффундировать въ палладіевую трубку. Отдѣливъ такимъ образомъ H отъ O, ихъ можно отдѣльно собрать.

Если продукты диссоціаціи охлаждать медленно, то они обратно соединяются; при внезапномъ-же охлажденіи обратнаго соединенія не происходитъ. Объясняется это слѣдующимъ образомъ: при диссоціаціи не всѣ частицы, напр., воды расщепляются на H и O, а только извѣстная часть; поэтому между частицами H и O находятся также частицы водяныхъ паровъ; эти частицы мѣшаютъ при внезапномъ охлажденіи обратному соединенію водорода и кислорода, и эти газы такимъ образомъ можно собрать. Соединеніе не происходитъ, вѣроятно, еще и благодаря тому, что находящіяся въ постоянномъ движеніи частицы водорода и кислорода при внезапномъ охлажденіи начинаютъ двигаться гораздо медленнѣе и меньшее число разъ встрѣчаются другъ съ другомъ. Если въ сосудъ съ водой влить расплавленную платину, то вокругъ послѣдней образуется слой водяныхъ паровъ, которые благодаря высокой температурѣ диссоціируютъ. Образовавшіяся частицы водорода и кислорода поднимаются вверхъ, охлаждаются внезапно водой и поэтому не соединяются. Если потомъ собирать выходящіе изъ воды газы, то окажется, что тамъ находится смѣсь H и O, т. е., гремучій газъ.

Диссоціація HCl доказывается слѣд. образомъ. Берутъ фарфоровую трубку и пропускаютъ черезъ нее HCl. Въ эту трубку вставляютъ другую, серебряную; черезъ послѣднюю пропускаютъ постоянный токъ холодной воды. Если теперь фарфоровую трубку подвергнуть дѣйствію высокой температуры, то HCl диссоціируетъ, т. е., расщепляется на H и Cl; продукты эти, придя въ соприкосновеніе съ холодными стѣнками серебряной трубки, не успѣваютъ соединиться между собою; при этомъ Cl, дѣйствуя на серебряную трубку, образуетъ на ней налетъ AgCl, а H въ смѣси съ HCl выходитъ; послѣдній чѣмъ-нибудь поглощаютъ, а H собираютъ.

Такимъ-же образомъ удалось доказать диссоціацію CO_2 и многихъ другихъ весьма прочныхъ веществъ. Все это доказываетъ, что при высокой температурѣ, вѣроятно, всѣ химическія вещества находятся въ состояніи диссоціаціи. Температура, при которой начинается диссоціація, для различныхъ соединеній различна; такъ, для нѣкоторыхъ соединеній — это температура бѣлаго каленія. Окиси ртути, серебра, золота, платины способны диссоціировать; этою способностью обладаютъ также всѣ амміачныя соли. При прокаливаніи амміачныхъ солей нелетучихъ кислотъ послѣднія (т. е. кислоты) остаются, а NH_3 улетучивается. Водородистыя соединенія As и Sb уже при довольно низкой температурѣ подвергаются расщепленію на As, Sb и H. Понятіе о диссоціаціи введено въ науку Генрихомъ Девиллемъ.

Ученіе Бертолле. Въ прошломъ и въ началѣ настоящаго столѣтія полагали, что при взаимодѣйствіи двухъ солей, или кислоты и соли реакція двойного разложенія идетъ до конца, т. е., если мы, напр., смѣшаемъ растворъ Na_2SO_4 съ $BaCl_2$, то получимъ двѣ новыя соли: $BaSO_4$ и 2NaCl (по уравненію $(Na_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4 + 2NaCl)$; или, если мы къ нейтральной натровой соли сѣрной кислоты прибавимъ HNO_3 (въ эквивалент. колич.), то послѣдняя, какъ болѣе сильная, т. е., кислота съ большимъ химическимъ сродствомъ, вытѣснитъ нацѣло сѣрную кислоту и займетъ ея мѣсто, такъ что H_2SO_4 сдѣлается свободной $(Na_2SO_4 + 2HNO_3 = 2NaNO_3 + H_2SO_4)$. Но въ дѣйствительности дѣло обстоитъ не совсѣмъ такъ. Французскій химикъ Бертолле въ началѣ XIX ст. указалъ, что не все коли-

чество взятыхъ соединеній превращается въ новыя соединенія, а лишь часть, при чемъ размѣръ этой части зависитъ не только отъ сродства различныхъ соединеній другъ къ другу, но также и отъ массъ дѣйствующихъ веществъ, т. е., отъ относительнаго количества веществъ, находящихся въ смѣси.

Возьмемъ, напр., растворъ хлорнаго желѣза ($FeCl_3$ — вещество бураго цвѣта) и смѣшаемъ его съ каліевой солью роданистой кислоты KCNS въ эквивалентныхъ количествахъ, тогда реакція пойдетъ по слѣд. уравн.: $FeCl_3 + 3KCNS = Fe(CNS)_3 + 3KCl$. Желѣзная соль роданистой кислоты $Fe(CNS)_3$ представляетъ собою соединеніе темно-краснаго цвѣта. Спрашивается теперь, права-ли старая школа, согласно съ воззрѣніями которой мы должны допустить, что все количество взятыхъ $FeCl_3$ и KCNS превратилось въ $Fe(CNS)_3$ и KCl, и послѣ взаимодѣйствія въ растворѣ имѣются, слѣдовательно, лишь эти двѣ послѣднія соли, или правъ Бертолле, по ученію котораго не все количество, а лишь часть взятыхъ $FeCl_3$ и KCNS превратится въ $Fe(CNS)_3$ и KCl, и что, слѣдовательно, послѣ взаимодѣйствія въ растворѣ имѣются не двѣ, а четыре соли: 2 первоначально взятыхъ и 2 вновь образовавшихся, именно: $FeCl_3$, KCNS, $Fe(CNS)_3$ и KCl. Если правъ Бертолле, то по прибавленіи избытка $FeCl_3$ къ смѣси, полученной послѣ взаимодѣйствія эквивалентныхъ количествъ, количество $Fe(CNS)_3$ въ растворѣ должно увеличиться: послѣднее, дѣйствительно, и наблюдается, что узнается по измѣненію окрашиванія. Тѣ-же результаты будутъ, если вмѣсто $FeCl_3$ мы прибавимъ избытокъ KCNS. Если взять $FeCl_3$ и KCNS въ эквивалентныхъ количествахъ (т. е., на 1 часть перваго 3 части втораго), то всего 13% $FeCl_3$ превратится въ $Fe(CNS)_3$; если-же одного изъ нихъ взять въ избыткѣ, то образованіе $Fe(CNS)_3$ увеличится (подъ вліяніемъ массы по Бертолле).

Возьмемъ далѣе NaCl и прибавимъ къ нему HNO_3 (эквивалентное количество); тогда между кислотой и солью произойдетъ взаимодѣйствіе: $NaCl + HNO_3 = NaNO_3 + HCl$; въ растворѣ устанавливается равновѣсіе четырехъ веществъ: NaCl, $NaNO_3$, HNO_3 и HCl. Равновѣсіе это подвижное, т. е., NaCl продолжаетъ реагировать съ HNO_3, но съ другой стороны образовавшіеся $NaNO_3$ и HCl, встрѣчаясь другъ съ другомъ, также вступаютъ въ реакцію, вновь образуя NaCl и HNO_3, такъ

что происходитъ два другъ другу противоположныхъ взаимодѣйствія; при первомъ образуется столько $NaNO_3$ и HCl, сколько при второмъ NaCl и HNO_3. Нельзя-ли опредѣлить, сколько Na соединяется съ HNO_3 (въ видѣ $NaNO_3$) и сколько остается въ соединеніи съ HCl (въ видѣ NaCl)? Отдѣльно осадить Na, связанный съ HNO_3 или Na, связанный съ HCl, мы не въ состояніи: имѣющіеся реактивы на натрій дѣйствуютъ на всѣ его соединенія независимо отъ того, съ какою кислотою онъ (Na) связанъ. Рѣшается этотъ вопросъ инымъ путемъ, такъ наз. физическимъ, о которомъ здѣсь не мѣсто распространяться. Оказывается, что 50% Na находится въ видѣ NaCl, а 50% въ видѣ $NaNO_3$; слѣдовательно, HCl и HNO_3 обладаютъ одинаковымъ сродствомъ къ Na (или какъ говорятъ, жадностью). Это относится не только къ Na, но и ко всѣмъ другимъ веществамъ, съ которыми HCl и HNO_3 вступаютъ въ соединенія. Такимъ же образомъ опредѣлили, что когда HNO_3 и Na_2SO_4 реагируютъ въ эквивалентныхъ количествахъ, то съ Na связывается 33% H_2SO_4 и 66% HNO_3; или, если взять основаніе NaOH и прибавить къ нему двѣ кислоты: H_2SO_4 и HNO_3, въ эквивалентныхъ количествахъ, то только $^1/_3$ NaOH соединится съ H_2SO_4 и $^2/_3$ съ HNO_3. Это указываетъ, что HNO_3 въ два раза сильнѣе H_2SO_4.

Расположимъ нѣкоторыя кислоты по ихъ химическому сродству (жадности). Самыя сильныя кислота: HCl, HBr, HJ и HNO_3; между собою онѣ равны по степени жадности, т. е., распредѣляютъ данное основаніе поровну. Сѣрная кислота (H_2SO_4) въ 2 раза слабѣе этихъ кислотъ; далѣе слѣдуютъ еще болѣе слабыя: щавелевая ($C_2H_2O_4$) — въ 4 раза, фосфорная (H_2PO_4) — въ 20 разъ, уксусная ($C_2H_4O_2$) и плавиковая кис (HF) — въ 100 разъ, угольная, кремневая и борная — въ 1000 разъ слабѣе HCl. Если мы возьмемъ, напр., натровую соль угольной кис. и прибавимъ къ ней эквивалентное количество HCl, то обѣ кислоты распредѣляютъ между собою Na такъ, что $\frac{1}{1000}$ Na останется соединенной съ H_2CO_3 (угольн. кис.), а $\frac{999}{1000}$ Na соединится съ HCl; если бы вмѣсто натровой соли угольной кис. была нами взята та же соль уксусной кис., то $^{99}/_{100}$ Na соединились-бы съ KCl и лишь $^1/_{100}$ Na осталась-бы соединенной съ уксусной кис.

Основанія также отличаются различною жадностью въ отношеніи ихъ къ кислотамъ; если мы возьмемъ одну кислоту и смѣшаемъ съ ней два различныхъ основанія въ эквивалентныхъ количествахъ, то съ тѣмъ и другимъ основаніемъ соединится не одинаковое количество кислоты. Самыми сильными и одинаково жадными основаніями являются NaOH, KOH, $Ba(OH)_2$, $Ca(OH)_2$. NH_3 есть основаніе въ 100 разъ болѣе слабое; $Zn(OH)_2$, $Fe(OH)_3$ — очень слабыя основанія.

Все сказанное о вытѣсненіи одной кис. другою или одного основанія другимъ, а также сказанное о распредѣленіи основанія (кислоты) между различными кислотами (основаніями) приложимо лишь въ томъ случаѣ, если реакція происходитъ въ растворѣ. Но если взять сухое вещество, напр., сухую поваренную соль и облить ее, положимъ, H_2SO_4, то послѣдняя мало-по-малу нацѣло соединится съ Na, а весь образующійся при этомъ HCl улетучится. Здѣсь происходитъ какъ будто нѣчто неестественное: болѣе слабая сѣрная кис. вытѣснила болѣе сильную — соляную (HCl). Дѣло въ томъ, что въ 1-ый моментъ H_2SO_4 вытѣсняетъ лишь незначительное количество HCl, но послѣдняя тотчасъ-же улетучивается, слѣдовательно, выходитъ изъ круга дѣйствія остальныхъ веществъ, а потому H_2SO_4 способна вновь вытѣснить нѣкоторое количество HCl. О жадности кислотъ въ данномъ случаѣ нельзя получить представленія, такъ какъ одна изъ кислотъ, благодаря своей летучести, удаляется изъ круга дѣйствія и, слѣдовательно, не можетъ своей массою вліять на ходъ реакціи. Очень часто образовавшееся соединеніе удаляется изъ круга дѣйствія не благодаря летучести, а благодаря своей нерастворимости. Такъ, напр., при дѣйствіи Na_2SO_4 на $BaCl_2$ получается 2NaCl и $BaSO_4$, но послѣдняя соль нерастворима въ водѣ и, по мѣрѣ образованія, осаждается, почему въ данномъ случаѣ реакція замѣщенія доходитъ до конца.

Растворы. Есть вещества, которыя смѣшиваются съ водой во всѣхъ отношеніяхъ, напр., H_2SO_4, спиртъ и т. п. Но твердыхъ веществъ въ данномъ количествѣ воды при извѣстной температурѣ можно растворить лишь опредѣленное количество. Вода, какъ говорятъ, насыщается этимъ веществомъ. Если теперь къ насыщенному раствору прибавимъ еще твердаго вещества, то оно уже не растворяется больше, а сохраняетъ свое первоначальное состояніе; напр., въ 100 gr. воды при обыкно-

венной температурѣ растворяется 33 gr. NaCl.; если прибавить еще поваренной соли, то она останется подъ растворомъ въ твердомъ видѣ. Въ большинствѣ случаевъ растворимость твердыхъ тѣлъ возрастаетъ съ увеличеніемъ температуры. Наблюденія показали, что растворимость нѣкоторыхъ солей, напр., поваренной соли, измѣняется съ перемѣной температуры сравнительно мало, въ другихъ же случаяхъ, какъ у натровой соли уксусной кислоты, растворимость весьма быстро возрастаетъ съ увеличеніемъ температуры. Понятно, что въ водѣ, насыщенной какимъ-нибудь веществомъ при высшей температурѣ, часть вещества выдѣлится въ видѣ осадка, если растворъ охладить. Существуетъ также немало твердыхъ тѣлъ, растворимость которыхъ при нагрѣваніи уменьшается. Поучительный примѣръ представляетъ глауберова соль: растворимость ея возрастаетъ при увеличеніи температуры до 33°, а выше этой температуры растворимость уменьшается.

Пересыщенные растворы. Явленіе пересыщенныхъ растворовъ состоитъ въ слѣдующемъ: при охлажденіи насыщеннаго раствора нѣкоторыхъ солей избытокъ соли (несмотря на охлажденіе) можетъ иногда остаться въ растворѣ, если только при этомъ будутъ соблюдены соотвѣтствующія условія; такъ напр., если въ колбѣ насытить воду (при температурѣ кипѣнія) уксусно-натровой солью и затѣмъ охлаждать растворъ, закрывъ предварительно колбу, чтобы въ растворъ не попало изъ воздуха твердыхъ частичекъ, то, несмотря на охлажденіе, соль не выдѣлится изъ раствора, не образуетъ осадка: получается пересыщенный растворъ. Но если бросить теперь въ колбу кристаллъ той-же уксусно-натровой соли, то жидкость почти мгновенно вся застываетъ въ кристаллы, что сопровождается выдѣленіемъ значительнаго количества тепла.

Процессъ растворенія твердыхъ тѣлъ сопровождается большею частью поглощеніемъ тепла (какъ превращеніе твердаго тѣла въ жидкое): жидкость по мѣрѣ растворенія въ ней твердаго тѣла охлаждается. Сильное охлажденіе наблюдается, напр., при раствореніи въ водѣ азотно-амміачной соли NH_4NO_3. При осажденіи твердаго тѣла изъ раствора, наоборотъ, тепло выдѣляется.

Щелочно-земельные металлы. Къ этой группѣ металловъ принадлежатъ: барій (Ba — 137), стронцій (Sr — 87), кальцій

(Ca — 40), магній (Mg — 24) и бериллій (Be — 9). Окиси (гидраты окисей) указанныхъ элементовъ обладаютъ съ одной стороны землистыми свойствами, а съ другой — щелочными; окиси въ водѣ растворимы (хотя менѣе окисей щелочныхъ металловъ); растворы эти представляютъ сильныя основанія. Щелочно-земельные металлы въ чистомъ видѣ трудно получаются, такъ какъ окиси ихъ не возстановляются углемъ; поэтому ихъ приходится получать электролизомъ солей. Всѣ эти металлы (кромѣ Be) разлагаютъ воду съ выдѣленіемъ водорода, но медленнѣе, чѣмъ Na и K. Be и Sr встрѣчаются рѣдко. Mg — легкій металлъ, серебристаго цвѣта. Зажженный Mg горитъ на воздухѣ; свѣтъ, издаваемый имъ, заключаетъ много ультрафіолетовыхъ (химическихъ) лучей; оттого Mg употребляется въ фотографіи, какъ искусственный источникъ освѣщенія. Ca — блестящій металлъ латунно-желтаго цвѣта. Ba — желтый металлъ.

Окиси щелочныхъ металловъ. Щелочно-земельные металлы двуатомны. Окиси ихъ: BaO, SrO, CaO, MgO, BeO; окиси легко соединяются съ водой, образуя гидраты окисей: $Ba(OH)_2$, $Sr(OH)_2$ и т. д.

Самая важная изъ окисей есть CaO — негашеная известь. Она представляетъ собою бѣлую аморфную массу, не плавящуюся даже въ гремучемъ газѣ. Если облить негашеную известь водою, то въ теченіе 5—7 минутъ происходитъ бурная реакція, причемъ выдѣляется такъ много тепла, что вода вскипаетъ, избытокъ ея удаляется въ видѣ паровъ, и негашеная известь превращается въ гидратъ $Ca(OH)_2$ — гашеную известь (рыхлый, бѣлый порошокъ); растворъ послѣдней въ водѣ называется известковою водою.

Окись магнія MgO называется магнезіей, употребляется (съ водой) противъ изжоги для нейтрализаціи кислаго желудочнаго сока. MgO не имѣетъ такого сродства къ водѣ, какъ CaO, и образованіе гидрата $Mg(OH)_2$ происходитъ медленно.

BaO имѣетъ особенное свойство: при прокаливаніи на воздухѣ (около 300°) эта окись поглощаетъ кислородъ, переходя въ перекись барія BaO_2; перекись же при дальнѣйшемъ повышеніи температуры опять разлагается на BaO и O. На этомъ основанъ заводскій способъ добыванія кислорода. Въ чугунныхъ ретортахъ нагрѣваютъ при доступѣ воздуха BaO до 300°, при этомъ получается BaO_2, которая при дальнѣйшемъ повы-

шеніи температуры разлагается на O и BaO, способные снова превратится въ BaO_2, какъ скоро температура нѣсколько понизится. BaO_2 служитъ также для добыванія перекиси водорода: $BaO_2 + 2HCl = BaCl_2 + H_2O_2$. Въ соприкосновеніи съ водой BaO сильно разогрѣвается, образуя гидратъ окиси барія $Ba(OH)_2 . 8H_2O$. Водный растворъ окиси Ba [$Ba(OH)_2$] носитъ названіе баритовой воды. Этотъ весьма важный реактивъ въ аналитической химіи служитъ для отдѣленія гидратовъ щелочныхъ металловъ, такъ какъ баритовая вода осаждаетъ изъ растворовъ основанія и многія кислоты. Растворимость окисей щелочноземельныхъ металловъ уменьшается съ уменьшеніемъ атомнаго вѣса. MgO очень мало растворима въ водѣ.

Сѣрно-кислыя соли. Сѣрнокислыя соли разсматриваемыхъ металловъ имѣютъ составъ: $BaSO_4$, $SrSO_4$ и т. д. $BaSO_4$ встрѣчается въ природѣ громадными зележами и называется тяжелымъ шпатомъ, или баритомъ. Эта соль не растворима ни въ водѣ, ни въ кислотахъ, ни въ щелочахъ. Всѣ другія соединенія барія приготовляются изъ $BaSO_4$, но въ виду того, что $BaSO_4$ не растворяется въ кислотахъ, ее предварительнымъ сплавленіемъ съ содой превращаютъ въ баріевую соль угольной кис., $BaCO_3$, растворимую въ кислотахъ: $BaSO_4 + Na_2CO_3 = Na_2SO_4 + BaCO_3$. Образовавшаяся натровая соль сѣрной кислоты легко растворима въ водѣ, поэтому ее выщелачиваютъ изъ раствора, а $BaCO_3$, какъ нерастворимый въ водѣ, остается на фильтрѣ; изъ $BaCO_3$, растворяя ее въ соотвѣтственной кис., можно получить другія баріевыя соли, напр.: $BaCO_3 + 2HCl = BaCl_2 + H_2O + CO_2$; или: $BaCO_3 + 2HNO_3 = Ba(NO_3)_2 + H_2O + CO_2$ и т. д. Изъ $Ba(NO_3)_2$ нагрѣваніемъ можно получить BaO: $Ba(NO_3)_2 = BaO + 2NO_2 + O$.

Если прокаливать смѣсь $BaSO_4$, угля (и смолы), то получается BaS (сѣрнистый барій) и CO_2: $BaSO_4 + 2C = BaS + 2CO_2$. CO_2 улетучивается, а остатокъ отъ прокаливанія обработываютъ водой, въ которой BaS растворяется. При кипяченіи съ HCl сѣрнистый барій даетъ $BaCl_2$; при кипяченіи съ окисью мѣди — $Ba(OH)_2$. Такимъ образомъ, и этимъ путемъ мы можемъ получать изъ $BaSO_4$ другія баріевыя соли.

Съ тяжелымъ шпатомъ сходенъ сѣрнокислый стронцій, такъ называемый целестинъ, $SrSO_4$.

Безводная сѣрноизвестковая соль $CaSO_4$, называемая ангидридомъ, встрѣчается нерѣдко въ природѣ, но особенно распространенъ ея гидратъ $CaSO_4 + 2H_2O$, который называется гипсомъ; послѣдній употребляется для удобренія полей. При 200° гипсъ теряетъ свои два пая воды, превращаясь въ обожженный или безводный гипсъ (порошокъ); смѣшивая послѣдній съ водою, получимъ жидкое тѣсто, хорошо выполняющее формы; спустя нѣкоторое время тѣсто это, слабо разогрѣваясь, затвердѣваетъ, такъ какъ $CaSO_4$ снова присоединяетъ два пая воды. Благодаря послѣднему свойству гипсъ является также удобнымъ матеріаломъ для отливки статуй.

Сѣрно-магнезіальная соль $MgSO_4 + 7H_2O$, иначе называемою горькою солью, встрѣчается въ природѣ (въ Стассфуртѣ) въ видѣ кизерита (послѣдній содержитъ одну частицу воды: $MgSO_4 . H_2O$); употребляется, какъ слабительное.

Растворимость сѣрнокислыхъ солей щелочно-земельныхъ металловъ обратная сравнительно съ растворимостью ихъ окисей: она увеличивается съ уменьшеніемъ атомнаго вѣса этихъ элементовъ; такъ, 1 gr. $BaSO_4$ требуетъ для своего растворенія 1,000,000 gr. воды; $SrSO_4$ — 7000 gr. воды; 1 gr. $CaSO_4$ — 400 gr., а $MgSO_4$ и $BeSO_4$ очень легко растворяются въ водѣ. $BeSO_4$ имѣетъ сладкій вкусъ, почему Be называется также глиціемъ.

Углекислыя соли. Соли угольной кис. щелочно-земельныхъ металловъ имѣютъ составъ: $BaCO_3$, $SrCO_3$, $CaCO_3$ и т. д. $BaCO_3$ образуетъ минералъ витеритъ, $SrCO_3$ — стронціанитъ.

Самая важная изъ углекислыхъ солей — углекислый кальцій $CaCO_3$; онъ встрѣчается въ природѣ въ видѣ 1) известковаго шпата, 2) аррагонита, 3) мрамора и 4) мѣла. Известковый шпатъ, отличающійся своею прозрачностью и двойною лучепреломляемостью, употребляется въ оптикѣ и носитъ названіе исландскаго шпата. Углекислый кальцій диморфенъ. Известковый шпатъ кристаллизуется въ ромбоэдрическихъ формахъ гексональной системы. Кристаллы же аррогонита принадлежатъ къ ромбической системѣ. Если прокаливать (лучше въ смѣси съ углемъ) известнякъ (горные пласты $CaCO_3$), то онъ разлагается на CO_2 и CaO (известь). Это и есть способъ полученія извести. Углекислый магній $MgCO_3$ встрѣчается въ природѣ въ видѣ горькаго шпата и

магнезита. Въ соединеніи съ $CaCO_3$ онъ образуетъ доломитъ ($MgCO_3 . CaCO_3$). Укажемъ также кислую углекальціевую соль $CaH_2(CO_3)_2$; она растворима въ водѣ. Поэтому, вода, содержащая CO_2, отчасти растворяетъ $CaCO_3$ (сбразованіе кислой соли). Вода, содержащая $CaCO_3$, называется жесткою; при кипяченіи такой воды выдѣляется осадокъ (накипь въ самоварѣ). Съ мыломъ жесткая вода также образуетъ осадокъ. Мыло представляетъ собою соединеніе Na съ жирными кислотами; послѣднія, соединяясь съ Ca жесткой воды, и даютъ осадокъ нерастворимой соли.

Цинкъ (Zn — 65), **Кадмій** (Cd — 112), **Ртуть** (Hg — 200). Атомные вѣса этихъ элементовъ получены на основаніи анализа окисей вышеуказанныхъ металловъ. Разсматриваемые металлы похожи на магній и такъ же, какъ онъ, летучи. Благодаря послѣднему свойству (летучести) и можно было опредѣлить ихъ молекулярный вѣсъ; оказывается, что послѣдній равняется атомному вѣсу, т. е., въ молекулѣ этихъ металловъ одинъ атомъ. Летучесть ихъ (включая и Mg) возрастаетъ съ увеличеніемъ атомнаго вѣса; такъ, Mg кипитъ при 1000°, Zn — при 900°, Cd — при 700°, а Hg — при 360°. Сродство ихъ къ кислороду уменьшается съ увеличеніемъ атомнаго вѣса; такъ, изъ MgO нельзя прокаливаніемъ съ углемъ получить металлическій Mg, а изъ ZnO и CdO получаютъ этимъ путемъ чистый металлъ; окись-же ртути (Hg(O)) диссоціируетъ уже при температурѣ нѣсколько выше 300°.

Пары цинка горятъ на воздухѣ, превращаясь въ бѣлый порошокъ окиси цинка ZnO; при нагрѣваніи эта окись окрашивается въ желтый цвѣтъ, но по охлажденіи снова бѣлѣетъ. ZnO въ водѣ не растворима; въ практикѣ примѣняется, какъ бѣлая масляная краска, извѣстная подъ названіемъ цинковыхъ бѣлилъ, вполнѣ замѣняющихъ свинцовыя. Пары Cd, сгорая, образуютъ темно-бурую окись CdO. Hg при 300° превращается въ красную окись Hg_2O, которая выше 300° снова разлагается на Hg и O.

Цинкъ встрѣчается въ природѣ въ видѣ цинковой обманки ZnS; также въ видѣ галмея, представляющаго изоморфную смѣсь углецинковой и кремнецинковой солей: $ZnCO_3 + ZnSiO_3$. Цинкъ можно добывать изъ обманки обжиганіемъ, причемъ образуется окись цинка ZnO и сѣрнистый газъ SO_2. При про-

каливаніи же окиси цинка съ углемъ получается окись углерода и металлическій цинкъ: $ZnO + C = Zn + CO$. Полученный такимъ образомъ цинкъ не совсѣмъ чистъ, такъ какъ въ обманкѣ находятся примѣси другихъ металловъ; онъ очищается перегонкой (Zn летучъ, а примѣси не летучи). Изъ галмея Zn получается при прокаливаніи съ углемъ.

Цинкъ въ изломѣ кристалличенъ; при обыкновенной температурѣ хрупокъ, синевато-бѣлаго цвѣта; при 100° онъ дѣлается весьма ковкимъ, вытягивается въ листы и проволоку, а при 200° снова становится хрупкимъ, такъ что его можно даже истолочь въ порошокъ. Zn плавится при 433°, а кипитъ при 900°. На воздухѣ цинкъ покрывается (медленно) тонкою бѣлою пленкой окиси цинка. Цинкъ входитъ въ составъ многихъ сплавовъ, напр., латунь состоитъ изъ мѣди и цинка. Въ кислотахъ цинкъ растворяется, выдѣляя H. Впрочемъ это относится только къ нечистому цинку; чистый-же цинкъ въ кислотахъ трудно растворимъ. Zn (также и Cd) во всѣхъ соединеніяхъ двуатоменъ.

Соединенія цинка и кадмія. Цинкъ даетъ слѣдующія соединенія: ZnO, $Zn(OH)_2$, ZnS, $ZnCl_2$, $ZnSO_4 + 7H_2O$, $Zn(NO_3)_2 + H_2O$, $ZnCO_3$ и другія. Хлористый цинкъ $ZnCl_2$ получается при раствореніи цинка въ соляной кислотѣ: $Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2$. $ZnCl_2$ расплывается на воздухѣ. Сѣрнокислый цинкъ $ZnSO_4 + 7H_2O$ поступаетъ въ продажу подъ названіемъ бѣлаго купороса; послѣдній походитъ на горькую (магнезіальную) соль и изоморфенъ съ ней, онъ легко растворимъ.

Если къ какой-нибудь цинковой соли прибавить ѣдкаго натра (NaOH) или ѣдкаго кали (KOH), то получается осадокъ водной окиси цинка $Zn(OH)_2$, напр.:

$$Zn(NO_3)_2 + 2NaOH = Zn(OH)_2 + 2NaNO_3.$$

Въ избыткѣ ѣдкой щелочи $Zn(OH)_2$ растворяется. Этимъ пользуются для отличія и отдѣленія цинка отъ кадмія, водная окись котораго, $Cd(OH)_2$, также выдѣляется въ видѣ бѣлаго осадка отъ прибавленія ѣдкой щелочи къ какой-нибудь кадміевой соли; но осадокъ этотъ въ избыткѣ ѣдкой щелочи не растворяется. Для отличія цинка отъ кадмія есть еще реакція, именно: если къ какой-нибудь цинковой соли прибавить сѣрнистаго аммонія $(NH_4)_2S$ или сѣроводорода H_2S, то получается бѣлый осадокъ сѣрнистаго цинка:

$$Zn(NO_3)_2 + (NH_4)_2S = ZnS + 2NH_4NO_3;$$

если же къ кадміевой соли прибавить $(NH_4)_2S$ или H_2S, то образуется желтый осадокъ сѣрнистаго кадмія CdS.

Соли кадмія безцвѣтны. Укажемъ изъ солей кадмія слѣдующія: $CdCl_2$, $CdCO_3$, $Cd(NO_3)_2$, $CdSO_4$ и т. д. CdS примѣняется, какъ желтая краска. Металлическій кадмій при обыкновенной температурѣ мягокъ (въ противоположность цинку).

Ртуть. Ртуть въ однихъ соединеніяхъ является одноатомной (Hg'), а въ другихъ — двуатомной (Hg''). Она образуетъ соли закисныя (отвѣчающія Hg'_2O) и окисныя (отвѣч. $Hg''O$).

Въ природѣ ртуть рѣдко встрѣчается въ самородномъ видѣ, гораздо чаще въ видѣ сѣрнистой ртути HgS, или киновари. Послѣдняя представляетъ вещество краснаго цвѣта и примѣняется, какъ краска. Изъ HgS легко добывается ртуть, но не обжиганіемъ на воздухѣ, какъ ZnS, а прокаливаніемъ съ металлическимъ желѣзомъ въ замкнутыхъ сосудахъ: $HgS + Fe = FeS + Hg$: образуются сѣрнистое желѣзо и пары ртути, которые собираются въ камерахъ и при охлажденіи сгущаются въ жидкость. Ртуть есть единственный жидкій при обыкновенной температурѣ металлъ. Металлическая ртуть серебристаго цвѣта, при обыкновеной температурѣ не окисляется, точка ея плавленія — 39°, т. е., при — 39° она затвердываетъ; удѣльный вѣсъ ртути 13½. Ртутные пары и соединенія ртути весьма ядовиты. Низшіе организмы гибнутъ въ атмосферѣ, содержащей даже слѣды ртутныхъ паровъ. Поэтому соединенія ртути (сулема) употребляются для дезинфекціи.

Соединенія ртути. Закись ртути Hg_2O представляетъ собою черный порошокъ, получающійся при дѣйствіи ѣдкой щелочи на какую-нибудь закисную соль ртути. Окись ртути (HgO) бываетъ: 1) красная (кристаллическая) и 2) желтая (аморфная). Первая получается при нагрѣваніи ртути на воздухѣ до 300°; желтая-же окись получается осажденіемъ раствора азотнокислой ртути ѣдкимъ натромъ. Разбавленная HNO_3, дѣйствуя при обыкновенной температуры на метталлическую ртуть, даетъ азотнокислую соль закиси ртути $HgNO_3$, но таже HNO_3 при нагрѣваніи (или крѣпкая HNO_3 при обыкновенной t°) съ ртутью даетъ окисную соль ртути $Hg(NO_3)_2$. Азотнокислыя соли закиси и окиси ртути легко растворяются, почему они и

служатъ для полученія всѣхъ трудно растворимыхъ соединеній ртути. Особенность разсматриваемыхъ азотнокислыхъ солей заключается въ томъ, что въ отсутствіи кислоты онѣ не растворяются въ водѣ безъ разложенія; послѣднее ведетъ къ образованію основныхъ азотнортутныхъ солей, трудно растворяющихся въ водѣ и кислотахъ; но при избыткѣ кислоты азотнокислыя соли ртути въ водѣ растворяются безъ разложенія.

Съ хлоромъ Hg образуетъ: 1) каломель ($HgCl$ — закисная соль); 2) сулему ($HgCl_2$ — окисное соединеніе). Каломель легко получается въ видѣ бѣлаго осадка, если на $HgNO_3$ дѣйствовать $NaCl$; если же $NaCl$ подѣйствовать на $Hg(NO_3)_2$, то получится сулема, но она остается въ растворѣ. Для того, чтобы сулема получилась не въ растворѣ, берутъ окисную соль сѣрной кислоты $HgSO_4$ и смѣшиваютъ ее съ $NaCl$, смѣсь прокаливаютъ въ ретортѣ, причемъ образуется, въ 1-хъ, нелетучая Na_2SO_4 и, во 2-хъ, сулема, которая возгоняется и осѣдаетъ на болѣе холодныхъ частяхъ реторты, а затѣмъ выщелачивается. Реакція идетъ по уравненію: $HgSO_4 + 2NaCl = Na_2SO_4 + HgCl_2$ ($HgSO_4$ получается растворенiемъ какой-нибудь окисной соли ртути въ H_2SO_4). Водный растворъ $HgCl_2$ примѣняется для дезинфекціи. Каломель и сулема могутъ легко другъ въ друга переходить. Такъ, при дѣйствіи хлора на каломель образуется сулема; $HgCl + Cl = HgCl_2$. Каломель получается при дѣйствіи на сулему хлороотнимающими веществами, напр., двухлористымъ оловомъ $SnCl_2$, причемъ послѣднее переходитъ въ легко растворимое четыреххлористое олово $SnCl_4$, а $HgCl_2$ переходитъ въ каломель $HgCl$; послѣдняя вслѣдствіе своей нерастворимости осаждается изъ раствора.

Хлористыя соединенія ртути даютъ характерныя реакціи съ амміакомъ. Если на каломель станемъ дѣйствовать амміакомъ, то получается черный осадокъ состава — NH_2Hg_2Cl. Реакція идетъ по уравненію: $2HgCl + NH_3 = HCl + NH_2Hg_2Cl$. Соединеніе это можно разсматривать, какъ нашатырь (NH_4Cl), въ которомъ два водородныхъ атома замѣщены двумя ртутными. Если мы амміакомъ станемъ дѣйствовать на сулему то получимъ бѣлый осадокъ состава — NH_2HgCl. Реакція идетъ по уравненію: $HgCl_2 + NH_3 = HCl + NH_2HgCl$; послѣднее соединеніе называется хлористымъ меркураммоніемъ, или бѣлымъ преципитатомъ и можетъ быть разсматри-

ваемо, какъ нашатырь, въ которомъ 2 атома водорода замѣщены однимъ атомомъ ртути.

Есть также *бромистыя и іодистыя* соединенія ртути, какъ закисныя, такъ и окисныя, именно: $HgBr$, $HgBr_2$, HgJ, HgJ_2, вполнѣ аналогичныя соотвѣтствующимъ хлористымъ соединеніямъ. Одноіодистая ртуть HgJ получается въ видѣ *буровато-зеленаго* осадка при дѣйствіи KJ на $HgNO_3$. HgJ на свѣту чернѣетъ, а при нагрѣваніи разлагается на HgJ_2 и Hg: $2HgJ = HgJ_2 + Hg$. При смѣшеніи растворовъ сулемы и KJ получается двуіодистая ртуть въ видѣ *краснаго осадка*: $HgCl_2 + 2KJ = HgJ_2 + 2KCl$. Осадокъ этотъ въ избыткѣ какъ KJ, такъ и $HgCl_2$ растворяется, благодаря образованію растворимой двойной соли $HgJ_2 . 2KJ$. Если къ раствору этой двойной соли прибавить ѣдкаго натра, то получается такъ называемый реактивъ *Несслера*, употребляющійся для открытія NH_3. Если къ *Несслерову* реактиву прибавить *немного* NH_3, то получается *темно-бурое окрашиваніе*, при избыткѣ же NH_3 образуется темно-бурый *осадокъ*. Если красную двуіодистую ртуть нагрѣвать, то она желтѣетъ, а затѣмъ возгоняется и получается въ видѣ *желтыхъ* кристалловъ, отличающихся отъ *краснаго* соединенія и по формѣ. Такимъ образомъ, двуіодистая ртуть является въ *двухъ* модификаціяхъ, но желтая двуіодистая ртуть не постоянна: отъ соприкосновенія съ твердыми тѣлами она переходитъ въ красную HgJ_2.

Укажемъ еще взрывчатое ртутное соединеніе, носящее названіе *гремучей ртути*. Послѣдняя получается въ видѣ *сѣраго* осадка [состава $C_2Hg(NO_2)N$] при раствореніи ртути въ *азотной* кислотѣ (извѣстной концентраціи) и по прибавленіи къ этому раствору спирта. Гремучая ртуть есть ртутная соль такъ называемой гремучей кислоты.

Амальгамы. Ртуть обладаетъ способностью растворять другіе металлы, образуя металлическіе растворы. Послѣдніе носятъ названіе *амальгамъ*, или *сортучекъ*. При раствореніи металла въ ртути обыкновенно выдѣляется большое количество тепла (напр.: при раствореніи Na и K), но иногда, наоборотъ тепло поглощается, какъ напр., при раствореніи свинца. Большинство амальгамъ можетъ быть получено въ кристалли-

ческомъ видѣ. Амальгамы примѣняются для серебренія и золоченія. Для этого берутъ амальгаму, напр., серебра, покрываютъ ею предметъ и подвергаютъ прокаливанію; ртуть при этомъ улетучивается, а серебро остается. (Въ настоящее время этотъ способъ серебренія и золоченія вытѣсняется другими болѣе удобными и дешевыми). Къ числу наиболѣе извѣстныхъ амальгамъ относится амальгама олова, служащая для блестящей подводки зеркалъ. Амальгама Na — прекрасный возстановитель; если налить на натровую амальгаму воды, то выдѣляется H; въ виду того что при этомъ получается ѣдкій натръ, мы имѣемъ H in statu nascendi въ щелочномъ растворѣ (обыкновенно-же H in statu nascendi бываетъ въ кисломъ растворѣ). Со временемъ амальгама Na на воздухѣ бурѣетъ (покрывается слоемъ окиси Na). Если на 100 частей Hg дѣйствовать $2^1/_2$ частями Na, то получается твердая кристаллическая амальгама Na. Есть амальгамы и другихъ металловъ, какъ напр., цинковая амальгама.

Мѣдь. Мѣдь представляетъ металлъ краснаго цвѣта, хорошо проводитъ теплоту и электричество; во многихъ отношеніяхъ мѣдь похожа на ртуть; какъ и послѣдняя, мѣдь образуетъ соли закиси и окиси. Въ природѣ мѣдь встрѣчается въ видѣ: 1) закиси мѣди (Cu_2O), которая носитъ названіе красной мѣдной руды, 2) окиси (CuO), называемой черной мѣдной рудой. Искусственно окись мѣди можно получить накаливаніемъ мѣди на воздухѣ. Указанныя два соединенія рѣдко встрѣчаются въ природѣ; чаще встрѣчаются: 1) малахитъ, или мѣдная зелень, зеленый минералъ состава $CuCO_3.Cu(OH)_2$, слѣдовательно, это — основная углемѣдная соль; 2) мѣдная синь или лазурь — синіе кристаллы состава $2CuCO_3 . Cu(OH)_2$, слѣдовательно, это менѣе основная соль, такъ какъ въ ней на одну частицу основанія — $Cu(OH)_2$ — приходится двѣ частицы углемѣдной соли ($2CuCO_3$). Какъ малахитъ, такъ и мѣдная синь при прокаливаніи расщепляются на CuO, CO_2 и H_2O. Изъ CuO легко возстановляется (углемъ) металлическая мѣдь. Еще чаще мѣдь въ природѣ встрѣчается въ видѣ сѣрнистыхъ соединеній, именно: 1) мѣдный колчеданъ $CuFeS_2$ (двойная соль сѣрнистой мѣди и сѣрнистаго желѣза) — золотистаго цвѣта, 2) пестрая мѣдная руда Cu_3FeS_3, 3) рѣже встрѣчается мѣдный блескъ Cu_2S сѣраго цвѣта.

Извлеченіе мѣди изъ сѣрнистыхъ соединеній осложняется тѣмъ, что приходится мѣдь отдѣлять отъ сѣры и желѣза. Сѣрнистыя соединенія обжигаютъ и продукты обжиганія, содержащіе еще сѣру и желѣзо, возстановляютъ углемъ. Многократнымъ повтореніемъ этой операціи все количество сѣры и желѣза удаляется, и остается чистая металлическая мѣдь. Въ настоящее время примѣняется слѣдующій пріемъ для извлеченія мѣди изъ ея природныхъ соединеній: мѣдную руду подвергаютъ обжиганію въ смѣси съ NaCl; при этомъ образуется хлористая мѣдь $CuCl_2$, и окись желѣза; продукты обжиганія выщелачиваются водой; $CuCl_2$, какъ растворимая въ водѣ, переходитъ въ растворъ, а изъ послѣдняго электролизомъ получается металлическая мѣдь. Иногда поступаютъ еще и такимъ образомъ. Сѣрнистыя руды мѣди въ присутствіи воды и кислорода воздуха окисляются; результатомъ этого процесса является образованіе сѣрномѣдной соли $CuSO_4$, которая легко растворяется въ водѣ. Въ такой растворъ вводятъ металлическое желѣзо. Желѣзо вытѣсняетъ мѣдь изъ мѣдной соли и заступаетъ ея мѣсто; оно тотчасъ же покрывается слоемъ металлической мѣди. Реакція идетъ по уравненію: $CuSO_4 + Fe = FeSO_4 + Cu$.

Сплавы мѣди. Мѣдь даетъ очень много сплавовъ съ другими металлами: 1) латунь (желтая или зеленая мѣдь); это сплавъ двухъ частей мѣди и одной части цинка; 2) бронза; есть различные сорта бронзы, но самая обыкновенная имѣетъ составъ: 87% Cu + 6% Sn + 3% Pb + 4% Zn; 3) нейзильберъ, аргентанъ, мельхіоръ — всѣ они содержатъ мѣдь, цинкъ и еще никкель.

Соединенія мѣди. При обыкновенной температурѣ мѣдь не окисляется на сухомъ воздухѣ, на влажномъ-же воздухѣ она покрывается зеленымъ слоемъ основной углекислой соли отъ дѣйствія угольной кислоты, постоянно находящейся въ воздухѣ. При дѣйствіи на мѣдь сѣрной или азотной кислоты, не выдѣляется изъ кислоты H, (какъ, напр., при Zn), а кислоты раскисляются: сѣрная кислота — въ сѣрнистый ангидридъ SO_2, азотная кислота — въ окись азота NO; мѣдь при этомъ переходитъ въ соотвѣтствующую соль окиси Cu.

1) $2H_2SO_4 + Cu = SO_2 + 2H_2O + CuSO_4$.

2) $8HNO_3 + 3Cu = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$.

Мѣдь образуетъ соли, соотвѣтствующія закиси (Cu_2O) и окиси (CuO), слѣдовательно, она въ своихъ соединеніяхъ отчасти одно-, отчасти двуатомна. Соли окиси имѣютъ частью зеленое, частью синее окрашиваніе. Соли закиси всѣ бѣлаго цвѣта, а сама закись красная. Двухлористая мѣдь $CuCl_2$, отвѣчающая окиси, представляетъ зеленые кристаллы, растворяющіеся въ водѣ, при чемъ крѣпкій растворъ имѣетъ зеленый цвѣтъ, а слабый — синее окрашиваніе. Однохлористая мѣдь $CuCl$, отвѣчающая закиси, представляетъ бѣлый порошокъ, нерастворимый въ водѣ. Изъ $CuCl_2$ можно получить $CuCl$, дѣйствуя на $CuCl_2$ двухлористымъ оловомъ; реакція эта аналогична полученію каломели изъ сулемы.

Соли закиси легко получаются при дѣйствіи SO_2 на соли окиси въ присутствіи воды; при этомъ SO_2 превращается въ H_2SO_4. Возьмемъ какую-нибудь окисную соль, напримѣръ, мѣдный купоросъ $CuSO_4 + 5H_2O$; это синіе кристаллы, легко растворимые въ водѣ. Подѣйствуемъ на нее сѣрнистымъ ангидридомъ SO_2. Тогда получимъ сѣрномѣдную соль закиси Cu_2SO_4 (бѣлый порошокъ) и H_2SO_4, что видно изъ уравненія: $2CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O = Cu_2SO_4 + 2H_2SO_4$; вмѣсто SO_2 можно взять $SnCl_2$, тогда образованіе закисной соли происходитъ скорѣе. Бѣлый порошокъ закисной соли легко растворяется въ амміакѣ; въ первый моментъ получается безцвѣтный растворъ, который, поглощая кислородъ воздуха, синѣетъ, такъ какъ закисная соль при этомъ превращается въ окисную. Окись мѣди и ея соединенія, растворяясь въ амміакѣ, имѣютъ темносиній цвѣтъ, такъ что амміакъ можетъ служить для открытія минимальнаго количества мѣди въ соединеніяхъ.

Изъ солей окиси мѣди укажемъ мѣдныя соли уксусной кислоты; есть нейтральная соль (синяго цвѣта) и основная; онѣ обѣ ядовиты. Послѣдняя извѣстна подъ названіемъ „ярь-мѣдянка“; ею пользуются, какъ прекрасной малярной краской (зеленаго цвѣта), напр., для окрашиванія кровель. Въ качествѣ малярной краски употребляется также, такъ называемая, зелень Шееле и Швейнфуртская зелень — это мышьяковистыя соли окиси мѣди. Наиболѣе обыкновенная изъ солей окиси — есть мѣдный купоросъ $CuSO_4 + 8H_2O$. Она получается при растореніи окиси мѣди въ H_2SO_4 или при нагрѣваніи металлической мѣди въ H_2SO_4; мѣдный купоросъ образуется въ большомъ

количествѣ при вышеупомянутомъ процессѣ окисленія сѣрнистыхъ рудъ въ присутствіи воды и кислорода воздуха; примѣняется въ гальванопластикѣ для покрытія предметовъ металлической мѣдью. Безводная окись мѣди — чернаго цвѣта и получается при накаливаніи азотно-мѣдной соли $Cu(NO_3)_2$; послѣдняя при этомъ разлагается на CuO, $2NO_2$ и O. Гидратъ окиси мѣди $Cu(OH)_2$ легко получается въ видѣ синяго осадка, если къ мѣдному купоросу прибавить ѣдкій натръ NaOH. Если $Cu(OH)_2$ нагрѣвать, то онъ чернѣетъ, благодаря тому, что отъ него отщепляется H_2O и остается черная безводная окись CuO. Растворъ $Cu(OH)_2$ въ амміакѣ имѣетъ замѣчательное свойство — растворять клѣтчатку, нерастворимую ни въ водѣ, ни въ слабыхъ кислотахъ, ни въ щелочахъ; если къ полученному такимъ образомъ раствору клѣтчатки прибавить кислоты, напримѣръ, HCl, то есть, нейтрализовать находящійся въ растворѣ амміакъ ($NH_3 + HCl = NH_4Cl$), то клѣтчатка снова выдѣляется. При долгомъ стояніи растворъ портится и тогда клѣтчатка почти не выдѣляется отъ прибавленія кислоты.

Мы сказали, что по прибавленіи NaOH къ мѣдному купоросу получается синій осадокъ $Cu(OH)_2$. Но если мы къ мѣдному купоросу прибавимъ сначала какое-нибудь органическое вещество, а только потомъ NaOH, то никакого осажденія не произойдетъ. По прибавленіи къ полученному такимъ образомъ раствору винограднаго сахара выдѣляется красная закись мѣди Cu_2O; потому этотъ растворъ служитъ прекраснымъ реактивомъ для открытія винограднаго сахара; онъ носитъ названіе Троммерова (или Фелингова) реактива.

Свинецъ. Свинецъ встрѣчается въ природѣ въ видѣ свинцоваго блеска, т. е., сѣрнистаго свинца Pbs. Изъ свинцоваго блеска Pb можно получить слѣдующимъ образомъ: при обжиганіи на воздухъ PbS превращается въ PbO ($PbS + 3O = PbO + SO_2$), а PbO возстановляется углемъ. Но обыкновенно при прокаливаніи PbS сначала получается сѣрносвинцовая соль $PbSO_4$; если же теперь прекратить доступъ воздуха и прокаливать $PbSO_4$ въ избыткѣ PbS, то получается Pb и SO_2 по уравненію: $PbSO_4 + PbS = 2Pb + 2SO_2$. Иногда прокаливаютъ PbS съ Fe, тогда образуются FeS и Pb.

Свинецъ очень тяжелый металлъ; онъ мягокъ, такъ что его можно рѣзать ножемъ; синеватый цвѣтъ и металлическій

блескъ свѣжаго разрѣза быстро исчезаютъ, поверхность покрывается тонкимъ слоемъ сѣрнистаго свинца, слѣдовательно, чернѣетъ, или же — окисью свинца отчего получается сѣрый цвѣтъ. Металлическій свинецъ употребляется для приготовленія пуль. Сѣрная, соляная и плавиковая кислоты почти не дѣйствуютъ на свинецъ, а потому онъ служитъ для приготовленія химической посуды. По этой же причинѣ камеры для приготовленія сѣрной кислоты обкладываются свинцомъ. Свинцовая пыль ядовита, такъ же какъ и соединенія свинца. Изъ него дѣлаютъ листы и трубы. Изъ сплавовъ свинца наиболѣе важенъ сплавъ его съ сурьмой, употребляющійся для отливки шрифта и называемый типографскимъ металломъ. Кромѣ того, извѣстенъ сплавъ свинца съ оловомъ.

Pb, какъ сказано, не растворяется въ самыхъ сильныхъ кислотахъ за исключеніемъ HNO_3; въ ней свинецъ растворяется и даетъ $Pb(NO_3)_2$. Но въ присутствіи воздуха даже самыя слабыя кислоты растворяютъ его. Дѣло въ томъ, что на воздухѣ свинецъ окисляется, а образовавшаяся окись уже растворяется даже въ слабыхъ кислотахъ. Если погрузить Pb въ уксусную кислоту, то онъ не измѣнится вовсе и не перходитъ въ растворъ, но если обливать свинецъ уксусной кислотой такъ, чтобы воздухъ имѣлъ прикосновеніе къ металлу, то образуется окись свинца, которая уже растворяется въ уксусной кислотѣ и образуетъ съ послѣдней растворимую въ водѣ уксуснсвинцовую соль. Нейтральная уксусно-свинцовая соль называется свинцовымъ сахаромъ; основная соль употребляется въ медицинѣ (свинцовая примочка).

Свинецъ образуетъ три окиси, но одинъ только рядъ солей.

I) PbO — окись свинца, есть желтое соединеніе; PbO въ сплавленномъ видѣ носитъ названіе глета, а въ несплавленномъ — массикота (порошокъ).

II) PbO_2 — перекись свинца — темнобурый порошокъ.

III) Pb_3O_4 — соединеніе окиси и перекиси: $2PbO.PbO_2$ такъ наз. сурикъ — малярная краска краснаго цвѣта.

Если дѣйствовать кислотами на окись свинца (PbO) или на соотвѣтствующія ей соли, то получимъ окисную свинцовую соль той кислоты, которою дѣйствовали, напримѣръ: $PbO + 2HCl = PbCl_2 + H_2O$; $PbCl_2$ есть бѣлый кристалли-

ческій осадокъ, трудно растворимый въ холодной водѣ, но гораздо легче въ горячей. $PbO + 2HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + H_2O$; азотно-свинцовая соль $Pb(NO_3)_2$ легко растворяется въ водѣ, но трудно растворяется въ HNO_3; если къ водному раствору $Pb(NO_3)_2$ прибавить азотную кислоту, то получается обильный осадокъ. Подобныя явленія встрѣчаются очень часто.

Есть также бромистый, іодистый и фтористый свинецъ ($PbBr_2$, PbJ_2, PbF_2). $PbBr_2$ и PbF_2 — бѣлые осадки, а PbJ_2 получается въ видѣ желтаго осадка при смѣшеніи раствора свинцовой соли съ KJ. Сѣрнокислый свинецъ $PbSO_4$ не растворимъ въ водѣ и получается въ видѣ бѣлаго осадка, если къ какой-нибудь свинцовой соли прибавить H_2SO_4.

Особенно распространенъ углекислый свинецъ $PbCO_3$, называемый свинцовыми бѣлилами (встрѣчается, хотя и рѣдко, въ природѣ въ видѣ бѣлой свинцовой руды). $PbCO_3$ — тяжелый, бѣлый, нерастворимый въ водѣ порошокъ; онъ употребляется, какъ бѣлая малярная краска, такъ какъ обладаетъ замѣчательной кроющей способностью. Если черный предметъ обмазать свинцовыми бѣлилами (въ смѣси съ масломъ), то черная поверхность уже не видна изъ-подъ тонкаго слоя бѣлилъ. Другія имѣющіяся бѣлила (напр., ZnO, $PbSO_4$, $BaSO_4$) не обладаютъ кроющей способностью въ такой степени. Но цинковыя бѣлила (ZnO) имѣютъ передъ свинцовыми то преимущество, что первыя не темнѣютъ. Дѣло въ томъ, что если, предметъ, покрытый какой-либо изъ указанныхъ бѣлыхъ красокъ, находится въ средѣ, содержащей сѣроводородъ H_2S, то краска реагируетъ съ послѣднимъ, при чемъ образуются сѣрнистые металлы, напр.: $ZnO + H_2S = ZnS + H_2O$; $PbSO_4 + H_2S = PbS + H_2SO_4$; но сѣрнистый свинецъ PbS чернаго цвѣта, а сѣрнистый цинкъ ZnS бѣлаго; поэтому образованіе послѣдняго и не замѣтно для глазъ.

Заводскимъ путемъ свинцовыя бѣлила приготовляются такъ. Берется массикотъ и смѣшивается съ уксусной кислотой $C_2H_4O_2$; при этомъ образуется растворимый въ водѣ нейтральный уксусно-кислый свинецъ $Pb(C_2H_3O_2)_2$. Этотъ послѣдній обладаетъ способностью при кипяченіи растворять гидратъ окиси свинца $Pb(OH)_2$, образуя съ нимъ основную уксусно-свинцовую соль, также растворимую въ водѣ. Если станемъ теперь пропускать углекислый газъ CO_2 черезъ растворъ ос-

новной уксусносвинцовой соли, то образуются свинцовыя бѣлила $PbCO_3$, которыя осаждаются, вода и нейтральная уксусносвинцовая соль; водный растворъ послѣдней сливается и кипяченіемъ съ $Pb(OH)_2$ снова превращается въ основную соль; черезъ эту основную соль можно опять пропускать CO_2 и т. д. Такимъ образомъ, при наличности CO_2 и $Pb(OH)_2$ можно небольшимъ количествомъ уксусной кислоты получить безконечно большое количество свинцовыхъ бѣлилъ.

Окись свинца обладаетъ способностью давать основныя соли, т. е., къ нейтральнымъ солямъ окиси присоединяется окись свинца или ея гидратъ, напр., $PbCl_2 . Pb(OH)_2$. Самъ гидратъ окиси получается легко въ видѣ бѣлаго осадка, если къ соли окиси прибавить NaOH; но этотъ гидратъ въ избыткѣ щелочи растворяется, слѣдовательно онъ обладаетъ не только основными, но и кислотными свойствами.

Мы уже указали, что свинецъ образуетъ одинъ рядъ солей, именно, соли, соотвѣтствующія окиси PbO, гдѣ свинецъ является двуатомнымъ элементомъ; солей-же, соотвѣтствующихъ сурику и перекиси свинца, не имѣется. Если мы станемъ дѣйствовать на сурикъ какой-нибудь кислотой, напр. HNO_3, то сурикъ сначала расщепляется на окись и перекись свинца; образовавшаяся окись свинца растворяется въ HNO_3 и даетъ $Pb(NO_3)_2$, а PbO_2, какъ нерастворимая въ слабой HNO_3, остается подъ растворомъ въ видѣ бурой массы:

$$Pb_3O_4 + 4HNO_3 = PbO_2 + 2Pb(NO_3)_2 + 2H_2O.$$

Сурикъ представляетъ прочную малярную краску, употребляющуюся для окраски металловъ, такъ какъ высыхающія масла въ смѣси съ сурикомъ чрезвычайно быстро сохнутъ и затвердѣваютъ. Для приготовленія сурика заводскимъ путемъ, массикотъ PbO нагрѣвается въ печахъ до 300°, при этомъ онъ поглощаетъ кислородъ воздуха и переходитъ въ сурикъ (который есть соединеніе промежуточное между окисью и перекисью). Можно сурикъ получить и воднымъ путемъ (по способу Фреми). Если взять перекись свинца и ввести въ распавленное ѣдкое кали (KOH) то получается каліевая соль несуществующей свинцовой кисл. K_2PbO_3, кристаллизующаяся съ 3-мя частицами воды. Эта соль аналогична каліевой соли оловянной кислоты, ($K_2SnO_3 + 3H_2O$) и кремневой кис. ($K_2SiO_3 + 3H_2O$). Если эту соль смѣшать съ щелочнымъ растворомъ окиси свинца, то

получается соединеніе, похожее на сурикъ (составъ сурика непостояненъ при различныхъ способахъ приготовленія, такъ какъ сурикъ есть смѣсь окиси и перекиси свинца.

Перекись свинца PbO_2 представляетъ темно-бурый порошокъ, трудно поддающійся дѣйствію кислотъ; но крѣпкой H_2SO_4 она разлагается: $PbO_2 + H_2SO_4 = PbSO_4 + H_2O + O$, получается свинцовая соль сѣрной кислоты и выдѣляется кислородъ; при дѣйствіи на PbO_2 соляной кислоты выдѣляется хлоръ. PbO_2 представляетъ отличный окислитель, такъ какъ при нагрѣваніи отщепляется O, и PbO_2 переходитъ въ болѣе постоянное соединеніе — окись (PbO). PbO_2 примѣняется при приготовленіи спичекъ.

Хромъ (Cr — 52), **молибденъ** (Mo — 96), **вольдфрамъ** (W — 184) и **ураиъ** (Ur — 240). Элементы эти составляютъ продолженіе естественной группы сѣры: какъ и послѣдняя, названные элемены образуютъ ангидриды, аналогичные SO_3, именно: CrO_3, MoO_3, WO_3, UrO_3; имъ соотвѣтствуютъ кислоты, аналогичныя сѣрной: H_2CrO_4, H_2MoO_4, H_2WO_4, но H_2UrO_4 не существуетъ. Есть и пиро-кислоты (аналогичныя пиросѣрной кислотѣ $H_2S_2O_7$) состава: $H_2Cr_2O_7$, $H_2Mo_2O_7$, $H_2W_2O_7$ и $H_2Ur_2O_7$. Кислоты эти въ отдѣльномъ видѣ мало извѣстны, онѣ очень легко отщепляютъ воду, но соли указанныхъ кислотъ важны. Разсматриваемые элементы отличаются отъ сѣры тѣмъ, что они образуютъ еще другія степени окисленія, какихъ нѣтъ у сѣры.

Хромъ. Хромъ встрѣчается въ природѣ въ видѣ хромистаго желѣзняка (на Уралѣ); это — чорный минералъ состава $FeO.Cr_2O_3$ [соединеніе закиси желѣза (FeO) и окиси хрома (Cr_2O_3)]. Хромистый желѣзнякъ служитъ исходнымъ матеріаломъ для полученія всѣхъ остальныхъ хромовыхъ соединеній. Обыкновенно $FeO.Cr_2O_3$ переработывается въ соли хромовой или пирохромовой кислоты. Для этого смѣсь извести и хромистаго желѣзняка накаливаютъ при доступѣ большого количества воздуха, при чемъ образуется нейтральная кальціевая соль хромовой кислоты $CaCrO_4$; полученную массу выщелачиваютъ водою и прибавляютъ K_2CO_3: послѣ двойного разложенія получается нейтральная каліевая соль хромовой кислоты K_2CrO_4 въ растворѣ, а въ осадкѣ $CaCO_3$. Можно хромистый желѣзнякъ накаливать прямо съ поташемъ и селитрою, тогда

получится въ растворѣ та-же самая K_2CrO_4 (желтаго цвѣта). Если къ этой соли прибавить какую-нибудь кислоту, напр., H_2SO_4, то получается каліевая соль пирохромовой кислоты $K_2Cr_2O_7$, такъ назыв. двухромокислый калій, или хромикъ, при чемъ желтое окрашиваніе переходитъ въ красное. Хромикъ трудно растворяется въ холодной водѣ, но въ горячей легко, чѣмъ и пользуются для его кристаллизаціи.

K_2CrO_4 и $K_2Cr_2O_7$ служатъ источникомъ полученія всѣхъ другихъ солей хромовой кислоты. Соли хромовой и пирохромовой кислотъ желтаго или краснаго цвѣта. $BaCrO_4$ — желтаго цвѣта, почти не растворимъ въ водѣ; $PbCrO_4$ — оранжеваго цвѣта, Ag_2CrO_4 — темно-краснаго цвѣта. Изъ каліевой соли пирохромовой кислоты приготовляется ангидридъ хромовой кисл. CrO_3. Для этого къ насыщенному раствору хромика прибавляютъ концентрированной H_2SO_4; при медленномъ охлажденіи выдѣляется CrO_3 въ видѣ длинныхъ кристалловъ темнокраснаго цвѣта. Чтобы отдѣлить кристаллы отъ маточнаго (или остаточнаго) раствора, ихъ кладутъ на пористую массу (кирпичъ). Какъ хромовой ангидридъ, такъ и соли хромовой кислоты служатъ прекраснымъ окисляющимъ средствомъ; такъ, напр., CrO_3 окисляетъ спиртъ C_2H_6O (при нагрѣваніи), превращая его въ альдегидъ C_2H_4O, а самъ раскисляется при этомъ въ окись хрома Cr_2O_3. Желтый цвѣтъ хромовой кислоты при раскисленіи переходитъ сначала въ темный, а затѣмъ зеленый цвѣтъ окиси хрома. При нагрѣваніи съ NaCl и H_2SO_4 хромовая кислота даетъ летучій хлорангидридъ хромовой кислоты, или хлористый хромилъ, CrO_2Cl_2. Это соединеніе аналогично хлористому сульфурилу SO_2Cl_2, — хлорангидриду сѣрной кислоты.

Окись хрома Cr_2O_3 сходна съ окисью алюминія Al_2O_3, окисью желѣза Fe_2O_3 и т. д.; какъ и послѣднія, окись хрома не растворима въ водѣ, можетъ быть получена въ коллоидальномъ состояніи и образуетъ квасцы. У сѣры нѣтъ соединенія, соотвѣтствующаго окиси хрома. Cr_2O_3 образуетъ цѣлый рядъ солей, въ которыхъ хромъ является 3-хъ атомнымъ элементомъ. Сѣрнокислая окись хрома $Cr_2(SO_4)_3$ представляетъ фіолетовые кристаллы; она получается при раствореніи водной окиси хрома въ H_2SO_4. Хлорный хромъ $CrCl_3$ — кристаллы фіолетоваго цвѣта. Хромовые квасцы имѣютъ такой-же составъ, какъ и алюминіевые, только на мѣстѣ Al находится Cr, именно:

$Cr_2(SO_4)_3 . K_2SO_4 + 24H_3O$ — темнофіолетовые кристаллы. Для полученія квасцовъ берутъ хромикъ $K_2Cr_2O_7$, прибавляютъ къ нему H_2SO_4 и затѣмъ приливаютъ по каплямъ спирту; послѣдній окисляется, а хромикъ раскисляется въ окисное соединеніе — хромовые квасцы. Гидратъ окиси хрома $Cr(OH)_3$ получается въ видѣ зеленаго осадка отъ прибавленія NH_3 къ какой-нибудь соля окиси хрома; по высушиваніи онъ превращается въ зеленый порошокъ (малярная краска). Растворы солей окиси хрома встрѣчаются въ двухъ видоизмѣненіяхъ: фіолетоваго и зеленаго цвѣта; фіолетовое окрашиваніе получается при растворенiи соли въ холодной водѣ, а при кипяченіи фіолетовый цвѣтъ переходитъ въ зеленый. Составъ обоихъ видоизмѣненій одинъ и тотъ-же.

Имѣется еще одно кислородное соединеніе Cr — закись хрома CrO; соли закиси: $CrCl_2$, $CrSO_4$ и другія не имѣютъ особеннаго значенія; ихъ можно получать возстановленіемъ солей окиси, дѣйствуя на послѣднія цинкомъ и H_2SO_4: фіолетовое окрашиваніе измѣняется при этомъ въ свѣтлоголубое.

Существуетъ еще такъ называемая надхромовая кислота (перекись хрома) Cr_2O_7 — темносиняго цвѣта, но это соединеніе не постоянно; образуется при дѣйствіи на соль хромовой кислоты перекисью водорода.

Металлическій Cr получаютъ, пропуская пары $CrCl_3$ надъ металлическимъ Na. По внѣшнему виду хромъ похожъ на желѣзо.

Молибденъ. Mo встрѣчается въ природѣ въ видѣ желтой свинцовой руды $PbMoO_4$ и въ видѣ молибденоваго блеска MoS_2. При обжиганіи MoS_2 превращается въ SO_2 и ангидридъ молибденовой кисл. MoO_3; послѣдній растворяютъ въ амміакѣ, при чемъ образуется амміачная соль молибденовой кисл. $(MH_4)_2MoO_4$. Молибденово-амміачная соль служитъ реактивомъ на фосфорную кислоту: если дѣйствовать ею на соли фосфорной кисл. въ азотнокисломъ растворѣ, то получается тяжелый желтый осадокъ, нерастворимый въ HNO_3. Осадокъ этотъ есть сложная соль; въ составъ его входятъ фосфорная и молибденовая кислоты: $(NH_4)_3PO_4 . 10MoO_3$. Сложная кислота, соотвѣтствующая послѣдней соли, есть реактивъ на алкалоиды и бѣлки. Другія степени окисленія Mo получаются изъ ангидрида молибденовой кислоты, если ввести въ него цинкъ въ кисломъ растворѣ. Выдѣляющійся при этомъ H in statu nas-

cendi раскисляетъ MoO_3 въ низшія окиси; одновременно мѣняются цвѣта отъ синяго (въ первый моментъ) до темнобураго и темнозеленаго.

Вольфрамъ. W встрѣчается въ видѣ минерала того-же имени. Это бурая руда состава $(FeMn).WO_4$. Вольфрамъ образуетъ соли, аналогичныя солямъ молибдена. Если къ какой-нибудь вольфрамой соли кислоты прилить (напр., H_2SO_4), то осаждается ангидридъ вольфрамовой кислоты WO_3 въ видѣ бѣлаго осадка, желтѣющаго при кипяченіи; если затѣмъ прибавить цинка, то выдѣляющійся при дѣйствіи кислоты, водородъ раскисляетъ вольфрамовый ангидридъ въ окись, причемъ получается темносинее окрашиваніе; это окрашиваніе постоянно, т. е., не измѣняется со временемъ, чѣмъ вольфрамъ и отличается отъ молибдена. У вольфрама есть также цѣлый рядъ сложныхъ кислотъ, аналогичныхъ фосфорно-молибденовой, какъ напр.: $H_3PO_4 . 10WO_3 + 12H_2O$ (фосфорно-вольфрамовая кислота), $SiO_2 . 12WO_3 + 12H_2O$ (кремнево-вольфрамовая к.) и др. Укажемъ на важноепримѣненіе W: онъ примѣшивается къ стали, чтобы придать ей твердость; получается такъ называемая т в е р д а я сталь.

Уранъ. Ur встрѣчается въ смоляной рудѣ, которая, кромѣ S и др. элементовъ содержитъ преимущественно окись урана состава: Ur_3O_8; изъ смоляной руды добываются различныя урановыя соединенія. Соединенія Ur примѣняются для окрашиванія стекла въ желтый цвѣтъ и обладаютъ зеленой флуоресценціей. Уранъ образуетъ нѣсколько окисей. 1) UrO_3 (окись) (желтый порошокъ, 2) UrO_2 (закись), 3) $Ur_3O_8 = UrO_2 . 2UrO_3$ (промежуточный окиселъ). Ur_3O_8 получается какъ при прокаливаніи UrO_3, причемъ послѣдняя теряетъ кислородъ и превращается въ Ur_3O_8, такъ и при прокаливаніи UrO_2, при чемъ поглощается кислородъ воздуха. Кромѣ солей пироурановой кислоты имѣются еще соли окиси урана, напр., сѣрнокислая окись урана UrO_2SO_4, азотнокислая окись — $UrO_2(NO_3)_2$; всѣ эти соли желтозеленаго цвѣта и обладаютъ флуоресценціей. Въ нихъ роль металла играетъ сложная двуатомная группа UrO_2, которая называется ураниломъ. Такое явленіе, гдѣ роль металла играетъ металлъ съ кислородомъ, представляетъ единственное исключеніе въ неорганической химіи. Приведенныя выше соли можно, поэтому, назвать: ураниловой солью сѣрной кисл., ураниловой солью азотной кисл. Есть также хлористый уранилъ UrO_2Cl_2. Закись урана UrO_2 также даетъ соли,

напр., хлористый уранъ $UrCl_4$ и др., но онъ встрѣчаются рѣдко. Соли пироурановой кисл. получаются прибавленіемъ ѣдкой щелочи къ ураниловой соли азотной кисл. Натріевая соль пироурановой кисл. $Na_2Ur_2O_7$ — желтый прошокъ, употребляющійся, какъ краска. Подобнымъ же образомъ получаютъ $MgUr_2O_7$, $BaUr_2O_7$, $(NH_4)_2Ur_2O_7$. Если послѣднюю (т. е. амміачную соль) прокалить, то NH_3 и H_2O удаляются, и остается UrO_3, которая въ концѣ концовъ переходитъ въ Ur_3O_8. Металлическій уранъ получается при накаливаніи $UrCl_4$ съ маталлическимъ Na. Онъ представляетъ собою металлъ сѣраго цвѣта: удѣльный вѣсъ его 18,7.

Марганецъ. (Mn — 55.) Марганецъ съ одной стороны, похожъ на только что разсмотрѣнные элементы, а съ другой — на галоиды (Cl, Br и J). Такъ, онъ образуетъ высшее кислородное соединеніе состава Mn_2O_7, аналогичное J_2O_7, а марганцовокаліевая соль $KMnO_4$ является полнѣйшимъ аналогомъ $KClO_4$. Марганецъ встрѣчается довольно часто въ природѣ, особенно тамъ, гдѣ находится желѣзо; желѣзныя руды очень часто содержатъ подмѣсь закиси марганца. Въ незначительныхъ количествахъ Mn присутствуетъ всегда въ золѣ растеній. Къ природнымъ соединеніямъ марганца принадлежатъ: 1) перекись марганца MnO_2, извѣстная подъ названіемъ пиролюзита; 2) гаусманитъ, представляющій соединеніе окиси и закиси марганца: $Mn_3O_4 = Mn_2O_3 . MnO$; 3) браунитъ Mn_2O_3 и 4) манганитъ, которымъ пользуются для добыванія стали. Металлическій марганецъ легко окисляется на воздухѣ, превращаясь въ окись; легко разлагаетъ воду съ выдѣленіемъ водорода и потому не имѣетъ примѣненія. Примѣшивая его къ желѣзу, получаютъ такъ наз. ферромонганъ, которымъ пользуются для добыванія стали. Марганецъ есть элементъ, дающій наибольшее число соединеній съ кислородомъ, именно: 1) закись MnO — основаніе. 2) гаусманитъ Mn_3O_4 ($Mn_2O_3 . MnO$), 3) окись Mn_2O_3 — слабое основаніе, 4) перекись MnO_2 пиролюзитъ. 5) ангидридъ марганцовистой кисл. MnO_3 (сама кислота —H_2MnO_4), 6) ангидридъ марганцовой к. Mn_2O_7 (марганцовая кислота $HMnO_4$). Изъ всѣхъ указанныхъ соединеній при высокой температурѣ самое постоянное есть Mn_3O_4, такъ что при высокой температурѣ всѣ соединенія Mn съ O превращаются въ Mn_3O_4; при этомъ превращеніи закись марганца (MnO) поглощаетъ кислородъ, а другія

соединенія (Mn_2O_3, MnO_2, Mn_3O_3, Mn_2O_7) отщепляютъ кислородъ, такъ какъ они содержатъ больше O, чѣмъ Mn_3O_4.

Соли, соотвѣтствующія закиси, самыя важныя: соли окиси непостоянны; для перекиси нѣтъ соотвѣтственныхъ солей; далѣе, имѣются соли марганцовистой и марганцовой кислотъ Если мы станемъ дѣйствовать какой-нибудь кислотой на закись Mn, то получимъ соотвѣтственную закисную соль, напр.: $MnO + 2HCl = MnCl_2 + H_2O$: $MnO + H_2SO_4 = MnSO_4 + H_2O$; есть также $Mn(NO_3)_2$. $MnCO_3$. $MnBr_2$ и др. Всѣ соли закиси слабо-розоваго цвѣта. Если мы станемъ на окись марганца Mn_2O_3 дѣйствовать какой-нибудь кислотой, то получимъ соотвѣтственную окисную соль, напр., $Mn_2O_3 + 3H_2SO_4 = Mn_2(SO_4)_3 + 3H_2O$: или $Mn_2O_3 + 6HCl = 2MnCl_3 + 3H_2O$. Соли окиси аметистоваго (фіолетоваго) цвѣта; онѣ не постоянны и, расщепляясь при нагрѣваніи, переходятъ въ соли закиси (при чемъ аметистовый цвѣтъ измѣняется въ слаборозовый), напр., $Mn_2(SO_4)_3 = 2MnSO_4 + SO_4$, но группа SO_4, соединяясь съ H_2O, даетъ H_2SO_4 и O. Галоидныя соли окиси марганца: $MnCl_3$, MnJ_3, при нагрѣваніи отщепляютъ галоидъ и переходятъ въ $MnCl_2$, MnJ_2. Если подѣйствовать концентрированной сѣрной кислотой на перекись марганца MnO_2, то получается сѣрнокислая соль закиси и кислородъ. Реакція идетъ послѣдующему уравненію: $MnO_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + H_2O + O$. Такимъ образомъ можно изъ MnO_2 добыть кислородъ. Реакція между MnO_2 и соляной кислотой выражается слѣдующимъ уравненіемъ: $MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$; послѣдняя реакція, какъ показываетъ уравненіе, ведетъ къ полученію хлора. При дѣйствіи HCl на Mn_3O_4 также образуется $MnCl_2$ и хлоръ: $Mn_3O_4 + 8HCl = 3MnCl_2 + Cl_2 + 4H_2O$. Итакъ, мы видимъ, что всѣ окислы марганца подъ дѣйствіемъ кислотъ (при нагрѣваніи) образуютъ соли закиси марганца, т. е., такія соли, въ которыхъ Mn является двуатомнымъ элементомъ.

Каліевая соль марганцовистой кислоты K_2MnO_4 получается если прокалить на воздухѣ смѣсь MnO_2 съ поташомъ K_2CO_3, при чемъ изъ воздуха поглощается кислородъ: $MnO_2 + K_2CO_3 + O = K_2MnO_4 + CO_2$. K_2MnO_4 легко растворяется въ водѣ и даетъ темно-зеленый растворъ, но зеленый цвѣтъ раствора по прибавленіи какой-нибудь кислоты быстро переходитъ въ красный. Дѣло въ томъ, что кислота освобождаетъ изъ каліевой

соли марганцовистой кислоты марганцовистую кислоту H_2MnO_4; а послѣдняя тотчасъ подвергается внутреннему окисленію, т. е., на счетъ своего-же кислорода, переходя при этомъ въ марганцовую кислоту $HMnO_4$, при чемъ образуется H_2O и темнобурый осадокъ гидрата перекиси Mn; далѣе получается уже и каліевая соль марганцовой кислоты, а растворъ этой послѣдней соли краснаго цвѣта. Равнымъ образомъ, если мы на K_2MnO_4 подѣйствуемъ хлоромъ или бромомъ, то галоиды эти отнимутъ у K_2MnO_4 одинъ атомъ K, и получится опять $KMnO_4$, т. е., каліевая соль марганцовой кислоты и растворъ принимаетъ красный цвѣтъ. За такія рѣзкія измѣненія въ цвѣтѣ K_2MnO_4 получила названіе минеральнаго хамелеона. Если къ кислому раствору марганцово-каліевой соли прибавить желѣзный купоросъ, то красный растворъ ея обезцвѣчивается. Это происходитъ отъ раскисленія $KMnO_4$ въ закисную соль; закисныя-же соли Mn, какъ извѣстно, слабо-розоваго окрашиванія или даже почти безцвѣтны. $KMnO_4$ (особенно въ присутствіи кислотъ) принадлежитъ вообще къ числу сильнѣйшихъ окислителей; такъ, сѣрнистый ангидридъ окисляется ею въ H_2SO_4; соли закиси переходятъ въ соли окиси и т. д.: точно также и многія органическія вещества могутъ окисляться насчетъ кислорода марганцово-каліевой соли (напр., сахаръ). На практикѣ разсматриваемая соль примѣняется для дезинфекціи. Другія соли марганцовой кислоты похожи на каліевую; онѣ также краснаго цвѣта и растворимы въ водѣ.

Группа желѣза. Къ этой группѣ металловъ относятся: желѣзо (Fe—56), кобальтъ (Co—58,5), никкель (Ni—59). Элементы эти похожи другъ на друга во многихъ отношеніяхъ, близки по своимъ атомнымъ вѣсамъ. Самый важный изъ этихъ металловъ — желѣзо. Оно даетъ три типа соединеній: 1) закиси — FeO, 2) окиси — Fe_2O_3 и 3) ангидрида желѣзной кислота — FeO_3.

Первое изъ названныхъ соединеній, закись желѣза FeO — черный порошокъ. Закиси желѣза соотвѣтствуютъ слѣдующія соли: $FeCl_2$, $FeBr_2$, FeJ_2, $FeSO_4$, $FeCO_3$ (но $Fe(NO_3)_2$ не существуетъ) Сѣрнокислая закись желѣза ($FeSO_4$) кристаллизуется съ 7 частицами воды; она обыкновенно называется желѣзнымъ купоросомъ; получается раствореніемъ желѣза въ H_2SO_4 ($Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2$). Гидратъ закиси $Fe(OH)_2$ — бѣлаго

цвѣта. Всѣ соли закиси желѣза имѣютъ зеленоватый цвѣтъ. Укажемъ еще двойную соль закиси желѣза: $(NH_4)_2SO_4.FeSO_4 + 6H_2O$. Она, какъ видно изъ формулы, есть соединеніе сѣрнокислой закиси желѣза съ сѣрнокислымъ аммоніемъ.

Окись желѣза также имѣетъ соотвѣтствующія соли, какъ напр., $FeCl_3$ — хлорное желѣзо, $Fe_2(SO_4)_3$ — сѣрнокислая окись желѣза и др. Послѣдняя соль образуетъ такъ наз. желѣзные квасцы $Fe_2(SO_4)_3.K_2SO_4 + 24H_2O$; квасцы эти часто аметистоваго цвѣта отъ примѣси Mn; чистые же желѣзные квасцы — слабо-желтаго цвѣта. У окиси желѣза не имѣется соли угольной кислоты; тамъ, гдѣ представляется возможность ея образованія, она тотчасъ расщепляется на закисную соль угольной кислотм и гидратъ окиси желѣза. Не существуетъ также іодистоводородной соли окиси — FeJ_3; если мы смѣшаемъ KJ съ $FeCl_3$, то не получимъ FeJ_3, а FeJ_2 и свободный іодъ. Всѣ соли окиси имѣютъ окрашиваніе отъ бураго до желтаго цвѣта.

При дѣйствіи окисляющихъ веществъ соли закиси желѣза переходятъ въ соли окиси, а при дѣйствіи возстановителей соли окиси переходятъ въ соли закиси.

Ангидриду FeO_3 соотвѣтствуетъ желѣзная кислота H_2FeO_4; какъ ангидридъ, такъ и сама желѣзная кислота неостоянны и въ свободномъ видѣ еще не получены; тамъ, гдѣ-бы можно было ожидать ихъ полученія, они тотчасъ разлагаются на окись желѣза и кислородъ. Извѣстна только каліевая соль желѣзной кислота K_2FeO_4. Получается она при сплавленіи желѣзнаго порошка съ селитрой; при охлажденіи сплава и раствореніи его въ водѣ K_2FeO_4 переходитъ въ растворъ, окрашивая послѣдній въ темно-красный цвѣтъ. K_2FeO_4 легко разлагается, отщепляя кислородъ и переходя при этомъ въ соль окиси, слѣдовательно, она можетъ служить хорошимъ окислителемъ.

Соли желѣзно- и желѣзисто-синеродистой кислотъ. Совершенно особую группу солей представляютъ соли, въ составъ которыхъ входятъ K,Fe и одноатомная группа ціанъ, или синеродъ (CN, или Cy). Группа эта состоитъ изъ одного

атома C и одного атома N, очень похожа на галоиды и подобно послѣднимъ образуетъ ціанисто-водородную кислоту HCN (синильная кислота — очень сильный ядъ); ей соотвѣтствуютъ соли: KCN (ціанистый калій), $Fe(CN)_2$ (соотвѣтств. закиси Fe), $Fe(CN)_3$ (соотвѣтств. окиси Fe) и т. д. Ціанистый, или синеродистый калій KCN можно получить, прокаливая съ поташемъ какое-нибудь азотистое животное вещество (кровь, рога и т. п.); въ нихъ всегда находится C и N. Если же прокаливаніе съ поташемъ происходитъ въ присутствіи еще какого-нибудь соединенія желѣза (или желѣзныхъ опилокъ), то образовавшійся KCN реагируетъ съ желѣзомъ и образуется сложная соль, которая, какъ растворимая, выщелачивается водою; по выпариваніи раствора соль эта кристаллизуется въ желтыхъ кристаллахъ. Составъ полученной такимъ образомъ сложной соли: $K_4Fe(CN)_6$; называется она желѣзисто-синеродистымъ каліемъ, или желтою солью. Это не двойная соль ціанистаго калія 4KCN и синеродистаго желѣза $Fe(CN)_2$, а соль, соотвѣтствующая сложной желѣзисто-синеродистой кислотѣ, имѣющей составъ $H_4Fe(CN)_6$. При дѣйствіи HCl на $K_4Fe(CN)_6$ освобождается не синильная кислота, а $H_4Fe(CN)_6$: $K_4Fe(CN)_6 + 4HCl = 4KCl + H_4Fe(CN)_6$. Если подѣйствовать хлоромъ на $K_4Fe(CN)_6$, то Cl отниметъ отъ желтой соли одинъ атомъ калія и тогда останется соль состава $K_3Fe(CN)_6$: $K_4Fe(CN)_6 + Cl = KCl + K_3Fe(CN)_6$; послѣдняя соль выдѣляется изъ раствора въ безводныхъ кристаллахъ краснаго цвѣта; она называется желѣзно-синеродистымъ каліемъ, или красною солью (носитъ также названіе соли Гмелина). Разсматриваемой соли соотвѣтствуетъ желѣзносинеродистая кислота $H_3Fe(CN)_6$. Если мы подвергнемъ электролизу кислоты $H_4Fe(CN)_6$ и $H_3Fe(CN)_6$, то водородъ ихъ выдѣлится на катодѣ, а на анодѣ получится группа — $Fe(CN)_6$. (Въ желѣзной соли эта группа 4-хъ-атомна, въ красной — 3-хъ-атомна). Это показываетъ, что въ данныхъ кислотахъ желѣзо очень тѣсно связано съ ціановой группой (CN). Если на какую-нибудь закисную соль желѣза подѣйствовать сѣрнистымъ аммоніемъ $(NH_4)_2S$, то получится черный осадокъ сѣрнистаго желѣза FeS: $FeSO_4 + (NH_4)_2S = FeS + (NH_4)_2SO_4$; въ желтой-же или красной соли нельзя доказать присутствія

желѣза при помощи $(NH_4)_2S$, такъ какъ не получается при этомъ сѣрнистаго желѣза. Для того, чтобы такой реакціей доказать присутствіе Fe въ желтой или красной соли, нужно послѣднія предварительно разрушить, а затѣмъ только дѣйствовать сѣрнистымъ аммоніемъ, тогда и получимъ FeS.

Желтая и красная соли представляютъ прекрасные реактивы на желѣзныя соли: первая — на окисныя соли желѣза, вторая — на закисныя. Если къ раствору какой-нибудь соли окиси желѣза, напр. $FeCl_3$, прибавить раствора желтой соли, то получается осадокъ синяго цвѣта, такъ наз. Берлинская лазурь состава $F'''_4(FeCy_6)_3$: $3K_4FeCy_6 + 4FeCl_3 = Fe_4(FeCy_6)_3 + 12KCl$. Если смѣшать красную соль съ какой-нибудь солью закиси желѣза, напр, $FeCl_2$, то также получается синій осадокъ, носящій названіе Турнбульской сини, состава $Fe''_3(FeCy_6)_2$: $2K_3FeCy_6 + 3FeCl_2 = Fe''_3(FeCy_6)_2 + 6KCl$. Указаннымя реакціями можно открыть самыя ничтожныя количества солей закиси и окиси желѣза. Берлинская лазурь и Турнбульская синь принадлежатъ къ коллоиднымъ веществамъ и могутъ быть получены въ растворѣ. Какъ Берлинская лазурь, такъ и Турнбульская синь представляютъ собою извѣстныя краски. По окрашиванію ихъ нельзя отличить другъ отъ друга (обѣ синяго цвѣта); сдѣлать это можно лишь при помощи химическихъ реакцій. Именно, если мы къ Берлинской лазури прибавимъ ѣдкой щелочи, напр., NaOH, то послѣдняя разложитъ Берлинскую лазурь, при чемъ образуется натровая соль желѣзисто-синеродистой кислоты и окись желѣза, которая представляетъ собою бурый ссадокъ. Если же мы прибавимъ ѣдкой щелочи къ Турнбульской сини, то продуктами разложенія являются натровая соль желѣзносинеродистой кислоты и гидратъ закиси желѣза, представляющій собою грязно-зеленый осадокъ. Замѣтимъ еще, что если мы къ желтой соли прибавимъ вмѣсто окисной соли желѣза соль закисную, то получимъ свѣтло-голубой, почти бѣлый осадокъ, скоро окисляющійся на воздухѣ и переходящій въ Берлинскую лазурь; съ другой стороны, если къ красной соли прибавить не закисную, а окисную соль желѣза, то осадка не получится, а появится только темно-бурое окрашиваніе. Для полученія же осадка необходимо дѣйствовать на желтую соль окисною солью (получается Бер-

линская лазурь, а на красную соль закисною солью (тогда образуется синій осадокъ Турнбульской сини).

Есть еще такъ наз. роданистыя соединенія, для которыхъ характерною является одноатомная группа CNS (или сокращенно CyS). Если ціанистый калій (KCy) сплавлятъ съ сѣрой, то получимъ роданистый калій, представляющій растворимую соль состава KCyS. Прибавивъ къ раствору KCyS растворъ $FeCl_3$, получимъ роданистое желѣзо $Fe(CyS)_3$ — соль, растворяющуюся въ водѣ съ темнокраснымъ цвѣтомъ.

Нахожденіе желѣза въ природѣ. Желѣзо встрѣчается въ природѣ въ видѣ двусѣрнистаго соединенія, такъ называемаго желѣзнаго колчедана FeS_2, который представляетъ собою соединеніе сѣро-желтаго цвѣта съ металлическимъ блескомъ. Но металлическое желѣзо не добывается изъ желѣзнаго колчедана, такъ какъ этимъ путемъ добытое желѣзо содержитъ много сѣры и потому хрупко. Все количество желѣза получается изъ окисныхъ рудъ, каковыми являются: 1) окись желѣза, такъ называемый красный желѣзнякъ — Fe_2O_3; 2) гидратъ окиси желѣза, такъ называемый бурый желѣзнякъ — $Fe_2O_3.3H_2O$; 3) углекислая закись желѣза, или желѣзный шпатъ (многія соли угольной кислоты называются шпатами); 4) соединеніе закиси и окиси желѣза или магнитный желѣзнякъ $Fe_3O_4 = FeO.Fe_2O_3$, Магнитный желѣзнякъ представляетъ естественный магнитъ. Въ самородномъ состояніи Fe не встрѣчается на землѣ, такъ какъ оно легко окисляется подъ дѣйствіемъ влажнаго воздуха; изрѣдка встрѣчается самородное желѣзо въ метеорныхъ камняхъ. Различаются 3 сорта металлическаго Fe: 1) чугунъ, 2) сталь и 3) ковкое желѣзо. Чугунъ характеризуется крупно-кристаллическимъ сложеніемъ и хрупкостью. Сталь имѣетъ мелкозернистое строеніе и отличается твердостью. Ковкое желѣзо имѣетъ жилистое строеніе, оно трудно ломается. Желѣзо всегда содержитъ примѣсь углерода, и различные сорта желѣза обусловливаются различнымъ процентнымъ содержаніемъ углерода. Именно: чугунъ больше всѣхъ сортовъ содержитъ углерода отъ 1% до 5%; сталь — отъ $^1/_2$ до 1%, а ковкое желѣзо содержитъ углерода меньше $^1/_2$ %.

Добываніе желѣза изъ желѣзныхъ рудъ. Прежде ковкое желѣзо добывали прямо изъ рудъ. Теперь-же изъ рудъ получаютъ чугунъ, а изъ послѣдняго уже приготовляютъ сталь и

ковкое желѣзо. Переработка желѣзныхъ рудъ производится въ такъ наз. доменныхъ печахъ, или домнахъ. Доменная печь представляетъ собою высокую башню, нижняя часть которой оканчивается почти цилиндрическимъ углубленіемъ — горномъ; черезъ особыя трубы, расположенныя по сторонамъ горна, вдуваютъ въ доменную печь воздухъ. Черезъ верхнее отверстіе печи въ нее вводятъ: 1) желѣзныя руды (онѣ всегда содержатъ подмѣси), 2) плавень, или флюсъ, 3) каменный уголь; потомъ опять слѣдуютъ желѣзныя руды, за ними снова плавень и каменный уголь и т. д. Плавнемъ называется такое вещество, которое вмѣстѣ съ рудною подмѣсью даетъ легкоплавкую, стеклообразную массу, называемую шлакомъ. Сами по себѣ подмѣси желѣзной руды не плавятся, но, если къ нимъ прибавить песку и извести, то изъ смѣси этой получается легкоплавкій шлакъ, который стекаетъ на дно печи поверхъ болѣе тяжелаго чугуна и предохраняетъ послѣдній отъ окисленія, которое могло-бы происходить отъ вдуваемаго въ печь воздуха. Каменный уголь зажигаютъ, и онъ горитъ на счетъ кислорода вдуваемаго воздуха. Каменный уголь вводится для возстановленія желѣзной руды, т. е., для отнятія отъ нея кислорода, при чемъ образуется CO_2 и металлическое Fe. При накаливаніи возстановленнаго желѣза послѣднее превращается въ чугунъ, который является продуктомъ соединенія расплавленнаго желѣза съ углеродомъ. Развивающееся при горѣніи угля тепло расплавляетъ какъ образовавшійся чугунъ (плав. при 1400°), такъ и шлаки, при чемъ и чугунъ, и шлаки стекаютъ на дно печи, откуда вытекаютъ чрезъ находящіяся въ горнѣ отверстія. Доменная печь работаетъ безпрерывно и днемъ, и ночью, и можетъ служить въ теченіе приблизительно 15 лѣтъ.

Чугунъ бываетъ двухъ сортовъ: 1) бѣлый и 2) сѣрый. Это различіе зависитъ, во первыхъ, отъ способа охлажденія чугуна, образующагося въ доменной печи. Если охлажденіе производить быстро, то образуется бѣлый чугунъ, характеризующійся бѣловато-сѣрымъ, матовымъ блескомъ, кристаллическимъ строеніемъ въ изломѣ. Если-же расплавленный чугунъ охлаждать медленно, то образуется сѣрый чугунъ. Послѣдній сѣраго цвѣта, мелкозернистаго строенія, не столь хрупокъ. Во вторыхъ, сортъ чугуна зависитъ отъ состава руды: изъ руды, содержащей много марганца, получается бѣлый чугунъ,

при маломъ же содержаніи марганца получается сѣрый чугунъ. Расплавленный чугунъ отливастся въ формы.

Какъ уже сказано выше, чугунъ служитъ матеріаломъ для приготовленія стали и ковкаго желѣза. Сущность этой переработки состоитъ въ выдѣленіи изъ чугуна значительнаго количества находящагося въ немъ углерода. Достигаютъ этого путемъ окисленія, причемъ кислородъ воздуха соединяется съ углеродомъ чугуна, и остается тѣло съ меньшимъ содержаніемъ углерода. Такимъ образомъ можно чугунъ превратить сначала въ сталь, а потомъ продолженіемъ указаннаго процесса и въ ковкое жѣлезо. Способовъ такой переработки существуетъ нѣсколько.

1) Пудлингованіе. На плоскихъ печахъ помѣщаютъ чугунъ и уголь, послѣдній зажигаютъ, и онъ горитъ на счетъ кислорода воздуха, вдуваемаго черезъ особыя отверстія; при этомъ работникъ постоянно помѣшиваетъ расплавленную массу чугуна съ цѣлью непрерывнаго соприкосновенія ея съ кислородомъ воздуха; кислородъ отнимаетъ отъ чугуна углеродъ; такимъ образомъ получается сталь и ковкое желѣзо.

2) Бессемерованіе. Въ грушевидныхъ желѣзныхъ сосудахъ, называемыхъ конверторами, пропускаютъ въ находящійся тамъ расплавленный чугунъ черезъ ситообразное дно струю воздуха, имѣющаго значительное давленіе. На счетъ пузырьковъ кислорода, проникающихъ черезъ массу чугуна, происходитъ горѣніе чугуна (именно, его составныхъ частей: чистаго желѣза и углерода), но углеродъ сгораетъ въ относительно большемъ количествѣ, чѣмъ желѣзо, почему и получается масса, болѣе бѣдная углеродомъ, чѣмъ чугунъ. Такимъ образомъ получается сталь, а затѣмъ и ковкое желѣзо. Конверторы для вливанія чугуна и выливанія стали вращаются на осяхъ.

Можно сталь получить смѣшеніемъ въ извѣстной пропорціи чугуна и ковкаго желѣза, такъ какъ первый содержитъ углерода больше, чѣмъ сталь, а второй меньше. Возможны и другіе способы полученія. Такъ какъ все различіе между чугуномъ, сталью и ковкимъ желѣзомъ основывается на различномъ процентномъ содержаніи углерода, то можно даже ковкое желѣзо переработать въ сталь и чугунъ, увеличивая содержаніе углерода. Но это обходится гораздо дороже и потому такой спо-

собъ почти не примѣнимъ. Иногда, впрочемъ, это дѣлается въ производствѣ ножей, ножницъ и т. д.; при этомъ въ ящикѣ, гдѣ накаливаютъ желѣзо, кладутъ угольный порошокъ, который диффундируетъ въ желѣзо, такъ что послѣднее съ поверхности покрывается слоемъ стали.

Желѣзо отличается мягкостью, а сталь — способностью пріобрѣсти упругость и твердость, если послѣ прокаливанія до опредѣленной температуры подвергнуть ее быстрому охлажденію, или, какъ говорятъ, закалить. Но если закаленную сталь снова нагрѣвать и затѣмъ медленно охлаждать, то она становится мягкою, какъ желѣзо. Въ этомъ состояніи сталь называется отпущенной Степень твердости и другія свойства стали зависятъ отъ способа и температуры закаливанія и слѣдующаго за нимъ отпусканія. При нагрѣваніи стали до 220° на ея поверхности появляется желтый цвѣтъ; при дальнѣйшемъ нагрѣваніи желтый цвѣтъ переходитъ сначала въ бурый, затѣмъ въ красный, синій и, наконецъ, зеленый цвѣтъ. Изъ закаленной стали послѣ нагрѣванія до появленія желтоватаго цвѣта приготовляются хирургическіе инструменты. Сталь ржавѣетъ медленнѣе желѣза.

Кобальтъ (Co) **и никкель** (Ni). Кобальтъ и никкель во многихъ отношеніяхъ похожи на желѣзо. Они также образуютъ закиси (CoO и NiO) и окиси (Co_2O_3 и Ni_2O_3). Соли, соотвѣтствующія закисямъ Co и Ni, хорошо извѣстны и очень постоянны. Но соли, соотвѣтсвующія окисямъ, или совсѣмъ не существуютъ, или очень рѣдки. Этимъ разсматриваемые металлы отличаются отъ желѣза, которое образуетъ и соли окиси. Водныя соли закиси никкеля (т. е соли съ кристаллизаціонной водой) имѣютъ обыкновенно зеленый цвѣтъ, напр., сѣрнокислая закись никкеля $NiSO_4 + 7H_2O$, кристаллизующаяся изъ воднаго раствора въ видѣ зеленыхъ кристалловъ. Изъ другихъ закисныхъ солей укажемъ: $Ni(No_3)_2 + 6H_2O$, $NiCl_2 + 6H_2O$ и т. д. — всѣ онѣ зеленаго цвѣта, безводныя-же соли закиси никкеля обыкновенно желтаго цвѣта. Водныя соли закиси кобальта розоваго цвѣта, а безводныя обыкновенно синяго. Формулы кобальтовыхъ солей аналогичны формуламъ солей никкеля: $CoSO_4 + 7H_2O$, $CoCl_2 + 6H_2O$, $Co(NO_3)_2 + 6H_2O$ и т. д. Если водная соль теряетъ воду, то она, конечно, мѣняетъ при этомъ свой цвѣтъ. На этомъ основаніи одною изъ закисныхъ солей

кобальта, именно, хлористымъ кобальтомъ, пользуются какъ симпатическими чернилами. Если написать разведеннымъ растворомъ $CoCl_2$ на бѣлой бумагѣ, то написаннаго не будетъ видно благодаря весьма слабому розовому цвѣту, свойственному закиснымъ кобальтовымъ солямъ. Но, если такую бумажку нагрѣть, то розовая водная соль перейдетъ въ безводную синюю, и написанное проявится весьма отчетливо; при охлажденіи написанное снова изсчезнетъ.

Если къ какой-нибудь закисной соли никкеля прибавить ѣдкой щелочи (KOH или NaOH), то получается гидратъ закиси никкеля состава $Ni(OH)_2$, осадокъ зеленоватаго цвѣта; при нагрѣваніи гидратъ этотъ теряетъ воду и превращается въ безводную закись, NiO — черный порошокъ. Если же къ закисной соли кобальта прибавить ѣдкой щелочи, то сначала образуется осадокъ основной соли синяго цвѣта, но при кипяченіи этого осадка съ избыткомъ щелочи выдѣляется розовый осадокъ водной закиси кобальта $Co(OH)_2$. Изъ гидратовъ закисей кобальта и никкеля можно получить гидраты окисей, если на первые подѣйствовать хлорноватистокислымъ натріемъ или хлорной водой въ присутствіи ѣдкой щелочи. Какъ гидратъ окиси никкеля $Ni(OH)_3$, такъ и гидратъ окиси кобальта $Co(OH)_3$, представляютъ осадки чернаго цвѣта; при растворѐніи этихъ гидратовъ окисей въ кислотахъ (напр., въ HCl), мы должны были-бы ожидать образованія окисныхъ солей никкеля и кобальта ($NiCl_3$ и $CoCl_3$), но эти соли тотчасъ распадаются на соли закиси ($NiCl_2$ или $CoCl_2$) и свободный хлоръ. Интересно, какъ реагируютъ никкелевыя и кобальтовыя соли на амміакъ. Если къ соли никкеля прибавить NH_3, то получается голубой растворъ, при чемъ окрашиваніе не измѣняется. Если къ соли кобальта прибавить NH_3, то амміачный растворъ поглощаетъ кислородъ воздуха, бурѣетъ, и образуются различныя кобальто-амміачныя соли, такъ наз. кобальтіаки, напоминающія меркураммоніевыя соединенія.

Укажемъ еще одно соединеніе кобальта — кобальто-синеродистый калій K_3CoC_6 — свѣтложелтое соединеніе, аналогичное желѣзно-синеродистому калію (K_3FeCy_6); этой каліевой соли соотвѣтсвуетъ сложная кобальто-синеродистая кис. H_3CoCy_6.

Въ природѣ кобальтъ встрѣчается, во первыхъ, въ видѣ мышьяковистаго, или шпейсоваго кобальта $CoAS_2$, который находится преимущественно въ Саксоніи, во вторыхъ, въ видѣ

кобальтоваго блеска $CoAs_2 . CoS_2$, встрѣчающагося въ Швеціи, Норвегіи, на Кавказѣ. Никкель встрѣчается, во первыхъ, въ видѣ никкелеваго блеска $NiAs_2 . 2NiS_2$; во вторыхъ, въ видѣ купферъ-никкеля NiAs. Купферъ-никкель находится въ Саксоніи и Богеміи. Названіе свое онъ получилъ оттого, что саксонскіе рудокопы первоначально приняли залежи купферъ-никкеля за мѣдную руду. Въ средніе вѣка предполагали присутствіе мѣди въ кобальтовыхъ и никкелевыхъ рудахъ, но, такъ какъ мѣдь, несмотря на всѣ старанія не могла быть никоимъ образомъ извлечена изъ этихъ рудъ, то металламъ и дали названія: кобальтъ (порусски: домовой) и никкель (капризный). Никкель встрѣчается еще въ Саксоніи въ видѣ никкелевой соли кремневой кислоты, наз. гарнеритомъ $NiSiO_3$

Отъ кобальтовыхъ рудъ при обжиганіи ихъ получается остатокъ, носящій названіе саффлера, состоящій отчасти изъ закиси кобальта. Саффлеръ примѣшиваютъ къ стеклу, и кремнеземъ послѣдняго, соединяясь съ закисью кобальта, находящейся въ саффлерѣ, пріобрѣтаетъ синій цвѣтъ. Такое стеклю носитъ названіе кобальтовой сини, или шмальты. Шмальта не измѣняется на воздухѣ даже при высокой температурѣ и можетъ служить (въ видѣ тонкаго порошка) прекрасною синею краскою. (Въ настоящее время она служитъ для окрашиванія стекла, фаянса и фарфора).

Металлическіе Co и Ni получаются изъ рудъ слѣдующимъ образомъ: руды обжигаютъ, причемъ получаются закиси разсматриваемыхъ металловъ; закиси эти смѣшиваютъ съ мукой и дѣлаютъ тѣсто; послѣднее разрѣзаютъ на кубики и подвергаютъ прокаливанію съ углемъ; уголь при этомъ скоро смѣшивается съ кубиками закисей металловъ и возстановляетъ послѣднія; такимъ образомъ получаются чистые металлы въ видѣ кубиковъ. Никкель употребляется для никкелированія и для приготовленія нѣкоторыхъ сплавовъ: мельхіора, аргентана, нейзильбера (о нихъ мы уже говорили). Германская мелкая монета чеканится изъ сплава мѣди и никкеля Въ Швейцаріи монеты чеканятъ изъ чистаго Ni: въ виду трудности обработки чистаго никкеля затруднена и поддѣлка монетъ. Металлическій кобальтъ не имѣетъ примѣненій.

Платиновые металлы. Къ группѣ платиновыхъ металловъ принадлежатъ: рутеній (Ru — 103), родій (Rh — 104), палла-

дій (Pd — 106), осмій (Os — 191), иридій (Jr — 193), платина (Pt — 196). Въ виду того, что эти металлы встрѣчаются въ природѣ въ смѣси другъ съ другомъ, притомъ съ преобладаніемъ платины, они называются платиновыми металлами. Группа платиновыхъ металловъ раздѣляется на двѣ подгруппы: металлы 1-й подгруппы — Ru, Rh, Pd — имѣютъ атомные вѣса, близкіе къ 100, металлы 2-й подгруппы — Os, Jr, Pt — имѣютъ атомные вѣса, близкіе къ 200. Каждый членъ второй подгруппы имѣетъ особенное сходство съ опредѣленнымъ членомъ первой подгруппы; такъ, Os особенно сходенъ съ Ru, Jr съ Rh, Pt съ Pd. Разсматриваемые металлы встрѣчаются исключительно въ самородномъ состояніи, иногда большими кусками, которые содержатъ около 90% платины и только около 10% всѣхъ остальныхъ платиновыхъ металловъ и др. примѣсей. Наибольшее количество платиновыхъ металловъ добывается на Уралѣ. Они находятся въ розсыпяхъ, откуда и вымываются. Всѣ эти металлы имѣютъ значительную плотность, потому струя воды легко отмываетъ отъ нихъ подмѣси болѣе легкихъ песку и глины. Затѣмъ, довольно уже сложнымъ путемъ отдѣляются платиновые металлы другъ отъ друга. Первый отдѣлилъ ихъ Волластонъ. Въ сороковыхъ годахъ текущаго столѣтія бывшій профессоръ нашего университета К л а у с ъ изслѣдовалъ (по порученію монетнаго двора) платиновые металлы, открылъ въ нихъ рутеній и указалъ многія замѣчательныя свойства этихъ металловъ. Всѣ платиновые металлы легко возстановляются при накаливаніи и при дѣйствіи различныхъ возстновителей, при чемъ остается чистый металлъ; всѣ они очень тугоплавки и имѣютъ сѣрый цвѣтъ. Соли ихъ имѣютъ обыкновенно красный и желтый цвѣтъ. Нѣкоторыя сложныя соли представляютъ особенно характерные яркіе цвѣта. У всѣхъ платиновыхъ металловъ имѣются соединенія, гдѣ металлы эти являются 4-хъ атомными, типа: MeO_2, $MeCl_4$ (Me — любой металлъ платиновой группы). Но какъ для платины, такъ и для другихъ металловъ разсматриваемой группы имѣются соединенія и другихъ атомностей. Между тѣмъ какъ для самой платины 4-хъ атомныя соединенія являются самыми важными и постоянными, для другихъ металловъ этой группы, напротивъ, самыми важными и постоянными являются соединенія другихъ атомностей. Такъ, Jr и Rh образуютъ преимущественно соединенія типа Me_2O_3,

$MeCl_3$, т. е., для нихъ постоянными являются соединенія 3-хъ атомныя, а 4-хъ атомныя соединенія Jr и Rh легко расщепляются. Для палладія самыми постоянными являются 2-хъ атомныя соединенія: PdO, $PdCl_2$. Осмій даетъ соединенія не только 2-хъ, 3-хъ и 4-хъ атомностей, но также одно соединеніе такой высокой атомности, которой не существуетъ ни для какого другого химическаго элемента, именно, OsO_4, здѣсь осмій является 8-ми атомнымъ элементомъ. Платиновые металлы образуютъ множество соединеній, но мы разсмотримъ лишь самыя важныя.

Палладій по внѣшнему виду нельзя отличить отъ платины, но онъ гораздо легче послѣдней (уд. вѣсъ Pd — 11,5) и отличается отъ нея еще тѣмъ, что растворяется въ азотной кислотѣ. Палладій обладаетъ способностью поглощать водородъ: одинъ объемъ Pd можетъ поглотить до 1000 об. водорода, при этомъ онъ значительно расширяется; объ этой способности Pd мы уже говорили при разсмотрѣніи диссоціаціи водяныхъ паровъ (см. стр. 145). Если палладій, поглотившій водородъ, нагрѣвать до температуры выше 130°, то онъ начинаетъ отдавать водородъ, а при прокаливаніи весь H удаляется. Такимъ образомъ, палладіемъ можно пользоваться, какъ газометромъ.

Палладіемъ можно пользоваться также для опредѣленія атомнаго вѣса кислорода. Если черезъ трубку, въ которой находится кусокъ палладія, поглотившаго опредѣленное количество водорода, пропустить струю кислорода, то водородъ палладія соединится съ кислородомъ, образуя водяныя пары. По уменьшенію вѣса куска палладія можно вычислить вѣсъ водорода, ушедшаго на образованіе водяныхъ паровъ; вычтя затѣмъ вѣсъ водорода изъ вѣса водяныхъ паровъ, получимъ вѣсъ кислорода. Такимъ образомъ мы опредѣлимъ количественный составъ воды, а слѣдовательно, и процентное содержаніе въ ней водорода и кислорода. Зная молекулярную формулу воды и принимая атомный вѣсъ водорода за единицу, можно по этимъ даннымъ вычислить атомный вѣсъ кислорода.

Изъ соединеній Pd укажемъ на іодистый палладій PdJ_2 (соотвѣтствующій закиси PdO), который получается въ видѣ чернаго, нерастворимаго въ водѣ осадка по прибавленіи KJ къ раствору хлористаго палладія. Реакція идетъ по уравненію:

$PdCl_2 + 2KJ = PdJ_2 + 2KCl$. Такимъ образомъ, $PdCl_2$ можетъ служить реактивомъ на іодъ. $PdCl_2$ и $PdBr_2$ растворимы въ водѣ.

Осмій. Осмій отличается тѣмъ, что онъ единственный платиновый металлъ, который горитъ на воздухѣ, превращаясь при этомъ въ пахучій OsO_4 — ангидридъ надосміевой кис. OsO_4 летучъ, запахъ его сильно раздражаетъ слизистыя оболочки. Осміевый ангидридъ раскисляется очень легко; между прочимъ, органическія вещества раскисляютъ его съ различною скоростью, на этомъ основаніи осміевымъ ангидридомъ пользуются для смачиванія микроскопическихъ, особенно нервныхъ препаратовъ, которые, благодаря его возстановленію, окрашиваются въ черный цвѣтъ и тогда контуры препаратовъ ясно выступаютъ.

Иридій всегда находится въ смѣси съ платиной. Иридіевыя соединенія отличаются отъ платиновыхъ тѣмъ, что они (иридіевыя) темнѣе, что и даетъ возможность судить о содержаніи иридія въ платиновыхъ соединеніяхъ; напр., чистая $PtCl_4$ имѣетъ свѣтло-оранжевый цвѣтъ, а съ примѣсью иридія — темный.

Платина. Изъ платиновыхъ соединеній самое важное — хлорная платина $PtCl_4$, которая получается въ видѣ красно-бурой расплывающейся массы при растореніи мет. платины въ царской водкѣ и выпариваніи раствора. При прокаливаніи $PtCl_4$ теряетъ два атома Cl и переходитъ въ хлористую платину (состава $PtCl_2$), представляющую собой зеленоватобурый порошокъ. $PtCl_4$ обладаетъ способностью соединяться съ HCl и хлористыми соединеніями щелочныхъ металловъ. $2HCl.PtCl_4$ (или H_2PtCl_6) — желтаго цвѣта, аналогична кремнефтористоводородной кислотѣ; замѣщая въ этомъ соединеніи H металломъ, получаемъ соотвѣтствующія двойныя соли: хлороплатинатъ натрія $2NaCl.PtCl_4$ (или Na_2PtCl_6), хлороплатинатъ калія $2KCl.PtCl_4$ (K_2PtCl_6). Первая изъ названныхъ солей растворима въ водѣ, а послѣдняя соль не растворима (осадокъ желтаго цвѣта). О нихъ мы уже говорили при отдѣленіи K отъ Na. Есть также аммоніевая соль — $2NH_4Cl.PtCl_4$ — желтое соединеніе, нерастворимое въ водѣ. Если эту аммоніевую двойную соль прокалить, то NH_3 и Cl улетучиваются и остается такъ наз. губчатая платина; это рыхлый платиновый порошокъ, обладающій способностью сгущать различные газы, напр., водородъ (см. водородное огниво Деберейнера стр. 14). Платина

образуетъ еще одну сложную кис. — платиносинеродистую, $2HCy.PtCy_2$, похожую на желтую соль, но отличающуюся тѣмъ, что въ ней вмѣсто Fe находится Pt, а вмѣсто 4HCy — 2HCy. Этой кислотѣ соотвѣтствуютъ соли, напр., каліевая 2KCy. $PtCy_2$ — платиносинеродистый калій; соль эта получается, если къ раствору KCy прибавить $PtCl_2$; при выпариваніи она выдѣляется въ видѣ кристалловъ. Всѣ соли платиносинеродистой кислоты обладаютъ замѣчательною игрою цвѣтовъ, такъ наз. дихроизмомъ. Такъ, каліевая соль, если смотрѣть сквозь нее, просвѣчиваетъ желтымъ цвѣтомъ, а отраженные отъ нея свѣтовые лучи — ярко голубые. Есть также баріевая, магнезіальная и др. соли. Особенно красива магнезіальная соль — $MgCy_2.PtCy_2$. Она кристаллизуется въ квадратныхъ призмахъ, боковыя площади которыхъ отражаютъ металлически-зеленый цвѣтъ, а основанія — красный; просвѣчиваніе во всѣхъ направленіяхъ красное. Растворъ этой соли въ водѣ безцвѣтенъ. Существуетъ, наконецъ, многочисленный рядъ соединеній платиновыхъ солей съ NH_3, напр.: $PtCl_2(NH_3)_4$. Есть также сложная соль состава — $5K_2PtCy_4 + K_2PtCy_4Cl_2 + 21H_2O$, имѣетъ видъ мѣди.

Серебро (Ag = 108). Химически чистое серебро представляетъ очень бѣлый и мягкій металлъ; чтобы придать серебру твердость, его сплавляютъ съ другими металлами, обыкновенно съ мѣдью.

Для опредѣленія процентнаго содержанія Ag и Cu въ различныхъ сплавахъ пользуются такъ наз. пробирнымъ камнемъ и иголками, сдѣланными — одна изъ чистаго Ag, другія изъ Ag и Cu въ различныхъ процентныхъ отношеніяхъ. Иголка изъ чистаго Ag оставляетъ на пробирномъ камнѣ черту бѣлую, иголка же, содержащая примѣсь Cu, даетъ болѣе темную черту, и чѣмъ больше въ ней Cu, тѣмъ черта будетъ темнѣе. Испытуемымъ предметомъ дѣлаютъ черту на пробирномъ камнѣ и сравниваютъ, какая изъ имѣющихся иголокъ оставляетъ на пробирномъ камнѣ черту такого-же цвѣта. А такъ какъ процентное содержаніе Ag и Cu въ иголкахъ заранѣе извѣстно, то изъ этого сравненія можно (приблизительно) заключить о процентномъ содержаніи Ag и Cu и въ данномъ предметѣ. Цѣнность серебрянаго предмета зависитъ отъ содержанія въ немъ чистаго серебра; поэтому, во многихъ странахъ обозначаютъ на сере-

бряныхъ издѣліяхъ такъ наз. пробу, т. е., относительное количество чистаго Ag, содержащееся въ данномъ предметѣ. Наше обыкновенное серебро 84-ой пробы; это значитъ, что на каждые 96 золотниковъ вѣса серебряной вещи приходится 84 золотника чистаго серебра и 12 золотниковъ мѣди (лигатуры). Если выразить это отношеніе въ процентахъ, то получимъ: серебра — $\frac{84}{96} \cdot 100 = 87{,}5\%$, мѣди — $\frac{12}{96} \cdot 100 = 12{,}5\%$. Есть серебряные предметы и 72-ой пробы, т. е, содержащіе на каждые 96 золотниковъ своего вѣса 72 зол. Ag и 24 зол. Cu.

II Для пробированія серебра кромѣ пробнаго камня употребляютъ еще способъ капелированія. Испытуемый серебряный предметъ содержащій примѣсь мѣди, помѣщаютъ въ такъ наз. капель, т е., пористую чашечку, сдѣланную изъ костяной золы, и прибавляютъ немного свинца. Нѣсколько такихъ капелей ставятъ въ глиняный полуцилиндрическій сосудъ, открытый спереди для доступа воздуха и называемый муфелемъ. Муфель помѣщаютъ затѣмъ въ печь, гдѣ онъ сильно нагрѣвается, причемъ примѣси Cu и Pb превращаются въ окиси этихъ металловъ и сплавляются, серебро-же, какъ всѣ благородные металлы, не окисляется. Пористая масса капели обладаетъ способностью впитывать въ себя окиси металловъ, но не впитываетъ неокисленныхъ металловъ. Такимъ образомъ, чистое Ag остается въ видѣ блестящей капли (королька). Если взвѣсить количество взятаго сплава и количество оставшагося Ag, то можно вычислить пробу. Итакъ, сущность капелированія заключается въ отдѣленіи окисляемыхъ металловъ отъ чистаго Ag, неспособнаго окисляться. Свинецъ прибавляется потому, что трудно плавящаяся сама по себѣ окись Cu легко плавится вмѣстѣ съ окисью свинца.

III Пробу серебрянаго предмета можно опредѣлить также выдѣленіемъ серебра въ видѣ хлористаго соединенія. Данный серебряный предметъ, напр., монету, растворяютъ въ HNO_3 и прибавляютъ къ раствору NaCl; тогда получается бѣлый осадокъ хлористаго серебра (AgCl), другіе же металлы остаются въ растворѣ. Опредѣливши вѣсъ осадка AgCl, можно вычислить количество чистаго Ag, находящагося въ монетѣ, а, слѣдовательно, и ея пробу.

Серебро въ самородномъ состояніи встрѣчается рѣдко. Главная масса Ag получается изъ Ag_2S (сѣрнистое серебро), представляющаго собою подмѣсь свинцоваго блеска (PbS). Для извлеченія серебра изъ этой руды, ее расплавляютъ при доступѣ воздуха; кислородъ воздуха отнимаетъ сѣру отъ PbS и Ag_2S, образуя SO_2, и окисляетъ свинецъ въ окись PbO, между тѣмъ какъ серебро не подвергается окисленію. PbO плавится въ подвижную жидкость и легко удаляется, серебро же при этомъ остается въ металлическомъ видѣ. Такой способъ обработки называется трейбованіемъ. Можно далѣе полученную окись свинца сплавлять съ углемъ, тогда образуется CO_2 и металлическій Pb, не содержащій серебра, такъ наз. мягкій свинецъ (Когда имѣется примѣсь серебра, то свинецъ обладаетъ твердостью). При маломъ содержаніи серебра въ свинцовой рудѣ употребляется еще способъ обработки, служащій для обогащенія свинца серебромъ — способъ Паттисона. Онъ основывается на томъ, что при охлажденіи сплавленаго свинца, содержащаго серебро, сперва кристаллизуется свинецъ, и процентное содержаніе серебра въ незастывшей массѣ, такимъ образомъ, возрастаетъ по мѣрѣ извлеченія кристалловъ свинца. Окончательное отдѣленіе Ag и въ этомъ случаѣ производится по способу трейбованія.

Серебро во всѣхъ соединеніяхъ является (подобно щелочнымъ металламъ) одноатомнымъ элементомъ. Оно даетъ окись серебра Ag_2O (черный осадокъ) и гидратъ окиси AgOH, представляющій собою трудно растворимое въ водѣ основаніе. Кромѣ окиси есть еще и перекись AgO и недокись Ag_4O, но солей, имъ соотвѣтствующихъ нѣтъ; всѣ серебряныя соли отвѣчаютъ окиси серебра. Азотнокислое серебро $AgNO_3$ — самое важное соединеніе. Оно носитъ названіе адскаго камня, или ляписа, и имѣетъ примѣненіе въ медицинѣ для прижиганія ранъ. Окисляя органическія ткани, адскій камень самъ раскисляется и оставляетъ на мѣстѣ прикосновенія слой чернаго металлическаго серебра (черный цвѣтъ металлическаго Ag зависитъ здѣсь отъ его порошкообразнаго мелкораспредѣленнаго состоянія). Образовавшіяся черныя пятна исчезаютъ, если дѣйствовать на нихъ растворомъ ціанистаго калія. $AgNO_3$ получается при раствореніи чистаго Ag въ HNO_3; при выпариваніи раствора оно выдѣляется въ видѣ безцвѣтныхъ кристалловъ Полученные

безцвѣтные кристаллы расплавляютъ и выливаютъ въ формы; образуются бѣлыя, твердыя палочки. $AgNO_3$ сохраняется въ темныхъ банкахъ, такъ какъ солнечный свѣтъ способствуетъ его возстановленію, а слѣд., и почернѣнію. $AgNO_3$ легко растворимо въ водѣ. Серебряная соль сѣрной кис. Ag_2SO_4 получается въ видѣ кристаллическаго порошка при раствореніи металлическаго Ag въ концентрированной H_2SO_4; оно трудно растворяется въ водѣ. Если къ $AgNO_3$ прибавить KOH, то получается темнобурый осадокъ AgOH; при кипяченіи этого осадка отщепляется вода и остается черный осадокъ Ag_2O: $2AgOH = Ag_2O + H_2O$. Съ NaCl азотнокислое серебро образуетъ бѣлый творожистый осадокъ хлористаго серебра AgCl; реагируя съ NaBr, $AgNO_3$ даетъ AgBr — бѣлый осадокъ съ нѣсколько желтоватымъ оттѣнкомъ, а при взаимодѣйствіи $AgNO_3$ и KJ получается AgJ — желтоватый осадокъ. Эти галоидно-серебряныя соли не растворимы въ кислотахъ, но растворимы въ NH_3 (кромѣ AgJ), при чемъ получаются двойныя соли. Вообще, всѣ соли Ag растворяются въ NH_3. Если растворъ галоидо-серебряной соли въ NH_3 нейтрализовать кислотой, то снова выдѣляется осадокъ серебряной соли. Металлическое Ag не растворяется въ NH_3; поэтому, если къ амміачно-серебряному соединенію прибавитъ какое-нибудь раскисляющее вещество, то осаждается металлическое Ag.

Чистое серебро получается изъ его соединеній или смѣсей слѣдующимъ образомъ: серебряный, напр., сплавъ растворяютъ въ HNO_3 и прибавляютъ NaCl, при этомъ образуется осадокъ AgCl; послѣдній промываютъ, высушиваютъ и прокаливаютъ въ смѣси съ содой; продуктами прокаливанія являются металлическое Ag, NaCl, CO_2 и O (реакція идетъ по уравненію: $2AgCl + Na_2CO_3 = 2Ag + 2NaCl + CO_2 + O$). При прокаливаніи солей неблагородныхъ металловъ съ содой мы получаемъ окиси этихъ металловъ, но окиси благородныхъ металловъ легко расщепляются на чистый металлъ и кислородъ.

Принципъ фотографіи. Галоидныя соединенія серебра очень похожи другъ на друга и обладаютъ слѣдующимъ свойствомъ: подъ вліяніемъ солнечнаго свѣта (или свѣта испускаемаго магніемъ) они чернѣютъ. Дѣло въ томъ, что солнечные лучи разлагаютъ AgCl (resp. AgBr и AgJ), 2AgCl даютъ: $Ag_2Cl + Cl$ (Ag_2Cl — темнофіолетоваго цвѣта). Такое свойство галоидо-

серебряныхъ солей дало возможность развиться искусству фотографированія. Сущность фотографіи заключается въ слѣдующемъ. Возьмемъ кусокъ бумаги и помѣстимъ его сначала въ растворъ $AgNO_3$, а потомъ въ растворъ NaCl, тогда на бумагѣ образуется тонкій слой AgCl. Если, далѣе, такую бумагу покроемъ какой-нибудь вырѣзанной фигурой и выставимъ ее на солнечный свѣтъ, то на открытыхъ мѣстахъ будетъ происходить указанная реакція — образуется томнофіолетовое полухлористое серебро (Ag_2Cl). Если на такую бумагу подѣйствуемъ какимъ-нибудь возстановляющимъ веществомъ (они извѣстны въ фотографіи подъ названіемъ проявителей) то Ag_2Cl подъ вліяніемъ проявителя разложится на 2Ag и Cl, и тѣ мѣста бумаги, на которыя дѣйствовалъ свѣтъ, почернѣютъ отъ выдѣлившагося металлическаго серебра. Чтобы упрочить полученный теперь на бумагѣ рисунокъ (фиксировать) промываютъ бумагу растворомъ натровой соли сѣрноватистой кислоты ($Na_2S_2O_3$), которая растворяетъ неразложившееся хлористое серебро (AgCl) и оставляетъ нерастворимое въ ней чистое Ag. Такимъ образомъ, получается прочная картина, на которую свѣтъ уже не дѣйствуетъ.

Изъ соединеній Ag укажемъ еще ціанистое — AgCy и роданистое серебро AgCyS, которыя во многомъ похожи на галоидныя соединенія серебра.

Золото. (Au — 198). Золото встрѣчается исключительно въ самородномъ состояніи на Уралѣ, въ Австраліи, въ Калифорніи — въ видѣ золотыхъ розсыпей. Изъ нихъ золото добывается механическимъ отдѣленіемъ отъ песка при помощи воды: вода уноситъ болѣе легкія части песка и земли и оставляетъ тяжелыя частицы золота. Золото не растворяется ни въ кислотахъ, ни въ щелочахъ; оно растворимо лишь въ царской водкѣ. При этомъ растворѐніи получается смѣсь треххлористаго ($AuCl_3$) и однохлористаго (AuCl) золота, первое — въ преобладающемъ количествѣ. Хлорное золото $AuCl_3$, соединенія желтаго цвѣта, отвѣчаетъ окиси золота Au_2O_3; AuCl отвѣчаетъ закиси золота AuO. При нагрѣваніи $AuCl_3$ распадается на однохлористое золото AuCl и Cl; но при кипяченіи съ водой AuCl въ свою очередь разлагается на $AuCl_3$ и металличес:ое Au ($3AuCl = AuCl_3 + Au_2$). Другія соли золота очень непостоянны и встрѣчаются чрезвычайно рѣдко. Если къ $AuCl_3$ прилить KOH, то получается гидратъ окиси золота $Au(OH)_3$

(кристаллическій желтый порошокъ); при 100° онъ теряетъ воду, образуя Au_2O_3. Существуютъ также двойныя соли золота: $KCl . AuCl_3$ (желтаго цвѣта) $KCl . AuCl$; $KCy . AuCy_3$, $KCy . AuCy$. Послѣднимъ соединеніемъ ($KCy . AuCy$) пользуются для золоченія помощью гальваническаго тока. Чистое золото есть металлъ желтаго цвѣта; его удѣльный вѣсъ 19,5; золото не способно окисляться ни при какой температурѣ. Если къ раствору $AuCl_3$ прибавить щавелевой кислоты или желѣзнаго купороса, то выдѣляется мелкораспредѣленное Au темно-бураго цвѣта. Золото отъ другихъ металловъ отдѣляется кипяченіемъ съ концентрированной H_2SO_4; при этомъ всѣ металлы перейдутъ въ растворъ, а золото (также платина) остается неизмѣненнымъ.

Законъ Дюлонга и Пти. Намъ уже извѣстно, что по данной плотности паровъ какого-нибудь соединенія можно опредѣлить его молекулярный вѣсъ; если, далѣе, знать атомные вѣса всѣхъ элементовъ даннаго соединенія кромѣ одного, то можно опредѣлить атомный вѣсъ этого послѣдняго. Такъ, молекулярный вѣсъ сѣроводорода H_2S, опредѣленный по плотности, равенъ 34; атомный вѣсъ H = 1, слѣдовательно, атомный вѣсъ сѣры = 34 — 2 = 32. Но необходимымъ условіемъ для такого опредѣленія молекулярнаго и атомнаго вѣсовъ является летучесть соединенія. Между тѣмъ, существуетъ много соединеній почти или вовсе нелетучихъ, и въ этомъ случаѣ нельзя пользоваться закономъ Авогадро. Для опредѣленія атомнаго вѣса такихъ соединеній можетъ служить законъ Дюлонга и Пти: произведеніе изъ теплоемкости*) элемента въ твердомъ состояніи на его атомный вѣсъ есть величина постоянная и равняется 6,6. Законъ этотъ относится только къ элементамъ, т. е., простымъ тѣламъ, а не къ сложнымъ. Если теплоемкость элемента обозначимъ буквою C, а его атомный вѣсъ буквою A, то будемъ имѣть: $A \times C = 6,6$. Изъ этой формулы видно что атомный вѣсъ обратно пропорціоналенъ теплоемкости даннаго элемента Та-

*) Теплоемкостью, или удѣльною теплотою тѣла наз. то количество тепла, которое необходимо для нагрѣванія единицы массы, или вѣса его на 1 градусъ. Теплоемкость различныхъ элементовъ различна.

кимъ образомъ, опредѣливъ непосредственнымъ опытомъ теплоемкость элемента, можно затѣмъ вычислить его атомный вѣсъ; напр. теплоемкость литія = 0,94; атомный же вѣсъ = 6,6 : 0,94 = = 7, теплоемкость Hg = 0.033, слѣдоват., атомный вѣсъ = 6,6 : 0,033 = 200 и т. п. Если мы то количество теплоты, которое требуется для нагрѣванія одного атома какого-нибудь элемента на 1 градусъ, назовемъ атомной теплотой, то прямымъ слѣдствіемъ закона Дюлонга и Пти является слѣдующее положеніе: атомныя теплоты различныхъ элементовъ равны.

Закону Дюлонга и Пти подчиняются всѣ металлы, но не всѣ металлоиды, въ особенности тѣ изъ послѣднихъ, атомный вѣсъ которыхъ меньше 30; такъ, у бора (B), углерода (C — въ видѣ графита или алмаза) и кремнія (Si) произведеніе теплоемкости на атомный вѣсъ равняется приблизительно тремъ.

Изоморфизмъ. Есть еще одинъ способъ для опредѣленія атомнаго вѣса: онъ основывается на изоморфизмѣ. Изоморфными, какъ мы не разъ упоминали, называются такія соединенія, которыя кристаллизуются въ одинаковыхъ кристаллическихъ формахъ; замѣчено, что изоморфныя вещества имѣютъ одинаковое число атомовъ въ частицѣ и сходныя частичныя формулы. Изъ смѣси растворовъ двухъ изоморфныхъ веществъ, напр., алюминіевыхъ и хромовыхъ квасцовъ, кристаллизуются смѣшанные кристаллы. Если мы погрузимъ безцвѣтные кристаллы алюминіевыхъ квасцовъ въ насыщенный растворъ хромовыхъ квасцовъ (фіолетоваго цвѣта), то послѣдніе отлагаются цвѣтнымъ слоемъ на безцвѣтныхъ кристаллахъ алюминіевыхъ квасцовъ. Кристаллъ алюминіевыхъ квасцовъ продолжаетъ расти въ растворѣ хромовыхъ квасцовъ, какъ если-бы онъ находился въ собственномъ маточномъ растворѣ.

Какъ опредѣляется атомный вѣсъ элементовъ при помощи изоморфизма? Положимъ, что намъ нужно опредѣлить атомный вѣсъ цирконія (Zr). Извѣстно, что Zr и Si даютъ соли, кристаллизующіяся въ одинаковыхъ кристаллическихъ формахъ, напр., каліевая соль кремнефтористоводородной и каліевая соль цирконіевофтористоводородной кислотъ. Предполагая, что эти изоморфныя соединенія имѣютъ аналогичныя формулы и что формула соли кремнефтористоводородной кислоты точно установлена (K_2SiF_6), мы и для соли цирконіево-фтористоводородной

кислоты пишемъ формулу K_2ZrF_6. Если мы знаемъ, далѣе, вѣсовыя отношенія Zr, K и F въ этой соли и атомные вѣса двухъ послѣднихъ элементовъ, то легко опредѣлить отсюда атомный вѣсъ цирконія.

Законъ періодичности элементовъ. Изслѣдуя зависимость свойствъ элементовъ отъ ихъ атомныхъ вѣсовъ, русскій ученый Менделѣевъ расположилъ всѣ элементы въ возрастающемъ порядкѣ ихъ атомныхъ вѣсовъ; тогда онъ замѣтилъ, что физическія и химическія свойства ихъ измѣняются постепенно и правильно по мѣрѣ увеличенія атомнаго вѣса элемента; другими словами, всѣ физическія и химическія свойства элементовъ представляютъ функціи ихъ атомныхъ вѣсовъ. Далѣе, вышеупомянутымъ ученымъ было замѣчено, что черезъ извѣстные промежутки въ написанномъ имъ ряду являются элементы, сходные между собою по своимъ свойствамъ. Примѣры тому мы уже знаемъ; такъ, сходны между собою Cl, Br и J. На основаніи такого періодическаго повторенія свойствъ элементовъ Менделѣевъ раздѣлилъ всѣ элементы на 5 большихъ періодовъ, причемъ сходными между собою являются 1-ый членъ 1-го періода съ 1-ыми членами остальныхъ періодовъ; 2-ой членъ 1-го періода сходенъ со 2-ыми членами остальныхъ періодовъ, 3-ій членъ 1-го періода сходенъ съ 3-ьими членами остальныхъ періодовъ и т. д. Первые члены большихъ періодовъ составляютъ одну естественную группу; такую-же естественную группу составляютъ вторые, третьи и т. д. члены большихъ періодовъ. Всего естественныхъ группъ 14. (См. періодическую систему на стр. 193). Есть еще одна группа, къ которой принадлежатъ элементы съ переходными свойствами, — эта группа на таблицѣ обозначена цифрой VIII. Потомъ, Менделѣевъ замѣтилъ, что 1-ый членъ 1-го періода имѣетъ нѣкоторое сходство съ 8-мъ членомъ того-же*) перваго періода (K и Cu); 2-ой членъ 1-го періода сходенъ съ 9-ымъ членомъ того-же періода, т. е., Ca и Zn; 3-ій членъ съ 10-ымъ (Sc и Ga) и т. д. Затѣмъ, 1-ый членъ 2-го періода имѣетъ сходство съ 8-ымъ членомъ того-же 2-го періода (Ru и Ag), равно какъ 2-ой членъ 2-го періода съ 9 (Sr и Cd); 3-ій съ 10-мъ членомъ того-же періода и т. д. Сказанное о первыхъ двухъ періодахъ относится и къ тремъ остальнымъ.

*) Группа VIII не принимается въ разсчетъ.

Періодическая система.

	Группы.	Высшіе соединенія образ. окислы.	Типическій періодъ.	Большіе періоды.				
				1.	2.	3.	4.	5.
1	I.	R_2O	Li = 7	K = 39	Rb = 85	Cs = 133	—	—
2	II.	R_2O_2	Be = 9	Ca = 40	Sr = 87	Ba = 137	—	—
3	III.	R_2O_3	B = 11	Sc = 44	Y = 89	La = 138	Yb = 173	—
4	IV.	R_2O_4	C = 12	Ti = 48	Zr = 90	Ce = 140	—	Th = 232
5	V.	R_2O_5	N = 14	V = 51	Nb = 94	—	Ta = 182	—
6	VI.	R_2O_6	O = 16	Cr = 52	Mo = 96	—	W = 184	U = 240
7	VII.	R_2O_7	F = 19	Mn = 55	—	—	—	—
8	VIII			Fe = 56	Ru = 103	—	Os = 191	—
				Co = 58 ½	Rh = 104	—	Jr = 193	—
				Ni = 59	Pd = 106	—	Pt = 196	—
9	I.	RO	H = 1, Na = 23	Cu = 63	Ag = 108	—	Au = 198	—
10	II.	R_2O	Mg = 24	Zn = 65	Cd = 112	—	Hg = 200	—
11	III.	R_2O_3	Al = 27	Ga = 70	Jn = 113	—	Te = 204	—
12	IV.	RO_2	Si = 28	Ge = 72	Sn = 118	—	Pb = 206	—
13	V.	R_2O_5	P = 31	As = 75	Sb = 120	—	Bi = 208	—
14	VI.	RO_3	S = 32	Se = 79	Te = 125	—	—	—
15	VII.	R_2O_7	Cl = 35 ½	Br = 80	J = 127	—	—	—

На этомъ основаніи Менделѣевъ раздѣлилъ каждый большой періодъ на два малыхъ и такимъ образомъ получилъ 10 малыхъ періодовъ. Понятно теперь, что 1-ая естественная группа имѣетъ нѣкоторое сходство съ 9-ой и потому обѣ эти группы составляютъ одну большую естественнную группу. Вторая группа имѣетъ сходство съ 10-й, и обѣ составляютъ 2-ую большую естественную группу и т. д. (На приложенной таблицѣ 1 и 9 группы обозначены также римскими цыфрами I и I; 2-ая и 10 группы обозначены II и II и т. д.) Кромѣ этихъ 10-ти малыхъ періодовъ есть еще одинъ большой такъ наз. типическій періодъ; къ нему принадлежатъ слѣдующіе элементы съ малыми атомными вѣсами: Li, Be, B, C, N, O, F, вторая часть большаго типическаго періода — малый періодъ, состоящій изъ слѣдующихъ элементовъ: Na, Mg, Al, Si, P, S и Cl. Водородъ по незначительности своего атомнаго вѣса стоитъ внѣ системы Менделѣева.

Законъ періодичности и построенная на немъ система обнимаетъ всѣ главныя аналогіи простыхъ тѣлъ и свойства ихъ. Атомность элементовъ по отношенію къ кислороду увеличивается въ обоихъ малыхъ періодахъ, составляющихъ одинъ большой періодъ, отъ 1 до 7, такъ что 1-ая большая группа (K, Rb, Cs, Cu, Ag, Au) одноатомна по отношенію къ кислороду; вторая большая группа (Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg) — двуатомна и т. д. Восьмая, такъ наз. промежуточная группа, имѣетъ одинъ элементъ — осмій, дающій съ кислородомъ восьми-атомное соединеніе, именно, OsO_4; для другихъ-же элементовъ восьмой группы восьми-атомныя (по отношенію къ кислороду) соединенія считаются вѣроятными.

Что касается водородныхъ соединеній, то они существуютъ, начиная только съ 4-ой большой группы (и то далеко не у всѣхъ элементовъ), притомъ 4-ая группа четырехъ-атомна по отношенію къ водороду (т. е., даетъ водородистыя соединенія типа RH_4 напр., SiH_4); пятая группа 3-хъ-атомна (напр., NH_3, PH_3); седьмая группа — одно-атомна (HF, HCl, HBr, HJ), такъ что атомность по отношенію къ водороду измѣняется въ обратномъ порядкѣ сравнительно съ атомностью элементовъ по отношенію къ кислороду. Что касается вообще соединеній однихъ элементовъ съ другими, то 1-ая большая группа является одно-атом-

ной, вторая двуатомной, третья — трехъ-атомной, четвертая — 4-хъ-атомной, пятая — 3-хъ атомной, шестая — 2-хъ атомной, седьмая опять одно-атомной. Такимъ образомъ, въ срединѣ каждаго малаго періода находится максимумъ атомности, отъ котораго она понижается въ ту и другую сторону. Не только атомность, но и точка плавленія, удѣльный вѣсъ и другія свойства элементовъ представляютъ функціи атомныхъ вѣсовъ.

Въ виду того, что въ періодической системѣ каждый элементъ имѣетъ мѣсто, опредѣленное группою и періодомъ, явилась возможность, руководясь ею, провѣрять установленные раньше атомные вѣса. Такъ, Берцеліусъ нашелъ для Pe атомный вѣсъ — 128: съ такимъ атомнымъ вѣсомъ для Te не было мѣста въ системѣ, такъ какъ его пришлось-бы помѣстить тогда на мѣсто Cs въ одну группу съ Li,K, Rb, съ которыми онъ не имѣетъ никакого сходства, а Cs пришлось-бы помѣстить въ другую группу (Be, Ca, Sr), съ которой онъ не имѣетъ ни малѣйшаго сходства. Это заставило опредѣлить точнѣе атомный вѣсъ Te, пользуясь болѣе чистымъ матеріаломъ, и дѣйствительно, для Te найденъ атомный вѣсъ — 125. Теперь для него есть мѣсто въ системѣ рядомъ съ сѣрой и селеномъ, съ которыми онъ, дѣйствительно, имѣетъ много сходства.

Мы видимъ, что очень многія мѣста не заняты въ системѣ Менделѣева, не имѣется, значитъ, соотвѣтственныхъ элементовъ; но благодаря системѣ возможно предугадать атомные вѣса и свойства неизвѣстныхъ еще элементовъ. Такъ, на томъ мѣстѣ, гдѣ теперь поставленъ скандій (Sc) (третья группа) прежде не было никакого элемента. Менделѣевъ предсказалъ его атомный вѣсъ; дѣло въ томъ, что неизвѣстный прежде элементъ (теперешній Sc) долженъ былъ быть поставленъ въ систему между Ca (съ атомнымъ вѣсомъ 40) и Ti (съ атомнымъ вѣсомъ 48); взявши среднее ариѳметическое этихъ двухъ атомныхъ вѣсовъ, Менделѣевъ нашелъ для неизвѣстнаго элемента атомный вѣсъ 44; далѣе, въ виду того, что элементъ находится между B и Y, принадлежащими къ 3-ьей группѣ, можно было предсказать его соединенія и свойства. Менделѣевъ назвалъ этотъ элементъ экаборомъ. Впослѣдствіи, дѣйствительно, шведскій химикъ Нильсонъ открылъ элементъ съ атомнымъ вѣоомъ — 44; а другія свойства его также не оставляли никакого сомнѣнія въ томъ, что вновь открытый эле-

ментъ тождественъ съ предсказаннымъ и описаннымъ Менделѣевымъ экаборомъ. Новый элементъ названъ скандіемъ. Равнымъ же образомъ предсказаны были Менделѣевымъ элементы Ga и Ge, всѣ свойства которыхъ были имъ опредѣлены на основаніи закона періодичности. Менделѣевымъ элементы эти, какъ аналоги алюминія и кремнія, были названы экалюминіемъ и экасилиціемъ. Впослѣдствіи указанные элементы были найдены, и это послужило хорошимъ доказательствомъ правильности и плодотворности открытаго Менделѣевымъ начала періодичности элементовъ. Немного позднѣе Менделѣева и независимо отъ него построилъ періодическую систему Лотаръ Мейеръ.

Все свойства элемента являются функцией его атомного веса.

Оглавленіе.

Стр.

Задача и методы химіи 3
Сущность процесса горѣнія 3
Качественный и количественный анализъ воздуха 6
Качественный анализъ воды 8
Газометръ 9
Опредѣленіе количественнаго состава воды посредствомъ синтеза . . . 11
Техническія примѣненія водорода 12
Свойства водорода 15
Явленіе пламени 16
Сухая перегонка дерева и другихъ углеродистыхъ веществъ 18
Явленіе гніенія 18
Явленіе дыханія 20
Круговор. углер. и кислор. 20
Окисленіе металл., основанія, щелочи. 22
Окиси металловъ, кислоты и соли 23
Эквивалентныя количества 27
Границы химическаго превращенія 29
Исторія химіи 30
Таблица элементовъ 34
Законы стехіометріи 37
Законъ сохраненія вещества 37
Законъ постоянства состава 41
Законъ кратныхъ отношеній Дальтона 42
Атомистическая гипотеза. Понятіе о химической формулѣ 46
Законы о газахъ 51
Правило Авогадро 54
Способы опредѣленія плотности газовъ и паровъ 57
Естественныя группы элементовъ 60
Галоиды; ихъ общіе свойства 60
Нахожденіе галоидовъ въ природѣ 61
Добываніе хлора 61
Галоидоводородныя соединенія 63
Дѣйствіе галоидовъ на металлы 63
Соединенія галоидовъ съ металлоидами 64
Реакція металепсіи 65
Окисляющая способность хлора 66
Открытіе галоидовъ 67
Водородистыя соединенія металлоидовъ 68
Сѣроводородъ 68
Амміакъ 71
Фосфористый водородъ 73
Растворимость газовъ. Законъ Генри 74

Стр.
Законъ парціальнаго давленія 75
Сродство элементовъ 76
Отношеніе гальваническаго тока къ основаніямъ, кислотамъ и солямъ . 78
Гальв нопластика 84
Вторая естеств. группа элементовъ — группа кислорода 84
Сѣра 85
Сѣрнистый газъ 87
Сѣрнистая кислота и ея соли. Сѣроватистая кислота 88
Ангидридъ сѣрной кислоты. Сѣрная кислота 88
Тіоновыя кислоты 89
Соединенія сѣры съ хлоромъ 89
Сѣрнистый углеродъ 90
Селенъ и теллуръ 90
Озонъ 91
Перекись водорода 93
Третья естественная группа элементовъ, или группа азота 95
Азотъ 95
Круговоротъ азота 96
Аргонъ 97
Полученіе азота 98
Соединенія азота съ кислородомъ 98
Азотная кислота 98
Соли амміака 104
Гидроксилъ-аминъ. NH_2OH 104
Фосфоръ (P); нахожденіе его въ природѣ 105
Свойства фосфора и его техническое примѣненіе 106
Фосфорные кислоты 106
Добываніе фосфора 108
Хлорокись фосфора 110
Мышьякъ 110
Мышьяковая и мышьяковистая кислота 111
Галоидныя соединенія мышьяка 112
Мышьяковый водородъ 112
Сурьма 113
Висмутъ 114
Ванадій 116
Общая характеристика III группы 177
Кислородныя соединенія Cl 117
Соединенія Br и J съ кислородомъ. Азотистые соединенія Cl и J . . 110
Фторъ 119
Группа трехъ-атомныхъ элементовъ 121
Боръ 121
Борная кислота. Галоидныя соединенія бора 122
Открытіе бора 123