

546

W-25

on

7381

0/8

~~Span~~

W 1-9
5-

M

Харьков

В. В. Шарвин
Профессор Московского Высшего Технического Училища

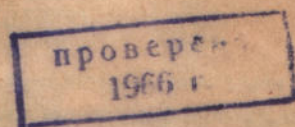
Уд. № 546

ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЮ

КРАТКИЙ КУРС НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ДЛЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ
И САМООБРАЗОВАНИЯ

С/а

4-е ИЗДАНИЕ



ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
МОСКВА . . . 1923 . . . ПЕТРОГРАД

Гиз. № 2644. Отпеч. 10.000 экз.
= „ПЕЧАТНЫЙ ДВОР“ =
Тип. Государственного Изд.
Петроград. Гатчинская, 26.

ПЕЧАТНЫЙ ДВОР
1927

Предисловие к 1-му изданию.

В основу предлагаемого руководства положены те курсы экспериментальной неорганической химии, которые были читаны автором в двух московских учебных заведениях—в Коммерческом институте (с 1906 г. по 1910 г.) и на механическом факультете Высшего Технического Училища (с 1906 г.). Главной побудительной причиной для выпуска книги было желание дать подходящее пособие своим слушателям. Однако, работу автора согревала также и надежда, что книга может пригодиться в других школах и для самообразования. Подготовка читателя почти не предполагалась выше той, какую могут дать 6 классов среднего учебного заведения.

Из многочисленных опытов, производимых в течение курса на лекциях, конечно, лишь немногие (около 60-ти) могли быть иллюстрированы в тексте рисунками; но сделано это исключительно при помощи фотографий, снятых с приборов так, как ими приходилось пользоваться в действительности. Многие из этих аппаратов были изготовлены в стеклодувной мастерской училища. При фотографировании большую помощь оказал преподаватель инженер-технолог Н. И. Венков, которому автор и здесь повторяет свою благодарность.

АВТОР.

10 дек. 1913 г.

Предисловие ко 2-му изданию.

Для второго издания текст этой книги был пересмотрен, исправлен и дополнен. Наибольшие дополнения получила последняя глава: о радиоактивных веществах, как посвященная такой области химии, которая, будучи еще новой, находится в периоде интенсивной разработки. Число иллюстраций тоже увеличено несколькими фотографиями, снятыми, как и ранее, с приборов, изготовленных в стеклодувной мастерской Высшего Технического училища.

Выпуская второе издание, автор чувствует потребность выразить свою искреннюю благодарность всем тем лицам, которые в печати, в письмах и в личной беседе высказали свое мнение об этой книге, указали на некоторые ее недостатки, чем содействовали усовершенствованию этого нового издания, и пожелали отметить также и достоинства, чем доставили автору истинное удовольствие.

АВТОР.

Москва, 8 марта 1919 г.

К 3-му изданию.

В тексте третьего издания сделаны дополнения главным образом в двух последних главах и в главе двенадцатой. Прибавлено также несколько новых таблиц и один рисунок. К сожалению, в виду недостаточно хороших свойств бумаги, рисунки очень потеряли в своей ясности, в особенности по сравнению с первым авторским изданием.

В. Ш.

Москва, май 1922 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ.

	<i>Стр.</i>
I. Введение. Задачи и цели химии. Науки биологические и физические. Характеристика физических и химических явлений. Предмет физики и химии и взаимное отношение между этими науками. Многочисленность и сложность химических явлений. Наука, как общественное учреждение для накопления и распространения знаний. Научное описание и опыт. Общая цель химии. Зачем следует к ней стремиться.	11
II. Смеси, растворы, химические соединения, химические элементы. Типы реакций. Химическое соединение и механическое смешение. Различие этих процессов и продуктов их. Химическая энергия. Обнаружение неоднородности смеси. Фильтрование. Коллоидальные растворы. Триада Лавуазье. Ультрамикроскоп. Настоящие растворы. Химическое разложение. Относительная сложность веществ. Обменные реакции. Понятие о химическом элементе. Алфавитный перечень теперь известных элементов. Радиоактивные элементы. Понятие об элементе в разные периоды развития химии. Аллотропия элементов.	16
III. Весовые отношения при химических взаимодействиях. Закон сохранения массы. Закон постоянства состава химических соединений. Закон простых кратных отношений.	28
IV. Кислород. Распространенность кислорода в природе. Добывание из воздуха, воды, окиси ртути и бергелетовой соли. Собирание газов. Газомер. Свойства кислорода. Горение в кислороде. Окислы. Горение в воздухе. Старинная теория флогистона. Почему в кислороде горение происходит ярче, чем в воздухе. Медленное окисление и дыхание. Плотность кислорода. Газовые законы Бойля-Мариотта и Гей-Люссака. Растворимость газов и ее зависимость от давления и температуры. Жидкий кислород. Продажный сжатый кислород. Озон—аллотропное видоизменение кислорода. Образование озона под действием электрических искр, ультрафиолетовых лучей и тихих разрядов. Озонатор Берглю. Свойства озона. Озон—более сильный окислитель, чем кислород. Превращение озона в кислород. Отношение между объемами этих взаимно-превращающихся газов. Плотность озона. Взрывчатость и эндотермичность озона. Экзотермические вещества. Получение озона при сильной нагревании кислорода. Превращение кислорода в озон—обратимая реакция. Образование озона при медленном окислении белого фосфора на воздухе. Применение озона.	33
V. Водород. Получение водорода из воды и кислот. Аппарат Киппа. Осущение газов. Свойства водорода. Зажигание водорода. Гремучий газ. Влияние температуры на скорость соединения водорода с кислородом. Катализаторы. Крив Даниэля. Восстановление водородом. Восстановление водородом окиси железа, как пример обратимой реакции. Условие равновесия. Фазы. Закон массового действия Гильберга и Ваге. Плотность водорода. Способность водорода быстрее других газов проникать через пористые перегородки. Зависимость скорости истечения газов из узких отверстий от плотности газов. Прибор Бунзена. Способность водорода растворяться в металлах. Не имеет ли водород металлической природы? При электролизе водород, подобно металлам, выделяется на отрицательном полюсе. Металлы вытесняют водород из кислот, образуя соли. Водород вытесняет металлы из солей, образуя кислоты. Жидкий и твердый водород. Спектр водорода. Продажный сжатый водород.	45

- VI. Объемные отношения при химических взаимодействиях. Отношение между объемами водорода кислорода и образующегося при соединении их водного пара Закон простых объемных отношений. Несколько примеров реакций между газообразными веществами, записанных при помощи условных знаков. Понятие о химическом пае. Химические формулы. Молекулярные веса 56
- VII. Атомы и молекулы. Атомистическая гипотеза Дальтона и молекулярная теория Авогадро. Иллюстрация при помощи этих теорий объемных и весовых отношений при химических взаимодействиях. Относительные и абсолютные веса молекул. Кинетическая теория и объяснение при ее помощи отступлений газов от закона Бойль-Мариотта. Уравнение Ван-дер-Ваальса. Абсолютные размеры молекул. Кинетическая теория и броуново движение. Опыты Эренхафта и Перрена. Распространение полученных выводов на настоящие растворы 64
- VIII. Определение молекулярных и атомных весов. Определение молекулярного веса для веществ в газообразном состоянии. Метод Виктора Мейера. Определение молекулярного веса растворенных веществ. Диффузия в газах и растворах. Осмотическое давление и условия для его обнаружения Полупроницаемые стенки. Изотонические растворы. Закон Вант Гоффа. Определение молекулярного веса при помощи измерения осмотического давления. Осмотическое давление и давление пара растворов. Точки кипения и замерзания растворов. Определение молекулярного веса по повышению точек кипения и понижению точек замерзания растворов. Определение и выбор атомных весов. Соотношение между атомным весом и теплоемкостью. Периодический закон. Таблица атомных весов элементов. Почему атомный вес водорода в ней не принят за единицу. Химические эквиваленты 70
- IX. Соединение водорода с кислородом. Вода. Очищение воды. Электропроводность чистой воды и точки ее перехода из одного физического состояния в другое. Диаграмма этих состояний. Правило фаз. Испарение и замерзание воды. Водяные бани и охлаждательные смеси. Плотность и цвет воды. Химические свойства воды. Разложение воды на элементы при помощи нагревания. Обратная диссоциация. Действие на воду металлов: натрия, калия, кальция. Гидраты окисей металлов, или оснований. Вода, как растворитель. Насыщенные и пересыщенные растворы. Природные воды. Распространенность воды и значение ее в жизни природы и человека. Перекись водорода. Состав, получение и свойства, распад, открытие и применение перекиси водорода. 83
- X. Хлор и его соединения с водородом и кислородом. Хлор. Распространение, получение и свойства хлора. Гидрат хлора. Кристаллизационная вода. Горение в хлоре. Соединение хлора с водородом. Хлорная вода. Беление хлором. Действие хлора на металлы. Продажный жидкий хлор. Хлороводород. Соляная кислота. Свойства кислот и оснований и их взаимная нейтрализация. Соли. Объемное определение кислот и оснований. Прежние взгляды на природу кислот. Окислы хлора. Хлорноватистая, хлорноватая и хлорная кислоты и их соли 95
- XI. Аналоги хлора: бром, иод, фтор и их соединения. Бром. Получение и свойства брома. Растворимость и закон распределения. Извлечение из водного раствора. Бромоводород и другие соединения брома. Иод. Получение и свойства иода. Плотность паров иода, брома и хлора. Иодоводород и его диссоциация. Иодоватая кислота и другие соединения иода. Фтор и фтороводород. Фтор, хлор, бром и иод образуют естественную группу сходных элементов (галогены). Правильность в изменении свойства в зависимости от атомного веса. Сопоставление констант галогенов и их водородных соединений 109
- XII. Химическая энергия и направление реакций. Измерение тепла, выделяющегося при химических реакциях. Калориметрическая бомба Бергго. Запись результатов. Температура пламени. Экзо- и эндотермические реакции. Правило Гесса. Вычисление теплового эффекта реакции.

- Правило наибольшей работы Берто и определение при его помощи направления реакции. Представляет ли выделенное при реакции тепло настоящую меру работы химической энергии? Свободная энергия и определение ее работы. Абсолютная теплота образования. Влияние на направление реакции изменения действующей массы. Принцип Дешателье.
- XIII. **Серa и ее аналоги.** Серa. Местонахождение, получение и очищение серы. Аллотропические модификации кристаллической серы. Диаграмма различных состояний серы. Соединения серы с водородом. Получение и свойство сероводорода. Сероводородная кислота. Кислые и средние соли. Горение сероводорода. Восстановление сероводородом. Применение сероводорода в аналитической практике. Многосернистый водород. Кислородное соединение серы. Двоокись серы, или сернистый ангидрид, получение и свойство. Сернистая кислота и ее соли. Сернистая кислота, как восстановитель. Реакция между сернистой и подкислой кислотой. Беление сернистой кислотой. Реакция между двоокисью серы и сероводородом. Трехокись серы, или серный ангидрид, его получение и свойство. Серная кислота. Контактный и камерный способ ее получения. Свойство серной кислоты: труднорасплавимость, отношение к воде. Серная кислота, как конденсационное средство. Продажные сорта серной кислоты. Надсерная кислота. Трисернистая кислота. Гидросернистая кислота и ее соли. Тионовые кислоты. Соединение серы с хлором. Хлористый сульфурил и хлорсульфоновая кислота. Структурные формулы. Установка строения серной кислоты. Селен и теллур и их соединения. Сооставление свойств элементов группы серы. 121
- XIV. **Водные растворы кислот, оснований и солей.** Теория электролитической диссоциации в растворах. Отступление растворов кислот, оснований и солей от закона Вант Гоффа. Аналогия этому явлению в газах: диссоциация. Кислоты, основания и соли—электролиты. Прохождение электрического тока через растворы электролитов. Ионы. Законы Фарадея. Валентность ионов. Ионы элементарные и сложные. Ионы с атомической точки зрения. Электроны. Примеры электролиза. Демонстрация законов Фарадея. Степень электролитической диссоциации и ее определение. Сила кислот и оснований в связи со степенью их диссоциации. Растворение металлов в кислотах. Каталитическое действие кислот. Закон разведений и константа диссоциации. Теплота нейтрализации сильных кислот сильными основаниями. Проявление свойств свободных ионов в растворах. Гидролиз. 133
- XV. **Азот и его соединения.** Распространение, получение и свойство азота. Воздух, его весовой и объемный состав. Жидкий воздух. Соединение азота с водородом. Аммиак и азот. Получение его из элементов. Свойство аммиака и его водного раствора. Аммоний. Аммонийные соли и получение из них аммиака. Аммонийное осложение. Взаимодействие аммиака с металлами. Горение аммиака. Реакции аммиака с хлором и водом. Свойство хлористого и нитристого азота. Техническое добывание аммиака. Сухая перегонка каменного угля. Аммиачная газовая вода. Жидкий аммиак. Применение аммиака и его солей. Другие соединения азота с водородом: гидразин, гидроксиламин и азотоводородная кислота. Азотная кислота и ее соли. Образование селитр в почве. Чилийская селитра и добывание из нее азотной кислоты. Свойство азотной кислоты. Диссоциация азотной кислоты под действием света и нагревания. Перегонка азотной кислоты. Азотная кислота—окислитель. Действие азотной кислоты на медь. Определение коэффициентов реакционного уравнения. Другие примеры окислительного действия азотной кислоты. Нитрование. Свойство нитросоединений. Открытие азотной кислоты. Строение азотной кислоты. Азотный ангидрид. Окись азота, получение из азотной кислоты и из элементов. Свойство окиси азота. Двоокись и четырехокись азота. Диссоциация четырехокиси. Отношение четырехокиси азота к воде. Получение азотной кислоты из воздуха и приготовление кальциевой селитры. Азотистая кислота и ее соли. Азотистый ангидрид. Азотисто-
- 155

- аммонийная соль и получение из нее азота. Галогенные производные азотистой кислоты.
- XVI. **Фосфор и его аналоги.** Ф о с ф о р. Распространение и соединения фосфора в природе. Получение и свойства фосфора. Аллотропические видоизменения. Свойства белого фосфора. Свечение. Применение для поглощения кислорода. Газовая бюретка. Свойства красного фосфора. Применение фосфора. Соединения фосфора с водородом. Соединения фосфора с галогенами. Соединения фосфора с кислородом. Фосфорный гидрид. Фосфорные кислоты и их соли. Фосфористая и фосфорноватистая кислоты. Соединения фосфора с серой. Мышьяк. Распространение, получение и свойства мышьяка. Мышьяковистый водород. Мышьяковистый ангидрид и мышьяковистая кислота. Соединение мышьяка с хлором. Мышьяковый ангидрид и мышьяковая кислота. Соединение мышьяка с серой. Тримышьяковая кислота. Сурьма. Получение и свойства сурьмы. Соединения сурьмы с водородом и с галогенами. Сурьмяные кислоты и сурьмяный ангидрид. Окись сурьмы и сурьмянистая кислота. Сернистые соединения сурьмы. Висмут. Свойство и применение висмута. Окись висмута и ее гидрат. Соли висмута. Сопоставление свойств элементов группы фосфора. 196
- XVII. **Углерод и его соединения.** Валентность углерода и углеродные цепи. Многочисленность углеродных соединений. Органическая химия. Аллотропные видоизменения углерода. Свойство аморфного угля. Адсорбция растворенных веществ и газов. Каталитическое действие. Получение, свойства и применение графита. Алмаз. Телота горения разных видов углерода. Соединение углерода с кислородом. Двуокись углерода. Угольная кислота и ее соли. Жидкая и твердая двуокись углерода. Производные угольной кислоты. Фосген. Карбамид. Карбаминовая кислота и ее аммиачная соль. Круговорот углерода в природе. Окись углерода. Водяной и генераторный газы. Другие окислы углерода. Соединения углерода с серой. Углеводороды: метан, этан, этилен, ацетилен. Предельные и непредельные углеводороды. Ацетилены или карбиды металлов. Бензол. Светильный газ, его состав и свойства. Пламя светильного газа. Бунзенова горелка. Скорость распространения вспышки в горючей газовой смеси. Взрыв газовой смеси. Влияние диаметра трубки на скорость распространения взрыва. Лампа Дэви. Азотистые соединения углерода Циан, циановодород или синильная кислота, циановая и родановая кислоты и их соли. 216
- XVIII. **Кремний и его аналоги.** К р е м н и й. Аллотропные видоизменения кремния. Кремневодороды. Двуокись кремния или кремнезем. Природные виды кремнезема. Кремневая кислота и ее соли. Коллоидальная кремневая кислота. Диализ. Соединения кремния с галогенами. Хлористый и фтористый кремний. Кремнефтористоводородная кислота. Карбит кремния. Титан, германий и циркон. Бор. Распространение, получение и свойства. Аллотропные видоизменения бора. Борный ангидрид и борные кислоты. Бора. Галогенные соединения бора. Соединения бора с водородом. Азотистый бор. 242
- XIX. **Металлический и металлоидный характер в элементах.** Черты металлического и металлоидного характера. Типические и переходные элементы. Степень металличности и металлоидности. Благородство элементов. 252
- XX. **Одновалентные щелочные металлы и их соединения.** Одновалентные щелочные металлы: литий, натрий, калий, рубидий и цезий. Распространение, получение и свойства щелочных металлов. Амальгамы щелочных металлов. Спектры щелочных металлов. Спектральный анализ. Соединения щелочных металлов с водородом и кислородом. Гидраты окисей щелочных металлов. Едкий натр и едкий кали. Соли щелочных металлов. Соли галогеноводородных кислот. Хлористый натрий или поваренная соль. Пр и в е д е н и е растворимости. Серноокислые соли. Сернонатриева соль, различные формы ее и их растворимость. Углекислые соли щелочных металлов. Сода и поташ. Крупная химическая промышленность. Азотнокислые соли щелочных металлов. Калийная селитра и черный порох. Сероводородные соли щелочных металлов. 257

- XXI. Двувалентные металлы и их соединения. Металлы группы кальция (щелочноземельные металлы): кальций, стронций, барий, радий. Распространение, получение и свойства этих металлов. Соединения их с водородом и кислородом. Диссоциация углекислого кальция. Окись кальция или едкая известь. Гидраты окисей щелочноземельных металлов. Гапселевая известь. Перекиси щелочноземельных металлов. Соли галогеноводородных кислот. Хлористый и фтористый кальций. Сернокислые соли. Гипс. Азотнокислые соли. Углекислые соли. Углекислый кальций. Жесткость воды и ее устранение. Карбиды щелочноземельных металлов. Карбид кальция. Цианамид кальция. Сероводородные соли. Кремнекислые соли. Стекло. Металлы группы магния: бериллий, магний, цинк, кадмий. Распространение, получение и свойства этих металлов. Окиси металлов группы магния и их гидраты. Соли хлористоводородной, серной, угольной и сероводородной кислот. Нитриды магния и кальция. 271
- XXII. Алюминий и его аналоги. Алюминий. Распространение, получение и свойства алюминия. Алюминотермия. Окись алюминия и ее гидрат. Алюминаты. Алюминевы соли галогеноводородных кислот. Сернокислый алюминий. Квасцы. Сернистый алюминий. Кремнекислый алюминий. Ганги. Ультрамарин. Аналоги алюминия: галлий, индий и др. Таллий и его соединения. 287
- XXIII. Четырехвалентные металлы: олово, свинец, торий. Олово и его соединения. Аллотропные видоизменения, свойства и получение олова. Кислородные соединения олова: закись, окись и их гидраты. Оловянные кислоты и станнаты. Духхлористое и четыреххлористое олово. Сернистые соединения олова. Свинец и его соединения. Получение и свойства свинца. Кислородные соединения свинца: окись, перекись и сурик. Гидраты окиси и перекиси. Свинцовые кислоты и пломбаты. Хлористый, сернистый и сернокислый свинец. Четыреххлористый свинец. Аккумуляторы. Торий и его соединения. Кальциевые сетки. Мезоторий. 296
- XXIV. Металлы группы железа: железо, марганец, хром, никель и кобальт. Железо и его соединения. Получение и свойства чистого железа. Пассивность железа. Железные руды. Добывание железа из кислородных руд. Чугун и ковкое железо. Бессемерованье. Томасов шлак. Сталь. Цементит. Закалывание и отпуск стали. Кислородные соединения железа. Закись, окись и магнитная окись железа и их гидраты. Железные (ферро-) и железистые (ферри-) соли и их ионы. Соли хлористоводородной, серной, угольной и сероводородной кислот. Железо-цианисто-водородная кислота и ее соли. Желтая кровяная соль и берлинская лазурь. Железисто-цианисто-водородная кислота и ее соли. Красная кровяная соль и турбулеза синь. Родановое железо. Соли железной кислоты. Соединения железа с окисью углерода. Марганец и его соединения. Распространение, получение и свойства марганца. Кислородные соединения марганца. Закись, окись, перекись, марганцовистый и марганцовый ангидриды и их гидраты. Марганцовистая и марганцовая кислоты и их соли. Оксидиметрия. Соли четырех-, трех- и двувалентного марганца. Карбид марганца. Хром и его соединения. Распространение, получение и свойства хрома. Кислородные соединения хрома и их гидраты. Окись хрома. Хромовый ангидрид. Соли хромовой и двуххромовой кислоты. Соли двух- и трехвалентного хрома. Никель и кобальт и их соединения. Получение и свойства этих металлов. Окислы и их гидраты. Соли двухвалентных никеля и кобальта. Гальванопластика. Соединения никеля и кобальта с окисью углерода. Сопоставление констант металлов группы железа. 305
- XXV. Металлы группы меди: медь, ртуть и серебро. Медь и ее соединения. Распространение, получение и свойства меди. Кислородные соединения меди: закись, окись и их гидраты. Соли хлористоводородной и сероводородной кислот. Медный купорос. Медно-аммиачные соли. Углекислые соли. Железисто-цианистая медь. Ртуть и ее соединения. Распространение, получение и свойства ртути. Очищение ртути. Кислородные соединения ртути: закись и окись. Соли ртути. Азотно-

	кислые соли. Соли галогеноводородных кислот: каломель, сулема и др. Соли серной и сероводородной кислот. Грелучая ртуть. Серебро и его соединения. Распространение, получение и свойства серебра. Кислородные соединения серебра: окись и перекись. Азотнокислое серебро. Соли галогеноводородных кислот. Фотографический процесс. Сернистое серебро. Сооставление свойств металлов этой группы. Благородство металлов. Гальванические элементы	328
XXVI.	Золото, платина и платиновые металлы. Золото и его соединения. Излечение и свойства золота. Хлорное золото и аури-хлористо-водородная кислота. Гидрат окиси золота и аурапы. Окись золота Платина и ее соединения. Свойства платины. Хлорная платина и платино-хлористо-водородная кислота. Окись платины и ее гидрат. Хлористая платина и платино-хлористо-водородная кислота. Закись платины и ее гидрат. Платиновые металлы: рутений, родий, палладий, осмий, иридий. Сооставление констант рассмотренных металлов	347
XXVII.	Благородные газы: гелий, неон, аргон, криптон, ксенон и нитон	351
XXVIII.	Периодический закон и естественная система элементов. Периодический закон. Периоды, ряды, группы и подгруппы периодической таблицы. Постепенное изменение свойств элементов в таблице в вертикальном и горизонтальном направлении. Дополнение и исправление характеристики известных элементов и предсказание свойств новых элементов при помощи периодической системы. Недостатки периодической системы Закон Мозелея	357
XXIX.	Радиоактивные вещества. Радиоактивность урана и тория. Открытие полония, радия и актиния. Радий. Лучи, испускаемые радием, их проникаемость и отношение к магнитному полю. α -лучи—положительные ионы гелия. β -лучи—отрицательные электроны. Электрически нейтральные γ -лучи. Источник энергии радия. Гипотеза Резерфорда и Содди о самопроизвольном распаде атомов. Эманация радия (нитон) и ее радиоактивность. Продукты превращения эманации. Радия А, В, С и др. закон превращения радиоактивных элементов. Период полураспада и средняя продолжительность. Происхождение радия. Ионий. Обнаружение радиоактивности элементов. Родословное древо радия. Полоний, торий и его превращение. Мезоторий. Актиний и его превращение. Отношение радиоактивных элементов к остальным химическим элементам и к их периодической системе. Изотопия химических элементов. Строение атома. Разложение азота.	374
	Именной указатель	407
	Предметный указатель	411

I.

Введение. Задачи и цели химии.

Науки биологические и физические. Характеристика физических и химических явлений. Предмет физики и химии и взаимное отношение между этими науками. Многочисленность и сложность химических явлений. Наука, как общественное учреждение для накопления и распространения знаний. Научное описание и опыт. Общая цель химии. Зачем следует к ней стремиться.

Первые вопросы, которые приходят в голову при первоначальном знакомстве с какой-либо новой наукой, это — вопросы о том, что она изучает, какой класс явлений исследует, каковы ее задачи и цели.

Что касается химии, то более или менее полный ответ на эти вопросы можно получить только постепенно при самом усвоении предмета; однако, главные вехи могут быть постановлены уже в самом начале.

С детских лет мы знаем, что химия относится к разряду наук естественных, предмет изучения которых — природа. Эти естественные науки легко подразделяются на два большие класса: науки биологические, имеющие дело с более сложными явлениями, связанными с органической жизнью, и науки физические, исследующие более простые явления неорганизованной природы.

Среди физических наук физика и химия занимают центральное место. Постараемся теперь ближе определить их задачи и остановимся для этого на каком-нибудь отдельном примере.

На столе лежит кусок камфары; мы *видим* его неправильную форму, его белый цвет и тусклый блеск; подходим ближе, *обнюхиваем* характерный, всем знакомый запах; берем кусок в руки, *осознаем* его форму, твердость, несколько маслянистую поверхность, которую находим более или менее теплой или холодной; взвешивая кусок на руке, чувствуем некоторое давление; уронив его на стол, *слышим* определенный звук; приложив к языку, не замечаем ярко выраженного *вкуса*; приняв немного внутрь, можем наблюдать усиление деятельности сердца.

Вот целый ряд ощущений, совокупность которых и составляет то, что мы знаем о данном предмете. Чем богаче этот ряд, тем полнее наши сведения; чем он беднее, тем знакомство наше с предметом хуже, и тем легче мы можем впасть в ошибку. При полном устранении всех ощущений мы ничего не знаем о предмете, он перестает для нас существовать.

Эти ощущения мы называем обычно свойствами данного предмета и замечаем изменяемость этих свойств в зависимости от внешних условий. Если мы заставим наш кусок камфары передвигаться, или будем его охлаждать, электризовать или освещать разными лучами спектра, то при этих новых условиях наш предмет приобретает и новые свойства, и при различных температуре, положении и освещении будет давать и разные тепловые и зрительные ощущения. Эти изменения, однако, не глубоки, касаются не всех свойств данного предмета, а только некоторых, могут быть осуществлены независимо друг от друга и притом постепенно, а при возвращении к первоначальным условиям восстанавливаются и первоначальные свойства. Благодаря этому мы при всех подобных изменениях имеем право говорить о том же самом куске камфары и, положив его на стол в прежних условиях, действительно, находим наш предмет таким же, каким мы его узнали сначала.

Изменения, отличающиеся только что указанными признаками, называются *физическими* явлениями. Положим теперь наш кусок камфары в ступку и истолчем его в мелкий порошок. Первоначальная форма при этом исчезает. Насыплем полученный порошок в пробирку и станем ее нагревать. При 149° порошок расплавится в бесцветную жидкость, которая при дальнейшем нагревании до 209° закипит и станет превращаться в невидимый для нашего глаза пар. Здесь мы встречаемся уже с довольно глубокими изменениями. Однако, и в этих случаях не все первоначальные свойства изменились, осталось нечто, что позволяет говорить нам об одном и том же *веществе*, различая лишь газообразную, жидкую и твердую камфару. Эти явления, при которых вещество осталось неизменным, будут тоже физическими и рассматриваются, как изменения *физического состояния* вещества.

Поднесем теперь нашу камфару к огню. Она вспыхнет и начнет гореть коптящим пламенем: через некоторое время сгорит вся, исчезнет со всеми своими свойствами, а вместо нее получатся сажа и какие-то новые газообразные продукты, которые рассеются в воздухе. Вот такие явления, когда изменяются все свойства данного предмета, изменяются сразу, одновременно, скачком, называются химическими. Если при этих явлениях изменяются все свойства, то изменяется, следовательно, и вещество, а потому химию можно определить кратко, как науку, из-

учающую превращение веществ, интересующуюся веществами не только в их настоящем, но и в их прошлом и будущем.

Итак, химия изучает превращение веществ, а физика—изменения, вещества не затрагивающие. Из такого сопоставления определений не следует, однако, что та и другая науки изучают какие-то совсем отдельные, замкнутые друг от друга, области. Этого не может быть уже потому, что химические явления постоянно связаны с физическими. В гальванической батарее происходит химическое превращение, в цепи идет электрический ток; проходя через дуговую лампу, он образует вольтову дугу, которая сжигает угольные электроды и химически изменяет окружающий воздух. При изучении этого сложного явления только удобства ради сосредоточивают внимание отдельно на его физической и химической стороне, которые, в сущности, неразделимы. Естественно поэтому, что физика и химия находятся между собой в постоянном общении и в исследовании помогают друг другу. Изучение физики началось раньше и разработано лучше. Это объясняется тем обстоятельством, что химические явления, как видно из самой их характеристики, идут глубже физических и отличаются поэтому большей сложностью.

Химические явления чрезвычайно многочисленны и окружают нас со всех сторон. Когда ржавеет железо, зеленеет медь и чернеет серебро, когда горит свеча, керосин или уголь, когда взрывает динамит или бензин в цилиндре автомобиля или аэроплана, когда прокипает вино или молоко, прогоркает масло и свертывается белок, когда изображение получается на фотографической пластинке, твердеет цемент, истлевают трупы растений и животных, зреет колос и питается и дышит человек,—во всех этих случаях и в тысячах других мы имеем дело с превращениями веществ, с химическими явлениями, и химия, следовательно, должна их изучить.

Но что же собственно значит изучить? Когда мы можем сказать про данное явление, что оно нам хорошо знакомо, что мы его знаем? Конечно, тогда, когда это явление во всех своих деталях протекает в действительности так, как мы ожидаем, когда наши представления вполне отвечают настоящему ходу события, хорошо к нему приноровлены.

Такое приноровление начинается уже с детства, происходит сначала бессознательно и все же оказывается полезным в нашей повседневной жизни. Мы, напр., не оставляем железа лежать в сыром воздухе потому, что живо себе представляем, как при этих условиях железо покрывается бурым порошковатым налетом ржавчины и при долгом лежании может совсем перержаветь. Мы сумеем и помочь беде, защищая поверхность металла слоем жира или краски. Мы устраиваем тяги в наших печах и вентилируем комнаты, где дышат много людей, ибо знаем, что при горении и дыхании получаются какие-то газообраз-

ные продукты, которые могут испортить окружающий воздух. Таким образом каждый человек, который никогда не изучал химии, все же обладает некоторым запасом химических сведений. Размер этого запаса весьма сильно зависит от различных условий: у захолустного крестьянина триста лет назад он был, конечно, совсем иной, чем у современного столичного жителя, но в той или другой степени он всегда налицо.

Такое бессознательное приращение наших представлений к действительности никогда не бывает ни достаточно полным, ни вполне точным; оно поверхностно, приблизительно, годится только для домашнего обихода и при уклонении от него может вести к серьезным ошибкам. Полные и точные, а стало-быть и надежные сведения можно получить только сознательным изучением действительности.

Химическая действительность обширна, явления, ее составляющие, многосторонни и сложны. Понятно, что полное изучение их стоит огромного труда, который не по плечу ни одному человеку, ни отдельному поколению. Эта колоссальная задача разрешима лишь при существовании науки, опирающейся на преемственность знаний и деятельность ученых, которые, разделяя между собою работу по исследованию явлений, заботятся также о передаче накопленных сведений новым поколениям, приходящим на смену старым.

Эта передача осуществляется, с одной стороны, при помощи описания, а с другой, путем воспроизведения особенно поучительных явлений перед изучающими, а также и руководством их самостоятельной работой. Эта практическая сторона в изучении химии имеет особую важность. Опыт обращается прямо к нашим чувствам, доставляет нам непосредственно ощущения и, заставляя в известном смысле переживать наблюдаемое, чрезвычайно легко и прочно обогащает наши представления. Поэтому всякое целесообразное преподавание всегда сопровождается опытами, а те, кто хотят приобрести себе более обширные сведения, неизменно переходят затем и к самостоятельной работе в лаборатории собственными руками.

Что касается научного описания, то оно должно отличаться совсем особым характером. Не надо забывать, что материалом для него является работа целого ряда поколений, и размеры этого материала растут не по дням, а по часам. В то же время мы не в состоянии соответственным образом удлинять срок нашего учения. Научное описание поэтому должно быть систематичным, связным, стройным, кратким и в то же время точным, полным и ясным. Оно должно быть таким, чтобы мы могли воспринять его с наименьшей затратой наших умственных сил в наиболее короткое время. Эта цель достигается заботой о возможно строгой классификации, выработкой научных понятий, указанием на определенную связь между явлениями, т.-е. установкой

так называемых „законов природы“, употреблением символического языка формул и наглядных изображений, наконец, пользованием теориями и гипотезами. Всем этим обычным приемам мы встретим примеры и в дальнейшем изложении.

Общая цель изучения химических явлений и научного их описания заключается в том, чтобы дать нам *возможно полную картину химической действительности, которая, как часть, входила бы в общую картину природы, создаваемую всеми естественными науками, и вполне бы с ней гармонировала.*

Но может возникнуть вопрос: зачем производить такую огромную работу, к чему послужит нам эта картина химической действительности?

На этот вопрос может быть два ответа

Прежде всего химическая наука необходима нам для чисто практических потребностей, связанных с условиями нашего существования. Огромная химическая промышленность доставляет нам массу всевозможных продуктов, получаемых ею переработкой сырых естественных материалов: руды она превращает в металлы, из воздуха добывает азотную кислоту, из поваренной соли готовит соду, из древесины получает уксус и бумагу, из картофеля—спирт, из жира животных — мыло, стеарин, глицерин; каменный уголь дает ей светильный газ, кокс, нашатырный спирт и деготь, который сам является богатейшим источником для получения целого ряда продуктов: красок, взрывчатых веществ, медицинских препаратов и пр. Понятно, что химическая промышленность постоянно должна обращаться за советом к химии, так как химия изучает превращения веществ, чтобы сказать нам, как они совершаются, а химическая промышленность осуществляет эти превращения с чисто практической целью.

Однако, этим еще значение химии не исчерпывается (и вот тут следует второй ответ на поставленный выше вопрос). Химия важна не только потому, что она практически необходима, но и потому, что она нам интересна. Ведь на-ряду с многочисленными материальными потребностями у нас есть еще и чисто умственная жажда знания. Наряду с практическими неудобствами жизни, с которыми успешно борется техника, существует еще и духовная помеха: неведение. В настоящее время каждый образованный человек стремится определить свое отношение к окружающему, заботится о выработке миросозерцания. Современное миросозерцание должно считаться с выводами науки, оно невозможно без основ естествознания, и прежде всего без физики и химии.

II.

Смеси, растворы, химические соединения, химические элементы.

Типы реакций. Химическое соединение и механическое смешение. Различие этих процессов и продуктов их. Химическая энергия. Обнаружение неоднородности смеси. Фильтрация. Коллоидные растворы. Тиндалово явление. Ультрамикроскоп. Настоящие растворы. Химическое разложение. Относительная сложность веществ. Обменные реакции. Понятие о химическом элементе. Алфавитный перечень теперь известных элементов. Радиоактивные элементы. Понятие об элементе в разные периоды развития химии. Аллотропия элементов.

Возьмем некоторое количество серы в в. д. з. мелкого порошка, так называемого серного цвета, и, смешав его с двойным по весу количеством цинковой пыли, подожжем смесь. Происходит яркая мгновенная вспышка, сопровождаемая клубами густого белого дыма, цинк и сера исчезают, и вместо них появляется новое вещество — сернистый цинк, из которого и состоит белый дым. При этой реакции (так называют обыкновенно химические взаимодействия) из двух веществ получилось одно. Мы имеем дело с *химическим соединением*. Термин соединение имеет в химии два значения. Соединением называют самый процесс, подобный тому, с которым мы только что познакомились, и соединением называют продукт этого процесса, полученное вещество, т. е. в нашем случае сернистый цинк. Что касается процесса соединения, то его, конечно, легко отличить от смешения. При химическом соединении свойства реагирующих веществ исчезают, при смешении они сохраняются. В продукте соединения мы встречаем совершенно новые свойства, в смеси только свойства взятых веществ. При соединении цинка с серой мы наблюдали выделение тепла. Тепло, мы знаем, есть один из видов энергии, а энергия не может получиться из ничего, она не возникает вновь, а только переходит из одного вида в другой. Естественно, мы должны предположить, что цинк и сера и до реакции между ними обладали некоторым запасом особой химической энергии, и что запас **этот** после реакции уменьшился на то количество, кото-

рое выделилось в виде тепла. Иногда при химических соединениях происходит и поглощение энергии, но во всяком случае в полученном продукте запас энергии будет иной, чем в первоначальных составных частях. При механическом смешении мы этого, вообще говоря, не наблюдаем. Что касается химического соединения, как вещества, то отличить его от смеси не всегда легко. Главное различие их—это полная однородность соединения и неперменная неоднородность смеси, так как смесь состоит по крайней мере из двух разных веществ. Иногда эту неоднородность можно заметить простым глазом, в лупу или микроскоп; иногда одно из смешанных веществ можно отделить механически, отбирая кусочки его пинцетом, оттягивая их магнитом или растворяя



Рис. 1. Различные приемы фильтрования. Посредине—самый простой способ. Слева—бюхнерова фарфоровая воронка с сетчатым дном, на которое кладется фильтр; фильтрование ускоряется выкачиванием воздуха из сосуда, куда стекает фильтрат. Справа—глиняный чебберденов фильтр.

в жидкости, не растворяющей другого. Иногда, как, напр., в случае очень тонкой мути из каолина (чистой глины) в воде, можно обратиться к фильтрованию (рис. 1). Обыкновенная фильтровальная бумага задерживает частицы до 5 μ , т. е. до 0,005 миллиметра в диаметре, особым образом приготовленная, не пропускает и более мелкие (до 2 μ), глиняные фильтры задерживают частички даже в десять раз меньшие. Взмученные частички могут быть и еще мельче. Подобную смесь мы можем приготовить, напр., следующим образом (рис. 2).

Опустим два платиновых электрода в дистиллированную воду и замкнем ток. Как только возникнет между электродами вольтова дуга, так тотчас в жидкости появятся темнобурые клубы, и скоро вся она, оставаясь прозрачной, окрасится в этот цвет. Окраска зависит от мельчайших частичек металлической платины, распыленной в воде

Книжная Липовицкая Библиотека
515/110 41
2

вольтовой дугой. Если бы мы взяли золотые электроды, то распылилось бы золото и окрасило бы воду в пурпурный цвет. Полученная таким образом металлическая пыль столь тонка, что ее нельзя увидеть в обыкновенный микроскоп. Частицы ее уже „ультрамикронны“. Они проходят также и через все указанные ранее фильтры. Однако, более крупные из ультрамикронов можно отделить фильтрованием через особые пленчатые фильтры (ультрафильтрация) под давлением. Меняя степень проницаемости этих фильтров, можно даже судить об относительной величине полученных невидимых частиц. Присутствие этих частиц можно, однако, обнаружить при помощи так называемого *тиндалево явления*.

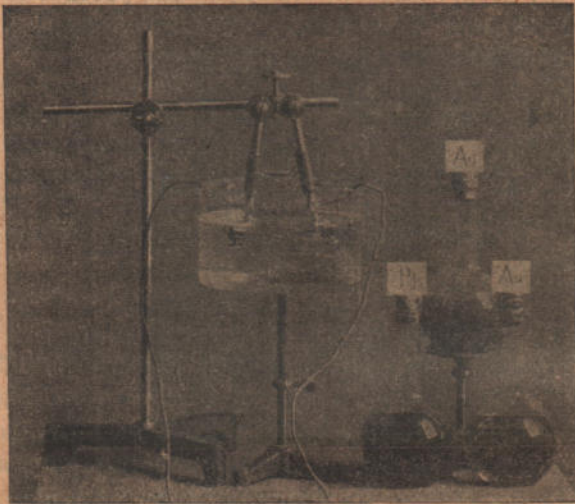


Рис. 2. Получение платинового коллоидального раствора. Направо—колбы с готовыми коллоидальными растворами платины, золота и серебра.

Всем нам приходилось видеть, как солнечные лучи, пронизывая воздух комнаты, освещают свой путь белесоватым светом и открывают нам целый сонм крутящихся в нем пылинок. В этом и состоит тиндалево явление, и оно наблюдается каждый раз, когда интенсивный световой луч проходит через какую-либо газообразную, жидкую или твердую среду, содержащую мелкие взвешенные частички. Если мы про-

пустим пучок лучей через наши жидкости, содержащие распыленное золото и платину, то, смотря перпендикулярно к направлению лучей, будем в состоянии наблюдать внутри жидкостей светящийся конус (рис. 3), который тем ярче, чем крупнее частички; он еще заметен при диаметре частичек в 2μ ($1 \mu = 0,000001$ мм.) и становится уже очень ярким при размерах их в 15—20 раз больших. Рассматривая этот конус в так называемый ультрамикроскоп, при возможно сильном увеличении, мы можем увидеть и отдельные частички, которые представляются тогда в виде светлых точек на темном фоне. Подобные смеси называются *коллоидальными растворами*, и мы к ним еще вернемся. Теперь заметим только, что в коллоидальных растворах с размером частичек меньше, чем 2μ , уже не получается светящегося конуса; такие растворы, как гово-

рят, оптически пусты. Однако, косвенным путем и в них удалось обнаружить присутствие отдельных частичек с размерами от 0,8 до 1,7 μ .

В отличие от коллоидальных растворов, называемых также иногда ложными или псевдорастворами, *настоящие растворы*, как, напр., раствор поваренной соли в воде, „оптически пусты“, но некоторые из них, напр., водный раствор тростникового сахара, при увеличении крепости начинают показывать тиндалево явление. Эти факты дают нам повод предполагать, что и в настоящих растворах (характеристика их будет дана впоследствии) могут присутствовать отдельные частички с размерами не более 1 μ . Настоящие растворы занимают во всяком случае как бы промежуточное место между химическими соединениями и смесями. С одной стороны, они, видимо, однородны; при образовании их, т.е. при процессе растворения появляются часто новые свойства, и обыкновенно поглощается или выделяется тепло; но, с другой стороны, полного изменения свойств не происходит, и в сахарном растворе, напр., мы легко подмечаем признаки сахара наряду со свойствами воды.

Возьмем теперь немного оранжевого порошка, носящего химическое название окись ртути, насыплем его в пробирку и нагреем. Вещество скоро потемнеет, и если мы вдвинем теперь в верхнюю часть пробирки тлеющую лучинку, то она ярко вспыхнет. Очевидно, выделяется какой-то газ; газ этот называют кислородом. Рассмотрев внимательно охладившуюся пробирку, мы заметим на стенках верхней ее части мелкие капельки, в которых легко признаем знакомую нам ртуть. Мы имеем в этой реакции дело с *химическим разложением*: твердая окись ртути разложилась на два вещества—газообразный кислород и жидкую ртуть.

Химическое разложение можно вызвать и не только нагреванием. Пусть мы имеем стеклянную дугообразную трубку с двумя краями на верхних концах ее колен и с двумя впаянными в их нижние части платиновыми электродами (рис. 4). Наполнив всю трубку



Рис. 3. Тиндалево явление.

водой, замкнем ток. Тотчас же от электродов пойдут пузырьки газов, которые станут собираться в верхних частях отростков трубки, вода же будет вытесняться через третий отросток, припаянный к изгибу дуговой трубки и оканчивающийся шаровидным сосудом. В этом случае вода разлагается на два газа электрическим током. Выпустив

через кран тот газ, которого получилось меньше, навстречу тлеющей лучинке, мы убеждаемся, что это кислород. Выпуская другой газ, можно его зажечь: он горюч, — это водород.

Изучение реакций соединения и разложения приводит нас к понятиям о более простом и более сложном веществе и позволяет считать более простые вещества за составные части более сложных. Сернистый цинк является таким образом более сложным веществом, чем сера и цинк, а водород и кислород будут составными частями воды.

Бывают и такие реакции, при которых число реагирующих веществ не изменяется. Если мы пропустим, например, водород над нагретой окисью ртути, то получим ртуть и водяной пар, который при охлаждении сгустится в воду. В таких случаях мы предполагаем обмен веществ их составными частями и говорим, что водород заступил место ртути, или вытеснил ее из соединения с кислородом, или окись ртути отдала свой кислород водороду.

Если мы попробуем разлагать далее полученные нами при разложении окиси ртути и воды ртуть, кислород и водород, а также взятые для образования сернистого цинка цинк и серу, то это нам не удастся. Вещества эти для нас неразложимы. Не все-

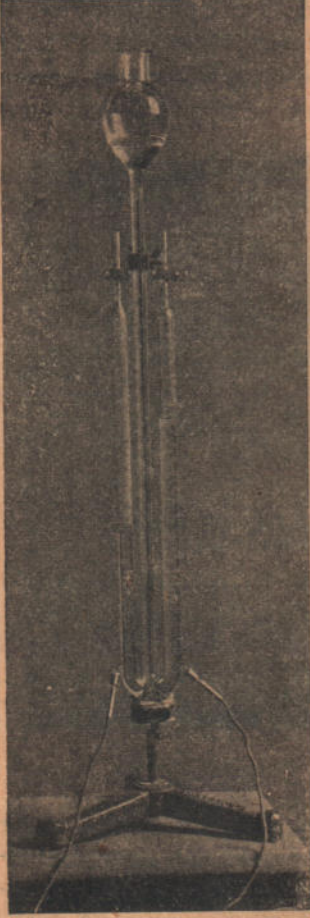


Рис. 4. Разложение воды гальваническим током.

гда так быстро удастся дойти до неразложимых веществ. Соединения более сложные, чем вода и окись ртути, могут дать при разложении несколько промежуточных продуктов, которые сами будут представлять еще вещества сложные, способные к дальнейшему распаду. Однако, продолжая реакцию, рано или поздно мы все-таки придем к неразложимым веществам, которые и называются поэтому веществами

простыми или *химическими элементами*. Так как химические элементы неразложимы, то они не могут быть получены и реакциями соединения, а в силу этого не могут и превращаться друг в друга, потому что все химические превращения не что иное, как разложения и соединения (при обмене то и другое происходит одновременно).

Сравнительно с огромным числом сложных веществ элементов очень немного: в настоящее время их известно восемьдесят семь, в начале XX века было около семидесяти. Конечно, с течением времени могут быть открыты и еще новые элементы.

Вот названия теперь известных элементов в алфавитном порядке:

Азот,	Кальций,	Ртуть,
Активный,	Кассиопей,	Рубидий,
Альдебараний,	Кислород,	Рутений,
Алюминий,	Кобальт,	Самарий,
Аргон,	Кремний,	Свинец,
Барий,	Криптон,	Селен,
Бериллий,	Ксенон,	Серебро,
Бор,	Лантан,	Скандий,
Бревий,	Литий,	Стронций,
Бром,	Лютеций,	Сурьма,
Ванадий,	Магний,	Сера,
Висмут,	Марганец,	Талий,
Водород,	Молибден,	Тантал,
Вольфрам,	Мышьяк,	Теллур,
Гадолиний,	Медь,	Тербий,
Галлий,	Натрий,	Титан,
Гелий,	Неодим,	Торий,
Германий,	Неон,	Тулий,
Голмий,	Никкель,	Углерод,
Диспрозий,	Нитон,	Уран,
Европий,	Ниобий,	Фосфор,
Железо,	Олово,	Фтор,
Золото,	Осмий,	Хлор,
Индий,	Палладий,	Хром,
Иридий,	Платина,	Цезий,
Иттрий,	Полоний,	Церий,
Иод,	Празеодим.	Цинк,
Кадмий,	Радий,	Циркон,
Калий,	Родий,	Эрбий

Большинство элементов металлы, и среди них много хорошо нам знакомых, как алюминий, железо, золото, магний, медь, никкель,

олово, платина, ртуть, свинец, серебро, цинк. Среди элементов не металлического характера в чистом виде в домашнем обиходе встречаются только иод, сера и углерод. При обыкновенных условиях два элемента являются в жидком виде (бром и ртуть), одиннадцать—газы (азот, аргон, водород, гелий, кислород, криптон, ксенон, неон, нитон, фтор и хлор), остальные—твердые вещества.

Среди названных выше химических элементов, которые все для нас неразложимы и непревратимы друг в друга, некоторые металлы (уран, тор, радий) показывают, однако, явление *самопроизвольного* распада с освобождением газообразного гелия и при одновременном испускании лучей электрической природы (радиоактивные элементы). Так как этот в высшей степени медленный распад протекает у трех названных элементов все же с весьма различными скоростями, то есть возможность предположить, что он имеет место и для других элементов, но идет со скоростью, недоступной уже для нашего наблюдения. Вызвать этот распад по нашему желанию или как-либо воздействовать на него мы пока не в состоянии. С большей подробностью мы поговорим о радиоактивных веществах в конце книги.

Элемент—понятие весьма старое, но содержание этого понятия в разные эпохи развития химии не всегда совпадало с тем, какое мы приписываем ему в настоящее время.

Химия зародилась, конечно, при более внимательном наблюдении различных химических явлений, которые с незапамятных времен бессознательно воспроизводились человеком для удовлетворения его житейских потребностей. За несколько тысяч лет до нас умели уже добывать металлы из руд и готовить стекло, т.-е. осуществляли настоящие химические превращения. Приглядываясь к таким превращениям, люди, более склонные к раздумью над окружающим, приходили к выводу, что вещи не всегда были такими, какими они нам теперь представляются, что одни могли произойти из других. Выводы эти у древних греческих философов принимали довольно странную на наш взгляд форму. Так, Фалес (VI в. до Р. Х.) думал, что все возникло из воды, другие приписывали ту же роль огню или воздуху. Позже эти туманные представления вылились в более законченную форму у Эмпедокла (V в. до Р. Х.). Он допускал четыре основные стихии: огонь, землю, воду и воздух. К такому взгляду присоединился и Аристотель (384—322 до Р. Х.), надолго и прочно закрепив это положение своим огромным авторитетом. Названные четыре стихии являлись носителями элементарных свойств, из которых и должно было слагаться все существующее. Свойства эти были—теплый, холодный, сухой и влажный. Каждая стихия воплощала два элементарных свойства: огонь—сухой и теплый, вода—влажная и холодная, земля—холодная и сухая и воз-

дух—теплый и влажный. По этому учению стихии могли превращаться друг в друга. Вода, напр., влажная и холодная, если к ней прибавить тепла, могла перейти в воздух, влажный и теплый. Взгляды Аристотеля держались очень долго: их критиковал еще Бойль в 1661 г. и с пережитками их имели дело Лавуазье и Шэле (XVIII в.), так как оба они занимались вопросом о превращении воды в землю.

Греческие мыслители только созерцали явления и умозаключали по поводу них. Попробовать самим воспроизвести химические превращения своими руками им не приходило в голову. Этим стали заниматься несколько позже, однако, не с целью прямого изучения химических явлений. Начиная с IV в. и по XVI в. занятие химией имело одну задачу: получение золота из других металлов. По размерам знаний того времени в такой задаче не было ничего странного. Ведь золото более похоже на медь, чем медь на малахит, однако, малахит легко превращается в медь простым нагреванием с углем. Почему же золото нельзя получить из меди или других металлов путем более или менее сложных операций? В возможность разрешения этой задачи верили не только присяжные алхимики (так назывались эти искатели золота) вроде Альберта Великого (XII в.), Рожэра Бэкона (XIII в.) или Раймунда Лулла (XIII в.), но и многие выдающиеся ученые XVII века с Бойлем во главе. У алхимиков была и своя теория. Они держались аристотелевых взглядов, но для металлов принимали еще новые элементы: ртуть и серу. Ртуть являлась носителем собственно металлических свойств: блеска, тягучести, плавкости, а сера—способности изменяться на огне, горючести. Впоследствии к этим двум элементам присоединили еще третий: соль, как воплощение огнестойкости. Эти взгляды поддерживали уверенность в осуществимости трансмутации (превращения) металлов. Один из алхимиков прямо говорит: „Предполагать, что из одного тела можно извлечь другое, не содержащееся в первом,—безумие. Но так как все металлы состоят из ртути и серы, то можно к одним прибавить то, чего им не хватает, а у других взять то, что у них лишнее. Этого можно достигнуть, владея искусством прокаливания, возгонки, отстаивания, растворения, перегонки, кристаллизации и связывания. Действующие средства будут соли, квасцы, купоросы, бура, крепчайший уксус и огонь“.

Алхимия пользовалась высоким покровительством многих владетельных особ, как, напр., германского императора Рудольфа II, саксонского курфюрста Августа, бранденбургского курфюрста Иоанна-Георга и многих других. В Москве интересовались ею еще в XVII веке, как видно из следующей выписки из Ключевского ¹⁾: „В старой описи

¹⁾ „Курс русской истории“. Часть III, стр. 357.

дел Посольского приказа находим такое любопытное указание: в 1623 г. состоявший на московской службе голландец Фандергин представил в приказ какую-то статью об „архимисской мудрости и об иных делах“; после того в 1626 г. он подал в тот же приказ записку „о высшей философской алхимии“. Очевидно, в Москве с большим любопытством собирали сведения о той таинственной и соблазнительной науке, помощью которой надеялись узнать искусство делать золото“.

В XVI в., когда алхимическое рвение стало ослабевать (вполне оно не умерло еще и теперь и в последнее время даже вновь возродилось), врач и философ Парацельс (1493—1541) начал указывать химии новую цель, опять-таки чисто практическую: приготовление лекарств и лечение болезней. Ход мыслей Парацельса на нашем языке был таков: связь химических явлений с жизненными бросается в глаза; все болезни зависят от нарушения правильного течения химических процессов в организме; восстановить эту правильность можно только химическим путем, т. е. применением лекарств. Эта новая цель в отличие от узко-эгоистических стремлений алхимиков, была благородна и родилась из желания помочь страдающим людям, недаром сам Парацельс считал высшей основой врачевания любовь. Но если бы одних добрых намерений было достаточно для достижения практической цели... Не надо забывать, что к своей трудной задаче последователи Парацельса приступали без знания анатомии, физиологии и с весьма скудными сведениями по химии, хотя последнюю Парацельс и считал одним из четырех столпов, на которых покоится медицина; три остальные были, по его мнению, философия, астрономия и добродетель... Этот так называемый натрохимический период оказал благотворное действие на развитие химии. К занятию химическими явлениями были привлечены врачи, наиболее образованные люди того времени. Вследствие этого опытный материал, попутно собранный алхимиками, чрезвычайно обогатился и в значительной степени упорядочился. Среди выдающихся ученых этого периода можно назвать Либавия (XVI в.), ван Гельмонта (1577—1644), Агриколу (1494—1555), Палисси (XVI в.). Последние два посвящали свои силы, главным образом, технической химии.

Лишь в XVII столетии устами Роберта Бойля (1626—1691) было, наконец, провозглашено, что главной и во всяком случае первой задачей химии должно быть изучение химических явлений. Вот собственные слова Бойля: „Химики руководились до сих пор узкими принципами, не опиравшимися на высшие точки зрения. Они видели свою задачу в приготовлении лекарств, в извлечении и превращении металлов. Я попробовал взглянуть на химию совсем иначе, не как врач или алхимик, а глазами философа. Я набросал здесь план химической философии, которую, надеюсь, дополнят мои опыты и наблюдения

Если бы люди были более склонны принимать ближе к сердцу успехи истинной науки, чем свои собственные выгоды, то им легко можно было бы доказать, что они окажут миру величайшую услугу, направив все свои силы на то, чтобы производить опыты, собирать наблюдения и не устанавливать никаких теорий, не проверив их раньше на соответственных явлениях". Бойль первый высказал и правильный взгляд на элементы, как на простые вещества, действительно не поддающиеся дальнейшему разложению. Он же установил и понятие о химическом соединении. В следующем XVIII столетии мы встречаем уже целый ряд первоклассных ученых, каковы: Блэк, Кавендиш, Пристлей, Шэле, Лавуазье и у нас Ломоносов. Последние два вернее других оценили важность точного количественного исследования химических явлений, и Лавуазье удалось направить химию на тот путь, которым она идет и до сих пор. Взгляд на химические элементы у Лавуазье тот же, что и у Бойля. Правда, Лавуазье помещает в начале своей таблицы тепло и свет, но не считает их за вещества. Лавуазье современная ему химия обязана устранением еще одного фантастического элемента, введенного в науку Бехером и Сталем и известного под именем флогистона. К этому мы еще вернемся, когда будет речь о явлениях горения.

Таким образом отличие теперешних химических элементов от тех, которые принимала старинная наука, заключается прежде всего в том, что первые являются результатом опыта. Чтобы составить приведенную выше таблицу, необходима была огромная работа целого ряда поколений химиков, необходимо было, действительно, проделать тысячи реакций и убедиться в фактической невозможности разложить эти вещества или превратить их друг в друга. Все эти элементы надо было *открыть*, тогда как старинные изобретались при помощи большой фантазии, соединенной с некоторой наблюдательностью, путем игры ума, быть может, и гениального.

Разложимость и превратимость друг в друга тех веществ, которые мы называем теперь элементами, казались в старину вполне возможными, и на разрешение этой задачи было затрачено алхимией много бесплодных усилий. Позднейшая наука, опираясь на многочисленные точные опыты, решительно отрицала возможность превращения элементов, считая их абсолютно простыми веществами. Науке наших дней удалось, наконец, подметить у некоторых элементов процесс самопроизвольного распада, который, однако, находится вне всякого нашего влияния. Наконец, последней новостью является произвольное разложение одного из элементов, именно азота, подвергнутого ударам особых быстро несущихся частиц (α -частиц), испускаемых радиоактивными веществами. Таким образом элементы не только не могут счи-

таться более абсолютно простыми, неразложимыми веществами, ибо некоторые из них сами разлагаются, но и неразложимыми для нашей воли, ибо один из них разложен произвольно, а за ним последуют, вероятно, и другие. Понятие об элементе находится, следовательно, теперь в периоде глубокого изменения своего содержания. Пока же приходится ограничиться следующим компромиссом: разложение элемента удалось



Рис. 5. Красный и белый фосфор.

до сих пор лишь при воздействии одним орудием, потоком α -частиц, при всяких других воздействиях элементы остаются постоянными.

Не лишнее будет поставить теперь вопрос: представляют ли наши химические элементы вполне определенные реальные вещества со всеми их характерными признаками? Ответ на этот вопрос должен быть отрицательный, и вот почему: *многие элементы мы знаем в нескольких видоизменениях.* Остановимся на одном при-

мере. Возьмем кусок фосфора; он белый, просвечивает, плавится при 44° , кипит под атмосферным давлением при 287° , пахнет чесноком, ядовит, нерастворим в воде, на воздухе в темноте светится и при лежании самовозгорается, почему его и сохраняют под водой. Нагреем теперь это вещество без доступа воздуха почти до точки кипения. Через некоторое время оно совершенно меняется: приобретает фиолетово-красный цвет, теряет запах, прозрачность и растворимость в тех растворителях, в которых растворялось, будучи белым, не светится в темноте, перестает быть страшным ядом для нашего организма и пр. Если мы добавим, что превращение сопровождается выделением значительного количества тепла, то наличность химической реакции в данном случае становится очевидной. Однако, эта реакция совершенно особенная: взятое нами вещество не разложилось и к нему ничего не присоединилось.

В то же время мы не можем говорить и о неизменности вещества, как в явлениях испарения или плавления. Вещество изменилось, но сохранился один и тот же химический элемент, который перешел лишь из одной разновидности в другую. Этим двум разно-

видностям элемента фосфора мы даем названия *белый и красный фосфор* (рис. 5). Но какие же свойства имеет тогда сам элемент фосфор, оставшийся неизменным при вышеописанном превращении? Очевидно, он не имеет ни всех свойств белого фосфора, ни всех свойств красного, а лишь те, которые сохранились при вышеуказанном превращении. Такие признаки, действительно, существуют: при нагревании, напр., в кислороде оба видоизменения сгорают, образуя одно и то же белое порошковатое вещество—фосфорный ангидрид. Совокупность подобных признаков или реакции мы и называем химическим элементом—фосфором, и эту совокупность считаем постоянной и говорим: элемент фосфор один, но встречается в нескольких видоизменениях. Здесь особенно ясно, что констатируемое нами постоянство есть *постоянство определенной, закономерной связи, зависимости*.

С химической точки зрения и каждое вещество представляет собой определенную совокупность реакций, которые при настоящих химических превращениях (соединениях и разложениях) исчезают, все целиком и заменяются другими. Превращения простых веществ, подобные переходы белого фосфора в красный, носят названия *аллотропных*. Они наблюдаются у многих элементов: у серы, углерода, олова, кислорода и др. Впоследствии мы познакомимся еще с иного характера разновидностями элементов, получившими название *изотопных* и выдвинутыми развитием химии радиоактивных веществ.

III.

Весовые отношения при химических взаимодействиях.

Закон сохранения массы.—Закон постоянства состава химических соединений.—Закон простых кратных отношений.

Закон сохранения массы. Все виды химических превращений подчиняются одному общему закону, который говорит, что *при течении химических реакций вес реагирующих веществ не изменяется и в начале он тот же, что и в конце.* Для обнаружения этого закона поступают таким образом: заставляют какую-нибудь реакцию идти в запаянном сосуде, уравновешенном на весах; нарушения равновесия не должно быть. Удобная форма опыта следующая. Берут вилообразный сосуд и в отдельные отростки его наливают осторожно жидкости, способные между собой реагировать. Запаяв горлышко, уравнивают сосуд на чувствительных весах, перемешивают жидкости и снова наблюдают положение весов (рис. 6).

Закон сохранения веса представляется некоторым а priori очевидным. Однако, это не так, и лучшим доказательством служит то, что ученые, как Бойль, Пристлей и Шэле, не имели об этом законе никакого ясного представления и высказывали убеждения, с ним совершенно не согласные. Сам Лавуазье, которому мы обязаны формулировкой этого закона (в 1789 г.) и введением его в сознание химиков, предварительно должен был опытом убеждать себя самого, производя многочисленные реакции в запаянных сосудах и констатируя при этом сохранение веса. Подобные опыты много раз повторялись и в особенно тщательной форме были произведены Ландольтом еще весьма недавно (закончены в 1907 г.). Ландольт исследовал 15 различных реакций, произведя 48 опытов. Общий вывод его был: отсутствие изменения веса. Точность таких опытов зависит, конечно, от чувствительности весов. У Ландольта она равнялась $\pm 0,03$ миллиграмма, т. е. всякое отклонение веса, превышающее эту величину, вышло бы из пределов возможной ошибки при взвешивании. Впоследствии Рамсей и Грей

взвешивали уже на своих микро-весах, сделанных целиком из сплавленного кварца, с точностью до 0,000002 мг. Чувствительность обычных точных химических весов не превышает 0,1 мг.

Закон сохранения веса имеет для химии фундаментальное значение. Знаменательно, что этот важный закон был формулирован М. В. Ломоносовым еще в 1748 году, т.е. за 41 год до Лавуазье. В первый раз Ломоносов высказал этот закон в латинском письме к знаменитому математику Эйлеру.

Второй раз он повторил его по-русски в своем „Рассуждении о твердости и жидкости тел“, прочитанном в публичном собрании Академии и опубликованном в 1760 г., т.е. 12 лет спустя. За это время Ломоносов убедился в верности открытого им закона многочисленными опытами сожжения металлов „в заплавленных накрепко стеклянных сосудах“, находя при этом, что „вес сожженного металла остается в одной мере“. Однако, открытие Ломоносова прошло совершенно незамеченным, и даже в ученых кругах о нем заговорили только после того, как „Рассуждение“ Ломоносова было в 1902 г. вновь напечатано.

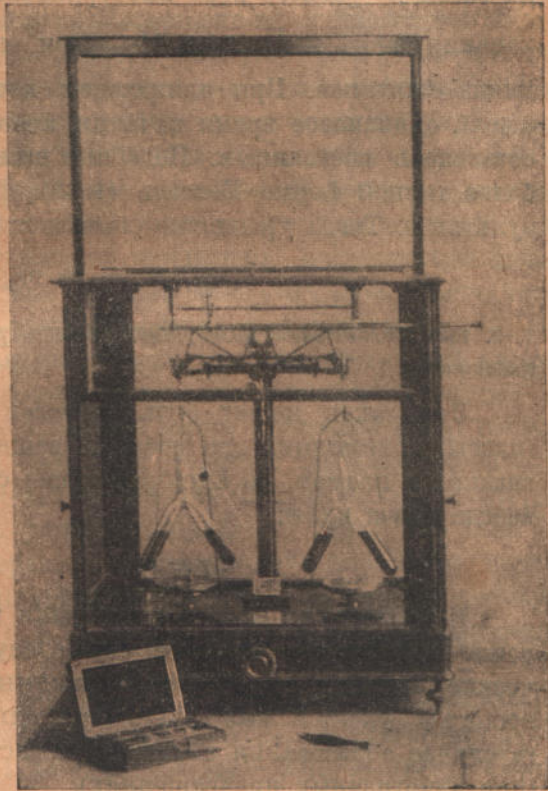


Рис. 6

Итак, при химических превращениях вес не меняется. Если вещество А, реагируя с веществом В, образует вещества М и N, и весовые количества этих веществ будут P_a , P_b , P_m и P_n , то, согласно закону,

$$P_a + P_b = P_m + P_n \dots \dots \dots (1).$$

Из механики мы знаем, что вес пропорционален массе:

$$p = mg,$$

где g есть ускорение свободного падения, величина постоянная для определенного места земли. Будет ли эта величина оставаться постоянной и при химическом изменении вещества падающего тела? Это вопрос. Ньютон по крайней мере сомневался в этом пункте и считал необходимым проделать особые опыты для выяснения зависимости величины g от химического состава. Ньютон приготовил из различных веществ шарообразные маятники одинакового диаметра и, доведя их затем до равного веса высверливанием внутри, определял время качания таких маятников. Мы знаем, оно равно $t = \pi \sqrt{\frac{l}{g}}$, где l есть длина маятника. При одинаковой длине все маятники, оказалось, имели одинаковое время качания, а стало быть и g во всех случаях оставалось постоянным. Подобные опыты повторяли впоследствии в более точной форме Бессель (1833), фон-Этвёс (1896) с тем же результатом. Тогда уравнение (1) может быть заменено таким:

$$m_a + m_b = m_m + m_n,$$

т. е. при химических изменениях масса реагирующих веществ остается постоянной.

Этот закон может быть выражен и в такой форме. Если веса (массы) исчезающих при реакции веществ брать с минусом, а возникающих с плюсом, то алгебраическая сумма всех таких весов (масс) всегда равна нулю:

$$\Sigma p = 0. \quad \Sigma m = 0.$$

На основании закона сохранения массы можно дополнить определение химического элемента еще следующим образом. Так как химические элементы для нас неразложимы, то превращение их в другие вещества удастся нам лишь при одновременном увеличении веса (в случае образования сложного вещества), или без изменения веса (при аллотропных превращениях).

Закон постоянства состава. Цинковую пыль и серный цвет мы можем смешать в каких угодно весовых отношениях: на одну часть серы может приходиться 2; 3; 7,2 и т. д. частей цинка. Реагировать цинк с серой могут, однако, только в определенных отношениях, а именно: одна часть серы соединяется с двойным количеством цинка. Возьмем мы цинка больше,—излишек его не войдет в реакцию, возьмем меньше,—часть серы останется не связанной. То же самое происходит и в других случаях.

При образовании сернистого свинца и сернистой ртути на 1 ч. серы требуется в первом случае 1,45 ч., во втором 6,27 частей ме-

талла. При разложении воды на 1 весовую часть водорода получается 8 весовых частей кислорода, и в таких же отношениях эти газы опять соединяются в воду. Что справедливо относительно элементов, то наблюдается и для соединений: сернистый свинец может реагировать дальше, соединяясь, напр., с кислородом, но эта реакция будет происходить опять-таки в определенном весовом отношении: 1 ч. кислорода соединиться с 3,73 ч. сернистого свинца.

Таким образом и простые вещества и химические соединения реагируют в определенных весовых отношениях, и благодаря этому мы можем указать еще на одно, на этот раз уже количественное отличие химического соединения от смеси: *химическое соединение имеет постоянный состав*, при разложении его продукты распада получают в постоянном весовом отношении и в том же отношении связываются, обратно соединяясь в первоначальное вещество. Постоянство состава может, следовательно, служить показателем чистоты вещества в особенности в связи с другим важным признаком, постоянством точек плавления и кипения, так как чистые вещества при постоянном давлении кипят и плавятся при постоянных температурах.

Закон постоянства состава представляется некоторым тоже a priori очевидным. Раз соединение имеет вполне определенные свойства, то естественным кажется, что оно должно иметь и определенный состав. Однако, столь же вероятно звучит и обратное заключение: определенность состава обуславливает и вполне определенные свойства. Такого мнения даже очень долго держались в науке (до 1828 г.). Тем не менее в настоящее время мы знаем полную несостоятельность такого утверждения: известно громадное количество веществ одинакового элементарного состава и в то же время совершенно различных свойств.

Закон постоянства состава опытного происхождения, и совсем не так еще давно в существовании его сомневался известный французский химик Бертолле (1748—1822) и вел даже по этому поводу продолжительный спор со своим соотечественником Пру (Proust).

Бертолле думал, что состав химических соединений может колебаться в известных пределах; более точными опытами Пру было, однако, доказано противное, и потому с его именем и связывается закон постоянства состава.

Закон простых кратных отношений. Тем же ученым было указано, что два элемента могут дать несколько различных веществ, соединяясь между собою в различных весовых отношениях. Мы знаем, напр., два соединения олова с серой: одно коричневое, в котором на 1 ч. серы приходится 3,7 частей олова, другое желтое (мусивное золото), содержащее на то же количество серы 1,85 ч. олова.

Известны также два кислородных соединения ртути: знакомая нам оранжевая окись (12,5 ч. ртути на 1 ч. кислорода) и черная закись (25,5 ч. ртути на 1 ч. кислорода).

Пру, однако, не вычислял своих анализов в такой форме, т.-е. не указывал количества металла, связанного с одним и тем же количеством другого элемента. Эта счастливая идея пришла в голову другому ученому, Дальтону (1766—1844), при работах с иными веществами и привела его к открытию закона простых кратных отношений, который говорит: *если два элемента образуют между собою несколько соединений, то с разными количествами одного элемента соединяются такие количества другого, которые находятся между собою в простых кратных отношениях.* Выше мы имеем и примеры этого закона: с одним и тем же количеством серы соединяются 1,85 и 3,7 весовых частей олова, находящихся между собою в отношении 1 : 2. В таком же отношении находятся и количества ртути (25 и 12,5), связанные с одним и тем же количеством кислорода в закиси и окиси.

Если два элемента образуют между собою очень большое число соединений, то могут возникнуть и более сложные отношения. Вот, напр., ряд соединений углерода с водородом, в которых на одну весовую часть водорода приходится

8 7,5 7,2 7 6,4

весовых частей углерода. Очевидно, эти количества не находятся между собою в простых кратных отношениях.

Теперь, прежде чем мы перейдем к дальнейшим обобщениям, остановимся сначала с целью приобретения нового экспериментального материала на более подробном изучении элементов воды: кислорода и водорода.

IV.

К и с л о р о д.

Кислород. Распространенность кислорода в природе. Добывание из воздуха воды, окиси ртути и бертолетовой соли. Собираение газов. Газомер. Свойства кислорода. Горение в кислороде. Окислы. Горение в воздухе. Старинная теория флогистона. Почему в кислороде горение происходит ярче, чем в воздухе. Медленное окисление и дыхание. Плотность кислорода. Газовые законы Бойля-Мариотта и Гей-Люссака. Растворимость газов и ее зависимость от давления и температуры. Жидкий кислород.

Продажный сжатый кислород.

Озон—аллотропное видоизменение кислорода. Образование озона под действием электрических искр, ультрафиолетовых лучей и тихих разрядов. Озонатор Берглю. Свойства озона. Озон более сильный окислитель, чем кислород. Превращение озона в кислород. Отношение между объемами этих взаимно-превращающихся газов. Плотность озона. Взрывчатость и эндотермичность озона. Экзотермические вещества. Получение озона при сильном нагревании кислорода. Превращение кислорода в озон—обратимая реакция. Образование озона при медленном окислении белого фосфора на воздухе.

Применение озона.

Кислород. Кислород—наиболее распространенный элемент; о присутствии его в воде мы уже знаем (в ней 89% кислорода); кроме того он находится в воздухе в свободном состоянии, составляя 23% этой газовой смеси; входит также в состав веществ, образующих твердую земную кору, в количестве около 50%; наконец, является неизменной составной частью животных и растений.

Если в воздухе кислород только смешан с другими газами (главным образом, с азотом), то и выделить его оттуда можно механическими приемами. Удобный способ следующий. Воздух сгущают в жидкое состояние при помощи особых машин. Из полученной сгущенной смеси жидкий азот, как более летучий, испаряется легче, чем жидкий кислород, так как азот кипит уже при $-195,5^{\circ}$, а кислород только при -180° . Пользуясь этим обстоятельством, можно при помощи подходящих приспособлений разделить оба газа довольно полно, так что полученный кислород не будет содержать более 1% азота и обратно. Такое разделение осуществляется в больших размерах на

специальных фабриках, так как кислород и азот имеют техническое применение.

Получение кислорода из воды разложением этого соединения гальваническим током нам уже знакомо. Мы наблюдали также выделение кислорода при разложении окиси ртути нагреванием. Тем же путем можно получать кислород и из других кислородных соединений, в особенности удобно для этой цели вещество, известное под названием бертолетовой соли. Положим некоторое количество этого белого кристаллического вещества в пробирку и будем нагревать; через некоторое время вещество расплавится и при дальнейшем нагревании начнет выделять пузырьки газа; испробовав этот газ тлеющей лучинкой, мы узнаем в нем кислород. При довольно долгом нагревании выделение газа, наконец, прекратится, и в пробирке останется тогда белое твердое вещество — хлористый калий. Это вещество хотя и сложное, но кислорода уже более не содержит. Бертолетова соль, следовательно, распалась на кислород и хлористый калий. Описанная реакция требует довольно сильного нагревания, так как бертолетова соль плавится лишь при 370° , а до плавления кислород выделяется очень слабо. Однако, если мы подмешаем к бертолетовой

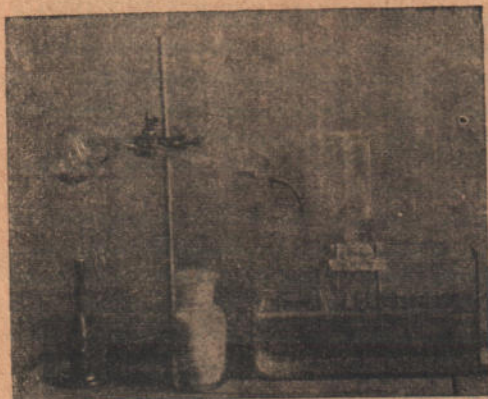


Рис. 7. Получение кислорода из бертолетовой соли.

соли порошковатой перекиси марганца (минералогии называют это вещество пиролюзитом), то разложение пойдет достаточно скоро и при более низкой температуре. Перекись марганца сама содержит кислород, но не отдает его при таком нагревании, и после окончания реакция остается неизменной; она действует как бы своим присутствием, несомненно, ускоряя ход реакции. Подобное действие могут оказывать и другие вещества при самых разнообразных реакциях. К этому вопросу мы еще вернемся.

Если хотят собирать газ, то располагают прибор, как на рисунке 7, и, дождавшись сильного выделения газа, подводят газотводную трубку под наполненные водой или ртутью и опрокинутые в соответственные жидкости стеклянные цилиндры, или же пускают газ в газометр (рис. 8). Весь газометр предварительно наполняют водой и, закрыв все отверстия, кроме нижнего, вводят туда газ, который, вытесняя воду, наполняет постепенно нижний сосуд газометра.

Когда хотят пользоваться газом, то при закрытом нижнем отверстии открывают оба другие. Тогда жидкость из верхнего сосуда, понемногу стекая в нижний, вытесняет собранный там газ, ток которого можно регулировать краном, имеющимся на выходном отверстии.

Кислород, как мы могли наблюдать и ранее,—бесцветный газ. К этому нужно еще добавить, что он не имеет ни вкуса, ни запаха. Таким образом непосредственных воздействий на наши органы чувства мы от него почти не имеем и получаем эти воздействия лишь при посредстве других веществ. Так, различные горящие вещества чрезвычайно усиливают свое горение, будучи внесены в среду чистого кислорода; тлеющая лучинка ярко вспыхивает, красный уголек загорается пламенем, почти невидимый огонек серы сразу увеличивается и начинает светить красивым лиловато-синим светом, фосфор горит нестерпимо ярко, выделяя клубы белого дыма. При горении все эти вещества соединяются с кислородом и образуют так называемые *окислы*. Уголь и сера дают газообразные окислы, фосфор—твердое белое вещество, пятиокись фосфора, с шипением и разогреванием растворяющееся в воде. Можно сжигать в кислороде и металлы, железо, напр., или медь. Если на конец железной проволоки или стальной пружины мы прицепим кусочек трута, зажжем его и вдвинем пружину в склянку с кислородом, то железо загорается и, разбрасываясь по сторонам яркими белыми искрами, сгорает в твердую окись железа, которая покрывает бурым налетом стенки сосуда и падает на дно его, покрытое из предосторожности слоем песка, сплавленными черными шариками (рис. 9).



Рис. 8. Газометр.

Медь удобно сжигать, поместив красный порошок ее в трубку из тугоплавкого стекла, через которую при слабом нагревании пропускают кислород. Медь накаливается и превращается в черную твердую окись.

Таким образом в кислороде горение происходит только более интенсивно, но в общем так же, как и на воздухе. Уголь, сера и фосфор, сгорая в воздухе, образуют те же продукты; горит на воздухе и железо, если мы горсть опилок бросим над пламенем горелки; и на

гретая медь чернеет от образования на поверхности ее той же черной окиси. Кроме того легко убедиться, что при горении некоторая часть воздуха исчезает. Сожжем, напр., фосфор в таких условиях (рис. 10): в маленькую фарфоровую чашечку, плавающую по воде, налитой в широкий плоский сосуд, положен кусочек фосфора; поставим в сосуд стеклянный колпак, через верхнее узкое горло его зажжем фосфор прикосновением нагретой палочки и сейчас же закроем отверстие притертой стеклянной пробкой. Тогда фосфор, погорев некоторое время в замкнутом воздушном пространстве, погаснет, образовавшаяся пятиокись растворится в воде, и вода поднимется в колоколе, заполнив, примерно, 0,2 его объема. Пятая часть воздуха исчезла, следовательно, при горении. Столь же просто можно наблюдать и увеличение веса при горении в воздухе. Стоит только дать маленькой восковой свечке погореть некоторое время при свободном доступе воздуха на уравновешенных весах в таких условиях, чтобы продукты горения не могли удаляться. Тотчас же мы заметим опускание той чашки весов, на которой поставлена свечка.

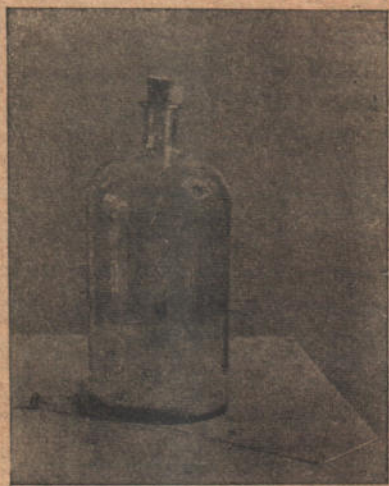


Рис. 9. Сжигание железа в кислороде.

Еще удобнее сжечь уравновешенный на весах комоч цинковой ваты (цинк можно иметь в продаже и в такой волокнистой форме). Металл сгорает ярким пламенем в белую твердую

окись цинка, и несмотря на то, что некоторая часть продукта горения рассеивается в воздухе, остальная часть все же перетягивает чашку весов. Чтобы не испортить весы, цинк кладут на азбестовый картон.

Итак, горение на воздухе есть соединение с кислородом. Эта теория горения так проста, так очевидна, что нам трудно себе представить возможность иного взгляда. Однако, до Лавуазье среди химиков господствовали совсем другие воззрения. Такие ученые, как Бойль, Кавендиш и те, кому мы обязаны открытием кислорода (около 1774 г.), Шэле и Пристлей были далеки от того, чтобы видеть в горении элементов только реакцию соединения с кислородом. Продукты горения не казались им также более сложными, чем сами горящие вещества. Эти ученые держались теории флогистона, господствовавшей над умами

химиков в течение целого столетия. Отцом этой теории считается Бехер (XVII в.) и глашатаем ее был Сталь (1660—1734). Флогистон— фантастический элемент, „огненная материя“, которая освобождается при горении. Поэтому все горючие вещества содержат в своем составе флогистон. Если горит, напр., железо, то оно теряет свой флогистон и образующаяся при этом окалина будет, по мнению флогистиков, менее сложного состава, чем сам металл, это будет железо без флогистона. Но стоит прибавить к окалине флогистона, и она опять превратится в железо. Такое превращение может быть осуществлено, например, нагреванием окалина с углем; поэтому уголь считался веществом, особенно богатым флогистоном. Продолжительное господство этой теории объясняется тем, что до Лавуазье химики интересовались почти исключительно качественной стороной химических явлений, и весы не были в их лабораториях тем необходимым инструментом, каким сделал их Лавуазье. Несмотря на свою неуклюжесть, теория флогистона была все же полезна для науки: она позволяла рассматривать целую группу разнородных явлений с одной общей точки зрения и побуждала к производству новых опытов, т.е. делала, в сущности, то, что должна делать всякая гипотеза. Но, с другой стороны, слишком большая уверенность в действительном существовании флогистона часто мешала даже таким поразительным наблюдателям, каким был, напр., Кавендиш, правильно понимать ими же самими вполне точно наблюденные явления.

Если горение в воздухе представляет собой соединение с кислородом, то естественно возникает вопрос, почему же в чистом кислороде вещества горят ярче. Причина этому одна: в воздухе кислород разбавлен азотом, не принимающим участия в реакции. В склянке с чистым кислородом, собранном под атмосферным давлением, концентрация кислорода в пять раз больше, чем в воздухе, а с увеличением концентрации действующих веществ возрастает и скорость реакции, так что в сжатом под большим давлением кислороде она будет еще значительнее. Чем больше будет скорость горения, тем, понятно,



Рис. 10. Сжигание фосфора в замкнутом пространстве.

в данную единицу времени больше выделится тепла и тем до высшей температуры нагреются продукты горения, что мы и замечаем по яркости пламени. В чистом кислороде температура пламени будет выше еще и потому, что тепло реакции не расходуется на нагревание присутствующего в воздухе в большом количестве азота.

Конечно, не всякое соединение с кислородом есть горение, для горения необходимо предварительно нагреть вещество до температуры воспламенения, которая поддерживается затем теплом, развивающимся при реакции. Ниже этой температуры горения не происходит, и соединение с кислородом может идти, — мы называем тогда этот процесс *окислением*. Каменный уголь, напр., в топке горит, лежа на воздухе окисляется. В последнем убеждались многочисленными опытами и между прочим следующим. Истолченный в мелкий порошок каменный уголь рассыпали тонким слоем на фарфоровой тарелке и сохраняли при обыкновенной комнатной температуре. Через полгода вес вещества уменьшился наполовину, половина взятого угля сгорела, следовательно, при обыкновенной температуре. Если вследствие тепла, выделяющегося при окислении, температура поднимается до точки воспламенения, то наступает самовозгорание, которое и наблюдается иногда на складах каменного угля внутри куч.

К числу процессов медленного окисления относится и дыхание живых существ. Мы забираем воздух нашими легкими, часть кислорода проникает в кровь и соединяется с красящим веществом ее, гемоглобином, в нестойкое ярко-красное соединение оксигемоглобин. В таком виде кислород разносится по организму и, отщепляясь от оксигемоглобина постепенно расходуется на окисление. Ярко-красная артериальная кровь переходит при этом в темную венозную, а образующаяся при окислении двуокись углерода выделяется в легких же и удаляется оттуда процессом выдыхания вместе с избытком воздуха.

Замечательно, что процесс дыхания был в общих чертах правильно понят еще до открытия кислорода молодым английским врачом Джованн Майо (Mayow, 1645—1679), который не считал, подобно своим современникам, воздух за элемент, а думал, что название важнейшего элемента заслуживает одна часть воздуха (около $\frac{1}{4}$ по объему), исчезающая при горении и дыхании, соединяющаяся с железом при ржавлении и с металлами при их накаливании.

Весьма важной величиной для характеристики кислорода является его плотность, т. е. масса единицы объема. Но так как объем газа весьма сильно зависит от давления и температуры, то измерения относят к „нормальным“ условиям, т. е. к 0° и к давлению 760 мм. ртутного столба. Чтобы перейти от наблюдаемого объема газа v при температуре t и давлении p к объему v' при нормальных условиях, несб-

ходимо знать зависимость между объемом, давлением и температурой газа. Зависимость эта выражается общими для всех газов законами Бойля и Гей-Люссака.

По закону Бойля, объем газа при постоянной температуре обратно пропорционален давлению, т.-е. произведение объема на давление есть величина постоянная:

$$p \cdot v = \text{const.}$$

По закону Гей-Люссака, объем газа, находящегося под постоянным давлением, или давление газа, заключенного в постоянный объем при нагревании от 0° до 100°, увеличивается на 0,367 первоначальных объема или давления при 0°:

$$v = v_0 (1 + at) \text{ и } p = p_0 (1 + at),$$

где a = одной сотой расширения при нагревании от 0° до 100°, т.-е.

$$a = 0,00367 = \frac{1}{273}.$$

Оба эти закона могут быть соединены в один. Для данной массы газа произведение объема на давление при определенной температуре (пусть это будет при 0°) величина постоянная $p_0 v_0 = \text{const.}$ Повысим теперь температуру до t° , оставляя объем постоянным, тогда возникнет давление $p' = p_0 (1 + at)$. Помножая это уравнение на v_0 получим:

$$p'v_0 = p_0v_0 (1 + at).$$

Если теперь при температуре t будем изменять давление p и объем v , как угодно, то произведение их pv все равно будет оставаться равным $p'v_0$, откуда имеем:

$$pv = p_0v_0 (1 + at) \dots \dots \dots I.$$

При помощи этого уравнения, объединяющего оба газовые закона, мы всегда можем вычислить объем v_0 при нормальных условиях ($t = 0^\circ$ и $p_0 = 760$ мм.), если известны p , v и t

$$v_0 = \frac{p \cdot v}{760 (1 + at)}.$$

Зная вес этого объема, мы найдем и плотность. Для кислорода вес 1 куб. сант. при нормальных условиях = 0,0014290 гр., этой цифрой выражается плотность кислорода.

Выражение (I) можно еще упростить при помощи понятия об абсолютной температуре. Давление замкнутой массы газа при нагревании может увеличиваться беспредельно, при охлаждении оно может упасть только до нуля. Если предполагать, что при уменьшении температуры на один градус давление будет уменьшаться на $\frac{1}{273}$ первоначального, то оно упадет до нуля при температуре — 273°. Эта температура и называется

абсолютным нулем, и от него отсчитывается абсолютная температура T , которая, как следует из самого определения, равна $t+273$, откуда $t = T - 273$.

Подставив в уравнение (I) вместо t его выражение через абсолютную температуру и вместо α его числовую величину $1/273$, мы получим:

$$p \cdot v = \frac{p_0 v_0}{273} T.$$

Для данной массы газа множитель $\frac{p_0 v_0}{273}$ есть величина постоянная; обозначив ее через r , находим:

$$p \cdot v = rT \text{ или } \frac{p \cdot v}{T} = r \dots \dots \dots \text{ II,}$$

т.-е. как бы ни изменялись об'ем, давление и абсолютная температура данной массы газа, отношение $\frac{p \cdot v}{T}$ остается постоянным. Уравнение (II) имеет фундаментальное значение для химии и применимо, как мы увидим впоследствии, не только для газообразного состояния вещества.

Из других физических свойств кислорода надо еще отметить его растворимость в воде. Под растворимостью газа в какой-либо жидкости при температуре t мы разумеем количество кубических сантиметров газа, поглощенных 1 куб. сант. жидкости при продолжительном взбалтывании ее с газом при указанной температуре. *Объемное* количество это по закону Генри (Henry, 1830), применимому ко всем не очень растворимым газам, *не зависит от давления*; *весовое* же количество растворившегося газа *пропорционально давлению*, так как при увеличении давления в n раз во столько же раз возрастает плотность газа, а стало быть, и вес определенного об'ема. Растворимость кислорода в воде при 0° равна 0,049, т.-е. она очень невелика.

С повышением температуры растворимость газов в жидкостях при прочих равных условиях уменьшается; для кислорода, напр., растворимость в воде при

0°	0,049
" 25°	0,028
" 100°	0,017;

вследствие этого для удаления газов из растворов жидкости нагревают под уменьшенным давлением.

Если над жидкостью имеется смесь газов, не действующих друг на друга, то каждый газ растворяется, как будто бы он присутствовал один. В воздухе, напр., кислорода по об'ему $1/5$, поэтому при растворении атмосферного воздуха в воде кислород растворяется под давлением $1/5$, а азот под давлением $4/5$ атмосфер.

Кислород сгущается в жидкое состояние при -118° под давлением в 49,3 атмосфер. Эта температура и давление будут критическими: выше -118° кислород нельзя сгустить никаким давлением. Жидкий кислород представляет синеватую жидкость, кипящую под атмосферным давлением при -180° и обладающую при этой температуре плотностью 1,135.

Кислород парамагнитен, т.е. относится к магниту, как железо.

Более или менее чистый кислород является в настоящее время предметом купли-продажи. На рынок поступает он в сильно сжатом состоянии под давлением 120 атм. и более в стальных цилиндрах, снабженных вентилями.

Известно еще другое газообразное аллотропное видоизменение кислорода, которое за свой интенсивный запах получило название озона.

Озон. Запах озона известен каждому, кому приходилось производить опыты с электрической машиной, так как при проскакивании искры через воздух из кислорода образуется озон. То же самое происходит под действием ультрафиолетовых лучей. Таких лучей испускает особенно много так называемая ртутно-кварцевая лампа, т.е. дуговая электрическая лампа с ртутными электродами, впаянными в эвакуированную кварцевую трубочку, в которой при замыкании тока и возникает вольтова дуга (кварц употребляется потому, что он пропускает ультрафиолетовые лучи, обыкновенное стекло их задерживает). Едва только засветит такая лампа (рис. 11) своим неприятным и вредным для глаз синеватым светом, как вокруг нее тотчас же распространяется сильный запах озона. Озон образуется под влиянием поглощаемых кислородом лучей с очень короткой длиной волны, меньше 200 μ . Лучи с длиной волны от 214 до 300 μ поглощаются озоном и разлагают его. Когда хотят получать озон, то обращаются к тихому или темному разряду, производя его через кислород, пропускаемый в пространство между двумя стеклянными стенками, к наружным поверхностям которых плотно прилегают той или другой формы электроды, последние соединяются с сильным индуктором. Особенно удобную форму имеет озонатор Бертло (рис. 12). Прибор этот состоит из двух стеклянных сосудов, впаянных один в другой таким образом, что между стенками их остается узкое пространство, куда и пускается



Рис. 11.

ток кислорода. Во внутренний сосуд наливается хорошо проводящая ток жидкость (слабая серная кислота) и в такую же жидкость погружается наружный сосуд. В жидкости опускаются проволоки от индуктора. Если мы пропустим кислород через 10 таких приборов, поставленных один за другим, то можем процентов 12 кислорода превратить в озон. Для получения чистого озона озонированный кислород сильно охлаждают, тогда озон сгущается в темносинюю жидкость, кипящую при -118° (кислород кипит при -180°).

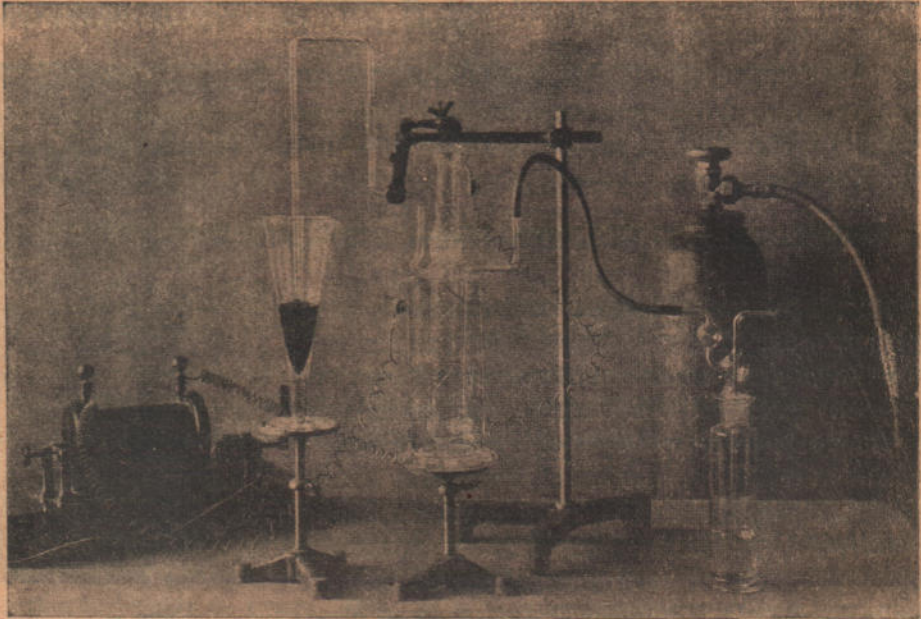


Рис. 12. Получение озона. Кислород идет из бомбы, осушается серной кислотой, озонируется в стоящем посредине озонаторе Бергто и, проходя затем через раствор подкислого калия, вызывает в нем выделение иода.

В тонких слоях озон кажется бесцветным, в толстых окрашен в синий цвет. Он ядовит и сильно раздражает слизистые оболочки дыхательных путей, превосходный антисептик, в воде мало растворим, хорошо растворяется в терпентине.

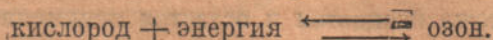
Плотность озона больше, чем у кислорода; при нормальных условиях 1 куб. сант. озона весит 0,002144 гр., кислород только 0,0014290. Отношение этих цифр равняется 1,5 к 1, т.-е. озон в полтора раза плотнее кислорода. Из трех объемов кислорода получают, следовательно, 2 объема озона; отношение между объемами этих превращающихся друг в друга газов, как видно, весьма простое.

Озон обладает более сильной окислительной способностью, чем кислород: серебряная пластинка, сохраняющая свой блеск в чистом кислороде, окисляется и чернеет в озоне; бумага, смоченная скипидаром, воспламеняется; многие красящие вещества (индиго, напр.) обесцвечиваются; каучук продырявливается. Для обнаружения присутствия озона пользуются его реакцией с раствором подистого калия. Иодистый калий—бесцветное кристаллическое вещество, водный раствор которого тоже бесцветен и остается неизменным при пропускании через него кислорода. Озон разрушает иодистый калий, отнимая от этого соединения калий и освобождая иод; калий окисляется и остается в растворе, иод же выделяется и обнаруживается по бурой окраске. Реакцию эту можно сделать более чувствительной, если прибавить слабого крахмального клейстера (1 ч. на 100 ч. воды), так как даже следы свободного иода образуют с крахмалом интенсивное синее окрашивание. Можно пропитать указанной смесью фильтровальную бумагу и высушить ее. Тогда получаем так называемую озоноскопическую бумагу, которая, будучи смочена водой и внесена в среду, содержащую озон, сейчас же синее.

Озон весьма неустоек и легко превращается обратно в кислород. Скорость этого превращения сильно возрастает с температурой и при 1000° становится мгновенной. При получении озона необходимо, следовательно, заботиться об охлаждении. Чистый озон, сгущенный и газообразный, разлагается иногда мгновенно со взрывом, так что при обращении с ним должно соблюдать большую осторожность. Возможность такого явления обуславливается следующими обстоятельствами. При образовании озона из кислорода происходит поглощение энергии (электрической, лучистой, химической, тепловой). По закону сохранения эта энергия должна выделиться в том же количестве при обратном превращении озона в кислород; она и выделяется в виде эквивалентного количества тепла. Мы уже упоминали ранее, что скорость превращения озона в кислород возрастает с температурой. Но если при этом превращении выделяется тепло, то, естественно, реакция потечет *crescendo*, так как чем больше выделится в данное время тепла, тем выше поднимется температура и ускорится процесс, а чем скорее пойдет реакция, тем больше будет выделяться тепла. В результате превращение станет мгновенным и, так как оно сопровождается увеличением объема (из 2 объемов озона получается 3 объема кислорода, да еще надо принять во внимание расширение от нагревания), то и происходит взрыв. Вещества, образующиеся с поглощением энергии (их называют эндотермическими), обычно обладают этим взрывным характером, они находятся как бы в неустойчивом равновесии в отличие от веществ экзотермических, образующихся с выде-

лением энергии и требующих поэтому эквивалентной затраты ее при обратном разложении.

Замечательно, что озон, столь легко разрушающийся при повышении температуры, можно получить из кислорода, очень сильно его нагревая и быстро затем охлаждая. Объясняется это следующим образом. Превращение кислорода в озон, обратимая реакция, т.е. она может идти в двух противоположных направлениях:



Каждой температуре отвечает особое состояние устойчивого равновесия, характеризующееся тем, что в данную единицу времени столько же озона образуется, сколько его разрушается. При очень высоких температурах условия равновесия таковы, что наибольшая часть кислорода превращается в озон, при низких температурах наоборот. Однако, *скорость* превращения озона в кислород и обратно при низких температурах меньше, чем при высоких. Таким образом, если мы хотим получить наибольшее количество озона, то должны нагревать кислород возможно высоко и затем моментально охладить полученный озон как можно ниже. Этого достигают, напр., таким образом: в среде жидкого кислорода (-180°) заставляют гореть вольтовую дугу или до-бела накаливают платиновую спираль. Озон образуется также при различных окислительных реакциях. При окислении, напр., влажного белого фосфора на воздухе получается озон, который легко заметить по характерному запаху и при помощи озоноскопической бумаги. Озон готовится и в технических размерах. Он употребляется как антисептик, в особенности для очищения воды, для беления (слоновой кости, воска), для окисления масел.

Озон был открыт Шёнбейном (1840).

V.

В о д о р о д .

Получение водорода из воды и кислот. Аппарат Киппа. Осушение газов. Свойства водорода. Зажигание водорода. Гремучий газ. Влияние температуры на скорость соединения водорода с кислородом. Катализаторы. Кран Даниэля. Восстановление водородом. Восстановление водородом окиси железа, как пример обратимой реакции. Условие равновесия. Фазы. Закон массового действия Гюльберга и Ваге. Плотность водорода. Способность водорода быстрее других газов проникать через пористые перегородки. Зависимость скорости истечения газов из узких отверстий от плотности газов. Прибор Бунзена. Способность водорода растворяться в металлах. Не имеет ли водород металлической природы? При электролизе водород, подобно металлам, выделяется на отрицательном полюсе. Металлы вытесняют водород из кислот, образуя соли. Водород вытесняет металлы из солей, образуя кислоты. Жидкий и твердый водород. Спектр водорода. Продажный святый водород.

Другой элемент, входящий в состав воды, водород, в свободном состоянии встречается в небольшом количестве в атмосфере (около 0,01%). Присутствие его обнаружено также в фотосфере солнца и на многих звездах.

Самое распространенное соединение водорода—вода, и мы уже знаем, как можно получить из нее этот газ разложением гальваническим током; водород выделяется тогда на катоде. Из воды можно получить водород и другими способами, отнимая от нее кислород при помощи некоторых металлов. Весьма энергично действуют металлы калий и натрий. Эти элементы похожи друг на друга, как родные братья, они серебристо-белые, легкие (удельно легче воды) и столь мягкие, что без труда режутся ножом. Стремление к соединению с кислородом у них так велико, что свежие разрезы их на воздухе тотчас же тускнеют и покрываются слоем окисла, в виду чего и сохраняют эти металлы под слоем керосина, жидкости, не содержащей кислорода. Если кусочек калия величиною с горошину бросить на воду, то происходит энергичная реакция: калий отнимает кислород, водород выделяется, но тотчас же сгорает фиолетовым пламенем. Натрий действует почти так же энергично, однако можно, им восполь-

зоваться и для получения водорода. Тогда поступают следующим образом. Берут особого устройства щипцы с двумя углублениями, которые при зажатых щипцах образуют круглую ячейку, и помещают в эту ячейку кусочек натрия в половину горошины величиной. Опустив конец щипцов с натрием в воду, сразу замечают выделение пузырьков газа, который можно собрать, направляя эти пузырьки в наполненный водой цилиндр. Если зажечь теперь собранный газ, то он горит желтым пламенем; это обуславливается натрием, как в первом случае фиолетовая окраска зависела от калия; сам водород дает бесцветное пламя.

Подобным же образом, но гораздо спокойнее, разлагает воду металлический кальций, магний требует уже нагревания, а железо при пропускании над ним водяного пара отнимает от него кислород лишь в раскаленном состоянии (старинный опыт Лавуазье).

Когда надо получить водород в лаборатории, обыкновенно обращаются к другим водородным соединениям, к кислотам, и действуют на них металлами. Можно взять серную или соляную кислоту и облить ими цинк или железо; водород выделяется тотчас же при обыкновенной температуре, а металл замещает его место в кислоте и образует соль, которая остается в растворе. Обыкновенно эту реакцию производят в аппаратах Киппа, устроенных следующим образом (рис. 13): три шарообразных стеклянных сосуда поставлены один на другой таким образом, что верхний сосуд непосредственно соединяется с нижним, а нижний со средним, между верхним же и средним непосредственного сообщения нет. Кислоту наливают в верхний сосуд, она стекает в нижний, наполняет его и поднимается затем в средний, где встречается металл ¹⁾. Здесь происходит реакция, и выделяющийся водород вытекает через кран. Если кран закроем, то продолжающийся выделяться газ вытеснит кислоту из среднего сосуда в нижний и затем в верхний; соприкосновение кислоты с металлом таким образом прекращается, выделение газа останавливается, но аппарат „заряжен“ и готов для пользования во всякую данную минуту. Газ, полученный таким образом, увлекает с собою водяные пары; для осушения его проводят через трубки, наполненные кусочками хлористого кальция, или через склянки (так называемые „промывные“) с крепкой серной кислотой. Оба эти вещества жадно поглощают воду и хорошо осушают газы.

Водород, подобно кислороду, бесцветен, не имеет ни вкуса, ни запаха, но он горюч и при достаточной чистоте горит совершенно

¹⁾ Обыкновенно берут зернистый цинк и разбавленную серную кислоту, полученную вливанием 1 ч. крепкой кислоты в 8 ч. воды.

бесцветным, почти невидимым пламенем. При этом он соединяется с кислородом и образует воду.

При зажигании водорода требуется некоторая предосторожность: сначала необходимо убедиться в полном вытеснении воздуха из всех приборов, через которые проходит водород. Делается это следующим образом (рис. 13). На конец выходной трубки надевают небольшую пробирку и пропускают некоторое время газ; затем снимают пробирку, держа ее вверх дном, закрывают отверстие пальцем и подносят к огню. Если воздух хорошо вытеснен, то водород горит спокойно, в противном случае полу

чается мгновенная, сопровождаемая резким свистящим звуком, вспышка, и тогда пробу следует повторить. Дело в том, что водород образует с кислородом взрывчатую смесь, которая взрывает особенно сильно, когда эти газы смешаны в таком объеме отношении, в каком они получаются при разложении воды, т. е. на один объем кислорода два объема водорода. Такая смесь называется гремучим газом. Смеси водорода

с воздухом сохраняют взрывчатые свойства при содержании водорода от 10 до 70%.

Чтобы вызвать взрыв гремучего газа, надо его поджечь, т. е. произвести местное нагревание до температуры воспламенения (около 600°). Реакция делается затем мгновенной, так как при соединении водорода с кислородом выделяется так много тепла, что температура пламени повышается до 2500° . Однако, соединение водорода с кислородом происходит и при нижней температуре, оно идет и при 300° и при 200° , но столь медленно, что для окончания процесса требуются долгие месяцы и недели. Отношение между скоростями реакции

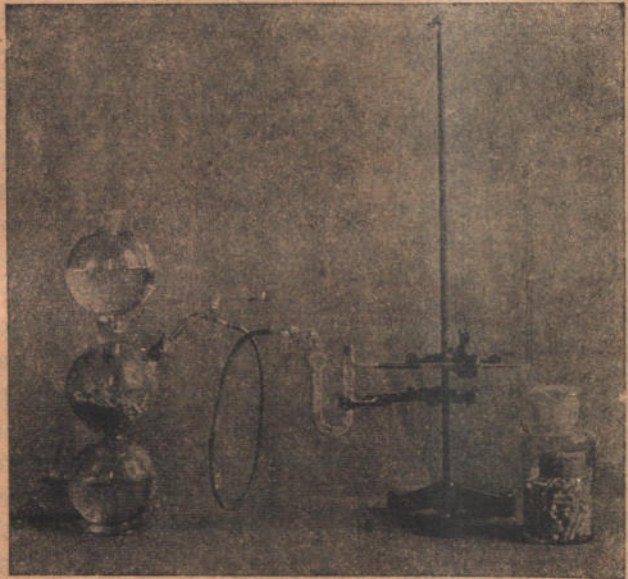


Рис. 13. Получение водорода. Слева — аппарат Киппа с цинком и серной кислотой. Газ осушается хлористым кальцием. На выходной конец трубочки надета пробирка для испытания на полноту вытеснения воздуха.

при 200° и 2000° выражается отношением $1 : 100.000.000.000.000$. Таково ускоряющее действие температуры на химические процессы.

Ускорение реакции можно вызвать и не только повышением температуры. Впустим несколько гремучего газа в предварительно наполненную ртутью и опрокинутую в чашку со ртутью же тонкостенную стеклянную пробирку (рис. 14). Этого легко можно достигнуть при помощи аппарата, устройство которого понятно из рисунка (рис. 15). Гремучий газ добывается в нем электролизом воды и, проходя через шарики выходной трубки, осушается там серной кислотой. Да-



Рис. 14. Превращение гремучего газа в воду действием платины.

дим затем всплыть в пространство, наполненное газом, кусочку платинированной, т.-е. покрытой мелкораздельной платиной пемзы. Тотчас же объем газа станет уменьшаться, и на стенках появятся капельки воды. Платина в данном случае ускоряет соединение водорода с кислородом, при чем сама она не изменяется, по окончании реакции остается такую же, как была, и может обратить в воду любое количество гремучего газа. Подобные явления ускорения химических реакций от присутствия некоторых веществ мы называем *катализом*, а сами эти вещества катализаторами. Платина является прекрасным катализатором во всех видах и при разнообразных реакциях, но действие ее тем энергичнее, чем сильнее у нее развита поверхность. Поэтому особенно деятельной оказывается платиновая чернь, т.-е. очень мелкий порошок платины, выпадающий при некоторых условиях из вышеупомянутых коллоидальных растворов, и пористая губчатая платина, получаемая прокаливанием не-

которых платиновых соединений. Губчатая платина легко воспламеняет струю направленного на нее водорода и в нашем примере она могла бы вызвать взрыв гремучего газа. Каталитическим действием обладают и многие другие металлы и иные вещества. С одним примером (перекись марганца) мы уже встречались при получении кислорода, с другими встретимся еще далее. Каталитическое влияние оказывает иногда даже поверхность стекла. Ван Гофф наблюдал, например, что скорость превращения гремучего газа в воду в новых стеклянных сосудах была в шесть раз больше, чем при прочих равных условиях в тех же сосудах, служивших уже долгое время.

Необходимо подчеркнуть еще, что катализатор не может создать химической реакции, он ускоряет только уже существующую.

Пламя гремучего газа, как уже было указано, имеет весьма высокую температуру; этим пламенем пользуются в особом устройстве горелке, носящей название крана Даниэля (рис. 16). Горелка эта устроена из двух трубочек разного диаметра, вдвинутых одна в другую. В пространство между стенками трубочек впускается водород и зажигается у выходного отверстия. Во внутреннюю узкую трубочку вдувается затем кислород, который, смешиваясь у выходного отверстия с водородом, образует тонкое, светлое и очень горячее пламя, легко расплавляющее платину (1780°) и кварц. Если направить это пламя на кусочек известки, то он раскаливается до-бела и светит тогда ослепительно ярко (друммондов свет).

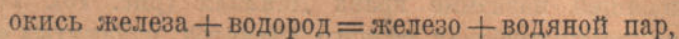
Водород может соединяться не только со свободным кислородом, но и со связанным, отнимая последний от его соединений. Пример этому мы уже имели, когда, пропуская водород над оранжевою окисью ртути, получали ртуть и воду. Подобным же образом реагируют и черная окись меди и желтая окись свинца (глёт): они также отдают свой кислород водороду и выделяют свободные металлы, красную медь и синеватый свинец. Таким образом мы встречаемся здесь с процессом, обратным окислению: там металлы превращались в окиси, здесь окиси превращаются в металлы. Последний процесс и получил поэтому название „восстановления“. В данном случае мы имеем восстановление водородом. Если мы припомним теперь, что, по мнению флогистиков, окиси металлов представляли собой металлы, лишённые флогистона, и прибавлением к ним последнего опять могли переводиться в металлы, то нам не покажется удивительным следующий факт: Кавендиш, которому мы обязаны первыми исследованиями водорода, как вполне определенного вещества (1766 г.), принял сначала этот горючий и легкий газ за столь же долго, сколько напрасно разыскиваемый флогистон.

Подобно тому, как водород действует на окиси других металлов, он реагирует и с окисью железа, отнимая от нее кислород и освобождая металл. Эта реакция будет, следовательно, противоположна

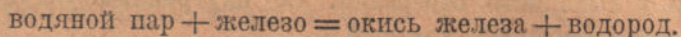


Рис. 15. Получение гремучего газа.

той, с которой мы встречались в опыте Лавуазье разложения воды железом. В первом случае:



во втором:



Реакция между данными веществами может идти таким образом в двух противоположных направлениях: в сторону восстановления железа и его окисления, она обратима. И в том и в другом случае мы имеем над смесью твердых железа и его окиси газообразную смесь водорода и водяного пара, но первая восстановительная реакция идет при значительном избытке восстановителя, т.е. водорода, вторая требует, наоборот, избыток окислителя, т.е. водяного пара. Естественно, мы можем себе представить такое отношение в смеси между количествами восстановителя и окислителя, водорода и водяного пара, что реакция не пойдет ни в ту, ни в другую сторону, или, вернее, в данную единицу времени столько же железа восстановится из окиси, сколько его окислится.



Рис. 16. Посредине—кран Давиэля.
Налево — бомба с водородом, на-
право — с кислородом.

В таком случае отношение между количествами водорода и водяного пара в смеси не будет изменяться, и мы получим химическое равновесие. Но стоит нам только изменить это отношение в пользу водорода, пойдет восстановительная реакция, при обратном изменении окислительная, и понятно, что чем больше изменим мы это отношение в ту или в другую сторону, тем скорей пойдет та или другая реакция. Скорость восстановительного процесса будет, следовательно, тем больше, чем больше относительное содержание водорода в смеси, т.е., другими словами, чем больше его содержание в единице объема, чем больше его концентрация. Обозначив скорость восстановительной реакции через $V_{\text{восст.}}$ и концентрацию водорода через $C_{\text{водор.}}$ мы получим:

$$V_{\text{восст.}} = K' C_{\text{водор.}},$$

где K' —коэффициент, зависящий от температуры.

Для обратного процесса получим такое же уравнение:

$$V_{\text{окисл.}} = K'' C_{\text{вод. пар.}}$$

При равновесии обе скорости становятся равными,

т.-е.

$$V_{восст.} = V_{окисл.}$$

$$K' C_{водор.} = K'' C_{вод. пар},$$

откуда

$$\frac{C_{водор.}}{C_{вод. пар}} = \frac{K''}{K'} = K.$$

Во время рассматриваемого равновесия отношение между концентрациями водорода и водяного пара при постоянной температуре остается неизменным. Данная реакция идет между двумя газами (водород и водяной пар) и между двумя твердыми веществами (железо и его окись), но газы образуют совершенно однородную смесь, и мы имеем, следовательно, в данном случае три отдельные различные части химической „системы“, при чем каждая из этих частей сама по себе вполне однородна. Такие части системы называются обыкновенно *фазами*. Три фазы данной системы будут: газообразная смесь водорода с водяным паром, твердая окись железа и твердое железо. При равновесии отношение между концентрациями веществ в газовой фазе остается постоянным, при течении же реакции в ту или другую сторону скорость реакции будет пропорциональна концентрации водорода или водяного пара. Концентрация веществ в твердой фазе с температурой и давлением меняется так мало, что ее можно рассматривать как постоянную. Но естественно возникает вопрос, не будет ли влиять на скорость реакции отношение между количествами железа и его окиси. Опыт дает отрицательный ответ: равновесие может установиться при всяких отношениях между количествами железа и его окиси, а так как при равновесии скорости прямой и обратной реакции равны, то, естественно, они не могут зависеть от относительных количеств веществ в твердой фазе. Обратимые реакции, подобные рассмотренной нами теперь, а также и ранее упомянутой (превращение кислорода в озон), отнюдь не составляют исключения. Строго говоря, каждая реакция может оказаться обратимой при известных условиях, но не для всех реакций эти условия нам известны.

Вышеуказанная зависимость скорости реакции от концентрации действующих веществ была формулирована для обратимых реакций Гульдбергом и Ваге (1867) и известна под именем закона массового действия, который говорит, что *скорость химической реакции пропорциональна активной массе*, при чем под активной, действующей массой и разумеется концентрация. Закон этот имеет очень большую применимость и является основным законом химии.

Из физических свойств водорода прежде всего надо отметить его чрезвычайно малую плотность: 1 куб. сант. водорода весит при

нормальных условиях всего 0,000090 гр. Если мы припомним теперь, что равный объем кислорода весит при тех же условиях 0,001429 гр., то, взяв отношение этих цифр, найдем отношение между плотностями водорода и кислорода равным 1 : 15,88 или 1,008 : 16. Водород, следовательно, почти в 16 раз легче кислорода; он в 14,4 раза легче воздуха. Благодаря такой легкости водорода его можно продерживать некоторое время в цилиндре, повернутом вверх дном, и даже перелить его из этого цилиндра в другой, находящийся в том же положении, но наполненный воздухом.

Водород, как наиболее легкий газ, всего пригоднее для наполнения воздушных шаров. 100 куб. метров водорода весят 9 кило, а столько же воздуха—129, откуда подъемная сила аэростата объемом в 100 куб. метров определяется в 120 кило (включая вес аэростата, конечно).

В связи с малой плотностью водорода находится его способность быстрее других газов проникать через пористые перегородки. Легко наблюдается это явление при помощи простого прибора, устройство которого понятно из рисунка (рис. 17). Как только мы впустим водород под колпак, надвинутый на пористый глиняный сосуд, закрывающий отверстие правой трубки, так тотчас в левой трубке жидкость начнет подниматься. Происходит это вследствие увеличения давления над жидкостью, а последнее вызывается тем, что водород скорее входит через пористые стенки глиняного сосуда, чем воздух через них выходит. Если мы прекратим впуск водорода и удалим колпак, то станет происходить

обратно: водород будет уходить скорее, чем воздух входит, давление в правой трубке уменьшится, и жидкость будет всасываться по ней вверх.

Для точного измерения скорости истечения газов через тонкие отверстия употребляются приборы, подобные изображенному на рисунке (рис. 18).

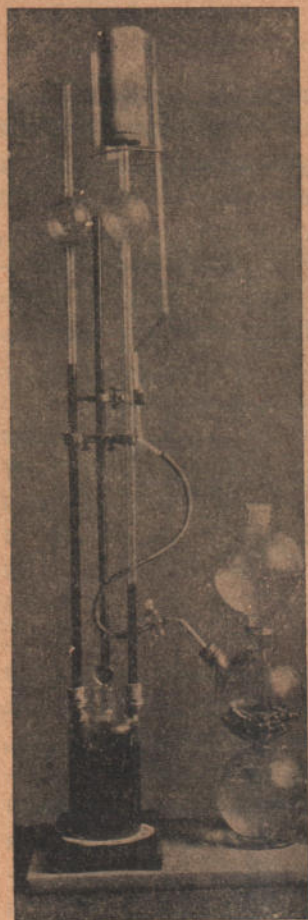


Рис. 17. Быстрое проникновение водорода через пористую глиняную стенку.

Определенный объем газа выпускается через очень тонкое отверстие, сделанное в платиновой перегородке. Время истечения этого объема определяют, отмечая по часам моменты прохождения поверхности выдавливающей газ жидкости через уровни I и II.

Производя такие измерения при одинаковых условиях с различными газами, можно установить следующую зависимость: скорости истечения различных газов обратно пропорциональны корням квадратным из их плотностей:

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

Так как кислород в 16 раз плотнее водорода, то скорость истечения его будет в 4 раза меньше.

Понятно, что при помощи этой зависимости можно по скоростям истечения газов определять отношение их плотностей, чем и пользуются часто при технических и научных исследованиях.

Хотя водород и очень быстро уходит из пористого сосуда, но в балончике из тонкой каучуковой пленки может сравнительно долго сохраняться. Проникновение через такую стенку подчиняется, очевидно, иным законам. Мы можем себе представить это явление как растворение водорода в каучуке с внутренней поверхности пленки и выделение его из раствора с наружной. Водород может растворяться и в некоторых металлах, проникая через них в нагретом состоянии.

Так, никкель, железо, медь, платина и др. металлы поглощают тем больше водорода, чем выше температура (опыты продолжались до 1300°), при чем при охлаждении водород снова выделяется, и при комнатной температуре никакой абсорбции не замечается. При одной и той же температуре одинаковые навески разных металлов поглощают различные количества газа; на первом месте из названных элементов стоит никкель, затем следуют железо, медь и платина. Однако, поглощаемость водорода платиной гораздо сильнее возрастает с температурой, чем у других металлов (Сивертс и Юриш, 1912). Если мы наполним водородом тонкостенную платиновую трубку, снабженную



рис. 18. Аппарат Бунзена для измерения скорости истечения газов через тонкое отверстие. Платиновая перегородка с таким отверстием находится в верхнем шарике аппарата.

манометром, и нагреем ее затем до красного каления, то водород очень быстро уходит из трубки, и в ней образуется разреженное пространство. Большое количество водорода поглощает палладий, металл, очень похожий на платину. При электролизе воды с катодом из палладия водород на нем не выделяется, а воспринимается металлом, который значительно увеличивает свой объем. Палладий может поглотить таким образом до 900 своих объемов водорода. Полученный раствор (частью, может-быть, даже соединение) вполне сохраняет свойства металла: блеск, ковкость, тягучесть, электропроводность, так что невольно заставляет думать о сплаве. Однако, при нагревании в пустоте водород опять выделяется.

Эти обстоятельства заставили подозревать металлическую природу водорода, что подтверждается, повидимому, еще и следующими фактами. При электролизе воды и кислот водород выделяется на катоде, т.-е. там, где выделяются и металлы при электролизе их солей. Металлы вытесняют водород из кислот, заступая как бы его место и образуя соли. Один металл может вытеснить другой из соли последнего. Возьмем, напр., медный купорос, синее кристаллическое вещество, растворим его в воде и в полученный синий раствор опустим железную пластинку. Тотчас же железо станет растворяться, а медь в виде красного налета выделяться на железной пластинке. Железо в данном случае вытесняет медь из ее соли. То же может произвести и водород, если подействовать им на раствор медного купороса под большим давлением (около 170 атм.) и при высокой температуре (около 200°). Медь выделяется тогда в виде красивых елкообразных кристаллов (Ипатьев, 1909). Подобным образом можно вытеснить и другие металлы (свинец, никкель, кобальт, висмут); серебро и ртуть выделяются гораздо легче уже при обыкновенной температуре (Бекетов, 1859).

Уверенность в металлическом характере водорода была одно время столь велика, что, добываясь сгущения этого газа в жидкое состояние, надеялись увидеть в нем металл; и первые наблюдатели даже действительно видели металлический блеск жидкого водорода и слышали, как кусочки твердого водорода, падая, ударялись о стенки сосуда, как дробинки (Пикте, 1879). Пикте казалось, напр., что жидкий и твердый водород имеют свойства металла, похожего на железо. Однако, когда в 1900 году Дьюар получил жидкий водород в значительных количествах, то оказалось, что он представляет из себя бесцветную, прозрачную, необычайно легкую жидкость (уд. в. только 0,07), кипящую под атмосферным давлением при -252° , т.-е. на 21° выше абсолютного нуля. Если налить этой жидкости в дьюаров сосуд (цилиндрический стеклянный сосуд с двойными стенками, из пространства

между которыми с целью уменьшения теплопроводности выкачан воздух) и опустить в нее тонкостенную запаянную с одного конца стеклянную трубочку, то находящийся там воздух тотчас же обращается в твердое состояние. Если эта трубочка будет согнута в виде Г, и длинный конец ее опущен в чашку со ртутью, то в трубке образуется торичеллиева пустота, и ртуть поднимется на высоту барометра. При испарении жидкого водорода в вакууме получается твердый водород в виде прозрачной, как лед, массы со вспененной поверхностью: плавится он при -257° . Таким образом по своим физическим свойствам водород во всяком случае не металл, да и химическая природа его двойственна: с многими металлами (калием, натрием, кальцием и др.) он образует, например, соединения, которые несколько уже не похожи на сплавы, электрического тока не проводят и представляют собою белые кристаллические вещества.

Спектр водорода состоит из трех характерных линий—красной, зеленой и фиолетовой. По этому признаку определено присутствие водорода в протуберанцах солнца и на многих звездах.

Подобно кислороду, водород тоже имеется на рынке в сжатом до 125 атм. состоянии в стальных цилиндрах.

VI.

Объемные отношения при химических взаимодействиях.

Отношения между объемами водорода, кислорода и образующегося при соединении их водяного пара. Закон простых объемных отношений. Несколько примеров реакций между газообразными веществами, записанных при помощи условных знаков. Понятие о химическом эле. Химические формулы. Молекулярные веса.

При разложении воды мы уже наблюдали, что водород и кислород получаются в объемах, относящихся между собою как 2:1. В тех же объемных отношениях приходилось и смешивать газы, чтобы обратным соединением получить из них воду. Из этих данных, зная отношение плотностей водорода и кислорода, мы можем найти и весовой состав воды. В самом деле, кислород, как показали непосредственные измерения, почти в 16 раз плотнее водорода (этой приблизительной круглой цифрой мы пока и будем пользоваться), следовательно, один объем кислорода будет весить в 8 раз больше, чем два такие же объема водорода, т.-е. на одну весовую часть водорода в воде содержится 8 весовых частей кислорода. Это весовое отношение может быть найдено и непосредственно, напр., следующим способом. Совершенно чистый водород пропускают над окисью меди, помещенной в трубочку, которую подогревают. Как известно, при этих условиях водород отнимает кислород у окиси меди и образует воду. Если мы позаботимся о том, чтобы тщательно уловить всю образовавшуюся воду, и определим затем вес ее по прибавке в весе наших поглотительных приборов, а также узнаем вес вошедшего в состав этой воды кислорода по убыли в весе трубочки с окисью меди, то мы будем иметь все необходимые для нас данные; вычтя из веса воды вес ее кислорода, найдем вес другой составной части, т.-е. водорода; взяв отношение весов водорода к кислороду, найдем его 1:8.

Если мы интересуемся объемным отношением составных частей воды, то вполне естественно поставить вопрос: какой же объем займет вода, полученная из одного объема кислорода и двух объемов

водорода? Сравнить объемы веществ можно только в одном физическом состоянии их, в данном случае, значит, при условиях газообразного состояния воды. Опыт этот удобно поставить следующим образом.

Берут толстостенную барометрическую трубку со впаянными в закрытом конце ее электродами (такая трубка называется эвдиометром), наполняют ее ртутью и, зажав отверстие пальцем, погружают в сосуд со ртутью же. Затем впускают в эвдиометр некоторое количество гремучего газа (около 45 куб. сант.) и, прежде чем замечать его объем, надевают на верхнюю половину эвдиометра другую трубку, более широкого диаметра, и пропускают через нее водяной пар до тех пор, пока объем газа перестанет увеличиваться, и температура, следовательно установится постоянная (рис. 19). При этой температуре отмечают объем газа каучуковым кольцом и уровень ртути особым указателем. Теперь можно вызвать реакцию, пропуская между электродами искру. Пространство, занятое газом, пронизывается пламенем, уровень ртути приходит в колебание, но скоро успокаивается. Если мы хотим теперь измерить объем полученного водяного пара, то нужно иметь те же условия, как при измерении объема гремучего газа. Температура осталась та же, но давление уменьшилось: ртуть стоит выше указателя. Осторожным опусканием трубки можно привести ртуть к первоначальному уровню и тогда уже измерить объем пара. Оказывается, что он вполне точно равняется $\frac{2}{3}$ первоначального объема, т. е. из трех объемов гремучего газа получаются два объема водяного пара, другими словами: объем водяного пара равняется объему взятого водорода и вдвое превышает объем соединившегося с последним кислорода.

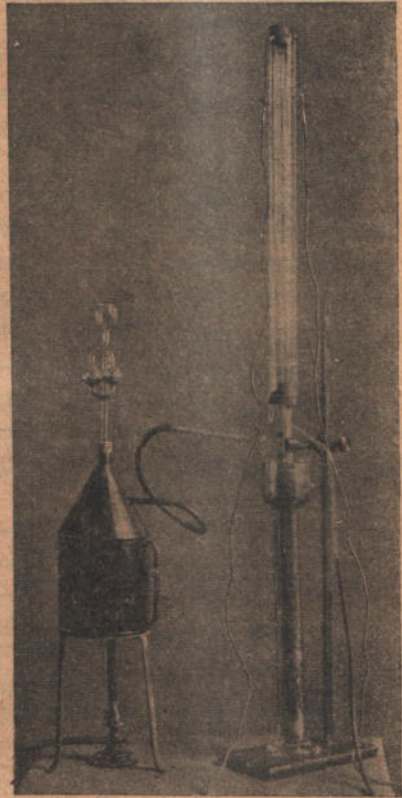


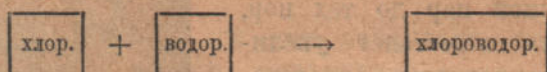
Рис. 19. Три объема гремучего газа дают два объема водяного пара. Гремучий газ заключен в эвдиометр со впаянными электродами. Снаружи этот эвдиометр обогревается паром, получаемым из котелка.

Отношения между объемами, как видно, весьма просты. Такую же простоту мы встречали уже при образовании озона (два объема озона образуются из трех объемов кислорода).

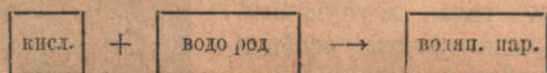
Простота объемных отношений реагирующих газов не представляет чего-либо исключительного для двух упомянутых реакций. Напротив, это общее явление; оно было открыто в 1808 г. Гей-Люссаком и известно под именем закона *простых объемных отношений*. По этому закону вещества в газообразном состоянии реагируют между собою в весьма простых объемных отношениях, и в столь же простом отношении находится и объем полученного соединения к объемам составных частей.

Представим в наглядной форме несколько примеров реакций между газообразными веществами, при чем равные объемы газов будем изображать одинаковыми прямоугольниками.

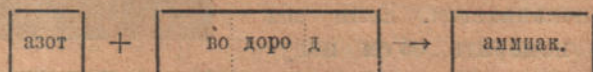
1. *Один* объем хлора (зеленовато-желтый газ), соединяясь с *одним* объемом водорода, образует *два* объема хлороводорода.



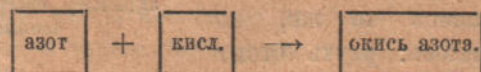
2. *Один* объем кислорода с *двумя* объемами водорода дает *два* объема водяного пара.



3. *Один* объем азота (главная по весу составная часть воздуха) реагирует с *тремя* объемами водорода; при этом получается *два* объема аммиака (газ, водный раствор которого известен под именем нашатырного спирта).



4. *Один* объем азота соединяется с *равным* объемом кислорода образуя *два* объема окиси азота.



5. *Три* объема кислорода дают *два* объема озона.



Приведенные соотношения можно записать проще, если мы сделаем некоторые условные обозначения. Вместо того, чтобы изображать равные объемы водорода, кислорода, азота и хлора прямоугольниками

с соответствующими надписями, обозначим их начальными буквами латинских названий элементов: водород Н (Hydrogenium), кислород О (Oxygenium), азот N (Nitrogenium) и хлор Cl (Chlorum).

водор.	Н (Hydrogenium) 1
кисл.	О (Oxygenium) 16
азот	N (Nitrogenium) 14
хлор	Cl (Chlorum) 35,5

Этим буквам мы можем придать и числовые величины, если обратим внимание на то, что буквы обозначают *равные* объемы газов, которые имеют, конечно, определенные веса. Если вес легчайшего газа, водорода, мы примем за единицу, то веса таких же объемов остальных представят собой не что иное, как плотности этих газов относительно водорода. Плотности эти находятся прямым измерением и они таковы: водород—1, кислород—16, азот—14, хлор—35,5. Следовательно, буквы наши приобретают такие числовые значения: Н—1, О—16, N—14, Cl—35,5. Величины эти относительные и могут быть выражены в каких угодно единицах. Если мы выразим их в граммах, то объемы, занимаемые такими весовыми количествами газов, получат при нормальных условиях вполне определенную величину, именно 11,2 литров.

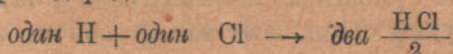
Таким образом для каждого из четырех реагирующих газообразных элементов мы можем указать определенный характерный вес, и веса, с которыми данный элемент вступает в соединения, или равны этому характерному весу, или являются кратными его. Эти характерные веса называют *соединительными* весами или лучше *химическими паями*. Так что Н = 1, О = 16, N = 14, Cl = 35,5 будут химические пайи элементов водорода, кислорода, азота и хлора. Пайи эти равны, как видно, плотности газов по водороду.

То, что сказано относительно четырех упомянутых элементов, сохраняет свою силу и для других элементарных газов, так как все они подчиняются закону Гей-Люссака; каждый из них имеет свой пай. Однако, закон паяв легко распространяется и на все другие элементы при помощи следующих соображений. Представляется ли газообразное состояние чем-то характерным для данного элемента, неотъемлемым от него? Конечно, нет; мы знаем, что такой легкий газ, как водород, получен и в жидком и в твердом состоянии; с другой стороны,

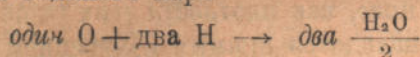
многие металлы известны и в газообразном виде. Поэтому мы легко можем допустить существование таких условий, при которых все элементы будут находиться в газообразном состоянии. А тогда они будут подчиняться закону Гей-Люссака, и для каждого элемента возможно будет найти такой объем, что все другие объемы, в которых этот элемент будет вступать в соединения, представляются кратными первоначального объема. Такой объем имеет, разумеется, определенный вес, и вес этот и будет химическим паем данного элемента. *Каждый элемент имеет свой химический пай и все веса, в которых элементы соединяются между собой, могут быть всегда выражены целыми числами химических паев.*

Запишем теперь вышеприведенные пять реакций при помощи наших условных обозначений.

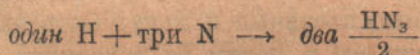
1. Один объем водорода соединяясь с равным объемом хлора, дает два объема хлороводорода



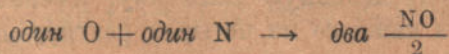
2. Один объем кислорода, соединяясь с двумя объемами водорода, дает два объема водяного пара



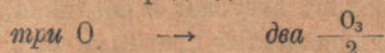
3. Один объем азота, соединяясь с тремя объемами водорода, дает два объема аммиака



4. Один объем кислорода, соединяясь с одним объемом азота, дает два объема окиси азота



5. Три объема кислорода дают два объема озона



Таким образом, обозначив равные объемы водорода, кислорода, азота и хлора через Н, О, N и Cl, мы находим теперь, что такие же объемы хлороводорода, водяного пара, аммиака, окиси азота и озона должны быть обозначены через $\frac{\text{HCl}}{2}$, $\frac{\text{H}_2\text{O}}{2}$, $\frac{\text{NH}_3}{2}$, $\frac{\text{O}}{2}$

Полученные формулы имеют, конечно, и числовые значения в зависимости от числовых значений составляющих их знаков, а именно при $\text{H} = 1$

$$\frac{\text{HCl}}{2} = \frac{1 + 35.5}{2} = \frac{36.5}{2} = 18,25$$

$$\frac{\text{H}_2\text{O}}{2} = \frac{2 + 16}{2} = \frac{18}{2} = 9$$

$$\frac{\text{NH}_3}{2} = \frac{14+3}{2} = \frac{17}{2} = 8,5$$

$$\frac{\text{NO}}{2} = \frac{14+16}{2} = \frac{30}{2} = 15$$

$$\frac{\text{O}_3}{2} = \frac{48}{2} = 24$$

Полученные цифры выражают собой веса равных об'емов газов. Если эти веса выразить в граммах, то они займут об'ем такой же, как и 1 гр. водорода, т.е. 11,2 литра. Другими словами, цифры эти представляют плотности данных газообразных веществ по водороду.

Ранее мы условились за соединительные веса элементов считать плотности их в газообразном состоянии относительно водорода. Но полученные из элементов сложные вещества также имеют свои соединительные веса, ибо они способны к дальнейшему соединению: окись азота, напр., соединяется с кислородом в двуокись, аммиак реагирует с хлороводородом, образуя нашатырь, вода вступает в соединения со многими веществами и т. д.

Даже и озон, хотя и представляющий собой аллотропное видоизменение кислорода, но являющийся все же относительно последнего веществом более сложным, способен, как таковой, вступать в соединения с некоторыми органическими веществами, образуя сильно взрывчатые озониды.

Удобно ли будет теперь принять за соединительные веса сложных веществ также их плотности по водороду? Простое сравнение цифр этих плотностей с величинами паев элементов обнаруживает несомненное неудобство такого допущения. В самом деле, если бы за соединительные веса сложных веществ были приняты их плотности по водороду, то эти веса не содержали бы тогда целого числа паев тех элементов, из которых они образовались. Соединительный вес хлороводорода был бы, напр., меньше, чем пай входящего в него хлора, точно также соединительный вес воды меньше пая входящего в нее кислорода и т. д. Неудобство это устраняется тотчас же, как только мы примем за соединительные веса сложных веществ величины, равные удвоенной плотности их по водороду, а именно: для

хлороводорода $2 \frac{\text{HCl}}{2} = \text{HCl} = 36,5$

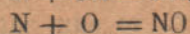
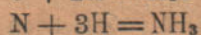
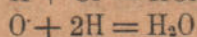
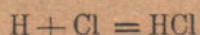
воды $2 \frac{\text{H}_2\text{O}}{2} = \text{H}_2\text{O} = 18$

аммиака $2 \frac{\text{NH}_3}{2} = \text{NH}_3 = 17$

окси азота $2 \frac{\text{NO}}{2} = \text{NO} = 30$

озона $2 \frac{\text{O}_3}{2} = \text{O}_3 = 48$

Величины эти естественным образом составляются из целого числа паев элементов, что легко может быть изображено и при помощи условных наших знаков

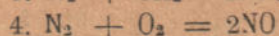
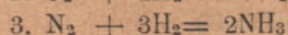
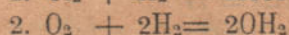
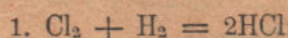


Соединительные веса сложных веществ, обозначенные формулами HCl, H₂O, NH₃, NO, O₃, будут занимать такой же об'ем, как веса элементов, обозначенные формулами H₂, O₂, N₂, Cl₂, ибо все эти веса равны удвоенной плотности соответственных веществ по водороду. Такие веса получили название молекулярных весов, в то время как веса паев элементов называются атомными весами (о происхождении этих терминов речь будет ниже). Выраженные в граммах молекулярные веса как элементов, так и соединений, занимают один и тот же об'ем 22,4 литра. Для краткости такие веса называют грамм-молекулами. Выше нами было выведено уравнение для газового состояния

$$p \cdot v = r T.$$

В этом уравнении величина $r = \frac{p_0 v_0}{273}$ остается постоянной для данной массы газа, об'ем которой при нормальных условиях (v_0), конечно, постоянен. Но теперь мы видим, что v_0 остается неизменным, и для различных масс разных газов необходимо только, чтобы эти массы находились в отношении молекулярных весов. Последние мы можем даже определить следующим образом: молекулярные веса различных газов—это такие веса, для которых величина r газового уравнения остается постоянной.

Обращаясь к последним пяти уравнениям, мы видим, что они весьма просто записывают ход наших пяти реакций, напоминая условными знаками характер действующих веществ и весьма точно обозначая все весовые и об'емные отношения, в которых эти вещества реагируют. Еще ббльшую наглядность можно придать этим записям, если и для элементов пользоваться молекулярными формулами. Уравнения наши преобразуются тогда в такие:



Так как все формулы в этих уравнениях изображают одинаковые объемы, то множители, стоящие перед формулами, прямо указывают нам число реагирующих объемов. Ввиду этого в тех случаях, когда желательно отдать себе отчет в объемных отношениях какой-либо реакции, всегда выгодно записывать ее молекулярными формулами.

Заметим в заключение этой главы, что для кислорода мы нашли две молекулярные формулы O_2 и O_3 . Последняя принадлежит озону. Аллотропные различия связаны таким образом в данном случае с определенной разницей в молекулярных весах.

VII.

Атомы и молекулы.

Атомистическая гипотеза Дальтона и молекулярная теория Авогадро.—Иллюстрации при помощи этих теорий объемных и весовых отношений при химических взаимодействиях.—Относительные и абсолютные веса молекул.—Кинетическая теория и объяснение при ее помощи отступлений газов от закона Бойль-Мариотта.—Уравнение Ван-дер-Ваальса.—Абсолютные размеры молекул.—Кинетическая теория броуновое движение.—Опыты Эренхафта и Перрена.—Распространение полученных выводов на настоящие растворы.

Атомистическая и молекулярная гипотезы.—Понятия о химическом пае и молекулярном весе приобретают более наглядный характер при помощи атомистической и молекулярной гипотез. Атомистическая гипотеза была приложена к объяснению химических явлений Дальтоном. Самое представление об атомах, как мельчайших частицах веществ, очень старое; Дальтон придал ему только большую определенность. По Дальтону, все вещества состоят из атомов, при чем атомы одного вещества одинаковы, а стало-быть, имеют и одинаковый вес, атомы же различных веществ различны. Атомы элементов неделимы, и соединения элементов не что иное, как соединения их атомов, при чем к одному атому одного элемента может присоединиться один или несколько атомов другого. Два элемента могут образовывать таким образом несколько различных соединений. Соединения эти будут, во-первых, определенного состава в зависимости от определенного веса и числа связанных атомов (закон постоянства состава), и, кроме того, весовые отношения между разными количествами одного элемента, связанными с одним и тем же весом другого, будут выражаться целыми числами, отвечающими числу атомов первого элемента, связанному с одним атомом последнего (закон кратных отношений). Таким образом, каждое соединение может быть представлено как состоящее из целого числа различных атомов определенного, характерного для каждого элемента веса (закон паев). Если вес атома водорода мы примем за единицу,

то остальные атомные веса выразятся числами химических паев элементов. Веса эти будут, конечно, относительные, но если атомы действительно существуют, то они должны иметь и абсолютные веса, с которыми, однако, не приходится считаться при химических взаимодействиях.

Благодаря открытию Гей-Люссаком закона простых объемных отношений явилась необходимость в расширении этой гипотезы. Рассмотрим отдельный случай.

Хлор соединяется с водородом в равных объемах, при чем веса этих объемов относятся как 35,5:1. Если каждый атом хлора соединяется с одним атомом водорода, то очевидно, что равные объемы этих газов должны заключать одинаковое число атомов и отношение атомных весов будет равно отношению весов равных объемов, т.е. в данном случае, принимая атомный вес водорода за 1, для атомного веса хлора найдем 35,5. Предположим, что наши объемы заключают по n атомов водорода и хлора; соединившись, они образуют n атомов хлороводорода; эти n атомов не занимают, однако, как показывает опыт, того же объема, что и n атомов водорода или хлора, а вдвое больше. Таким образом, мы не можем ни поддерживать положения о равном числе атомов в равных объемах всяких газов, ни определять относительные атомные веса, как веса равных объемов, ибо в нашем случае, напр., для атомного веса хлороводорода мы получили бы тогда $\frac{36,5}{2}$; т.е. атом хлороводорода оказался бы сложным из половин атомов водорода и хлора, которые, однако, неделимы.

К таким же непоследовательностям мы пришли бы при рассмотрении всякой другой реакции.

Выход из противоречия был найден Авогадро (1811) следующим образом. Авогадро предположил, что мельчайшей частицей сложного вещества является не атом, а молекула, которая составлена из элементарных атомов и на них может разлагаться. При соединении одного атома хлора с одним атомом водорода получается, следовательно, молекула хлороводорода, состоящая из двух атомов. С другой стороны, Авогадро принял, что и атомы элементов объединены в молекулы, так что в равных объемах всяких газов простых и сложных содержится одинаковое число молекул. Обратимся опять к тому же примеру. В равных объемах хлора и водорода заключается по n молекул, при чем каждая молекула состоит из 2 атомов; всего атомов, значит, в каждом объеме $2n$. При соединении хлора с водородом молекулы распадаются, и каждый атом первого элемента соединяется с одним атомом второго. Получается $2n$ молекул хлороводорода, которые и занимают объем вдвое больший, чем n молекул водорода или хлора.

Таким образом, все противоречия исчезают. Подобные рассуждения приложимы ко всем другим реакциям, и положение о равенстве числа молекул в равных объемах всяких газов имеет общее значение, оно получило название *правила Авогадро*.

Если вес атома водорода мы приняли за 1, то молекулярный вес этого элемента будет 2, и, следовательно, объем водорода, заключающий n молекул, будет весить $2n$. Равный объем всякого другого газа будет содержать тоже n молекул, и если молекулярный вес его x , то вес такого объема равен nx . Разделив nx на $2n$, мы найдем плотность нашего газа по водороду

$$d = \frac{nx}{2n} = \frac{x}{2}.$$

откуда определим $x = 2d$, т.-е. молекулярный вес вещества в газообразном состоянии равняется удвоенной его плотности по водороду.

Приведенное выражение носит иногда название „формулы Герара“ (Gerhardt, 1816—1856), и справедливость требует указать, что работам именно этого ученого (в 1840-ых годах) наука обязана утверждением идей Авогадро.

Из понятия о молекулярном весе вытекает определение атомного веса, как наименьшего количества элемента, встречающегося в молекулярных весах его разнообразных соединений.

Молекулярные веса, как видно из самого определения их, являются весами относительными; однако, если молекулы действительно существуют, то они имеют, конечно, и абсолютные веса. Эти веса должны быть чрезвычайно малыми, так как из опыта мы уже знаем об очень большой делимости вещества. При помощи спектроскопа мы можем наблюдать 0,0000000002 гр. элемента гелия, обонянием открываем еще в 10 раз меньшие количества некоторых сильно пахнущих веществ, простым глазом обнаруживаем 0,000000000000001 гр. флюоресцеина (желтая краска) в 1 куб. сант. раствора по его зеленой флюоресценции. Эти ничтожные цифры устанавливают лишь высшую границу, т.-е. что абсолютный вес молекул не может быть больше указанных величин. Вычисления, произведенные на основании теоретических соображений, приводят к цифрам в 100.000.000 раз меньшим последней нами приведенной.

Если вещество действительно состоит из столь ничтожно мелких отдельных частиц, то понятно, что и при указанной ранее огромной точности взвешивания (до $\pm 0,03$ миллиграмма в опытах Ландольта и до $\pm 0,000002$ миллиграмма в опытах Рамсея и Грея) все же колоссальное число молекул может оставаться вне контроля. П. И. Вальден ¹⁾

¹⁾ «О законе сохранения веса (массы) при химических реакциях». 1911.

вычислил по данным Перрена, что в 0,03 мг. водорода заключается 10 триллионов молекул, а в 0,000005 мг. воды—80 биллионов их. Точнейшее взвешивание не может, следовательно, констатировать потери или прибыли целых соймов молекул.

Молекулярная гипотеза положена в основу так называемой кинетической теории газов. Еще в половине XVIII столетия Д. Бернулли объяснял закон Бойля, представляя себе газы состоящими из мельчайших весьма удаленных друг от друга частичек, наделенных огромными скоростями. От ударов частичек о стенки сосуда происходит давление, производимое газом. Скорость частичек зависит только от температуры и при постоянстве последней не изменяется. В силу того и давление, производимое ударами частичек, не меняется при постоянной температуре и неизменном объеме. Но стоит нам уменьшить объем, напр., вдвое, как число ударов вдвое возрастет, ибо концентрация частиц во столько же раз увеличится. Опыт показывает, что и давление в этом случае возрастает вдвое. Кинетическая теория была разработана затем Уатерстоном, Клаузиусом, Максвеллом и Больцманом. При ее помощи можно вывести не только закон Бойля, но и закон Гей-Люссака, правило Авогадро, зависимость скорости истечения газов от плотности, отношение теплоемкостей при постоянном давлении и объеме газа, наконец, скорости движения молекул, их размеры и число в одном куб. сант. газа.

Благодаря кинетическим представлениям найдено было и объяснение тех отступлений, которые показывают газы, от закона Бойля. При больших давлениях газы сжимаются обыкновенно сильнее, чем следует по формуле $p \cdot v = \gamma T$, как будто бы к внешнему давлению присоединяется еще какое-то другое. Ван-дер-Вальс объяснил это явление следующим обстоятельством. В газах под слабым давлением молекулы разрежены, и существующее между ними притяжение мало и незаметно. При сокращении объема сила эта входит, однако, в свои права и присоединяется к внешнему давлению. Ван-дер-Вальс предположил, что сила эта возрастает обратно пропорционально квадрату объема, и вставил в газовое уравнение вместо p величину $p + \frac{a}{v^2}$.

С другой стороны, он указал, что при малых объемах следует считаться и с объемом, занимаемым самими молекулами, который, однако, несжимаем и потому должен быть вычтен из общего объема газа. Отсюда, вместо v , получается величина $v - b$, и все уравнение приобретает вид

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

Обе константы a и b могут быть определены из опыта, и исправленное таким образом уравнение оказывается вполне точным выражением действительности. Так как величина b связана с простран-

ством, занимаемым молекулами, то определение ее открывает нам путь к нахождению размеров молекул. Для кислорода радиус молекулы (если представлять ее шарообразной) вычислен равным $15,2 \times 10^{-9}$. Близко к этой величине лежат и молекулярные размеры других газов. При помощи этих размеров можно найти и число молекул в 1 куб. сант. газа при нормальных условиях, а стало-быть, и в одной грамм-молекуле ¹⁾ газа (занимающей объем в 22400 раз больший). Число это равно $6,9 \cdot 10^{23}$.

Выводы кинетической теории получили в последнее время подтверждение еще и с иной стороны. Благодаря оживившемуся интересу к изучению коллоидальных растворов, внимание ученых было опять привлечено к так называемому броуновому движению. Явление это было открыто еще в 1827 году (Brown) и хорошо знакомо каждому, кому приходилось работать с микроскопом. Состоит оно в следующем: взвешенные в жидкости частички, размерами около 1 μ , обнаруживают причудливое движение; они вращаются около своей оси, подпрыгивают и перемещаются зигзагами. Точными опытами было установлено, что причиной этого движения не являются ни внешние сотрясения, ни одностороннее нагревание или освещение, ни испарение, растворяющее или химическое действие жидкости. Причина лежит внутри этой „дисперсной“ системы, и движение взвешенных частичек является, вероятно, результатом толчков, получаемых ими от движущихся молекул жидкости. Броуново движение дает нам, таким образом, картину молекулярного движения, и выводы кинетической теории оказались вполне к нему приложимыми, Эренхафт наблюдал, напр., движение

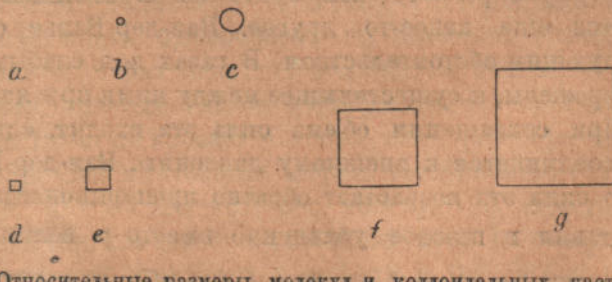


Рис. 20. Относительные размеры молекул и коллоидальных частиц.

a	(едва заметная точка) — молекула воды	диам.	0,1 μ
b	„ хлороформа	„	0,8 „
c	„ гемоглобина	„	2,5 „
d	„	„	1 „
e	} частички коллоидального золота	„	3 „
f		„	10 „
g		„	15 „

Увеличение в 1.000.000 раз.

¹⁾ Напоминаем, что весовое количество вещества, называемое грамм-молекулой, есть молекулярный вес этого вещества, выраженный в граммах.

тончайшей пыли, полученной им распылением серебра в вольтовой дуге. Диаметр частичек был около 30 μ (0,00003 мм.), они оставались взвешенными в воздухе и были едва видимы в ультрамикроскоп (вес такой частички, однако, все же в 366.000.000 раз превышает вес водородного атома). Измерив скорость движения этих частиц, нашли ее равной $4,6 \cdot 10^{-3}$ сант. в секунду. Вычисления, произведенные на основании кинетических соображений (Смолуховский), дали величине того же порядка ($4,8 \cdot 10^{-3}$).

С другой стороны, Перрэн (Perrin), изучая распределение частичек гуммигутта (диам. 0,5 μ) в его водной эмульсии под действием силы тяжести, нашел, что число частичек возрастает с глубиной по тому же закону, по которому увеличивается плотность воздуха в атмосфере. Зная вес частичек гуммигутта, Перрэн сделал заключение о весе молекул воздуха и вычислил количество их в 1 куб. сант. Полученные им результаты близко подходят к найденным иными путями: для одной грамм-молекулы газа Перрэн нашел в среднем $7 \cdot 10^{23}$.

Весьма прямой метод определения молекулярных размеров дало изучение явлений радиоактивности. Радиоактивные вещества высылают так называемые α -лучи. Лучи эти материальной природы и представляют поток молекул элемента гелия, заряженных положительным электричеством. Представляется возможным экспериментально определить общий заряд такого потока, отношение заряда к массе частиц и даже само число частиц. Отсюда получается уже и величина заряда отдельной частицы, а также и масса последней. По этому методу число молекул в одной грамм-молекуле газа найдено $6,3 \cdot 10^{23}$.

Таким образом, молекулярная теория, давая нам наглядное представление для фундаментальных химических понятий о соединительных и молекулярных весах, хорошо иллюстрирует основные законы химии. С другой стороны, она с удобством применяется для объяснения свойств газов и оказывается приложимой и к жидкостям. Наблюдая движение твердых и жидких частиц, взвешенных в газах и жидкостях, мы находим его подобным молекулярному. Дробление этих частиц может быть очень большое: нам известны коллоидальные растворы с частицами золота около 1,6 μ диаметр., а эти размеры уже приближаются к молекулярным. Отсюда естественный вывод, что и в настоящих растворах, где мы уже не в состоянии обнаружить никаких отдельных частиц, они все же присутствуют. Но только частицы эти не будут переменного веса, как в случае коллоидальных растворов, а постоянного для каждого данного вещества. Представляя *предел делимости* вещества, частицы эти будут молекулами.

Определение молекулярных и атомных весов.

Определение молекулярного веса для веществ в газообразном состоянии. — Метод Виктора Мейера. — Определение молекулярного веса растворенных веществ. — Диффузия в газах и растворах. — Осмотическое давление и условия для его обнаружения. — Полупроницаемые стенки. — Изотонические растворы. — Закон Вант Гоффа. — Определение молекулярного веса при помощи измерения осмотического давления. — Осмотическое давление и давление пара растворов. — Точки кипения и замерзания растворов. — Определение молекулярного веса по повышению точек кипения и понижению точек замерзания растворов. — Определение и выбор атомных весов. — Соотношение между атомным весом и теплоемкостью. — Периодический закон. — Таблица атомных весов элементов. — Почему атомный вес водорода в ней не принять за единицу? — Химические эквиваленты.

Знание молекулярных и атомных весов веществ представляется весьма важным, так как оно дает нам возможность записывать точно, просто и кратко все количественные отношения при химических взаимодействиях.

Для газов и для таких веществ, которые без особых затруднений могут быть обращены в газообразное состояние, определение молекулярного веса не сложно: надо найти плотность данного газа относительно водорода и умножить полученное число на 2.

Для определения плотности вещества в газообразном состоянии у нас имеются в сущности два пути; или мы исходим из определенного веса вещества и узнаем объем, который он занимает в газообразном виде, или, наоборот, нам дается объем, и мы находим вес наполняющего его газа.

Наиболее удобным для химических целей является весьма elegantный способ, предложенный Виктором Мейером. Этот метод относится к первой категории. Мы исходим из определенной навески вещества, обращаем его в газообразное состояние и находим затем объем, занимаемый этим газом, по так называемому „способу вытеснения“.

Употребляемый аппарат изображен на рисунке (рис. 21).

В наружный сосуд валивается жидкость, кипение которой должно создать во внутреннем сосуде постоянную температуру, достаточную для обращения в газ данного вещества. Пока эта температура не установится, находящийся во внутреннем сосуде воздух будет расширяться и выходить через боковую трубочку, опущенную в воду или ртуть. Когда выделение пузырьков прекратится, подводят трубочку под наполненный водою эвдиометр и бросают во внутренний сосуд, на мгновение открывая пробку, крошечный пузырек с навеской исследуемого вещества. Вещество испаряется, и пары его выдавливают в эвдиометр равный объем воздуха. Этот объем измеряется при данной температуре и давлении и приводится, конечно, к нормальным условиям. Разделив навеску на найденный объем, мы найдем вес 1 куб. сант. газа; взяв отношение этого числа к весу 1 куб. сант. водорода, получаем плотность по водороду. Способ Виктора Мейера удобен потому, что довольствуется малым количеством вещества, не требует знания температуры бани (так называют химики нагревающую среду) и позволяет работать при всяких температурах, при которых у нас имеются только достаточно стойкие сосуды.

Однако не все вещества могут быть обращены в газообразное состояние, многие не выдерживают нагревания и разлагаются, другие же слишком трудно летучи. По счастью, молекулярный вес находится в закономерной связи не только с плотностью в состоянии газа, но и с некоторыми физическими свойствами слабых растворов, так что нам открывается возможность определять молекулярные веса для веществ, растворимых в разных растворителях. Растворимость более распространенное свойство, чем летучесть, и потому методы последней категории

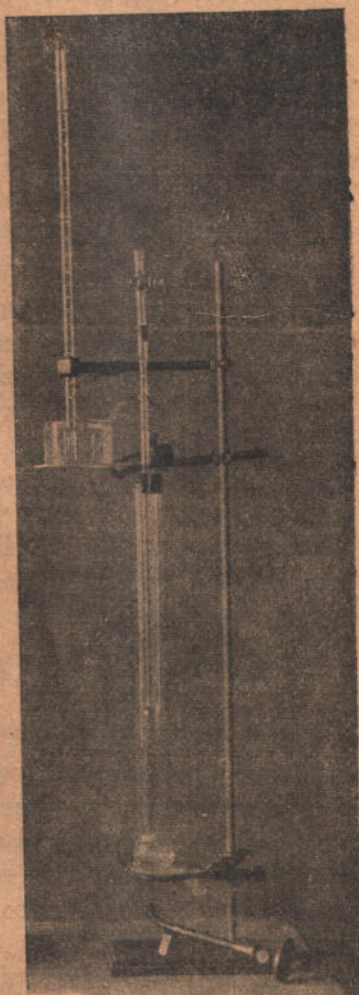


Рис. 21. Аппарат В. Мейера. Направо — термометрической формы стеклянный сосуд, охваченный другим более широким сосудом. Газ из внутреннего сосуда вытесняется в эвдиометр.

имеют очень большую применимость. Прежде, чем мы перейдем к рассмотрению этих методов, нам надо установить еще новое понятие о так называемом *осмотическом давлении*.

Возьмем цилиндр, наполненный кислородом при атмосферном давлении, и опрокинем над ним другой, такого же размера и содержащий водород при тех же условиях. Хотя водород в 16 раз легче кислорода, однако он все-таки будет опускаться вниз, а кислород подниматься вверх; газы будут проникать или, как говорят, диффундировать друг в друга до тех пор, пока не распространятся равномерно во всем доступном им пространстве. Первоначально каждый из газов занимал объем v и находился под давлением p , теперь каждый газ занимает объем $2v$, и давление его будет, следовательно, $\frac{p}{2}$. Таким образом процесс диффузии выражается в перемещении газа с мест большего в места меньшего давления, от большей концентрации к меньшей до тех пор, пока наступит равновесие.

Возьмем теперь цилиндр, объем которого будет $2v$, а диаметр тот же, что и в предыдущем случае, и наполним половину его (v) раствором медного купороса концентрации c . Дольем теперь осторожно цилиндр доверху чистой водой и оставим спокойно стоять. Резкая граница между раствором и чистой водой начнет постепенно размываться, удельно более тяжелый раствор станет подниматься вверх, а вода опускаться вниз, и такое перемешивание будет происходить до тех пор, пока не получится вполне равномерно окрашенная жидкость одинаковой во всем объеме концентрации; последняя упадет при этом с величины c до $\frac{c}{2}$. Сходство этого явления с вышеописанным бросается в глаза. Медный купорос в данном случае также перемещается от мест большей к местам меньшей концентрации до тех пор, пока не наступит равновесие. Естественно возникает вопрос: не связана ли в данном случае эта концентрация с каким-либо давлением, аналогичным газовому, и если да, то как могли бы мы наблюдать такое давление?

Давление газа мы ощущаем, концентрируя его, сжимая, напр., в цилиндре поршнем, для газа непроницаемым. Чтобы обнаружить давление растворенного вещества, нам надо изобрести непроницаемый для него поршень, который, однако, пропускал бы свободно чистый растворитель. Вдвигая такой поршень в цилиндр с раствором, мы тоже могли бы концентрировать раствор и, вероятно, ощутили бы при этом и соответственное давление. Однако возможны ли подобные „полупроницаемые“ стенки?

На этот вопрос мы можем ответить вполне утвердительно: такие стенки существуют в природе, и мы сами их можем легко приготовить

Во многих растительных клеточках так называемый клеточный сок, содержащий в растворе сахар, кислоты или красящие вещества, заключен в особый протоплазматический мешочек, который, в свою очередь, замкнут в тонкую клеточную оболочку. Вот этот протоплазматический мешочек у живой клетки и обладает свойством полупроницаемости: воду он пропускает, растворенные же в клеточном соке вещества нет. Стоит положить такую клеточку в чистую воду, как вода начинает проникать внутрь, протоплазматический мешочек придавливается к клеточной оболочке, вся клетка раздувается и может даже лопнуть. Таким образом, наличие большего давления во внутреннем растворе, сравнительно с наружным растворителем, делается вполне очевидной. Давление это получило название осмотического. Если вместо чистой воды мы возьмем концентрированный раствор (сахара, напр.), то картина совершенно меняется: вода из клеточного сока выходит наружу клетки, протоплазматический мешочек отстает от клеточных стенок и сжимается (рис. 22); осмотическое давление в нем, очевидно, меньше, чем в окружающем растворе. Изменяя концентрацию наружного раствора, можно подобрать ее так, чтобы протоплазматический мешочек только начал отделяться от стенок клетки. В этом случае мы будем иметь равенство давлений внутри и снаружи. Таких растворов можно приготовить несколько из различных веществ. Осмотические давления их, равняясь давлению клеточного сока, будут, конечно, равны между собой. Такие растворы получили название изотонических. Если мы определим концентрации изотонических растворов, то оказывается, что они находятся между собою в отношении молекулярных весов растворенных веществ. Хотим мы, следовательно, определить молекулярный вес какого-нибудь вещества, мы должны приготовить его раствор, изотонический с растворами веществ, молекулярные веса которых нам известны, и найти затем концентрацию этого раствора. Если концентрация эта будет c , а для других растворов c_1 , c_2 и т. д., при чем соответственные молекулярные веса обозначим x , m_1 , m_2 и т. д., то

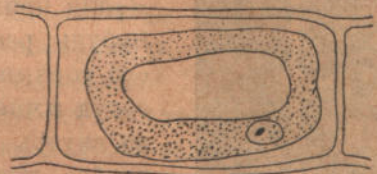


Рис. 22. Ссжимившийся от внешнего давления протоплазматический мешочек клетки.

$$x = m_1 \frac{c}{c_1} = m_2 \frac{c}{c_2} \text{ и т. д.}$$

Однако определять таким образом молекулярные веса возможно лишь для веществ, растворы которых не влияют вредно на клетку, так как только живая протоплазма обладает свойством полупроницаемости. Но полупроницаемый мешочек мы можем устроить и сами

(Траубе, 1867). Приготовим насыщенный на холоду раствор желтой кровяной соли и выпустим каплю его из оттянутой к концу стеклянной трубочки в слабый раствор медного купороса. Капля тотчас же облекается прозрачной пленкой и, превратившись таким образом в мешочек, начинает увеличиваться в объеме от диффундирующей в нее воды. Полученная пленка как раз обладает свойством полупроницаемости, но она слишком хрупка, чтобы ею можно было удобно пользоваться. Пфееффер придал этой пленке устойчивость, образовав ее из тех же двух растворов в порах глиняного цилиндра, который сыграл таким образом роль твердой клеточной оболочки. Удобно воспользоваться для этой цели вышеупомянутым чемберленовым фильтром. Сначала пропитывают его водой, затем наливают раствором желтой кровяной соли и надолго погружают до горлышка в раствор медного купороса, затем хорошо прополаскивают.

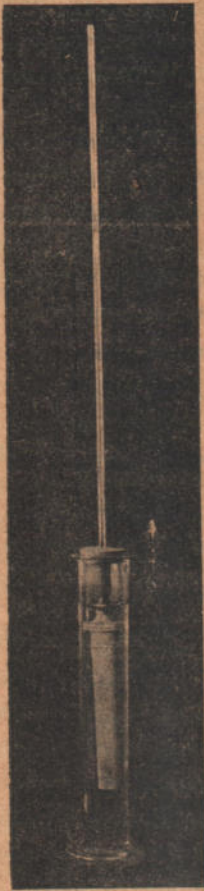


Рис. 23.

Налив приготовленный таким образом сосуд каким-нибудь раствором (сахара, напр.), присоединяют к его горлышку узкую и длинную трубку и погружают сосуд в чистую воду. Вода постепенно просачивается во внутрь сосуда, и раствор поднимается вверх по трубке, указывая наличие осмотического давления. Подобный прибор, изображенный на рисунке, функционирует исправно уже несколько лет (рис. 23).

Если мы оставим собранный таким образом прибор в действии достаточно долгое время, то раствор, наконец, перестанет подниматься по трубке: возникшее гидростатическое давление уравнивает тогда осмотическое давление. Вместо длинной открытой трубки мы могли бы присоединить к горлышку нашего сосуда и какой-либо подходящий манометр; максимальное показание его отметило бы тогда величину осмотического давления взятого раствора.

При помощи такого аппарата Пфееффер (1877) измерил зависимость осмотического давления от концентрации раствора и температуры и нашел, что оно возрастает пропорционально концентрации и для различных веществ одинаково увеличивается с температурой. Эти исследования Пфееффера сделались, однако, известны химикам и физикам лишь в последующей интерпретации Вант Гоффа (1886).

Вант Гофф указал, что состояние вещества в слабом растворе подобно газовому состоянию и что осмотическое давление подчиняется

тем же законам, как и газовое. В самом деле, осмотическое давление пропорционально концентрации, но и газовое находится от нее в такой же зависимости, так как концентрация обратно пропорциональна объему. Возрастание осмотического давления с температурой происходит для всех растворенных веществ одинаково по уравнению

$$p = p_0 (1 + \alpha t),$$

при чем α имеет ту же самую величину, как и для газов, т. е. $\frac{1}{273}$. Таким образом, для растворов вполне применимо уравнение $pV = gT$.

Мы знаем, что величина g остается постоянной для таких весов газов, которые относятся между собою как молекулярные веса, так как такие именно количества занимают при одинаковых условиях и равные объемы. Это положение можно формулировать и следующим образом: массы газов, находящиеся между собою в отношении их молекулярных весов, будучи заключены в одинаковые объемы, производят при равной температуре одинаковое давление. В такой форме это положение повторяется и для растворов: *весовые количества веществ, находящиеся в отношении их молекулярных весов, будучи растворены в равных объемах одного и того же растворителя, производят при той же температуре одинаковое осмотическое давление*. Все это объединяется кратко в законе Вант Гоффа следующим образом: *осмотическое давление, производимое растворенным веществом, равно тому газовому давлению, которое возникло бы, если бы то же самое количество того же вещества в виде газа наполняло занимаемый раствором объем*.

Мы знаем, что грамм-молекулы различных газов занимают при нормальных условиях объем 22,4 литра. Будучи сжаты в литровые объемы, те же количества газов будут производить, конечно, давления в 22,4 атмосферы. Такое же, но только осмотическое давление будут производить и растворы, содержащие в литре по 1 грамм молекуле различных веществ. Давления, как видно, могут возникать здесь весьма большие: уже однопроцентный раствор виноградного сахара производит давление в 1,24 атмосферы, такой же раствор поваренной соли в 7 атм. Последний раствор получил название „физиологического“, так как осмотическое давление его отвечает осмотическому давлению крови млекопитающих, и потому клетки этих животных в таком растворе не деформируются.

Легко видеть, как можно воспользоваться осмотическим давлением для определения молекулярного веса. Растворы, концентрации которых относятся как молекулярные веса, показывают одинаковое осмотическое давление. Если мы имеем раствор вещества известного молекулярного веса m и концентрации s и приготовим затем раствор вещества неизвестного молекулярного веса x такой концентрации s_1 ,

чтобы осмотическое давление обоих растворов было одинаково, то $c : c_1 = m : x$, откуда $x = \frac{c^x}{c} m$. Однако применять осмотическое давле-

ние для определения молекулярного веса весьма неудобно прежде всего потому, что осмотическое давление очень медленно устанавливается и для сравнительно незначительных концентраций достигает довольно больших величин. По счастью, с осмотическим давлением связаны другие, весьма легко наблюдаемые свойства растворов.

Каждая жидкость обладает, как известно, при определенной температуре определенным давлением пара. Таким образом, если мы произведем ряд измерений и будем наносить температуры по оси абсцисс, а соответственные давления по оси ординат, то получим некоторую кривую, графически изображающую возрастание давления насыщенного пара с температурой. Растворив в данной жидкости какое-либо нелетучее вещество и повторив с полученным раствором те же измерения, мы будем в состоянии построить другую кривую, которая расположится параллельно первой, но ниже ее, так как давление пара раствора будет меньше, чем у чистого растворителя (рис. 24). Понижение давления пара находится в зависимости от осмотического давления. Это можно видеть из следующего.

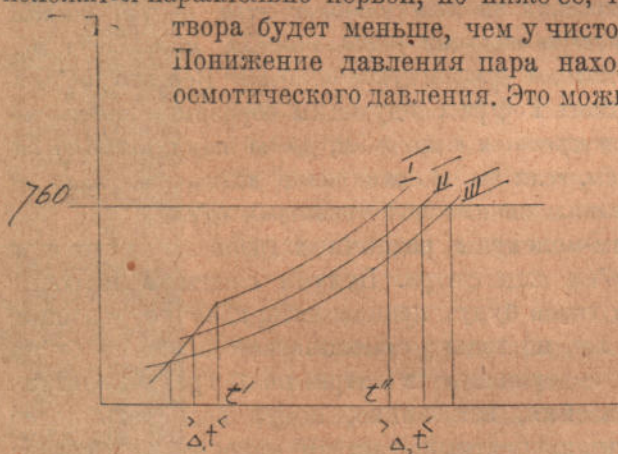


Рис. 24.

I. Кривая давления пара чистого растворителя.
II и III. Такие же кривые для растворов.

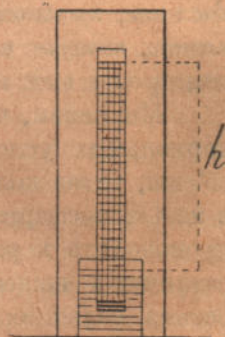


Рис. 25.

Пусть мы имеем прибор для наблюдения осмотического давления (рис. 25), и раствор поднялся уже в нем по вертикальной трубке до высшего своего положения. Образовавшаяся таким образом разница уровней между поверхностью растворителя в наружном сосуде и поверхностью раствора в трубке равна h . Закроем теперь наш прибор наглухо стеклянным колпаком и выкачаем из-под него воздух. Все свободное пространство под колпаком наполнится тогда паром растворителя, и вся система останется при постоянной температуре

в равновесии; ни раствор, ни растворитель не будут испаряться. Это может быть только в том случае, когда давления паров как раствора, так и растворителя будут уравниваться приходящимися на их поверхности внешними давлениями пара. Но сразу видно, что давление на единицу поверхности растворителя будет больше, чем на такую же поверхность раствора и разница будет равна весу столба пара высотой h . Таким образом, давление пара раствора понижается на величину, пропорциональную осмотическому давлению. Этому же понижению давления пропорциональны, в свою очередь, повышение точки кипения и понижение точки замерзания раствора.

Обратимся опять к кривым, изображающим возрастания давления пара растворителя и раствора. Растворитель при некоторой определенной температуре t_1 затвердевает. Ниже этой точки затвердевания мы будем иметь дело уже с давлением пара твердого вещества; это давление тоже уменьшается с температурой, что и выразится определенной кривой. Точка пересечения обеих кривых указывает на условия одновременного присутствия твердой и жидкой фазы. При некоторой другой температуре t_2 растворитель закипит. Давление пара его тогда будет равно атмосферному давлению, которое отмечено на чертеже прямой, параллельной оси абсцисс (рис. 24). Кривая раствора, как видно, пересекает эту прямую в точке, отвечающей температуре $t_2 + \Delta_2 t$, при такой температуре закипит раствор. С другой стороны, кривая раствора встречает кривую твердого растворителя в точке, соответствующей температуре $t_1 - \Delta_1 t$. При этой температуре раствор будет выделять твердый растворитель. Величины $\Delta_2 t$ — повышение точки кипения и $\Delta_1 t$ — понижение точки замерзания раствора пропорциональны, как видно, понижению давления пара и, следовательно, осмотическому давлению. Эти величины будут находиться поэтому в той же зависимости от молекулярного веса растворенных веществ, как и осмотическое давление, т. е. у растворов в одном и том же растворителе различных веществ, концентрации которых относятся между собою как их молекулярные веса, понижения точек замерзания и повышения точек кипения будут одинаковы.

Определение молекулярного веса растворенного вещества по понижению точки замерзания раствора делается следующим образом. Берем 100 гр. растворителя и убеждаемся в постоянстве его точки замерзания; затем растворяем в нем p гр. вещества, молекулярный вес которого (m) нам известен, и находим понижение точки замерзания Δ . Вычисляем теперь фиктивное понижение k , которое вызвала бы одна грамм-молекула в том же количестве растворителя:

$$k = \frac{\Delta}{p} \cdot m$$

Полученная величина k будет по вышеприведенному закону постоянна для каждого растворителя: для воды она $18,6^\circ$, для уксусной кислоты 39° , для бензола 50° и т. д. Зная эту величину k и определив понижение точки замерзания Δ , вызываемое p граммами вещества неизвестного молекулярного веса m , мы из предыдущего уравнения находим:

$$m = \frac{k p}{\Delta}$$

Постоянство величины k было замечено Рау (Raoult, 1883) еще до того времени, как Вант Гофф дал теорию этого явления.

Прибор для определения молекулярного веса по точке замерзания (криоскоп) сконструирован Бекманом. Существенные части прибора: пробирка со вставленными в нее термометром и платиновой мешалкой и наружный сосуд с охлаждающей средой. В пробирку наливается растворитель, и всыпается затем через боковое отверстие исследуемое вещество. Точка замерзания отвечает появлению первых кристаллов в жидкости при непрерывном ее перемешивании. Рис. 26 изображает демонстрационный криоскоп.



Рис. 26.

Совершенно аналогичным образом производится определение молекулярного веса по повышению точки кипения растворов (эбуллиоскопия, тонпометрия). Оба указанные метода, благодаря обширной их применимости и большой скорости работы, играют огромную роль в современной химии. Пользуясь в качестве растворителей металлами (оловом, свинцом, висмутом, кадмием, ртутью) и растворяя в них металлы же (натрий, медь, палладий, серебро, платину, золото, таллий, свинец), оказалось возможным определять молекулярные веса последних по криоскопическому и тонпометрическому методу. Из плотности в газообразном состоянии определены молекулярные веса цинка, кадмия, ртути, калия и натрия.

Определение атомных весов. Химическим паем или атомным весом мы называем такой характерный для каждого элемента вес, который он вносит, вступая в соединения. Если два элемента образуют только одно соединение и мы предполагаем, что один пай одного элемента соединяется с одним паем другого, то простой анализ дает нам отношение паев данных элементов, и, зная атомный вес одного, мы можем определить и пай другого. Но нам уже известно, что атомные веса газообразных элементов равны их плотностям по водороду; для кисло-

рола мы имеем 16, для азота 14, для хлора 35,5 и т. д. Если мы находим теперь, что с 16 гр. кислорода соединяются 24,3 магния, 40 кальция, 65,4 цинка, а с 35,5 гр. хлора 108 гр. серебра, 23 натрия и 39 калия, то полученными цифрами и будут выражаться атомные веса названных элементов. Однако два элемента могут образовать и несколько разных соединений, и при наличии одного только соединения нет необходимости, чтобы элементы внесли в него лишь по одному паю. Поэтому при определении атомных весов могут возникнуть некоторые колебания. Колебания эти разрешаются следующими соображениями.

Формулы соединений должны быть возможно просты, сходные соединения должны выражаться и сходными формулами, наконец, в молекулярных весах должны заключаться только целые числа паев элементов, что возможно, если за атомный вес будет принято наименьшее количество элемента, встречающееся в молекулярном весе какого-либо из его соединений.

При определении атомного веса элементов играют большую роль еще следующие закономерности.

Закон Дюлонга и Пти (1818). Под этим именем известна зависимость между атомным весом и теплоемкостью элементов в твердом состоянии. Атомная теплоемкость, т. е. произведение теплоемкости на атомный вес, имеет для таких элементов постоянную величину (около 6,4).

Цифра эта все же несколько колеблется (между 6,7 и 5,9), а для некоторых элементов падает и значительно ниже средней величины. В особенности сильные отступления обнаруживают кремний (3,8), бор (2,7) и углерод (1,8). Однако почти для половины известных элементов и преимущественно для металлов закон этот достаточно точен.

Периодический закон Менделеева. По этому закону свойства элементов находятся в периодической зависимости от их атомных весов. Такая зависимость позволяет расположить элементы в систему, в которой место каждого элемента определяется его свойствами и атомным весом. Возможно и обратно по месту, занимаемому элементом в таблице, указать его свойства и атомный вес. Об этом законе, необходимо требующем более подробного знакомства с важнейшими химическими элементами, у нас еще будет речь впереди.

Таким образом, мы имеем возможность определить как молекулярные, так и атомные веса различными способами, опираясь на различные закономерные соотношения. Данные, полученные по разным методам, проверяют и подкрепляют друг друга, и в результате мы имеем теперь следующую таблицу атомных весов элементов, цифры

которой, хотя и сверяются каждый год с новыми определениями, но, в сущности, не подвергаются уже значительным изменениям. Элементы расположены по возрастающему их атомному весу; впереди названия изображен химический знак элемента.

H. Водород 1,008.	Sr. Стронций 87,63.
He. Гелий 4.	Y. Иттрий 88,7.
Li. Литий 6,94.	Zr. Циркон 90,6.
Be. Бериллий 9,1.	Nb. Ниобий 93,5.
B. Бор 11.	Mo. Молибден 96.
C. Углерод 12.	Ru. Рутений 101,7.
N. Азот 14,01.	Rh. Родий 102,9.
O. Кислород 16.	Pd. Палладий 106,7.
F. Фтор 19.	Ag. Серебро 107,88.
Ne. Неон 20,2.	Cd. Кадмий 112,4.
Na. Натрий 23.	In. Индий 114,8.
Mg. Магний 24,32.	Sn. Олово 118,7.
Al. Алюминий 27,1.	Sb. Сурьма 120,2.
Si. Кремний 28,3.	J. Иод 126,92.
P. Фосфор 31,04.	Te. Теллур 127,5.
S. Сера 32,06.	X. Ксенон 130,2.
Cl. Хлор 35,46.	Cs. Цезий 132,81.
K. Калий 39,1.	Ba. Барий 137,37.
Ar. Аргон 39,88.	La. Лантан 139.
Ca. Кальций 40,07.	Ce. Церий 140,25.
Sc. Скандий 45,1.	Pr. Празеодим 140,9.
Ti. Титан 48,1.	Nd. Неодим 144,3.
V. Ванадий 51,0.	Sm. Самарий 150,4.
Cr. Хром 52,0.	Eu. Европий 152.
Mn. Марганец 54,93.	Gd. Гадолиний 157,3.
Fe. Железо 55,84.	Tb. Тербий 159,2.
Ni. Никкель 58,68.	Dy. Диспросий 162,5.
Co. Кобальт 58,97.	Ho. Голмий 163,5.
Cu. Медь 63,57.	Er. Эрбий 167,7.
Zn. Цинк 65,37.	Tm. Тулий 168,5.
Ga. Галлий 69,9.	Ad. Альдебараний 173.
Ge. Германий 72,5.	Lu. Лютеций 175.
As. Мышьяк 74,96.	Sr. Кассиопей 175.
Se. Селен 79,2.	Ta. Тантал 181,5.
Br. Бром 79,92.	W. Вольфрам 184,0.
Kr. Криптон 82,92.	Os. Осмий 190,9.
Rb. Рубидий 85,45.	Ir. Иридий 193,1.

Pt. Платина 195,2.
 Au. Золото 197,2.
 Hg. Ртуть 200,6.
 Tl. Таллий 204,0.
 Pb. Свинец 207,2.
 Bi. Висмут 209.

Po. Полоний 210.
 Nt. Нитон 222.
 Ra. Радий 226.
 Ac. Актиний 227.
 Pa. Протактиний 230.
 Th. Тор 232,15.
 U. Уран 238,2.

При взгляде на эту таблицу внимание наше прежде всего останавливает пай водорода $H = 1,008$. Почему же не просто 1? Разве не по водороду, как легчайшему из элементов, вычислены пай всех остальных простых веществ? Атомный вес водорода, действительно, принимался за единицу, и относительно него вычислялись пай других простых веществ и между прочим кислорода $O = 16$. Но так как кислород образует гораздо больше соединений с различными элементами, чем водород, то фактически пай большинства элементов определялись относительно $O = 16$ и оказывались вычисленными по водороду лишь потому, что отношение между атомными весами кислорода и водорода было найдено 16:1. Отношение это, однако, было найдено не совсем верно: оно равно 15,88:1 или 16:1,008. Если мы хотим удержать $O = 16$, то H будет 1,008, если же, наоборот, желательно пай водорода считать $= 1$, то O будет 15,88. Но в последнем случае необходимо пересчитать большинство атомных весов, так как они были вычислены относительно $O = 16$. Вопрос решился голосованием; при Немецком Химическом обществе было организовано международное совещание химиков, большинство которого и высказалось за то, чтобы атомные веса относились к $O = 16$; для водорода тогда получалось $H = 1,008$, а большинство элементов сохранили свои прежние пай. Таблица паяв химических элементов переиздается каждый год особой комиссией и печатается во всех химических журналах под заглавием: международные атомные веса.

В дальнейшем изложении мы будем уже записывать изучаемые нами реакции при помощи условных знаков для элементов. Так как знаки эти имеют вполне определенное количественное значение, то такое же значение получают каждая химическая формула, каждое уравнение любой химической реакции.

В заключение этой статьи установим еще понятие о *химическом эквиваленте*. Если бы элементы соединялись только пай на пай, то все пай их можно бы считать *равносильными*, но раз один пай одного элемента соединяется с несколькими паями другого, то приходится принимать уже различную *валентность* химических паяв. Пай хлора, напр., соединяется с одним паям водорода, кислород с двумя,

азот с тремя, углерод с четырьмя паями того же элемента. Таким образом, валентность паев хлора, кислорода, азота и углерода выразится цифрами 1, 2, 3, 4, если валентность пая водорода мы примем за единицу. Если же мы определим *количество названных элементов, которые соединяются с одним паем водорода, то валентность этих количеств будет одинакова и их называют поэтому эквивалентами*: 35,5 хлора, $16/2 = 8$ кислорода, $14/3 = 4,66$ азота и $12/4 = 3$ углерода будут, следовательно, эквиваленты. Так как два элемента могут образовать несколько различных соединений, то очевидно, что валентность паев непостоянна. Один пай кислорода соединяется, напр., с одним паем меди в черную окись CuO и с двумя паями того же металла в красную закись Cu_2O . Пай меди в первом соединении будет, следовательно, двувалентен (так как пай кислорода двувалентен), а во втором одновалентен. Эквивалент меди будет в окиси $63,57/2$, а в закиси 63,57. Таким образом, в различных соединениях эквивалентами могут являться различные количества одного и того же элемента.

Соединения водорода с кислородом.

Вода. Очищение воды. Электропроводность чистой воды и точки ее перехода из одного физического состояния в другое. Диаграмма этих состояний. Правило фаз. Испарение и замерзание воды. Водяные бани и охлаждающие смеси. Плотность и цвет воды. Химические свойства воды. Разложение воды на элементы при помощи нагревания. Обратная диссоциация. Действие на воду металлов: натрия, калия, кальция. Гидраты оксидов металлов или основания. Вода, как растворитель. Насыщенные и пересыщенные растворы. Природные воды. Распространенность воды и значение ее в жизни природы и человека. Перекись водорода. Состав, получение и свойства, распад, открытие и применение перекиси водорода.

Вода. Мы уже знаем, что вода представляет собою совершенно определенное соединение водорода с кислородом. Однако нам придется слышать о разных водах: бывает вода дождевая, речная, морская, минеральная. Все эти воды не что иное, как растворы твердых и газообразных веществ, от присутствия которых и зависит различие в свойствах природных вод.

Для освобождения от растворенных веществ воду подвергают перегонке или дистилляции. Всякий перегонный аппарат состоит из трех частей: сосуда для кипячения жидкости, холодильника, в котором сгущается пар, и приемника, где собирается сгустившаяся из паров жидкость. На рисунке

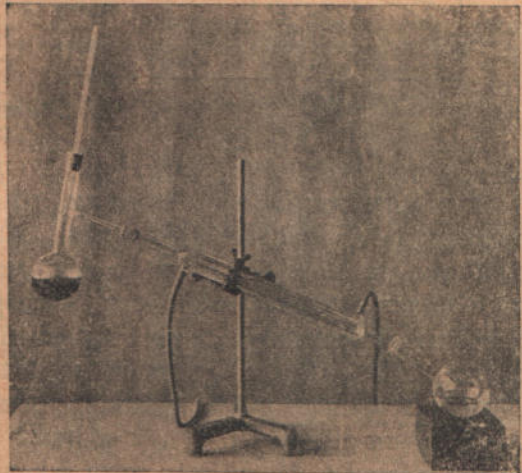


Рис. 27. Перегонный аппарат.

изображен прибор, составленный из стеклянных частей (рис. 27). В таком аппарате трудно получить очень чистую воду, так как вода

растворяет некоторые составные части стекла. Гораздо лучше употреблять оловянные и платиновые холодильники, заботясь о том, чтобы жидкая вода не приходила в соприкосновение со стеклом. Первую порцию перегона необходимо отбросить, так как она может быть загрязнена летучими веществами, выделившимися из воды при нагревании; нелетучие вещества останутся в кипятильнике. Хорошим показателем чистоты воды является ее электропроводность. Для вполне чистой воды она чрезвычайно мала: 1 мм. такой воды оказывает току такое же сопротивление, как 40 миллионов километров медной проволоки равного диаметра (этой проволокой можно бы тысячу раз опоясать землю). При простом соприкосновении с воздухом электропроводность такой воды увеличивается в 10 раз (Кольрауш и Хейдвейлер).

Точки перехода воды из одного физического состояния в другое являются, как известно, конечными точками шкалы стоградусного термометра: вода замерзает при 0° и кипит при 100° под обыкновенным давлением. При увеличении давления повышается точка кипения и понижается точка за-

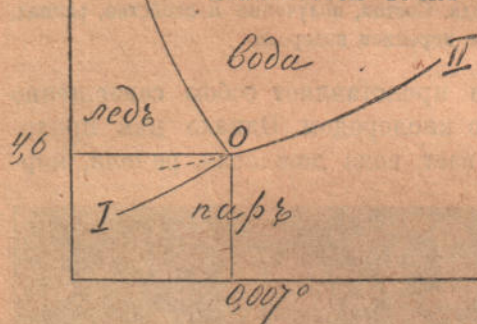


Рис. 23.

мерзания. Под давлением пяти атмосфер вода кипит уже при 152° , под давлением 2000 атмосфер она замерзает только при -20° . Если мы построим для воды и льда такие же кривые давлений пара, какие мы строили раньше для неопределенной застывающей жидкости, и будем затем определять положение точки перехода при

разных давлениях, то заметим, что точка перехода будет перемещаться по кривой OIII (рис. 28). Точка O является тройным пунктом, в ней возможно одновременное существование воды в трех фазах: твердой, жидкой и газообразной (лед, вода и пар). Давление пара в этой точке равно 4,6 мм. Температура плавления льда под таким давлением будет лежать несколько выше 0° , именно при $0,007^{\circ}$. В точках кривой OII возможно одновременное присутствие воды и пара, точки линии OI будут общими для льда и пара, кривая OIII будет, наконец, общей для льда и воды. Этими исходящими из одного центра O кривыми плоскость координат разбивается на три площади: нижняя—это область пара, правая верхняя—область воды и левая верхняя—область льда. Пунктирное продолжение кривой OII отвечает переохлажденному состоянию воды.

Все наши фазы (лед, вода и пар) одинакового состава: общая и единственная составная часть их H_2O . При наличии трех фаз мы получаем совершенно несвободную систему: она может существовать лишь при $0,00^\circ$ и 4,6 мм. давл. При двух только фазах получается уже система с одной степенью свободы: при наличии воды и пара мы можем, напр., выбрать температуру, давление же для нее получит тогда определенную величину. Для одной фазы, наконец, можно изменять и температуру и давление, такая система будет с двумя степенями свободы. Зависимость между числом фаз, составных частей их и возможных степеней свободы была установлена Гиббсом и известна под именем *правила фаз*. По этому правилу максимальное число совместно существующих фаз может только на два превосходить число составных частей, при чем такая система будет несвободна: она может существовать лишь при совершенно определенных температуре и давлении. При уменьшении числа фаз система приобретает свободу, но так, что *сумма чисел фаз (Ф) и степеней свободы (С) остается равной увеличенному на два числу составных частей (Ч)*:

$$F + C = Ч + 2$$

Приложив это уравнение к нашему случаю, мы имеем для тройного пункта $3 + C = 1 + 2$, откуда $C = 0$,
 для двухфазной системы $2 + C = 1 + 2$, „ $C = 1$,
 для каждой из фаз $1 + C = 1 + 2$, „ $C = 2$,
 что и находится в полном согласии с опытом.

При плавлении льда и при испарении воды происходит поглощение энергии: при плавлении 1 гр. льда поглощается 79 калорий, при обращении такого же количества воды, имеющей температуру 100° , в пар той же температуры — 537 калорий. Соответственно те же количества тепла выделяются при замерзании воды и при сгущении стоголусного пара в воду той же температуры. Водяной пар является в виду этого удобным средством для нагревания, а плавящийся лед хорошей средой для охлаждения. На водяном пару часто нагревают в лабораториях при помощи так называемых водяных бань, дающих постоянную температуру в 100° (рис 29). Если вместо чистой воды взять раствор (хлористого

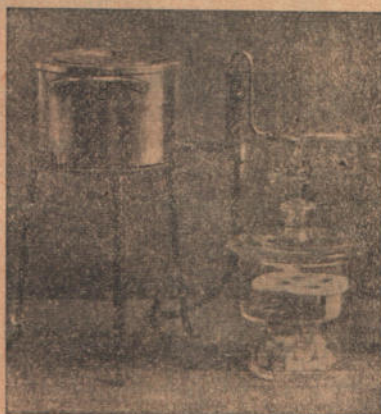


Рис. 29. Слева — медная водяная баня с приспособлением для постоянного уровня воды. Справа — эксикатор

кальция, напр.) и *погрузить*



Рис. 30.

в него нагреваемый предмет, то последний можно нагреть при помощи такой соляной бани и выше 100° . Плавающий лед дает тоже постоянную температуру в 0° , но, хорошо смешав лед с каким-либо легко растворимым веществом, с поваренной солью, напр., мы можем приготовить охлаждающую смесь с гораздо более низкой температурой. При плавлении льда в этих условиях получается раствор, точка замерзания которого лежит ниже 0° , до этой точки раствор и может охладиться плавящимся в нем льдом. На прилагаемом снимке видно, что охлаждающая смесь из льда и соли понизила температуру термометра до -21° (рис. 30).

Максимальная плотность воды лежит при 4° , так что, охлаждаясь ниже этой температуры, вода снова начинает расширяться. Плотность воды при 4° принимается за 1, и один куб. сант. ее имеет массу 1 гр. Плотность воды при 0° равна 0,99987, а плотность льда при этой температуре значительно меньше, именно 0,91674, в силу чего вода, замерзая, увеличивает свой объем, и лед плавает на воде.

Как чистая вода, так и лед не бесцветны: при большой толщине ясно виден их красивый синий цвет.

Дополним теперь наши сведения о химических свойствах воды. Мы уже знаем, что при электролизе вода распадается на водород и кислород, но это разложе-

ние можно осуществить и действием высокой температуры при помощи такого, напр., простого аппарата (рис. 31). Возьмем небольшую колбочку с длинным и широким горлом и с боковой отводной трубочкой, загнутой на конце немного вверх. Налив колбу до половины водой, закроем ее плотно резиновой пробкой, через которую проходят две толстые медные проволоки, соединенные между собой довольно

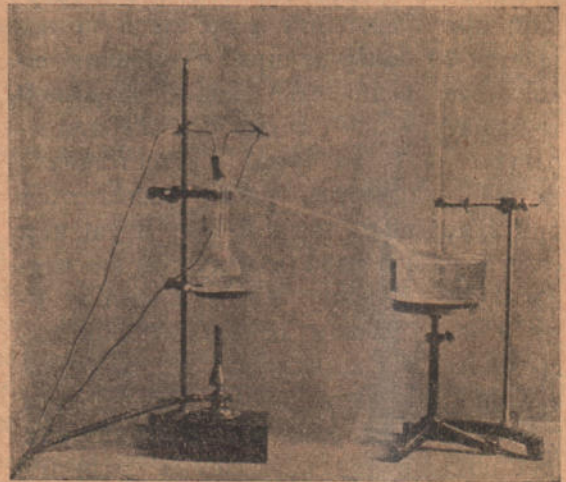


Рис. 31.

длинной платиновой петлей, и будем кипятить воду до тех пор, пока весь воздух не будет вытеснен паром. Тогда подведем конец боковой трубки под наполненный водой эвдиометр и, пропуская ток через висющую в парах платиновую петлю, заставим ее раскалиться до-бела. Тотчас же в эвдиометр побегут пузырьки газа, который, по исследовании, оказывается гремучим, и чем ярче будет каление, тем скорее будут выделяться пузырьки.

Мы уже знаем, что при горении водорода в кислороде получается вода (рис. 32), и видели ранее, как платина плавится в пламени гремучего газа. Теперь мы встречаемся с разложением воды при температуре, несомненно, более низкой и замечаем усиление этого разложения с повышением температуры. Таким образом реакция между водородом и кислородом является обратимой:



и каждой данной температуре отвечает определенное равновесие, характеризующееся определенным отношением между количеством водяного пара и образовавшегося из него гремучего газа. Ниже 1000° гремучий газ практически отсутствует, при 2500° он составляет уже 3% водяного пара. При какойнибудь необычайно высокой температуре гремучий газ может и преобладать. Отсюда видно, что гремучий газ представляет при обыкновенной температуре неустойчивую систему, которая возможна только благодаря сильному замедлению скорости реакции между водородом и кислородом с падением температуры. Задолго до обыкновенной температуры скорость эта делается практически равной нулю. Поэтому, если мы хотим превратить наибольшее количество водяного пара в гремучий газ, то должны нагреть пар как можно выше и охладить затем полученную смесь возможно скорее. Мы и осуществляем это в скромных размерах в нашем опыте, нагре-

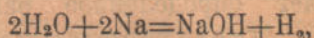
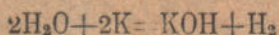


Рис. 32. Образование воды при горении водорода в воздухе. Пламя водорода вдвинуто под колпачок, припаянный к внутренней трубке холодильника. Продукт горения (водяной пар) всасывается в эту трубку водоструйным насосом и, сгустившись в воду, стекает в бокал.

вая прилегающий к платине пар до белого каления и тотчас же охлаждаемая полученный газ до 100° ¹⁾).

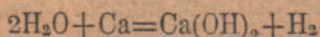
Обратимость реакции сгорания гремучего газа была открыта Сент-Клер-Девиллем (1864) и названа им *обратимой диссоциацией*. При изучении этой реакции Девиллем впервые было указано, что состояние диссоциации вполне определяется температурой и при определенной температуре будет одно и то же, с какой бы стороны мы к нему ни подходили. Возьмем ли мы чистый водяной пар или сухой гремучий газ, при нагревании до определенной температуры результат будет один и тот же: сколько в первом случае разложится водяного пара, столько во втором его образуется. Исследования Сент-Клер-Девилля положили основание учению о химическом равновесии. Вода разлагается также и под действием ультрафиолетовых лучей, при чем и здесь получается химическое равновесие (Андреев).

Мы уже встречались с действием на воду металлов калия и натрия. При этой реакции из воды выделялся водород. Что же делалось с металлом? Очевидно, он в виде какого-то соединения переходил в раствор. Выпарив раствор до-суха мы, действительно, в том и другом случае получим твердые белые вещества, легко расплывающиеся на воздухе; анализ этих веществ приводит к формулам КОН и NaOH. Действие данных металлов на воду происходит, следовательно, по уравнениям.



и реакция состоит в замещении одного пая водорода в воде одним паем металла. Если мы возьмем металл кальций, пай которого двувалентен, то вместо одного пая водорода может вступить только эквивалент кальция, т. е. $\frac{\text{Ca}}{2}$, и в результате получится соединение

$\frac{\text{Ca}}{2}\text{OH}$, но так как мы раз навсегда условились не вводить дробей в наши формулы, то, помножив найденную формулу на 2, получим CaO_2H_2 , или лучше $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Реакция воды с кальцием идет, следовательно, по уравнению:

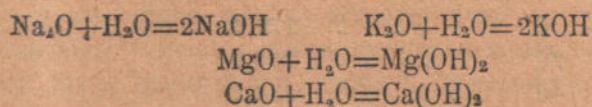


Выражение $\text{Ca}(\text{OH})_2$ удобнее потому, что оно позволяет различать в формулах всех трех соединений присутствие одной и той же группы OH, которая получила название водного остатка или гидро-

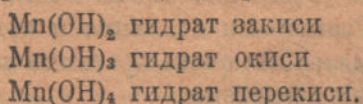
¹⁾ Если в вышеописанном аппарате мы заменим платиновую петлю железной, то получим в эвдиометре чистый водород и будем таким образом в состоянии повторить в течение нескольких минут и в совершенно новой обстановке классический опыт Лавуазье, разложение воды железом.

ксила. Полученные вещества являются, следовательно, как бы соединениями металлов с гидроксидами. Такие соединения известны и для других металлов, напр., для магния $Mg(OH)_2$, цинка $Zn(OH)_2$, железа $Fe(OH)_3$ и т. д., они получили общее название оснований.

Некоторые основания могут получиться и иначе, напр., следующим образом. Металлы калий, натрий, магний, кальций соединяются сначала с кислородом в окиси K_2O , Na_2O , MgO , CaO , затем эти окиси реагируют с водой, присоединяя ее:

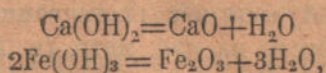


Полученные основания называются в силу этой реакции гидратами окисей металлов калия, натрия, магния, кальция. Это название распространено и на другие основания, так что $Fe(OH)_3$, $Pb(OH)_2$, $Cu(OH)_2$ будут гидратами окисей железа, свинца и меди. Однако некоторые металлы образуют с кислородом несколько соединений, железо, напр., дает окись Fe_2O_3 , где пай железа трехвалентен, и закись FeO , где он двухвалентен. Окиси отвечает гидрат $Fe(OH)_3$, но и закись имеет свой гидрат $Fe(OH)_2$. Один и тот же металл может, следовательно, образовать несколько разных оснований, соединяясь с различным количеством гидроксидов. Для марганца мы имеем, напр.,



Гидраты окисей калия и натрия получили название едких щелочей, КОН называется едкий кали, NaOH—едкий натр. (От названий „калий“ и „натрий“ произошли имена „щелочных“ металлов калий и натрий, так как гидраты их окисей были известны раньше и считались прежде за элементы).

Основания представляют собой соединения очень различной прочности: едкий кали и едкий натр выдерживают любую температуру, другие, как, напр., гидраты окисей кальция, цинка, алюминия, железа, разлагаются при более или менее сильном нагревании, выделяя воду и образуя окислы:



некоторые, наконец, как, напр., гидрат окиси меди $Cu(OH)_2$, разлагаются подобным же образом и без нагревания.

Вода является очень распространенным растворителем. О растворимости газов нам уже случилось говорить. Под растворимостью

твердых веществ разумеют количество граммов, способное раствориться в 100 гр. жидкости при определенной температуре. Для определения растворимости необходимо долгое время взбалтывать с жидкостью избыток хорошо измельченного вещества, чтобы получить полную уверенность в насыщении им жидкости. Количество вещества, насыщающее жидкость, большею частью возрастает с температурой. Насыщенный водный раствор тростникового сахара содержит, напр., в 100 гр. воды при

0°	179,2
20°	203,9
40°	238,1
60°	287,3
80°	362,1
100°	487,2

Однако приходится наблюдать и обратную зависимость, а также и очень малое влияние температуры на растворимость.

Если очень осторожно охладить насыщенный раствор, то можно получить пересыщенный, т.-е. содержащий более вещества, чем отвечает данной температуре. Этот избыток, однако, очень легко выделяется при сотрясении и в особенности при соприкосновении с кристаллом растворенного вещества. После этого остается нормально насыщенный раствор. Растворами являются и природные воды. О них мы должны ограничиться пока очень краткими замечаниями, которые постепенно дополним впоследствии.

Самой чистой из природных вод является дождевая вода, так как она сгущается из паров, содержащихся в атмосфере, и представляет, следовательно, как бы естественным образом дистиллированную воду. Однако и эта вода содержит в растворе как газообразные, так и твердые вещества, поглощенные ею из воздуха, и при испарении оставляет твердый остаток, которого может быть до 50 гр. на кубический метр воды. Большая часть падающей на землю воды испаряется, остальная, протекая в почву и подпочву, поглощает там различные растворимые вещества, и поэтому твердый остаток почвенных и речных вод редко падает ниже 100, а иногда превышает и 500 гр. на куб. метр. В морской воде вес растворенных веществ считается уже десятками килограммов на куб. метр. (в Атлантическом океане, напр., от 32 до 36 кило). При анализе этого остатка в нем найдено было в различных соединениях не менее 30 элементов и в том числе серебро и золото. Сравнение количества веществ, растворенных в океане, с тем, которое ежегодно доставляется туда реками, приводит к заключению, что накопиться такое количество могло не менее, чем

в 100 миллионов лет (Joly). Большинство природных вод (исключение составляют воды глубоких источников) содержат и большее или меньшее количество бактерий. В чистой дождевой или снеговой воде они считаются иногда десятками и даже единицами на 1 куб. сант., в речных водах сотнями, а в тех же водах вблизи больших городов тысячами.

Вода является одним из самых распространенных веществ: $\frac{4}{5}$ земной поверхности покрыты водою, вода присутствует в почве, содержится в атмосфере, входит в состав минералов, растений и животных. Роль воды в жизни растений кратко характеризуется следующей фразой проф. Тимирязева: „чтобы получить пуд зерна, мы должны доставить растению тысячу пудов воды“. Вода есть главная по весу составная часть нашего организма: меньше всего ее в костях, но и там около 50%, в крови же около 80%, и мы знаем, как необходимо поддерживать в нас это количество воды. Огромную роль играет вода в нашей домашней и промышленной жизни, и, быть-может, количество ее, расходуемое в день на человека, могло бы служить некоторым показателем степени культуры.

Перекись водорода. Водород образует с кислородом еще другое соединение, более богатое кислородом, чем вода. Если воду мы будем считать за окись водорода, то это новое соединение будет перекись. Перекись водорода, как и вода, представляет прозрачную, не имеющую запаха жидкость, в толстых слоях зеленовато-синего цвета, но эта жидкость сиропообразна, при соприкосновении с кожей производит на ней белые пятна и в водном растворе обладает неприятным вязущим вкусом. Получается перекись водорода следующим образом.

Существует весьма интересное соединение BaO , окись бария; при нагревании до 500° на воздухе вещество это присоединяет кислород и переходит в перекись BaO_2 , которая при дальнейшем нагревании до 700° опять отщепляет кислород и обращается в окись. Последовательное нагревание окиси и перекиси бария при разных температурах может, как видно, служить для получения из воздуха чистого кислорода. Но если перекись бария облить разведенной водою серной кислотой при охлаждении, то образуется перекись водорода. Формула серной кислоты, о которой подробно будет речь дальше H_2SO_4 , и действие ее на перекись бария выразится уравнением:



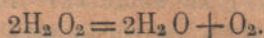
Барий, как видно, меняется местом с водородом. Вещество формулы $BaSO_4$ (сернокислый барий) нерастворимо в воде, и, отфильтровав его от жидкости, мы получим слабый водный раствор перекиси водорода. Воду можно удалить испарением в безвоздушном простран-

стве, так что концентрация перекиси водорода возрастет до 95—96%. При сильном охлаждении такого раствора перекись водорода затвердевает бесцветными кристаллами, плавящимися при -2° .

Плотность чистой перекиси водорода равна 1,458. Точка кипения ее под давлением 26 мм. ртутн. столба лежит при 69° . К уменьшенному давлению прибегают для того, чтобы понизить температуру кипения, а это необходимо ввиду крайней нестойкости перекиси водорода и быстрого увеличения скорости ее разложения с повышением температуры. Но и при перегонке в вакууме (рис. 33) необходимо соблюдать осторожность, так как концентрированные растворы перекиси водорода легко разлагаются со взрывом. Понятно ввиду этого, что молекулярный вес перекиси водорода нельзя определять по плотности пара, но криоскопический метод оказывается к данному случаю вполне применимым, и, наблюдая понижение точки замерзания водного раствора, нашли для m величину 34. С другой стороны анализ показывает, что в перекиси водорода на 1 пай водорода приходится 1 пай кислорода. Однако, вещество не может иметь формулу OH , так как молекулярный вес равнялся бы тогда 17, т.-е. половине действительного. Следовательно, формула перекиси водорода будет H_2O_2 .

Перекись водорода может быть получена и синтетически из элементов при помощи тихого разряда в трубке, подобной озонатору Бергто, при температуре жидкого воздуха. Через такую трубку прогоняется смесь кислорода с водородом, содержащая 3% последнего. Выход перекиси водорода составляет 87% теоретического. Одновременно образуется немного воды, так что сразу получается 70%-ый раствор H_2O_2 (Ф. Фишер и М. Вольф, 1911).

При разложении перекись водорода распадается на воду и кислород:



Реакция сопровождается выделением тепла, и это обстоятельство в связи с тем, что скорость распада возрастает с температурой, обуславливает возможность взрывного течения процесса. Однако при очень высоких температурах (при 2000° , напр.) перекись водорода может получаться и из продуктов распада, так что и в данном случае мы имеем дело с обратимой реакцией.

Чем перекись водорода более разведена водою, тем она медленнее разлагается. На скорость разложения очень многие вещества влияют каталитически. При всыпании в раствор перекиси водорода ничтожного количества перекиси марганца жидкость прямо вспенивается от выделяющегося кислорода и сильно при этом разогревается. Измерив количество выделившегося газа, можно определить содержание перекиси водорода в растворе. Подобным же образом влияют и другие

порошковатые вещества, в особенности же коллоидальные металлы, платина, золото и серебро. При содержании в одном литре воды 0,00002 гр. платины она оказывает еще заметное каталитическое действие на в миллион раз большее количество перекиси водорода. Ускорение распада вызывает и поверхность стекла, почему концентрированные продажные растворы (пергидрол с содерж. 30% H_2O_2) и сохраняются в бутылочках, покрытых внутри слоем парафина и залитых парафиновыми же пробками (рис. 33).

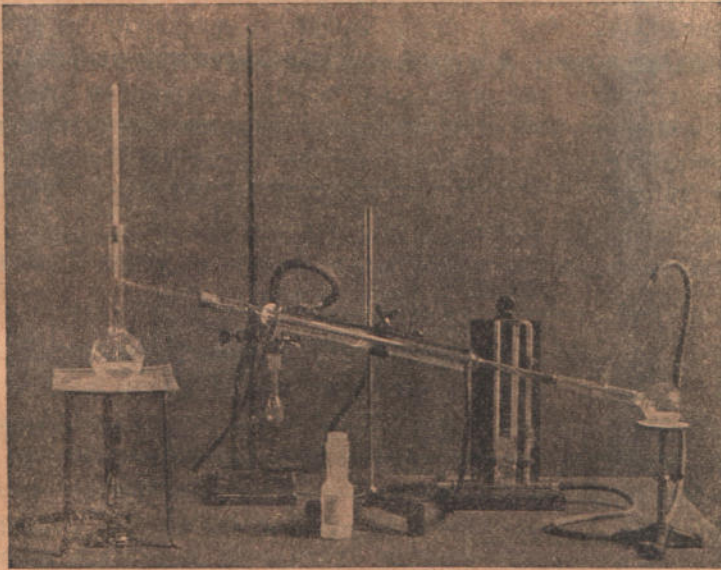


Рис. 33. Аппарат для перегонки в разреженном пространстве. Кипятильник, холодильник и приемник соединены герметически; из последнего выкачивается воздух водоструйным насосом. Степень разрежения показывается манометром. Нагревание следует производить в водяной или воздушной бане (не показана на рис.). Посредине парафиненная стеклянная «пергидролом».

Благодаря способности легко отдавать часть своего кислорода перекись водорода является энергичным окислителем. Шерсть при соприкосновении с чистой перекисью водорода самовозгорается. Растворы перекиси водорода, подобно озону, выделяют иод из иодистого калия, обесцвечивают некоторые красящие вещества и обладают антисептическим действием. Поэтому ими пользуются иногда для белия волос, губок, шерсти, слоновой кости, для уничтожения загара, а также для промывания ран при хирургической практике.

При окислении 30%-ой перекисью водорода некоторых органических веществ (альдегидов и фенолов) замечается интенсивное свече-

ние раствора, которое делается тем сильнее, чем скорее идет реакция (Шорыгин). Часть химической энергии превращается в данном случае в световую, большая часть выделяется, однако, в виде тепла.

Для обнаружения присутствия перекиси водорода поступают следующим образом. Исследуемый раствор подкисляют слабой серной кислотой и прибавляют каплю оранжевого раствора двуххромокалиевой соли. Появляется интенсивно синее окрашивание, скоро, однако, исчезающее. Реакция основана на окислении красной хромовой кислоты в синюю надхромовую, которая непрочна и быстро разлагается с выделением кислорода. Если раствор взболтать с эфиром, то синее вещество переходит в эфир и в этой среде сохраняется дольше.

Более сильное сравнительно с чистым кислородом окислительное действие озона и перекиси водорода объясняется с точки зрения атомистической гипотезы появлением свободных атомов кислорода при реакциях: $O_3 = O_2 + O$ и $H_2O_2 = H_2O + O$, тогда как в газообразном кислороде эти атомы сложены уже в молекулы.

Перекись водорода была открыта Тэнаром (Thénard, 1818).

X.

Хлор и его соединения с водородом и кислородом.

Хлор. Распространение, получение и свойства хлора. Гидрат хлора. Кристаллизо-
двойная вода. Горение в хлоре. Соединение хлора с водородом. Хлорная вода. Беление
хлором. Действие хлора на металл. Продажный жидкий хлор. Хлороводород.
Солная кислота. Свойства кислот и оснований и их взаимная нейтрализация. Соли.
Объемное определение кислот и оснований. Прежние взгляды на природу кислот.
Оксиды хлора. Хлорноватистая, хлорноватая и хлорная кислота
и их соли.

Хлор. Перейдем теперь к рассмотрению газообразного элемента,
который за свой зеленый цвет получил название хлора.

В свободном состоянии хлор не встречается в природе, так как
он даже при обыкновенной температуре весьма энергично реагирует
со многими веществами. В виде соединений, однако, он чрезвычайно
распространен. Достаточно указать, что обыкновенная поваренная соль
имеет состав NaCl , т. е. состоит из хлора и натрия.

Хлор получают обыкновенно из хлористого водорода HCl , отнимая
от последнего водород при помощи окисления. Можно воспользоваться
для этой цели и газообразным кислородом, так как хлор с ним
непосредственно не соединяется. Реакция должна идти по следующему
уравнению:



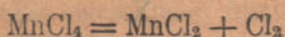
она обратима и в желаемом направлении применяется таким образом.
Смесь газов, хлороводорода с кислородом, проводят через нагретую
трубку, содержащую куски пемзы, пропитанной предварительно под-
ходящим катализатором (раствором медного купороса), затем прока-
ленной. Остаток хлороводорода поглощают водой, хлор получается
разбавленный кислородом. Таким методом пользуются иногда в тех-
нике, где он известен под именем способа Дикона (Deacon).

В лабораторной практике удобнее обращаться к другим окислите-
лям и действовать ими на насыщенный водный раствор хлороводорода,

известный под именем крепкой соляной кислоты. Можно поступать, например, таким образом. Зерненную перекись марганца помещают в круглодонную колбу, занимая около $\frac{1}{4}$ объема последней, и обливают концентрированной соляной кислотой. Происходит реакция:



При слабом нагревании на водяной бане MnCl_2 разлагается и выделяет хлор:



Желтовато-зеленый газ проводят сначала через воду для отмытия увлеченного хлороводорода, затем через крепкую серную кислоту для осушения. Собирать хлор над водой или ртутью неудобно, так как в первой он порядочно растворим, а со второй реагирует, нельзя также пользоваться металлическими газометрами. Обыкновенно наполняют хлором цилиндры, последовательно соединяя их между собою и вытесняя воздух током газа (рис. 34). Это удобно сделать благодаря большой плотности хлора: он в 2,5 раза тяжелее воздуха. Или же берут стеклянные газометры, наполненные крепкой серной кислотой или раствором поваренной соли.

Хлор мы можем не только видеть, но и обонять: он обладает крайне резким, неприятным запахом и раздражающе действует на слизистые оболочки дыхательных путей, так что работать с хлором можно только в хорошо действующих вытяжных шкафах.

При охлаждении до -35° хлор сгущается в желтую жидкость, кипящую при атмосферном давлении при $-33,6^\circ$. Плотность этой жидкости при температуре ее кипения 1,557. Критическая температура 146° и соответственное давление 94 атм. При более сильном охлаждении хлор легко получается и в твердом состоянии в виде желтовато-зеленых кристаллов. Атомный вес хлора 35,46, молекулярный в газообразном состоянии—70,92.

Хлор порядочно растворим в воде: литр воды при 10° поглощает до 3-х литров хлора. Раствор обладает цветом и запахом хлора и носит название хлорной воды. При насыщении хлором ледяной воды, из нее осаждаются зеленоватые кристаллы состава $\text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$. Выше 10° при обыкновенном давлении вещество это разлагается с выделением хлора. Вода, вступающая таким образом в соединение с веществом при образовании кристаллов, носит название кристаллизационной.

Хлор уже при обыкновенной температуре чрезвычайно энергично соединяется со многими элементами. Некоторые металлы самоокисляются в хлоре, будучи взяты в достаточно разделенном состоянии, в виде тонких листочков (напр., медь) или мелкого порошка (сурьма).

Воспламеняется в среде хлора и фосфор. При этом получают хлористые соединения взятых элементов. Горение, таким образом, возможно не только в кислороде, а происходит всегда, когда при какой-либо реакции выделяется так много тепла, что продукты реакции накаляются.

Мы уже знаем, что хлор соединяется с водородом. Если пламя водорода, струящегося из длинной трубки, конец которой загнут немного вверх, мы опустим в цилиндр, наполненный хлором, то пламя не гаснет, но изменяет свой характер; одновременно цвет хлора исчезает, и образуется новый бесцветный, дымчатый на воздухе газ—хлороводород. Хлор может соединиться с водородом и без нагревания. Достаточно выставить смесь этих газов, взятых в равных объемах, на свет, чтобы соединение началось; под действием прямых солнечных лучей или света горящего магния скорость реакции увеличивается до взрыва. Мы имеем здесь, следовательно, еще другой хлорный гремучий газ.

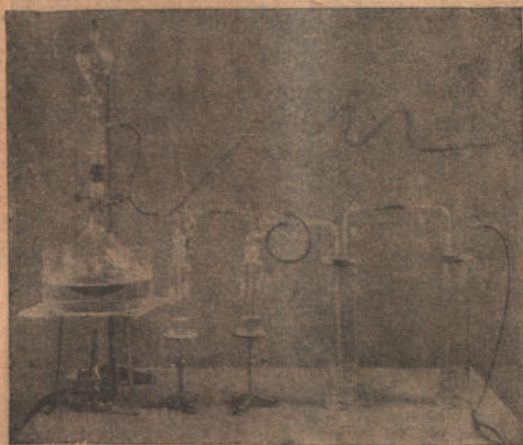
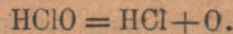


Рис. 34. Получение и соби́рание хлора.

Свет не является в данном случае необходимым источником энергии, так как при соединении хлора с водородом выделяется тепло. Действие света здесь каталитическое, ускоряющее реакцию, которую можно ускорить и в темноте при помощи другого катализатора, угля, напр. Замечательно, что совершенно сухая смесь не взрывает на солнечном свете, а реагирует с измеримой скоростью. Точно также и сурьма не загорается в сухом хлоре. Здесь мы встречаемся с примерами очень распространенного явления—каталитического действия следов воды.

Хлор может отнимать водород и от соединений. Если хлорную воду мы выставим на солнечный свет, то она начинает играть пузырьками газа, который оказывается кислородом, в воде же появляется хлороводород. Реакция ускоряется с увеличением силы света, и при постоянной силе света скорость реакции пропорциональна концентрации хлора, что, впрочем, справедливо в сравнительно узких пределах изменения концентрации. В темноте реакция течет иначе по уравнению

$\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HCl} + \text{HClO}$, но вещество HClO непрочное и легко разлагается на хлороводород и кислород:



Хлорная вода и влажный хлор обладают белящей способностью и обесцвечивают самые прочные краски, действуя на них окислительно при посредстве освобождающегося (как в случае озона и перекиси водорода) кислорода (рис. 35). В качестве другого примера действия

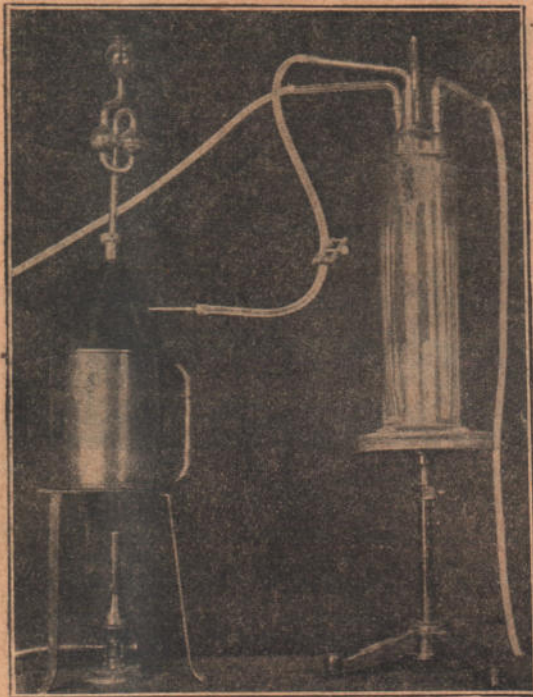


Рис. 35. Беление влажным хлором. Направо цилиндр, куда помещен доскут кумача и вводится сухой хлор. Обесцвечивание начинается только после выпуска пара из котелка налево

хлора на водородные соединения мы приведем горение метана. Метан—бесцветный горючий газ, по составу углеводород (т.е. соединение углерода с водородом), формулы CH_4 . Если зажечь этот газ и вдвинуть пламя его в цилиндр, непрерывно наполняемый хлором, то горение продолжается красным пламенем с выделением огромных количеств углерода (сажи) и хлороводорода. При действии на метан хлора в рассеянном свете происходит постепенное замещение атомов водорода хлором с образованием соединений CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 (хлороформ), CCl_4 .

Хлор в огромных количествах применяется на красочных фабриках для реакций окисления и замещения; его употребляют также для изготовления белящих жидкостей.

На рынке хлор имеется в жидком состоянии в стальных цилиндрах, давление в которых при обыкновенной температуре около 16 атм. Цилиндры эти страдают мало, так как сухой хлор на сталь не действует.

Ужасная война последних лет выдвинула применение хлора, как орудия борьбы для массового отравления врагов. Жидкий хлор выбрасывается с этой целью из стальных цилиндров сразу в огромном количестве (десятки тысяч литров) давлением воздуха, сжатого до

150 атм. Выброшенный жидкий хлор быстро испаряется и, смешиваясь с воздухом, дает ядовитую волну в несколько верст длиною, в несколько сот сажен шириною и в $1\frac{1}{2}$ —2 сажени высотой, которая губит на своем пути все живое. Для защиты употребляются маски и респираторы, задерживающие хлор. Влажные маски состоят из повязок, пропитанных раствором серноватистонариевой соли и соды; в сухих респираторах хлор и другие ядовитые газы поглощаются особым образом обработанным древесным углем.

Хлороводород. Нам известно образование хлороводорода из элементов, мы уже знаем что это—бесцветный газ, дымящий на воздухе и легко растворимый в воде. При 0° литр воды поглощает до 500 литров хлороводорода, при 20° —около 440, при чем растворимость не следует закону Генри.

Если наполнить хлороводородом какой-либо сосуд и опрокинуть его отверстие в воду, то жидкость бросается в сосуд как в пустоту (рис. 36), образуя хлороводородный раствор.

Из таких растворов удобно получать газообразный хлороводород, вливая их по каплям в крепкую серную кислоту, которая, отнимая воду, освобождает газ. Сушить хлороводород можно серной кислотой (газ нерастворим в ней), а собирать над ртутью.

Хлороводород немного тяжелее воздуха. Сильным охлаждением он сгущается в бесцветную жидкость, кипящую под атмосферным давлением при -80° и застывающую при -113° .

Образуясь из элементов под действием света, хлороводород может опять и разлагаться на элементы под влиянием ультрафиолетовых лучей короткой длины волны. Это легко можно показать на опыте, если проводить чистый хлороводород через кварцевую трубочку, расположенную в лучах ртутно-кварцевой лампы, в раствор подистого калия и затем в наполненный водой эвдиометр.

Двадцатипроцентный раствор хлороводорода в воде имеет под атмосферным давлением постоянную точку кипения 110° и целиком перегоняется при этой температуре. При большем содержании газа пере-

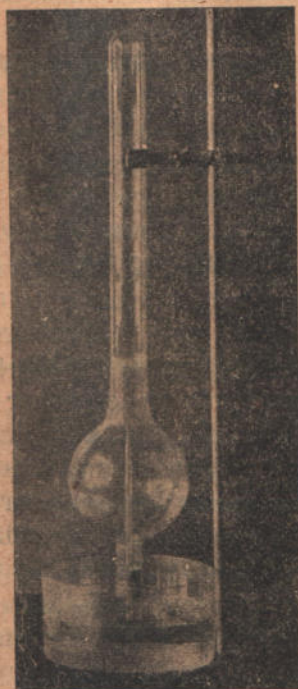


Рис. 36. Вследствие сильной растворимости хлороводорода вода из нижнего сосуда бьет в верхний, наполненный хлороводородом, фонтаном.

гонка начинается при низшей температуре, которая постепенно повышается, а раствор при этом беднеет хлороводородом до тех пор, пока содержание его не упадет до 20%; после этого весь оставшийся раствор перегонится при 110°. К такой же концентрации придем и перегоняя более слабые растворы; они закипают тоже ниже 110°, но сначала теряют преимущественно воду, пока не останется двадцати-процентный раствор, а температура повысится до 110°. Несмотря на постоянную точку кипения, двадцатипроцентный раствор не представляет определенного химического соединения, так как состав такого постоянно кипящего раствора меняется с давлением (под 0,066 атм. давления, напр., целиком перегоняется раствор, содержащий 23% HCl). Объясняется это явление тем обстоятельством, что двадцатипроцентный раствор обладает сравнительно с раствором других концентраций наименьшим давлением пара. Растворы иной, большей или меньшей крепости преодолеют, следовательно, давление атмосферы (закипят) при более низкой температуре и отгонятся ранее.

Водный раствор хлороводорода обладает весьма замечательными свойствами. Если мы бросим в него кусочек магния, цинка или железа, то начинается выделение газа; газ этот—водород, и реакция идет по уравнению: $Mg + 2HCl = H_2 + MgCl_2$. Металл заступает место водорода и образует соль. Кроме того, раствор хлороводорода обладает кислым вкусом и изменяет цвет лакмуса (краска, получаемая из особого вида лишайников) из синего в красный. Этими признаками обладают весьма многие вещества, получившие названия кислот, при чем самым характерным их свойством будет именно реакция с металлами (с магнием, напр.), так что кислоты мы можем даже определить, как такие водородные соединения, в которых водород может быть заменен металлами, при чем получаются соли.

Однако соли могут получиться и иначе, именно взаимодействием кислот с основаниями. Раньше нам случилось уже говорить об основаниях, и мы знаем, что по составу это—соединение металлов с гидроксильными группами. Растворы оснований показывают также до некоторой степени общие свойства: обладают схожим вкусом, делают кожу пальцев скользкой и восстанавливают синий цвет измененного кислотами красного лакмуса. Кислоты и основания реагируют между собою, и за ходом этой реакции в растворе очень удобно следить при помощи лакмуса, так как избыток кислоты окрашивает лакмус в красный цвет, избыток щелочи в синий, а продукт взаимодействия этих веществ, соль, на лакмус не действует. Если мы возьмем некоторое количество хлороводородной кислоты и, прибавив к ней несколько капель лакмусовой настойки, станем приливать в красную жидкость раствор едкого натра до тех пор, пока красный цвет исчезнет, но не

появится и синий, а лишь фиолетовый, то по наступлении этого момента мы не будем иметь в растворе ни кислоты, ни основания. Полученная жидкость не будет обладать ни кислым, ни щелочным вкусом, а соленым, и металлы не будут выделять из нее водорода. Выпарив раствор, мы получим в остатке поваренную соль или хлористый натрий; реакция, следовательно, шла по такому уравнению:



Такая реакция между кислотой и основанием носит название *нейтрализации* или *усреднения*, так как момент ее окончания характеризуется фиолетовым окрашиванием, средним между красным и синим. При этой реакции образуется соль, а водород кислоты соединяется с водным остатком основания в воду.

Реакция эта идет, конечно, в совершенно определенных весовых отношениях; 36,5 вес. ч. хлороводорода реагируют с 40 вес. ч. едкого натра (пай натрия=23). Таким образом, если количество кислоты (а гр.) нам было известно и мы прибавили к ней до момента нейтрализации некоторое неизвестное количество (х гр.) щелочи, то отношение между этими количествами $a : x = 36,45 : 40$, откуда всегда можно определить х. Можно, конечно, и обратно по количеству израсходованного основания найти количество нейтрализованной кислоты.

С такими задачами приходится очень часто встречаться при всевозможных научных и технических исследованиях, и для этой цели выработан даже особый *метод анализа*, который получил название *объемного*, так как определение весовых количеств по этому методу производится не при помощи взвешивания, а путем возможно точного отмеривания объемов раствора определенной концентрации.

Такой раствор должен быть заранее приготовлен. Пусть мы хотим определить количество кислоты в растворе неизвестной нам концентрации. Тогда необходимо иметь раствор едкого натра, концентрация которого известна. Мы готовим этот раствор следующим образом. Отвесив возможно точно 40 гр. едкого натра, мы помещаем его в литровую измерительную колбу и растворяем в дистиллированной воде так, чтобы получить литр раствора (для показания этого объема на горле колбы имеется особая отметка). Литр такого раствора, содержащий одну грамм-молекулу едкого натра, будет как раз достаточно, чтобы нейтрализовать литр раствора кислоты, содержащий одну грамм-молекулу, т.-е. 36,45 гр. хлороводорода. Такие растворы называются *нормальными*; если крепость их будет в 10 или в n раз слабее, то мы будем иметь десятично- или энно-нормальные ($\frac{1}{10}$, $\frac{1}{n}$ норм.) растворы. При одинаковой степени нормальности такие растворы всегда нейтрализуют равные объемы друг друга.

Итак, мы имеем нормальный раствор едкого натра, содержащий в 1 куб. сант. 0,04 гр. Чтобы удобно отмеривать его объемы, мы помещаем этот раствор в бюретку, т.-е. в трубочку вместимостью в 50 куб. сант., точно разделенную на десятые части куб. сант. и снабженную внизу подходящим краном (рис. 37).

Теперь обращаемся к данному нам раствору кислоты и забираем из него определенный объем, напр., 25 куб. сант., при помощи пипетки. Пипетка—это стеклянная трубочка с овальным расширением по

середине, оттянутая с одного конца в тонкое отверстие (рис. 37).

Погружая этот конец в жидкость и вытягивая через другой воздух, можно втянуть в пипетку определенный объем раствора; высота подъема указывается особой отметкой. Разбавив взятое количество раствора в измерительной колбе до 100 куб. сант., мы можем отбирать затем определенные объемы полученной жидкости для анализа. Пусть мы берем 25 куб. сант., и для нейтрализации этого количества оказывается необходимым прилить из бюретки 15,65 куб. сант. едкого натра. Конец нейтрализации устанавливается по цвету лакмуса, который и называется поэтому индикатором. Индикаторами могут быть и другие красящие вещества, напр.: фенолфталеин, гелиантин, конго и пр. Если мы назовем через x гр. содержание хлороводорода в 1 куб. сант. данного нам раствора, то для ана-

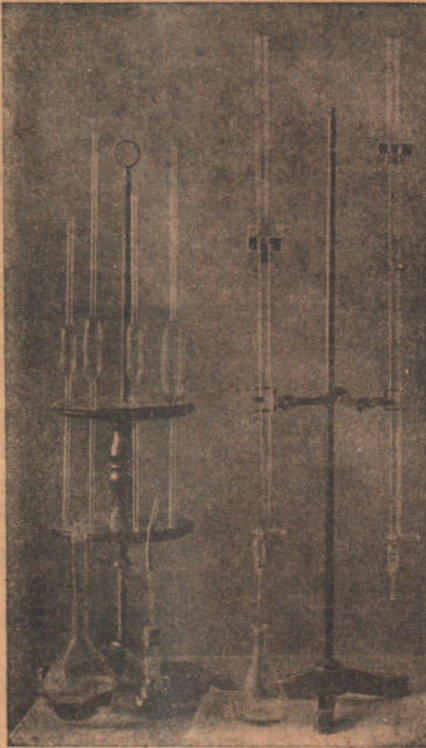


Рис. 37. Направо бюретки, налево штатив с пипетками, измерительная колба и маленькая колбочка с индикатором.

лиза нами взято $\frac{x \cdot 25}{4}$ гр. хлороводорода, а для нейтрализации этого количества пошло 0,04.15,65 гр. едкого натра. Взаимно нейтрализующие друг друга количества хлороводорода и едкого натра всегда находятся в отношении 36,45:40, следовательно, $\frac{25 \cdot x}{4} : 0,04 \cdot 15,65 = 36,45 : 40$, откуда, конечно, можно определить x .

реагируют между собою, образуя нейтральные соли. Все указанные количества вполне насыщают друг друга и потому являются эквивалентными.

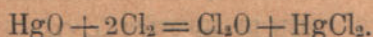
Итак, водород является необходимой и характерной составной частью кислот, и заменой его металлами кислотные свойства уничтожаются, нейтрализуются. Однако ранее господствовало другое убеждение: Лавуазье считал существенней составной частью кислот кислород, чем и объясняется название этого элемента. Соляная кислота предполагалась в силу этого взгляда также кислородо-содержащей, а хлор, носивший тогда еще просто название окисленной соляной кислоты (ибо он получался ее окислением), считался не за элемент, а за окисел какого-то неизвестного элемента мурия. Отсюда сохранившееся еще в аптечной практике название соляной кислоты *acidum muriaticum*. В начале XIX века Дэви, Гей-Люссаком и Тэнаром были произведены тщательные розыски присутствия кислорода в соляной кислоте и хлоре, и хотя исследования эти дали вполне отрицательные результаты и хлор в 1811 году был признан Дэви за элемент, однако установившиеся взгляды на необходимость присутствия кислорода в кислотах все еще держались. Даже Гей-Люссак и Тэнар, которым лучше, чем кому-либо, было известно отсутствие этого элемента в соляной кислоте, не сразу решились перейти на новую точку зрения.

Соляная кислота имеет весьма большое применение в химической промышленности и в лабораторной практике. На рынке имеются растворы различной чистоты и крепости. Сырая соляная кислота обыкновенно окрашена в желтый цвет от присутствия железной соли, она содержит около 32 весовых % хлороводорода. Чистая крепкая кислота уд. веса 1,19 содержит около 37% хлороводорода. Концентрированные растворы хлороводорода дымят на воздухе, так как выделяющийся из них хлороводород, встречая пары воды, образует с ними жидкость, давление пара которой менее, чем для чистой воды, почему она и сгущается в мелкие капли тумана.

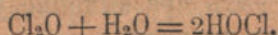
Кислородные соединения хлора. Известны два газообразных соединения хлора с кислородом: окись Cl_2O и двуокись ClO_2 . Оба они легко сгущаются в жидкость при незначительном охлаждении (до -5°), обладают резкими запахами, похожи по цвету на хлор и охотно отдают свой кислород, почему и являются энергичными окислителями. Оба эти соединения эндотермичны и как в газообразном, так и в жидком состоянии чрезвычайно взрывчаты, так что экспериментирование с ними весьма опасно; при взрыве разлагаются на элементы. Более прочно третье жидкое соединение состава Cl_2O_7 ; оно представляет из себя бесцветное летучее масло, перегоняющееся при 82° . Все эти вещества легко растворимы в воде с образованием жидкостей кислого характера,

Получаются они косвенными путями, так как непосредственно хлор с кислородом не соединяется.

Окись хлора была открыта Баляром (1834) и получается пропусканием хлора над охлажденной желтой окисью ртути (HgO). Реакция идет по уравнению:

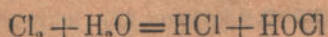


Растворяясь в воде, окись хлора реагирует с нею и образует хлорноватистую кислоту:

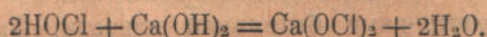
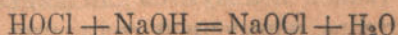


Вещества, которые прямым соединением с водою образуют кислоты, носят название ангидридов, так что окись хлора есть ангидрид хлорноватистой кислоты.

Хлорноватистая кислота известна только в водном растворе, и с образованием ее из хлорной воды по уравнению

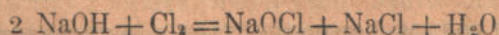


мы уже встречались. При нейтрализации этой кислоты основаниями получаются хлорноватистые соли:

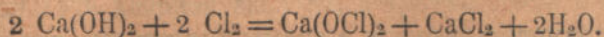


Эти соли могут образоваться и другим путем, именно непосредственным действием хлора на основания. К такой реакции обыкновенно и обращаются для получения хлорноватистых солей.

Если мы будем вводить хлор в слабый раствор едкого натра, то газ поглощается, и жидкость приобретает одновременно новые свойства: резкий запах, отличный, однако, от запаха хлора, способность обесцвечивать красящие вещества и выделять при некоторых условиях кислород. Изучение реакции обнаруживает, что она идет по уравнению:



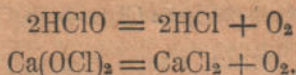
и указанные новые свойства жидкости обуславливаются, следовательно, появлением хлорноватистонатриевой соли. Подобную же жидкость можно получить и электролизом раствора поваренной соли, так как при электролизе получаются хлор и едкий натр, которые и реагируют друг на друга указанным образом. Кальциева соль той же кислоты получается пропусканием хлора над гашеной известью, Ca(OH)_2 , при чем реакция идет вполне аналогично предшествующей:



Продуктом реакции является смесь кальциевых солей хлористоводородной и хлорноватистой кислот, к которым примешан еще

некоторый остаток непрореагировавшей гашеной извести. Такая смесь готовится в больших количествах на заводах и носит название белильной или хлорной извести.

Хлорноватистая кислота и ее соли весьма непрочны и легко разлагаются с выделением кислорода

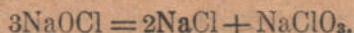


Реакция эта может быть чрезвычайно ускорена каталитическим действием некоторых металлических окислов, в особенности окисей кобальта или никкеля.

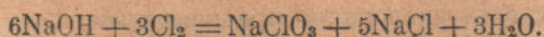
При действии кислоты на хлорноватистые соли выделяется хлор. Объясняется это такой последовательностью реакции: сначала освобождается хлорноватистая кислота, которая распадается сейчас же на HCl и O , а кислород в момент выделения окисляет водород хлороводорода и освобождает хлор.

Описанные свойства хлорноватистых солей дают возможность применять их для целей окисления и беления. Для беления хлопчатобумажных и льняных тканей пользуются или жидкостями, получаемыми при электролизе раствора поваренной соли, или совершенно прозрачными слабыми растворами белильной извести. Пропитав ткань, ее оставляют на некоторое время лежать, затем пропускают через слабый раствор кислоты и хорошо промывают.

Если растворы хлорноватистых солей нагревать, то они теряют свой запах и белящие свойства. Хлорноватистая соль при этом разлагается и образует соли кислот хлороводородной и еще другой, более богатой кислородом, чем кислота хлорноватистая, и известной под именем *хлорноватой*. Реакция идет по уравнению:



Хлорноватая соль может получиться и непосредственно при введении хлора в горячий концентрированный раствор основания. Для получения одной молекулы хлорноватой соли требуется, как видно, 3 молекулы хлорноватистой, а для одной молекулы хлорноватистонатриевой соли 2 молекулы едкого натра и одна молекула хлора, следовательно, для одной молекулы хлорновато-натриевой соли понадобится 6 молекул основания и 3 молекулы хлора, т.-е. реакция выразится уравнением:



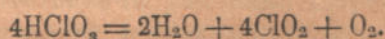
Следует заметить, что для записывания химических реакций необходимо знать, какие вещества реагируют между собою и какие продукты получаются; коэффициенты же, изображающие число реагиру-

ющих молекул, запоминать нет надобности: их можно определить или при помощи соображений, подобных только что приведенным, или же общим методом, о котором у нас будет речь ниже.

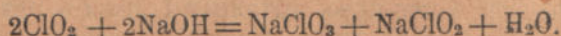
С одной из хлорноватых солей, именно, с бертолетовой солью, KClO_3 , мы уже встречались и знаем, что это вещество отдает свой кислород при нагревании, в особенности легко в присутствии катализаторов (перекиси марганца, окиси железа).

Будучи смешаны с легко окисляемыми веществами (серой, фосфором), хлорноватые соли реагируют чрезвычайно энергично даже при столь ничтожном повышении температуры, которое вызывается, напр., легким трением. Отдача кислорода сопровождается еще выделением тепла, и реакция принимает взрывной характер. Так сера или сернистая сурьма, будучи смешаны с бертолетовой солью, взрывают при растирании с сильным треском.

Если на бертолетову соль подействовать крепкой серной кислотой, то выделяется желто-зеленый, резко пахнущий и очень непрочный газ, *двуокись хлора*, ClO_2 . Происхождение его таково: серная кислота освобождает хлорноватую, а эта последняя в безводном состоянии распадается по уравнению:



Двуокись хлора легко взрывает, распаваясь на хлор и кислород растворяется в щелочах и образует при этом соли кислот хлорноватой и *хлористой* (HClO_2):



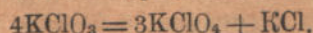
Свободная хлорноватая кислота легко получается из своей серебряной соли при действии соляной кислоты:



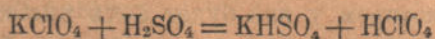
Если количество хлороводорода было взято как раз достаточное, то, отфильтровав нерастворимое хлористое серебро, получим бесцветный раствор свободной хлорноватой кислоты, который можем еще сгустить осторожным выпариванием без повышения температуры. При крепости большей 40% начинается уже разложение хлорноватой кислоты с выделением кислорода и хлора и с образованием новой кислоты *хлорной*, HClO_4 , как видно, еще более богатой кислородом, чем хлорноватая:



Калийная соль хлорной кислоты, встречающаяся в природе в залежах чилийской селитры, получается одновременно с хлористым калием осторожным нагреванием бертолетовой соли:



Подействовав на хлорнокалиеву соль большим избытком серной кислоты, можно отогнать в вакууме освободившуюся хлорную кислоту:



Чистая хлорная кислота представляет бесцветную, сильно дымящую жидкость уд. веса 1,78 (при 15°) и резкого запаха. Она обладает сильным окислительным действием и при соприкосновении с легко окисляемыми веществами сильно взрывает; растворяется в воде с большим разогреванием. Водная кислота (с содержанием, напр., 30% воды) гораздо более устойчива и не обнаруживает окислительных свойств.

Под действием фосфорного ангидрида хлорная кислота образует вышеупомянутый жидкий окисел хлора, Cl_2O_7 .

XI.

Аналоги хлора, бром, иод, фтор и их соединения.

Б р о м. Получение и свойства брома. Растворимость и закон распределения. Извлечение из водного раствора. Бромоводород и другие соединения брома. **И о д.** Получение и свойства иода. Плотность паров иода, брома и хлора. Иодоводород и его диссоциация. Иодноватая кислота и другие соединения иода. **Ф т о р** и фтороводород. Фтор, хлор, бром и иод образуют естественную группу сходных элементов (галогены). Правильность в изменении свойств зависимости от атомного веса. Сопоставление констант галогенов и их водородных соединений.

По типам и свойствам своих соединений все эти три элемента весьма сходны с рассмотренным уже нами хлором. При обыкновенных условиях бром представляет темнокрасную тяжелую жидкость, иод—темнокоричневые блестящие кристаллы, а фтор—газ того же цвета, как и хлор, но более слабого оттенка.

Бром. Бром в свободном состоянии в природе не находится по тем же причинам, как и хлор. Бромистые соединения (бромистые металлы) довольно распространены и обыкновенно сопровождают хлористые в морской воде и в залежах солей, образовавшихся вследствие ее испарения.

Из бромистых солей можно выделить бром, действуя на растворы их хлором, который, соединясь с соответственным металлом, вытесняет бром по следующему, напр., уравнению:



Можно получать бром и окислением бромистого водорода, т. е. тем же методом, как мы получали хлор из хлористого водорода.

Сырой бром осушают взбалтыванием с крепкой серной кислотой и перегоняют. Бром представляет темнокрасную жидкость со стальным отблеском, весьма большого удельного веса (3,19 при 0°) и очень неприятного и резкого запаха. Он сильно раздражает дыхательные пути и, попав на кожу, производит болезненные ожоги. Кипит при 63°, но сильно испаряется и при обыкновенной температуре, образуя густые красные пары; застывает при -7,3° красными кристаллами.

Бром растворяется в воде, а также и в других растворителях, как, напр., в спирте, хлороформе, эфире, сероуглероде и пр. Раствор брома в воде называется бромной водой и может содержать при 20° до 3,5 гр. брома. Известно также постоянное при 0° кристаллическое соединение брома с водой состава $\text{Br}_2 + 10 \text{H}_2\text{O}$. В сероуглероде и хлороформе бром растворим безгранично, т.-е. при всяких отношениях к растворителю.

Если мы взболтаем бромную воду с сероуглеродом, то последний, сам в воде не растворяясь, извлечет бром, однако не вполне: часть брома непременно останется в водном растворе, так что бром распределится между двумя несмешивающимися между собою растворителями. Распределение это совершается по определенному закону, который говорит, что при постоянной температуре *отношение между концентрациями вещества в двух данных средах остается постоянным* (Бертло и Юнгфлейш, 1872). Для нашего случая мы будем иметь, напр., следующие количества граммов брома при 20° в 100 куб. сант. растворов водного и сероуглеродного:

1,76	141,0
0,30	24,6
0,20	15,5
0,011	0,9

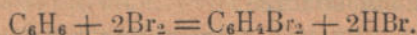
Отношение между этими числами в среднем равно 80.

Таким образом какова бы ни была первоначальная концентрация брома в воде при 20°, после взбалтывания с сероуглеродом элемент этот распределится так, что сероуглеродный раствор будет в 80 раз крепче водного. Отсюда следует, что для возможно полного извлечения брома из водного раствора необходимо повторить операцию взбалтывания с небольшими свежими порциями сероуглерода несколько раз. В лабораторной и заводской практике часто прибегают к извлечению различных веществ из водного раствора мало смешивающимися с водой жидкостями (сероуглеродом, хлороформом, бензолом, эфиром, амилловым спиртом и пр.). В лаборатории для этой цели пользуются толстостенными делительными воронками, снабженными притертыми кранами и пробками (рис. 39). Заметим, что закон распределения включает в себя и формулированный ранее закон Генри для растворимости газов. В самом деле, растворимость газа, т.-е. концентрация газа в жидкости, пропорциональна давлению, которому, в свою очередь, по закону Бойля, пропорциональна концентрация газа в газовой фазе. Другими словами: отношение между концентрациями газа в двух разных фазах, жидкой и газовой, остается при постоянной температуре неизменным.

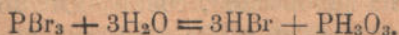
Бром относится к металлам подобно хлору, но реагирует в общем менее энергично. Однако калий соединяется с бромом со взрывом, а олово (станниоль) загорается в бrome. При этом получают бромистые металлы. Замечательно, что натрий не реагирует даже с кипящим бромом. С элементами неметаллического характера реакция также протекает иногда очень бурно: белый фосфор с бромом взрывают, порошок мышьяка вспыхивает в парах брома.

Бромоводород. Подобно хлору, бром соединяется и с водородом, образуя бромоводород, HBr . Реакция эта не происходит, однако, мгновенно ни при действии света, ни при проскакивании электрической искры; при нагревании во всяком случае делается заметной, а в присутствии подходящих катализаторов (платиновой черни) настолько ускоряется, что может быть применена для получения бромистого водорода. Водород, смешанный с парами брома, пропускают тогда через слабо нагретую трубку, содержащую платиновую чернь.

Удобно пользоваться для получения бромоводорода действием брома на бензол (жидкость состава C_6H_6) без нагревания, но в присутствии катализатора (бромистого железа). Реакция протекает следующим образом:



Для очищения бромистого водорода от легко увлекаемого им летучего брома проводят газ через трубки, наполненные бусами, обваленными во влажном состоянии порошком красного фосфора. Фосфор реагирует с бромом по уравнению: $\text{P}_2 + 3\text{Br}_2 = 2\text{PBr}_3$. Образовавшийся бромистый фосфор легко разлагается водою:



Последней реакцией можно пользоваться для получения бромоводорода, не готовя даже заранее бромистого фосфора, а прямо приливая по каплям рассчитанное количество брома к смоченному водою красному фосфору.

Бромистый водород нельзя сушить крепкой серной кислотой, так как она его окисляет с выделением брома. Поэтому нельзя и получать бромистый водород действием крепкой серной кислоты на бромистый натрий, хотя аналогичная реакция для хлороводорода является самым обычным техническим методом добывания:



Рис. 39. Делительная воронка.

Бромистый водород сушат хлористым кальцием. Бромистый водород — бесцветный, тяжелый, дымящий на воздухе газ резкого запаха. При охлаждении сгущается в бесцветную жидкость, кипящую при -65° и застывающую при -87° . Сильно и с большим разогреванием растворяется в воде, не следуя закону Генри. При 0° один объем воды поглощает около 600 объемов газа. Водный раствор носит название бромоводородной кислоты и по свойствам напоминает соляную кислоту. Раствор наименьшего давления пара, перегоняющийся при постоянной температуре, отвечает содержанию 48% бромоводорода.

В бромоводородной кислоте, а также и в растворах ее солей бром более растворим, чем в чистой воде. Происходит это вследствие образования соединения брома с бромоводородом и его солями (формулы HBr_3 или, напр., с бромистым калием, KBr_3).

Бромоводород менее прочен, чем хлороводород: он диссоциирует уже при 1000° .

Для брома известны также бромноватистая и бромноватая кислоты ($HBrO$ и $HBrO_3$). Эти кислоты, а равным образом и соли их вполне аналогичны соответственным соединениям хлора.

Бром и его кислоты были открыты Боляром в 1826 г. Бромистые препараты находят себе применение в медицине, как успокоивающие средства ($BrgK$, $BrgNa$ и др.) и в фотографии ($AgBr$). Свободный бром применяется в красочном производстве.

Иод. В свободном состоянии иод встречается в одном американском источнике, вода которого окрашена этим элементом в бурый цвет. В связанном виде он сопровождает хлористые и бромистые соединения в морской воде, но присутствует там в столь ничтожном количестве, что само аналитическое обнаружение его представляет большие затруднения. По счастью, некоторые водоросли обладают способностью извлекать иодистые соединения из морской воды и накапливать их в своем организме. В золе этих водорослей, собираемых по берегам Нормандии, Куртуа и открыл иод в 1812 г. За элемент это вещество было признано Дэви и Гей-Люссаком в 1814 году. Та же зола, носящая в Нормандии название „варек“, а в Шотландии „келп“, и является главным европейским источником для получения иода. В Америке иодистые соединения встречаются еще в Боливии, в селитренных залежах, которые и образовались от разложения огромных количеств водорослей.

Весьма удобным способом для получения свободного иода, а также и брома представляется метод электролиза. Иодистые соединения разлагаются сначала, и если мы будем продолжать работу до появления первых признаков брома, то весь иод будет выделен. Затем можем освободить и весь бром, так как хлористые соединения начнут разлагаться после бромистых.

Из подистых металлов можно вытеснить под хлором и бромом, напр.: $2\text{NaJ} + \text{Cl}_2 = 2\text{NaCl} + \text{J}_2$.

Очищают иод перегонкой.

Иод представляет почти черные блестящие кристаллы с металлическим блеском уд. веса 4,95. Он плавится при 114° и кипит, обращаясь в фиолетовые пары, при 184° .

Плотность иода в газообразном состоянии при температурах 250° — 600° равна 254, т. е., при атомном весе иода, равном 126,92, молекула иода выразится формулой J_2 . Однако при более высоких температурах замечается уменьшение плотности газа, и при 1500° она падает до половины и далее уже не изменяется, так что молекулы иода при этой температуре состоят из одного атома J. Конечно, у веществ с молекулярными формулами J и J_2 должна быть разница в свойствах, подобная той, которую мы наблюдали у кислорода и озона (O_2 и O_3). Но разница эта нам неизвестна, так как знакомиться со свойствами веществ при столь высокой температуре чрезвычайно затруднительно.

Такое же уменьшение плотности при температурах, однако более высоких, обнаруживают бром и хлор. Делая из этого факта тот же вывод, приходится констатировать, что для брома, напр., при 1500° 40% молекул диссоциированы уже на атомы.

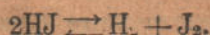
Иод испаряется и при обыкновенной температуре, а при 100° заметно сублимируется. Этим словом мы называем способность некоторых твердых веществ переходить, не плавясь, в газообразное состояние и осаждаться из него прямо в твердых кристаллах. Сублимацией или возгонкой пользуются для очищения таких веществ.

Иод слегка растворим в воде с бурым цветом, лучше в спирте (обыкновенная иодная тинктура и представляет спиртовой раствор). В сероуглероде и хлороформе он растворяется с красивым фиолетовым цветом. Последними жидкостями иод извлекается из водного раствора согласно закону распределения. При 18° для воды и сероуглерода коэффициент распределения будет 410, т. е. во столько раз сероуглеродный раствор будет крепче водного.

С крахмалом свободный иод образует синее окрашивание, о котором была уже речь ранее. Окрашивание это исчезает при нагревании и возвращается опять при охлаждении. В виду чувствительности реакции раствор крахмала в воде служит реактивом для обнаружения свободного иода. Подобно хлору и бромю, иод непосредственно соединяется со многими элементами, но в общем менее энергично, чем бром. Иодная вода не претерпевает таких изменений, как хлорная и бромная. Иод не обладает и белящими свойствами.

Иодоводород. При пропускании водорода над нагретым иодом происходит соединение этих элементов с образованием иодоводорода.

Полученный газ, однако, сам разлагается при нагревании на составляющие его простые вещества. Реакция приводит, таким образом, к химическому равновесию:



Равновесие это передвигается с температурой, и при 520°, напр., уже 76% смеси водорода с иодом находятся в соединении. Катализаторы не могут изменить самого состояния равновесия, но обеспечивают скорейшее его достижение, с какой бы стороны мы к нему ни подходили, направляясь ли от чистого иодоводорода или от смеси свободных элементов. Катализаторы ускоряют, следовательно, одинаково как процесс распада, так и обратный процесс синтеза.

Если мы обозначим концентрации газообразных водорода, иода и иодоводорода через C_{H_2} , и C_{I_2} , и C_{HI} , а скорости образования и распада иодоводорода через V обр. и V расп., то по закону Гульдберга и Ваге

$$V \text{ обр.} = K_1 C_{\text{H}_2} \cdot C_{\text{I}_2}$$

$$V \text{ расп.} = K_2 C_{\text{HI}}^2 \quad C_{\text{HI}} = K_2 C_{\text{HI}}^2,$$

т. е. скорость образования иодоводорода пропорциональна концентрациям присутствующих водорода и иода, скорость распада того же вещества пропорциональна квадрату его собственной концентрации, так как он участвует в реакции двумя молекулами. При равновесии

$$V \text{ обр.} = V \text{ расп.}, \text{ т. е.}$$

$$K_1 C_{\text{H}_2} \cdot C_{\text{I}_2} = K_2 C_{\text{HI}}^2$$

$$\frac{C_{\text{HI}}^2}{C_{\text{H}_2} \cdot C_{\text{I}_2}} = \frac{K_1}{K_2} = K$$

Вместо концентрации мы можем подставить соответственные давления, так как концентрации газов им пропорциональны. Тогда получим:

$$\frac{P_{\text{HI}}^2}{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{I}_2}} = K$$

Из этого уравнения сразу видно, что при постоянной температуре состояние диссоциации иодоводорода не будет изменяться с переменной давления, так как в случае возрастания или уменьшения давления в n раз, во столько же раз возрастут парциальные давления всех реагирующих газов и приведенное отношение их останется неизменным:

$$\frac{n^2 P_{\text{HI}}^2}{n P_{\text{H}_2} \cdot n P_{\text{I}_2}} = \frac{P_{\text{HI}}^2}{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{I}_2}}$$

Возможность такого вывода обуславливается тем фактом, что диссоциация иодоводорода не сопровождается изменением давления, ибо два

объема иодоводорода (2HI) образуют те же два объема водорода и иода ($\text{H}_2 + \text{I}_2$).

По той же причине состояние диссоциации не изменится от прибавления к смеси, не изменяя ее объема, какого-либо индифферентного к данной реакции газа, напр., азота. Но если мы увеличим количество одного из реагирующих газов, то это тотчас же отзовется на состоянии равновесия. Пусть мы прибавим, напр., водорода. Тогда концентрация его C_{H_2} и, стало-быть, парциальное давление p_{H_2} возрастут. Но так как величина K должна оставаться постоянной, то необходимо возрастет и p_{I_2} , другими словами увеличится концентрация иодистого водорода, т.-е. уменьшится его диссоциация. От увеличения концентрации одного или нескольких продуктов распада диссоциация, таким образом, уменьшается.

Иодоводород распадается и под действием света, при чем эта реакция практически идет до конца, так как скорость обратного соединения водорода с иодом при обыкновенной температуре незаметно мала.

Иодоводород представляет бесцветный, тяжелый, сильно дымящий на воздухе газ, легко сгущаемый при охлаждении до -34° в прозрачную жидкость, застывающую при -51° . Подобно бром- и хлороводороду иодоводород сильно растворяется в воде, не следуя при этом закону Генри (при 10° один объем воды поглощает до 450 объемов иодоводорода). Полученная иодоводородная кислота при известной концентрации иодоводорода (57%) образует жидкость, целиком перегоняющуюся при постоянной температуре (126°). Бесцветная иодоводородная кислота буреет при хранении вследствие выделения свободного иода, который сначала остается в растворе, а затем выкристаллизовывается. Происходит это благодаря окислению кислородом воздуха водорода, связанного с иодом менее прочно, чем с хлором и бромом в соответственных соединениях. Иодоводород является в силу этого хорошим восстановителем и употребляется как таковой в химической практике.

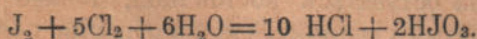
Иодоводород и его соли увеличивают значительно растворимость в воде иода, образуя с ним соединения формул HI_3 , NaI_3 .

Малую прочность иодоводорода по отношению к нагреванию можно демонстрировать, опустив в цилиндр, наполненный этим бесцветным газом, нагретую стеклянную палочку. Тотчас же появляются фиолетовые пары иода, которые оседают затем на стенках коричневым кристаллическим налетом.

Вытеснение иода из водородного соединения происходит очень эффектно, если в наполненный хлором цилиндр влить значительно более тяжелый иодоводородный газ; вспыхивает пламя, и выделяются густые клубы фиолетовых паров иода.

При взбалтывании бурой иодной воды с едким натром цвет иода исчезает, и в растворе появляется иодноватисто-натриева соль, NaJO_2 , которая, однако, непрочна и легко переходит в соль иодноватой кислоты, NaJO_3 . Реакции выражаются уравнениями, вполне аналогичными тем, по которым образуются соответственные хлористые соединения.

Свободная иодноватая кислота, HJO_3 , получается окислением облитого водой иода. Если в качестве окислителя взять хлор, то реакция идет по уравнению:

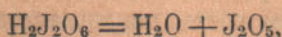


Чистая твердая иодноватая кислота выкристаллизовывается из воды бесцветными кристаллами, она является хорошим окислителем, но все же более прочна, чем соответственные кислоты хлора и брома. Иодистый водород она окисляет мгновенно с выделением иода:



Молекулярный вес иодноватой кислоты отвечает удвоенной формуле $\text{H}_2\text{J}_2\text{O}_6$.

При нагревании до 195° иодноватая кислота выделяет всю воду и образует пятиокись иода:



твердое, белое вещество, распадающееся при дальнейшем нагревании на свои элементы. Соединяясь с водой, пятиокись опять образует иодноватую кислоту и является, таким образом, ангидридом последней. Известна также и иодная кислота, HJO_3 , и еще другая формулы H_5JO_6 . Первая получается из последней отнятием двух молекул воды.

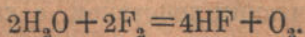
Иодистые препараты и свободный иод имеют большое применение в медицине и отчасти в красочном деле. Высокая цена иода поддерживается в известной мере искусственным путем, так как все иодные фабриканты находятся между собою в синдикате и умышленно ограничивают размеры производства.

Хлор, бром и иод проявляют между собою несомненное сходство, образуют естественную группу похожих друг на друга элементов, которые за свою способность образовывать соли непосредственным соединением с металлами получили общее название *галогенов* или *солеродов*. Легко заметить, что свойства галогенов изменяются в определенном направлении с возрастанием величины их атомных весов. В самом деле, наиболее легкий из них хлор, самый тяжелый иод, бром занимает среднее место; и мы видим, что при обыкновенных условиях хлор — газ, бром — жидкость, иод — твердое вещество. Температуры кипения и пла-

вления жидких и твердых галогенов повышаются с увеличением веса пая, в том же направлении передвигаются и постоянные точки галогеноводородных кислот. Энергия к соединению с водородом, способность действовать на воду и прочность образуемых водородных соединений возрастают с уменьшением веса пая, ибо у хлора они наибольшие и т. д. Если мы узнаем теперь, что в группу галогенов входит еще один элемент, фтор, с весом пая $F = 19$, т. е. более легким, чем у хлора, то мы естественно будем в состоянии до некоторой степени предугадать свойства этого нового элемента. Фтор, вероятно, будет газ, окрашенный, как окрашены все остальные галогены в газообразном состоянии, но по цвету ближе к хлору и светлее его; сгущаться в жидкость он будет труднее хлора; с водородом станет реагировать еще более энергично; воду будет разлагать сильнее хлора. Фтороводород окажется прочнее всех других галогеноводородных кислот, и фтор будет вытеснять из них, а также и из их солей все остальные галогены. Все эти предположения вполне оправдываются.

Зависимость между изменением свойств элементов и возрастанием их атомного веса стала обращать на себя внимание именно при попытках классифицировать элементы, объединяя сходные вещества в особые группы. Группы эти были сначала довольно произвольны по размерам, заключая по три, по четыре, впоследствии по восьми элементов (триады, тетрады, октавы). Менделеев взглянул на эту зависимость более глубоко и открыл в ней определенный закон, который и был затем положен им в основу *связной* классификации всех элементов. Об этом законе у нас будет речь позже, когда мы полнее познакомимся со свойствами важнейших элементов.

Фтор. Легчайший из галогенов, фтор был получен в свободном состоянии последним, хотя существование подобного элемента подозревали уже давно (Ампер, Дэви). Причина этого заключается в необычайной охоте фтора к соединениям. Он, несомненно, наиболее энергичный из всех элементов, реагирует с большинством их непосредственно и часто весьма бурно. Так, фосфор, сера, углерод, кремний, натрий и др. воспламеняются в атмосфере фтора без предварительного нагревания. Сильно действует фтор и на многие соединения. Стекло, напр., он раз'едает, соединяясь с входящим в состав стекла элементом кремнием (Si) и образуя с ним летучий фтористый кремний (SiF_4); воду разлагает при обыкновенной температуре с образованием фтористого водорода и освобождением озонированного кислорода:



Отсюда видно, что фтор невозможно получать, подобно хлору, окислением водородного соединения, так как при этом получалась бы

вода. Получение фтора необходимо вести при полном отсутствии влаги и без употребления стеклянных приборов.

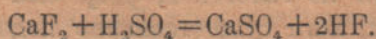
Фтор был получен Муассаном в 1886 г. при электролизе охлажденного до -25° фтороводорода в платиновом сосуде. Но так как чистый фтороводород (он представляет из себя жидкость, кипящую при $19,5^{\circ}$) не проводит тока, то к нему было прибавлено несколько фтористого калия (KF). Такой раствор хорошо проводит ток и выделяет на аноде фтор.

Фтор—газ слабо желтовато-зеленой окраски и резкого запаха, сгущающийся при -187° в желтую жидкость, застывающую при -223° . Атомный вес фтора $F=19$, молекула его состоит из двух атомов.

Фтороводород. Фтор соединяется с водородом со взрывом при простом смешении обоих газов. Для этой реакции не требуется ни света, ни нагревания. Напротив, не менее бурно протекает она и тогда, когда фтор взят в твердом, а водород в жидком состоянии, т. е. при -252° .

Фтороводород образуется также при действии фтора на водородные соединения (напр., на воду) и водорода на некоторые фтористые металлы (свинец, серебро).

Обыкновенно для получения фтороводорода обращаются к его солям и действуют на них крепкой серной кислотой, т. е. поступают вполне аналогично тому, как при добывании хлороводорода. Наиболее подходящей и доступной солью является так называемый плавиковый шпат или фтористый кальций, CaF_2 . При обливании его крепкой серной кислотой выделяется фтороводород, который при слабом нагревании отгоняется и легко сгущается в приемнике в бесцветную жидкость:



Образующийся одновременно сернокислый кальций $CaSO_4$ не летуч. Так как фтороводород разъедает стекло, то получение его ведут в свинцовых аппаратах, поверхность которых быстро покрывается слоем фтористого свинца, хорошо защищающего скрытый под ним металл от дальнейшего взаимодействия со фтороводородом (рис. 40).

Фтороводород—бесцветная жидкость, кипящая при $19,5$ и застывающая в прозрачную массу при $-92,3^{\circ}$ ¹⁾. Он дымит на воздухе и легко растворяется в воде, образуя фтороводородную или плавиковую кислоту. Кислота эта слабее других галогеноводородных кислот, но очень едкая: на коже образует белые пятна и долго не заживающие раны. Она обладает антисептическим действием, с каковою целью и употре-

¹⁾ Плотность пара фтороводорода больше, чем соответствует нормальной формуле HF, что указывает на ассоциацию простых молекул в более сложные.

блется, напр., в винокурении для умерщвления вредных спиртовому брожению бактерий. Применяется также для вытравливания стекла, кремний которого она превращает в летучее фтористое соединение SiF_4 . Для этой цели стекло покрывают предварительно слоем воска или парафина и, вычертив на нем при помощи какого-либо острия подлежащий вытравке рисунок, подвергают стекло действию газообразной или жидкой плавиковой кислоты. По окончанию вытравки предохранительный слой удаляют и получают таким образом желаемую гравюру на стекле.

Понятно, что плавиковую кислоту нельзя беречь в стеклянных сосудах, но можно пользоваться для этой цели свинцовыми, парафиновыми или гуттаперчевыми бутылками. Кислородных соединений фтора не известно; он не соединяется также с хлором и азотом.

Хотя фтор обнаруживает, как видно, большое сходство с другими галогенами, однако он показывает и некоторые характерные отличия.

Так, соединяясь с серебром, фтор образует легко растворимое фтористое серебро, тогда как серебряные соединения остальных галогенов AgCl , AgBr и AgI все нерастворимы. С другой стороны, фтористый кальций нерастворим, а хлористый, бромистый и иодистый легко растворимы. К этому надо прибавить еще и тот факт, что фтороводородная кислота значительно слабее других галогеноводородных кислот, а точка кипения ее лежит неожиданно высоко. (По падению температуры кипения других галогеноводородных кислот с уменьшением веса пая входящего в них галогена для фтороводорода можно было ожидать точки кипения ниже -100° , а он кипит при $+19,5$). Таким образом, хлор, бром и иод более сходны между собою, чем легчайший из галогенов с ними ¹⁾.

Свободный фтор не нашел еще себе технического применения. Плавиковая кислота имеется на рынке различной крепости.

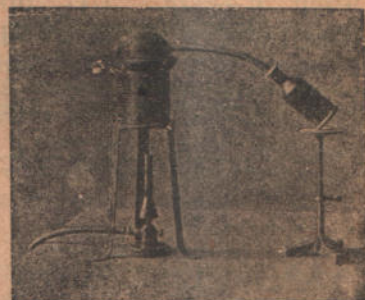


Рис. 40. Получение и перегонка фтороводорода в свинцовом аппарате.

Галогены могут реагировать и между собою. Так, если сухой хлор пропускать над иодом, то оба элемента соединяются с образованием сначала рубиново-красного вещества состава JCl , которое при

¹⁾ Так как фтор всегда одновалентен и образует очень много соединений, то по фтористым соединениям весьма удобно определять валентность других элементов.

дальнейшем действии хлора превращается в красножелтое кристаллическое летучее вещество JCl_3 , обладающее сильным антисептическим действием и применяемое поэтому в медицине. Известны также соединения JBr_3 , BrF_3 и JF_5 . Фтористые соединения очень прочны (пятифтористый йод, напр., перегоняется при 97° без разложения), другие же разлагаются весьма легко.

Сопоставим в заключение константы галогенов в общей таблице.

	Атомн. вес.	Плотность.	Темп. кипения.	Темпер. плавл.	Критич. темп.	Валентность.
Фтор	F = 19	1,11 (при 187°)	-187°	-223°	—	1.
Хлор	Cl = 35,46	1,47 (при 0°)	$-33,6^\circ$	102°	$+146^\circ$	1, 3, 4, 5, 7
Бром	Br = 79,92	3,19 (при 0°)	$+63^\circ$	$-7,3^\circ$	$+302^\circ$	1, 3, —5,—
Иод	I = 126,92	4,93 (при 10°)	$+183^\circ$	$+114^\circ$	$+512^\circ$	1, — 4, 5 7

А вот некоторые постоянные для галогеноводородных кислот

	Темп. кип.	Темп. плавл.
HF	$+19,5^\circ$	-103°
HCl	$-84,3^\circ$	-111°
HBr	$-69,9^\circ$	-86°
HI	$-37,2^\circ$	-51°

XII.

Химическая энергия и направление реакций.

Измерение тепла, выделяющегося при химических реакциях. Калориметрическая бомба Бергго. Запись результатов. Температура пламени. Экзо- и эндотермические реакции. Правило Гесса. Вычисление теплового эффекта реакции. Правило наибольшей работы Бергго и определение при его помощи направления реакций. Представляет ли выделенное при реакции тепло настоящую меру работы химической энергии? Свободная энергия и определение ее работы. Абсолютная теплота образования. Влияние на направление реакций изменения действующей массы. Принцип Лешателье.

Мы познакомились теперь с довольно большим числом разнообразных химических реакций и умеем записывать их при помощи формул и уравнений. Эти формулы и уравнения, напоминая нам о свойствах реагирующих веществ, позволяют в то же время, благодаря количественному их значению, точно изображать весовые, а при газах и объемные отношения между действующими веществами. Однако уравнения наши все же неполны, они оставляют без внимания одно очень важное и доступное измерению обстоятельство, именно изменение в содержании энергии, которое мы, однако, постоянно наблюдаем. Как же можем мы в этом отношении пополнить наши записи? Об изменении в содержании энергии мы судим обыкновенно по выделению или поглощению тепла, лишь в особых условиях наблюдаются и другие виды энергии. Поэтому наиболее удобно будет обратиться к измерению количества тепла, выделяемого при химических реакциях. Это измерение можно производить в различного устройства калориметрах, заставляя реакцию идти среди большого известного количества воды и заботясь о том, чтобы все тепло было поглощено окружающей средой. По повышению температуры воды мы будем знать тогда количество выделенных при реакции калорий тепла. (Напомним, что большой калорией (Кал.) называется то количество тепла, которое необходимо для нагревания одного килогр. воды на 1° , именно от $14,5^\circ$ до $15,0^\circ$. Малая калория (Кал.) в 1000 раз меньше). Существенно необходимо при этом, чтобы реакция протекала с достаточной скоростью. Особенно удобный для

химических целей аппарат, весьма часто применяемый для изучения различных реакций горения, был предложен Берто и получил название калориметрической бомбы (рис. 41). Аппарат этот состоит из толсто-стенного стального с герметически завинчивающейся крышкой сосуда, покрытого внутри слоем платины или эмали. Исследуемое вещество помещается посреди бомбы в платиновой чашечке, бомба наполняется затем кислородом под давлением 25 атм., погружается в водяной кало-

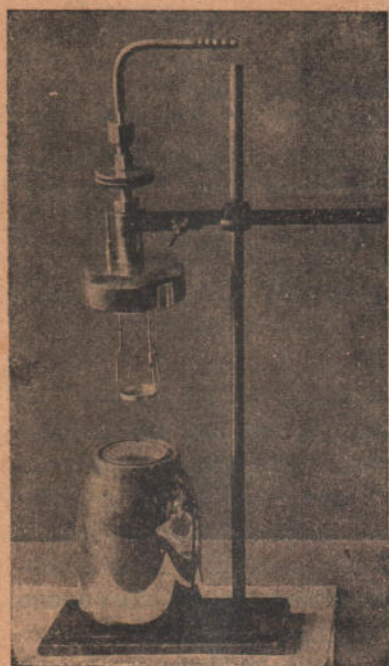
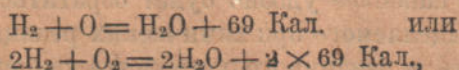


Рис. 41.

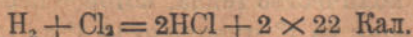
риметр, и вещество поджигается электрическим запалом, который состоит в следующем: ток пропускают через тонкую железную проволочку, помещенную как раз над чашечкой с веществом; проволочка сгорает, и до-бела раскаленная капля окиси падает на вещество и зажигает его. Сгорание вещества совершается в этих условиях с мгновенной скоростью.

К каким же весовым количествам веществ будем мы относить наши измерения? Наиболее удобно относить их к тем весам, которые выражают наши формулы, т.е. к грамм-молекулам. Тогда мы будем иметь возможность ввести полученные результаты прямо в наши уравнения. В самом деле, при образовании одной грамм-молекулы воды, когда 2 гр. водорода соединяются с 16 гр. кислорода, выделяется, как пока-

зывает опыт, 69 Кал. тепла. Это можно записать следующим образом:

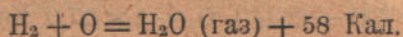


что обозначает: энергия двух грамм-молекул водорода и одной грамм-молекулы кислорода превосходит энергию двух грамм-молекул воды на 2×69 Кал. При образовании одной грамм молекулы хлороводорода выделяется 22 Кал., так что

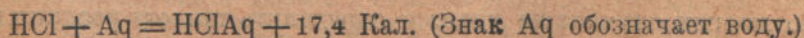


При термохимических измерениях необходимо обращать внимание на физическое состояние, в котором получается вещество, так как

переход из одного физического состояния в другое сопровождается изменением в содержании энергии. Вышеприведенная цифра для воды относится именно к жидкой воде, если же она останется в состоянии пара, то тепла выделится менее, именно:



Точно так же большое значение имеет, идет ли реакция между сухими веществами, или в присутствии большого количества воды. В последнем случае не необходимо принимать во внимание и теплоту растворения реагирующих веществ. Вышеприведенная цифра для хлороводорода относится именно к сухому газу. При растворении его в воде на каждую грамм-молекулу выделяется еще 17,4 Кал.

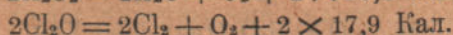
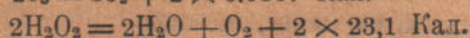
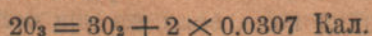


Если получается водная соляная кислота, то на каждую грамм-молекулу ее выделится следовательно, $22 + 17,4 = 39,4$ Кал., что изобразится следующим уравнением:

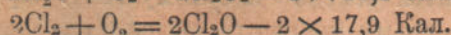
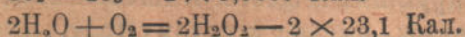
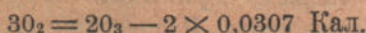


Зная теплоту какой-либо реакции, возможно иногда вычислить и температуру ее, если только нам известны теплоемкости образовавшихся веществ. В самом деле, при образовании 18 гр. воды и 36,4 гр. хлороводорода выделяется 58 и 22 Кал. тепла. Если нам известно теперь, какое количество калорий необходимо для нагревания указанных весов водяного пара и хлороводорода на 1° , то мы, конечно, легко можем найти температуру, до которой нагреются эти вещества выделившимся при их образовании теплом; другими словами, мы найдем температуру водородокислородного и хлороводородного пламени. Такие вычисления затрудняются, во-первых, тем обстоятельством, что теплоемкости веществ при высоких температурах нам плохо известны. С другой стороны, является осложнение благодаря диссоциации. Водяной пар и хлороводород, как известно, распадаются при высокой температуре на свои элементы. По закону сохранения энергии при обратных реакциях распада должно исчезать столько же тепла, сколько его образовалось при прямых реакциях соединения. Диссоциация поэтому понижает температуру пламени. И действительно, температура пламени гремучего газа, напр., не превышает 3000° , тогда как вычисление, основанное на вышеприведенных соображениях, не принимающих во внимание диссоциацию, приводит к цифре вдвое большей. Хлороводород и вода относятся к соединениям экзотермическим, т.-е. таким, при образовании которых выделяется тепло, при разложении же, наоборот поглощается. Нам известны также и эндотермические вещества, выделяющие тепло при разложении; вспомним, напр., озон, перекись водо-

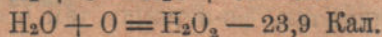
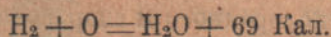
рода или окись хлора. Измерение теплоты этих реакций приводит к следующим результатам:



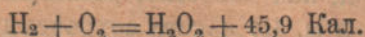
Такие же количества тепла должны поглощаться при обратных реакциях образования этих веществ, что выразится следующими уравнениями:



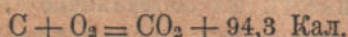
Во многих случаях не удастся определить теплоту реакции непосредственно. Тогда достигают этого косвенным путем, пользуясь следующим правилом: количество тепла не зависит от пути, которым шла реакция, а только от начального и конечного состояния веществ. Правило это формулируется иногда как самостоятельный термохимический закон, высказанный и экспериментально проверенный Гессом (1840), но в сущности представляет собою следствие из общего закона сохранения энергии. Поясним применение этого правила на примере. Водород образует с кислородом две степени окисления H_2O и H_2O_2 . Перекись водорода может образоваться или непосредственно из элементов, или водород окислится предварительно в воду, а эта последняя затем в перекись. Таким образом мы имеем два пути для реакции. Количество тепла, выделяемое на первом пути (x), недоступно измерению, тепловой эффект второго пути известен:



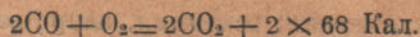
По закону Гесса $x = 69 + (-23,1) = 45,9$, т.-е. теплота образования перекиси водорода из элементов равна 45,9 Кал.



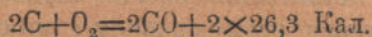
Углерод также образует с кислородом две степени окисления: окись углерода (CO) и двуокись (CO_2). Сгореть в двуокись углерод может двумя путями: или непосредственно, или переходя через окись. Количество тепла, выделяемое на первом пути, доступно измерению:



Для второго пути может быть измерено лишь количество тепла, выделяемое на втором этапе, т.-е. при сгорании окиси углерода в двуокись.

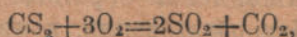


Теплота сгорания углерода в окись (у) недоступна измерению в виду нечистоты реакции (одновременно образуется и двуокись). По закону Гесса $93,3 = y + 68$, отсюда $y = 26,3$, т.-е.



Таким образом, при знании теплот образования реагирующих веществ можно всегда вычислить тепловой эффект какой угодно реакции. Возьмем еще один немного более сложный пример.

Сернистый углерод (CS_2) сгорает по уравнению:



т.-е. образует двуокись серы и двуокись углерода, теплоты образования которых 69,26 и 94,3 Кал. Если бы $2SO_2 + CO_2$ получились прямо из элементов, то тепла выделилось бы при этом $2 \times 69,26 + 94,3$ Кал., но так как сера соединилась предварительно с углеродом, что сопровождается поглощением 19 Кал. тепла,



то тепловой эффект сгорания сернистого углерода будет равен:

$$2 \times 69,26 + 94,3 - (-19) = 251,82 \text{ Кал.}$$

Величина эта, как видно, больше той, которую могут дать входящие в состав CS_2 элементы.

Приложенные диаграммы наглядно поясняют приведенные вычисления (количество выделенного тепла на правом и левом пути от верхнего состояния веществ к нижнему одинаково).

Тепло, выделяющееся при какой-либо реакции, возникает из внутренней энергии веществ. Внутренняя энергия производит, следовательно, работу, которая будет тем больше, чем больше выделится тепла. Предполагая, что вещества стремятся к наиболее устойчивому состоянию и что устойчивость эта будет тем большая, чем большую работу совершит внутренняя энергия, Берглю формулировал в 1879 г. следующее правило, названное им *принципом наибольшей работы*: всякое химическое изменение, протекающее без вмешательства какой-либо посто-

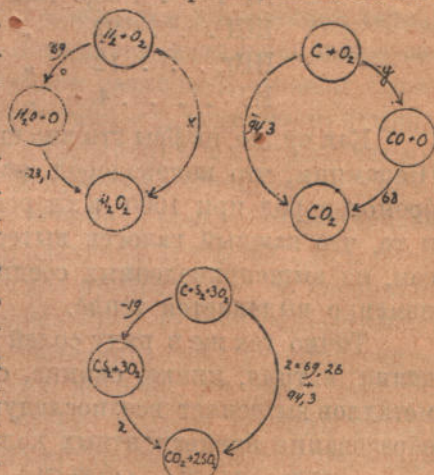
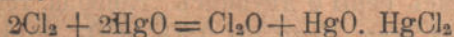


Рис. 42.

ронней энергии, стремится к образованию вещества или системы веществ, сопровождающемуся наибольшим выделением тепла.

Это правило указывает нам *направление реакции*, и во многих случаях указания его действительно вполне справедливы.

Прежде всего, согласно этому правилу, сами собой могут идти лишь реакции, сопровождающиеся выделением тепла, так как только в этих условиях, по Берглю, работает внутренняя энергия. И действительно, мы видим, что и реакции соединения (образование воды, хлороводорода) и реакции распада (озона, перекиси водорода, окиси хлора) все идут сами собой и с выделением тепла. Обратные реакции требуют, наоборот, затраты энергии. При образовании, напр., эндотермической окиси хлора по уравнению:



необходимая энергия доставляется соединением ртути с хлором, так что общий тепловой эффект изображенной реакции будет положительный 20 Кал.

Если два элемента могут образовать несколько различных соединений, то они образуют такое, которое дает наибольшее количество тепла. Водород с кислородом, напр., дают воду, а не перекись водорода, так как первая реакция выделяет тепла на 23 Кал. больше.

Чем больше выделится тепла при реакции, тем прочнее получится соединение. Вот теплоты образования знакомых нам галогеноводородных кислот и их калийных солей:

HF	38,5 Кал	KF	110,6 Кал.
HCl	22 "	KCl	105,7 "
HBr	12 "	KBr	95,3 "
HJ	4 "	KJ	80,1 "

Как видно, цифры эти вполне подтверждают высказанное правило. (Напомним, что иодоводород начинает диссоциировать уже при 180°, бромоводород при 1000°, а хлороводород при 1500°.) Понятным является и то, что каждый галоген вытесняет другие, с большим атомным весом, из вышеприведенных соединений, так как при этих реакциях неизменно выделяется тепло.

Точно так же в ряду солей хлористоводородной кислоты металлов: калия, натрия, цинка, свинца, серебра, золота—каждый из названных металлов вытесняет все последующие из их соединений, а вот теплоты образования эквивалентных количеств этих солей:

KCl	NaCl	$\frac{1}{2}(\text{ZnCl}_2)$	$\frac{1}{2}(\text{PbCl}_2)$	AgCl	$\frac{1}{3}(\text{AuCl}_3)$
105,7	96	49	43	29	8

Каждый раз, следовательно, вытеснение сопровождается выделением тепла.

Таким образом, принцип Бергго дает нам во многих случаях совершенно верный ответ. Однако, правило это все-таки только приближительное. Прежде всего не всегда справедливо утверждение, что сами собой идут только реакции с выделением тепла. Известно много реакций, которые могут идти самопроизвольно в двух противоположных направлениях, разграничиваемых так называемой „точкой перехода“, т.е. определенной температурой, выше которой протекает одна реакция, ниже—обратная. Если прямая реакция выделяет тепло, то обратная будет, конечно, поглощать его. Остановимся на одном примере.

Элемент олово известен нам в нескольких аллотропных видоизменениях. Одно из них—это всем нам знакомый серебристо-белый блестящий металл, другое—серый порошок, удельно гораздо более легкий (плотность белого олова 7,28, а серого 5,8). Белое олово самопроизвольно превращается в серое при температуре ниже 20°; особенно скоро идет превращение при—48°. Поэтому образование серого олова и замечается в морозные зимы в холодных лавках москательных торговцев или в нетопленных церквях на органных трубах. Так как процесс сопровождается значительным увеличением объема (в виду большой разницы в плотностях), то оловянные предметы покрываются сначала серыми бородавками, а затем рассыпаются в порошок. Явление это получило название оловянной чумы (Коэн). Серое олово при температуре выше 20° обратно превращается в белое, и стоит затронутый „чумой“ оловянный предмет опустить в кипящую воду, как блестящая поверхность его тотчас же восстанавливается. Таким образом, если переход белого олова в серое сопровождается выделением тепла, то обратная реакция, конечно, тепло поглощает и тем не менее совершается самопроизвольно. Таких случаев различной степени сложности известно весьма много, и они противоречат, конечно, принципу Бергго. Плохо мирятся с ним и явления диссоциации, в которых, как мы знаем, направление процесса меняется от ничтожного изменения давления или температуры. И тем не менее, в огромном большинстве случаев правило наибольшей работы вполне справедливо. В чем же здесь дело?

Раз происходит какое-либо химическое превращение, то несомненно, что энергия, на счет которой оно совершается, должна уменьшиться. Вопрос только в том, представляет ли выделенное при реакции тепло настоящую меру работы этой химической энергии. На последний вопрос приходится дать отрицательный ответ. Теплота реакции указывает нам лишь на разницу в содержании внутренней энергии, отличающую два состояния веществ одно от другого. Но химическая энергия может составлять только часть внутренней энергии, часть, именно способную к химической работе и получившую поэтому название „свободной“ энергии (Гельмгольтц). Свободная энергия будет всегда умень-

паться при самопроизвольном химическом превращении, но она может уменьшаться и тогда, когда общее содержание энергии увеличивается, когда процесс идет, напр., с поглощением тепла. Поясним это следующим сравнением. Килограмм ледниковой воды, имеющей температуру 0° , обладает на горной высоте в 2000 метров над уровнем моря известным запасом энергии. Сбегая вниз в море, вода эта теряет 2000 килограммометров энергии положения. Нагревшись в море до 20° , она приобретает 20 Кал. тепловой энергии, что равняется $20 \times 427 = 8540$ килограммометров. Таким образом, общее содержание энергии в нашем килограмме воды возросло на 6540 килограммометров, но работоспособная энергия в нем уменьшилась, и обратное течение процесса на счет приобретенной энергии невозможно.

Каким же образом можем мы измерить эту свободную химическую энергию? Данное химическое изменение является результатом работы химической энергии. Если мы сумеем его как-либо остановить, то остановим и работу этой энергии; если заставим процесс идти назад, то будем увеличивать запас ее. Остановить работу химической энергии мы можем, уравневав ее какой-либо другой работой: измерив эту последнюю, будем знать и работу химической энергии. Предположим, что мы имеем дело с реакцией, подобной вышеописанному превращению олова, т.е. имеющей точку перехода и протекающей с изменением объема. Остановить такую реакцию мы можем тогда, помешав увеличению объема простым давлением. При этом, конечно, сдвинется и точка перехода, как сдвигается с давлением точка замерзания льда, напр. Если через dp мы обозначим давление, от которого точка перехода сдвигается на температуру dT , а возрастание объема при реакции выразим разностью $v_2 - v_1$, то произведение $dp (v_2 - v_1)$ и представит как раз ту работу давления, которая достаточна, чтобы остановить процесс или, другими словами, уравновесить работу химической энергии. Помножив на $\frac{1}{427}$, мы выразим эту работу в калориях. Термодинамика показывает, что полученное выражение:

$$\frac{1}{427} dp (v_2 - v_1) = -\frac{Q}{T} dT,$$

где Q — тепло, выделяемое при реакции, а T — абсолютная температура.

Уравнение значительно упрощается, если выраженную в калориях работу, совершаемую данным процессом, $\frac{1}{427} dp (v_2 - v_1)$, мы обозна-

чим через dE . Тогда $-\frac{Q}{T} = \frac{dE}{dT}$. Если предположим, что Q не меняется с температурой (такие случаи возможны), то все найденное соотношение можно представить графически следующим образом.

По оси абсцисс будем откладывать температуры, по оси ординат работы химической энергии и количества выделенного тепла. Точка Р есть точка перехода; от нее следует отсчитывать величины dT . Линия, соединяющая точки Q и Р, показывает нам изменение работы химической энергии. В точке перехода она равна нулю, выше точки перехода меняет свой знак, при абсолютном нуле равна количеству выделенного реакцией тепла; чем выше температура над абсолютным нулем, тем более разнится работа химической энергии от теплоты реакции. Таким образом, правило Берто, принимающее выделенное тепло

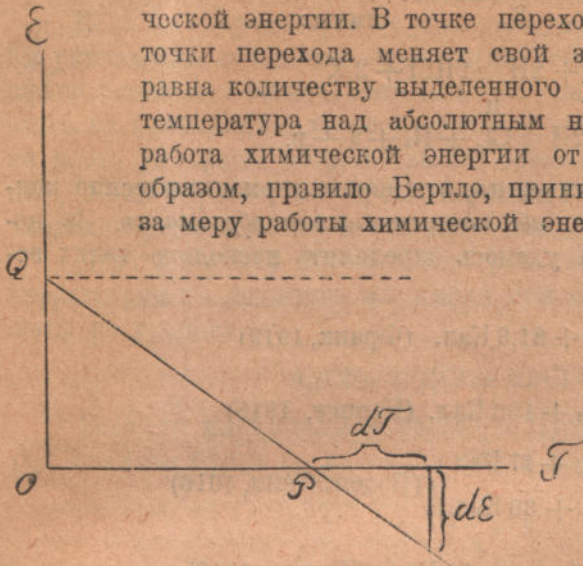


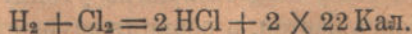
Рис. 43.

лишь при абсолютном нуле. Чем далее мы от него уходим, тем больше наблюдается несовпадение между обеими величинами. Обыкновенную температуру надо считать, однако, сравнительно мало удаленной от абсолютного нуля, и вот причина, почему

принцип Берто оказывается практически в большинстве случаев вполне применимым. Работа химической энергии получается обыкновенно несколько менее выделенного тепла, как это видно на следующем примере.

При образовании одной грамм-молекулы водяного пара выделяется 58 Кал.; работа химической энергии дает в этом случае 53,8 Кал. или 23000 килограммометров. Больше этой работы мы не будем в состоянии получить и в двигателе, работающем гремучим газом, даже если бы в нем не происходило никакой потери энергии.

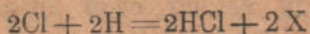
Вышеприведенные теплоты образования различных соединений не представляют, как и при большинстве реакций, теплот образования этих соединений из атомов. Когда образуется, напр., молекула хлороводорода из элементов, то предварительно должны распасться молекулы хлора и водорода на атомы, которые уже затем и соединяются. Таким образом из уравнения:



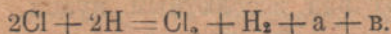
теплоту образования HCl из атомов можно было бы определить лишь тогда, если бы были известны теплоты образования H_2 и Cl_2 . Пусть эти

теплоты будут $+a$ и $+b$, а теплота образования HCl из атомов x , тогда, согласно вышеприведенному уравнению, мы должны иметь:

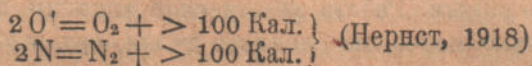
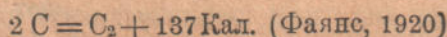
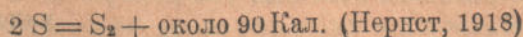
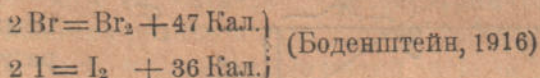
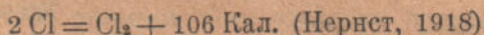
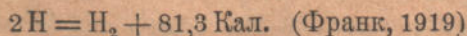
$$x = \frac{2 \times 22 + a + b}{2}, \quad \text{ибо}$$



и



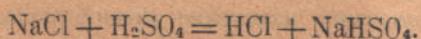
Атомные теплоты образования, эти новые термодимические константы получили названия *абсолютных теплот образования*. За последние годы (1916—1920) удалось определить несколько таких величин, а именно:



С помощью этих данных вычислены абсолютные теплоты образования для H_2S (146 Кал.), 2HCl (231 Кал.), 2HBr (152), 2HI (120 Кал.) и др. соединений. Величины эти положительные числа даже и для „эндотермических“ соединений, как, напр., Cl_2O или CS_2 .

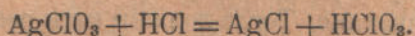
При изучении диссоциации иодисто-водородного газа было уже указано, что увеличение концентрации продуктов распада ведет к уменьшению диссоциации и наоборот. Таким образом, изменение действующей массы веществ может тоже влиять на направление реакции. В виду этого при различных равновесиях большое влияние на направление реакции оказывает летучесть и нерастворимость образующихся веществ. Благодаря этим свойствам вещества легко уходят из сферы действия, активная масса их сокращается, и реакция осуществляется в известном направлении. Примеры этому мы имели при получении хлоро- и фтороводорода из их солей действием крепкой серной кислоты.

При обливании хлористого натрия крепкой серной кислотой происходит реакция:



Если бы хлороводород не удалялся, то реакция эта быстро достигла бы равновесия, после чего количества всех четырех действующих веществ оставались бы неизменными. Благодаря летучести хлороводорода этого не происходит; хлороводород все время уходит из системы, и на место ушедшего количества его тотчас же образуется новое. Реакция, таким образом, все время передвигается в сторону образования хлороводорода и может дойти до конца.

Другой пример перемещения равновесия благодаря образованию нерастворимого вещества мы имели при получении хлорноватой кислоты по уравнению:



Реакция идет в водном растворе. Пусть концентрации всех четырех веществ будут c_1, c_2, c_3, c_4 . Тогда по закону массового действия

$$\frac{c_1 c_2}{c_3 c_4} = k.$$

Предположим для простоты, что $k = 1$ и что первоначальная концентрация AgClO_3 и HCl равна одной грамм-молекуле в литре. После установившегося равновесия она будет x , тогда концентрация AgCl и HClO_3 будет $1 - x$, и вышеприведенное уравнение выразится так:

$\frac{x^2}{(1-x)^2} = 1$, откуда $x = 0,5$, т.-е. после равновесия концентрация каждого из четырех присутствующих веществ равна 0,5 грамм-молекулы в литре. Вывод этот сделан при том предположении, что все четыре вещества одинаково хорошо растворимы во взятом количестве воды. На самом деле это не так, растворимость AgCl очень мала: 0,00152 гр. или 0,000015 грамм-молекулы в литре. Большей концентрации хлористое серебро в растворе достигнуть не может. Подставив поэтому вместо c_3 величину 0,000015, получим:

$$\frac{x^2}{0,000015(1-x)} = 1,$$

откуда x определится $= 0,0077$. Столько, следовательно, останется в растворе AgClO_3 и HCl , хлористого же серебра выпадает в осадок $1 - 0,0077 = 0,9923$, т.-е. реакция практически дойдет до конца.

Наконец, весьма важным для определения направления реакции является следующее правило, известное под именем принципа Леша-

телье. При изменении какого-либо условия, влияющего на состояние химического равновесия системы веществ, происходит такая реакция, которая стремится вызвать изменение противоположное первому. Поясним это правило на ряде примеров.

Мы *повышаем* температуру. Тогда должны, следовательно, пойти реакции, сопровождающиеся поглощением тепла и стремящиеся, таким образом, *понижить* температуру. И действительно, при повышении температуры жидкости испаряются; твердые вещества плавятся и растворяются, если растворение их сопровождается поглощением тепла, и выделяются из раствора в обратном случае. Диссоциация веществ, распадающихся с поглощением тепла, увеличивается с повышением температуры (H_2O , HCl , HBr), в обратном случае уменьшается (озон, перекись водорода). Если реакция не поглощает и не выделяет тепла, то повышение температуры не оказывает на нее влияния.

Мы *усиливаем* давление. Тогда должны идти реакции, сопровождающиеся уменьшением объема, так как они стремятся *ослабить* давление. Твердые вещества плавятся при возрастании давления, если при этом уменьшается объем (лед); при увеличении же объема при плавлении расплавленные, наоборот, застывают (парафин). Повышение давления увеличивает растворимость солей, так как при растворении обыкновенно наблюдается сокращение объема. Диссоциация, сопровождающаяся увеличением объема, уменьшается под давлением ($\text{J}_2 = 2\text{J}$; $2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2 + \text{O}_2$) и наоборот. Диссоциация, протекающая без изменения объема, не зависит от давления ($2\text{HCl} = \text{H}_2 + \text{Cl}_2$). Под тот же принцип подводится и действие массы. Если в равновесии $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ мы *увеличим* концентрацию водорода, напр., то диссоциация тотчас идет назад, возникает, следовательно, процесс, стремящийся *уменьшить* концентрацию водорода.

ХІІІ.

Сера и ее аналоги.

Сера. Местонахождение, получение и очищение серы. Аллотропные модификации кристаллической серы. Диаграмма различных состояний серы. Соединения серы с водородом. Получение и свойства сероводорода. Сероводородная кислота. Кислые и средние соли. Горение сероводорода. Восстановление сероводородом. Применение сероводорода в аналитической практике. Многосернистый водород. Кислородные соединения серы. Двухокись серы или сернистый ангидрид, получение и свойства. Сернистая кислота и ее соли. Сернистая кислота как восстановитель. Реакция между сернистой и иодноватой кислотой. Беление сернистой кислотой. Реакция между двухокисью серы и сероводородом. Трехокись серы или серный ангидрид, его получение и свойства. Серная кислота. Контактный и камерный способы ее получения. Свойства серной кислоты: труднолетучесть, отношение к воде. Серная кислота как конденсационное и окислительное средство. Продажные сорта серной кислоты. Надсерная кислота. Тиосерная кислота. Гидросернистая кислота и ее соли. Тионовые кислоты. Соединения серы с хлором. Хлористый сульфур и хлорсульфовая кислота. Структурные формулы. Установка строения серной кислоты. Селен и теллур и их соединения. Сопоставление свойств элементов группы серы.

Сера. Сера встречается в природе как в свободном, так и в связанном состоянии. Богатые залежи свободной серы находятся в Европе, в Сицилии, и в Америке, в Луизиане. В связанном состоянии сера встречается в соединении с металлами в виде различных колчеданов, блесков и обманок, а также в виде кальциевых солей серной кислоты, которые под именем гипса и ангидрида образуют целые горы.

Свободная сера для отделения от сопровождающей ее каменистой породы обыкновенно выплавляется. В Америке выплавка эта поставлена весьма рационально: залежи отапливаются перегретым паром, и расплавленная им сера выдавливается на поверхность земли. В Сицилии пользовались кострами, сжигая часть серы внутри больших куч и расплавляя полученным теплом остальное количество материала. Такой способ связан с потерей больших количеств серы (до $\frac{1}{3}$) и ведет, кроме того, к заражению окружающего воздуха едким сернистым газом.

Выплавленная сера очищается возгонкой из чугунной реторты в большую кирпичную камеру. Пока температура камеры низка, пары серы переходят прямо в твердое состояние и осаждаются в виде тонкого бледно-желтого порошка, известного под именем серного цвета. Когда камера нагреется до 120° , сера плавится и собирается жидким слоем на дне камеры, откуда выпускается в формы и отливается в них слегка коническими палочками (черенковая сера).

Разломив такую палочку, мы можем найти в ней небольшие пустоты, наполненные призматическими кристаллами моноклинической системы. При внимательном рассмотрении в лупу кристаллы эти оказываются составленными из других мелких кристалликов, октаэдров ромбической системы.

Естественное объяснение этого явления таково. При застывании расплавленной серы она закристаллизовывалась сначала моноклиническими призмами, при лежании же призматическая сера перешла в октаэдрическую, которая, следовательно, при обыкновенной температуре является более устойчивой. Опыт вполне подтверждает такое предположение. Наполнив расплавленной серой глиняный тигель и подождав, пока на поверхности жидкости образуется твердая корка, пробивают последнюю и выливают из-под нее незастывшую серу. Сняв затем корку, находят стенки тигля усаженными длинными прозрачными янтарно-желтыми призмами. Точка плавления этих игл— 119 , плотность— $1,96$. При остывании иглы более или менее быстро начинают утрачивать свою прозрачность, бледнеют и распадаются на октаэдры, удельный вес которых— $2,07$, а точка плавления— $112,8^{\circ}$. Таким образом, сера встречается в двух аллотропных видоизменениях различной кристаллической формы, связанных взаимными переходами. Точное исследование обнаруживает и точку перехода: она лежит при $95,5^{\circ}$. Выше этой температуры устойчива призматическая сера, ниже — октаэдрическая. Поэтому и при кристаллизации серы из растворов (она растворяется, напр., в сероуглероде, бензоле, керосине) при температуре ниже точки перехода выпадает октаэдрическая сера, выше — призматическая. Обе модификации разнятся и по содержанию энергии. Переход призматической серы в октаэдрическую сопровождается выделением тепла $0,8$ Кал. на грамм-атом (32 гр.) серы. Образование этого видоизменения при охлаждении вполне отвечает правилу Лешателье также, как и следующие явления: точка перехода, а равным образом и точки плавления обеих модификаций повышаются с давлением, ибо октаэдрическая сера плотнее призматической и твердая плотнее жидкой. При повышении давления, следовательно, должна образовываться из жидкой серы твердая и из призматической октаэдрическая, так как этот процесс, сопровождаясь уменьшением объема, понижает давление.

При помощи диаграммы (рис. 43) различные состояния серы иллюстрируются следующим образом. Треугольник $O_1O_2O_3$ ограничивает область устойчивости призматической моноклинической серы S_m . Линия O_1I есть кривая давления пара октаэдрической серы: O_1 —ответчающий точке перехода тройной пункт, в котором возможно одновременное существование призматической, октаэдрической и газообразной серы O_1O_2 —кривая давления пара призматической серы: O_2 —ответчающий точке плавления последней модификации второй тройной пункт, в котором могут встретиться призматическая, жидкая и газообразная серы; линия O_1O_3 —общая обеим модификациям серы, она отвечает перемещению точки перехода с повышением давления; линия O_2O_3 —общая жидкой и призматической сере, она соответствует передвижению точки плавления последней модификации с давлением; точка O_3 —третий тройной пункт, в котором могут существовать совместно октаэдрическая, призматическая и жидкая сера. Пунктирная линия O_1O (продолжение линии IO_1) отвечает неустойчивому перегретому состоянию октаэдрической серы; точка O —соответствующий температуре плавления последней модификации четвертый тройной пункт, где могут встретиться октаэдрическая, жидкая и газообразная серы. Этот пункт лежит, конечно, на продолжении IO_2 , линия же OO_3 отвечает повышению точки плавления октаэдрической серы с давлением; она продолжается линией O_3III , общей октаэдрической и жидкой сере. Таким образом, область, ограниченная кривой IO_1O_3III , принадлежит октаэдрической ромбической сере S_p ; область жидкой серы— IO_2O_3III , газообразной— IO_1O_2II .



Рис. 44.

Если мы положим куски черенковой серы в круглодонную колбочку и станем нагревать, то при 120° (температуре плавления призматической модификации) сера расплавится в светло-желтую подвижную жидкость. При дальнейшем нагревании жидкость эта делается более вязкой и при 250° превращается в темно-красную массу, столь густую, что она не вытекает из перевернутой вверх дном колбы. Если будем

греть дальше, то снова наступит разжижение, и при 450° , наконец, жидкость закипает, образуя красно-бурые пары. При медленном охлаждении все стадии нагретой серы проходятся в обратном порядке. Если же ее охладить быстро, вылив, напр., в холодную воду, то получается каучукообразная, тягучая, просвечивающая масса, быстро теряющая, однако, эти свойства, превращаясь при лежании в октаэдрическую серу. Последняя является при обыкновенных условиях наиболее устойчивой формой относительно всех других кристаллических и аморфных видоизменений серы, которых известно, и кроме описанных, еще несколько.

В различных видоизменениях существует, повидимому, сера и в газообразном состоянии. Измерения плотности ее пара приводят к заключению, что молекулярный вес газообразной серы меняется с температурой: лишь при 1000° он достигает величины S_2 , при точке кипения (450°) превышает величину S_6 и в промежуточных температурах показывает и промежуточные величины. Определение молекулярного веса серы в растворе криоскопическим методом приводит к величине S_8 . Таким образом, в парах молекулы серы диссоциируют при нагревании, переходя от S_8 через S_6 и S_4 в S_2 . Так как превращение совершается при нагревании, то оно должно идти с поглощением тепла, а так как оно сопровождается увеличением объема, то должно совершаться и при уменьшении давления, что действительно и наблюдается.

Сера не имеет ни вкуса, ни запаха, в воде практически нерастворима, но при некоторых условиях образует коллоидальные растворы.

С кислородом соединяется уже при обыкновенной температуре, но чрезвычайно медленно, при 100° в чистом кислороде сгорание серы весьма заметно, а при 282° она уже воспламеняется.

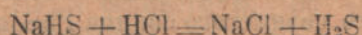
Сера образует соединения почти со всеми элементами. Со многими металлами она реагирует непосредственно, некоторые горят в парах серы (натрий, медь, серебро и пр.), другие, будучи смешаны с серой в порошкообразном состоянии, соединяются с ней при нагревании со вспышкой (цинк, железо). При этом образуются сернистые металлы Na_2S , Ag_2S , ZnS и т. д. С некоторыми металлами сера образует по несколько соединений, сходных по типу с кислородными; с оловом, напр., известны соединения SnS и SnS_2 , с медью Cu_2S и CuS и т. д. С водородом сера образует несколько соединений; самое важное из них—сероводород формулы H_2S .

Сероводород. Это соединение может образоваться из элементов, если смесь водорода с парами серы пропускать через нагретые трубки; реакция обратима и, следовательно, не полна.

Сероводород представляет из себя бесцветный газ отвратительного запаха гнилых яиц. В испорченных яйцах этот газ и образуется при

разложении белковых веществ, в состав которых на ряду с другими элементами (углеродом, азотом, кислородом) входят водород и сера. При охлаждении сероводород сгущается в бесцветную жидкость, кипящую при -61° и застывающую при -90° . Сероводород растворим в воде и подчиняется закону Генри. При 0° вода поглощает около 5 своих объемов газа, при 20° —всего 2,7.

Раствор сероводорода в воде окрашивает лакмус в красный цвет и обладает свойствами кислоты. Кислота эта отличается от рассмотренных нами ранее между прочим тем, что у нее два водорода могут быть замещены металлами. Отсюда является возможность образования двух рядов солей: одновалентный металл натрий, напр., может заместить или один пай водорода, или сразу два, тогда получатся соли NaHS и Na_2S . Первая соль содержит еще один кислотный водород и потому называется „кислой“ солью в отличие от второй „средней“ соли. Названия эти отнюдь не характеризуют реакции солей (на лакмус, напр.), и потому для избежания недоразумений предлагали называть соли первого типа гидросолями, второго же полными или нормальными солями. Чтобы получить гидросоль многовалентного металла, кальция напр., мы должны заместить пай водорода эквивалентом его, т.-е. $\frac{\text{Ca}}{2}$, тогда получим $\frac{\text{Ca}}{2} \text{HS}$ или $\text{Ca} (\text{HS})_2$. Полная средняя соль того же металла будет CaS . Эти соли пригодны для получения из них сероводорода действием других кислот по уравнениям:



Обыкновенно употребляют железную соль FeS , получаемую прямым сплавлением железа с серой, и соляную кислоту:



Реакцию ведут в кипловом аппарате.

Сероводород горюч; при достаточном доступе кислорода он сгорает в воду и двуокись серы:



в противоположном случае (при горении в узком цилиндре, напр.) большая часть серы остается нетронутой и осаждается на стенках сосуда желтым налетом.

Сероводород — непрочное соединение, теплота его образования всего 2,7 Кал.; поэтому он легко диссоциирует при пропускании через до-красна нагретую в одной части стеклянную трубку, при чем освобожденная сера осаждается на холодных стенках. По той же причине

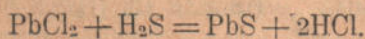
сероводород легко отдает свой водород другим веществам и является таким образом энергичным восстановителем. Сероводородная вода мутнеет, напр., на воздухе от выделяющейся серы, водород же, с которым последняя была связана, окисляется в воду.

При пропускании сероводорода через иодную воду образуется иодоводород, и тоже освобождается сера:



Эта реакция применима даже для получения растворов иодоводородной кислоты.

Сероводород неизменно применяется в аналитических лабораториях для отделения и опознавания металлов в растворах их солей. Применение это основано на различии в характере сернистых металлов. Некоторые из них (сернистый натрий, напр.) легко растворимы в воде; другие (сернистое железо) разлагаются даже разбавленными кислотами с выделением сероводорода; третьи, наконец, разбавленными кислотами не разлагаются. Сернистые соединения последней категории (металлов—свинца, меди, ртути и др.) могут поэтому осаждаться сероводородом из кислых растворов их солей по следующему примерному уравнению:



Таким образом, имея подкисленный раствор смеси железной и свинцовой солей, мы можем высадить из него свинец при помощи сероводорода в виде черного сернистого свинца PbS , железо же останется в растворе и может быть отфильтровано. Из фильтрата легко осадить затем и железо в виде FeS , если позаботиться о нейтрализации образующейся при реакции осадки кислоты.

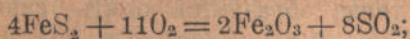
Сернистые металлы окрашены большею частью в яркие характерные цвета: сернистый цинк (ZnS), напр., белого цвета, сернистый свинец (PbS) черного, сернистый марганец (MnS) телесного, сернистая сурьма (Sb_2S_3) оранжевого и т. д. По цвету образующегося сернистого соединения иногда можно поэтому определить, с солью какого металла мы имеем дело. Черным цветом сернистого свинца пользуются также для открытия присутствия сероводорода в воздухе, для этой цели употребляют влажную фильтровальную бумагу, пропитанную свинцовой солью. Впрочем, и обоняние наше представляет весьма чувствительный реактив на сероводород.

Сероводород ядовит: присутствие 0,5% этого газа по объему делает воздух уже непригодным для жизни. Работы с сероводородом должны поэтому всегда производиться под тягой. Повидимому с сероводородом экспериментировал уже Либавий (1595).

Многосернистый водород. Кроме вещества состава H_2S , сера образует с водородом еще другие соединения формул H_2S_2 и H_2S_3 . Они получаются разложением слабой соляной кислотой соответственных многосернистых соединений натрия и кальция (Na_2S_2 , Na_2S_3 , CaS_2), которые, в свою очередь, готовятся кипячением водных растворов нормальных сероводородных солей с серой. H_2S_2 и H_2S_3 представляют темно-желтые жидкости, кипящие около 75° и легко распадающиеся на H_2S и S .

Кислородные соединения серы. Известны четыре окисла серы: S_2O_3 , SO_2 , SO_3 и S_2O_7 ; наиболее важными из них являются двуокись, SO_2 , и трехокись, SO_3 .

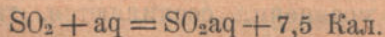
Двуокись серы или сернистый газ. Двуокись серы может быть получена разными способами; между прочим непосредственно из элементов при сгорании серы, а также при обжиге сернистых металлов, напр., сернистого железа по уравнению:



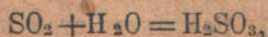
железо получается при этом в виде окиси.

Двуокись серы представляет бесцветный газ с резким всем знакомым запахом горячей серы, от которого першит в горле. Газ этот довольно легко сгущается при охлаждении до -10° в бесцветную, подвижную жидкость, кипящую при -8° и застывающую при -73° .

Сернистый газ легко растворим в воде: при 0 поглощается 70 объемов, при 20° — 40. Растворение сопровождается выделением значительного количества тепла;



При кипячении раствора весь газ из него удаляется. Подобно сероводородной воде водный раствор сернистого газа показывает кислую реакцию, что представляется сначала не совсем понятным, так как двуокись серы не содержит водорода и не может поэтому быть кислотой. Приходится допустить взаимодействие сернистого газа с водой по уравнению:



и присутствие в водном растворе двуокиси серы вещества формулы H_2SO_3 , которое получило название сернистой кислоты. Двуокись серы

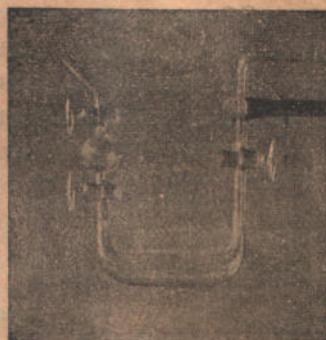
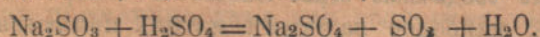
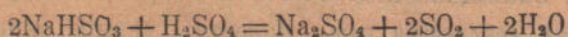
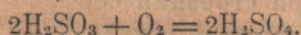


Рис. 45. Грубка для сгущения двуокиси серы в жидкость. Сухой газ пропускается через эту толстостенную трубку, окруженную охлаждающей смесью из снега с солью. При помощи шарика на левом колене можно отделить часть полученной жидкости.

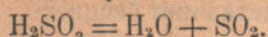
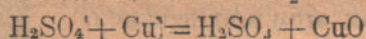
является тогда ангидридом этой кислоты. Безводная сернистая кислота, однако, нам неизвестна, и при попытках получения ее образуется всегда смесь $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Зато известны соли этой кислоты, и так как она двуосновна, т.-е. может давать два ряда солей, то существуют как кислые соли состава NaHSO_3 , так и нормальные средние, Na_2SO_3 , CaSO_3 . Из этих солей удобно получать сернистый газ, разлагая их крепкой серной кислотой:



Обыкновенно поступают таким образом: в концентрированную серную кислоту приливают по каплям крепкий раствор кислого-сернисто-кислого натрия (продажного бисульфита) или наоборот. Сернистая кислота легко поглощает кислород воздуха и переходит при этом в серную:



Серная же кислота может обратно отдавать свой кислород при нагревании, напр., с медью, и тогда образуется опять сернистая кислота, сейчас же распадающаяся на SO_2 и воду:

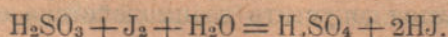


Таким образом, мы имеем еще новый способ получения сернистого газа, часто применяемый в лаборатории. Медь берут в виде стружек и, облив их в колбе крепкой серной кислотой, слегка подогревают на железной сковороде, на которой насыпан слой песка (песчаная баня). Вместо меди можно взять серебро или ртуть. Образовавшийся металлический окисел не остается при этом неизменным, а реагирует с избытком серной кислоты, образуя соответственную сернокислую соль:

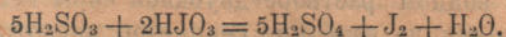


Три последние уравнения соединяются, таким образом, в одно следующее: $2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Cu} = \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{CuSO}_4$.

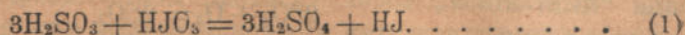
Сернистый газ можно осушать крепкой серной кислотой. В виду способности соединяться с кислородом сернистая кислота является хорошим восстановителем. С иодом она реагирует, напр., превращая его в иодоводород следующим образом:



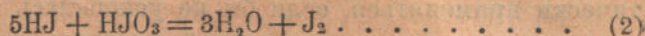
Весьма интересна реакция окисления сернистой кислоты при помощи иодноватой (HJO_3). Результат этой реакции такой: образуется серная кислота и иод:



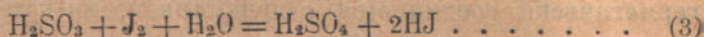
Взаимодействие совершается, однако, в несколько стадий. Сначала сернистая кислота восстанавливает иодоватую до иодоводорода:



Образовавшийся иодоводород мгновенно окисляется иодоватой кислотой в иод:



Но, пока есть еще сернистая кислота, свободный иод тотчас же обратно восстанавливается ею в иодоводород, как только что было указано:



Таким образом, эти три реакции последовательно повторяются до тех пор, пока вся сернистая кислота не окислится. Тогда сразу происходит выделение свободного иода, что обнаруживается весьма ярко, если предварительно было прибавлено к смеси несколько крахмального клейстера. Взаимодействие это весьма удобно для демонстрирования скорости реакции и ее зависимости от концентрации действующих веществ и температуры. Время измеряют при помощи хронометра или метронома, отсчитывая его удары от момента смешения реагирующих растворов до появления синего окрашивания жидкости.

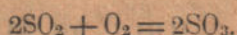
Сернистая кислота действует обесцвечивающим образом на некоторые красящие вещества (на окраски живых цветов, напр., роз, гвоздик и др.). При этом не происходит, однако, окисления краски, как при действии хлора, а только образование бесцветного соединения с сернистой кислотой, при разрушении которого цвет может и восстановиться. Действием серного газа пользуются для белины шерсти и шелка. При этом необходима хорошая промывка товара, чтобы удалить образовавшиеся бесцветные соединения естественной окраски волокна с сернистой кислотой. По отношению к сероводороду сернистый газ является окислителем, действуя по следующему уравнению:



Оба участвующие в этой реакции вещества содержатся в вулканических газах, и приведенным взаимодействием объясняется, вероятно, образование серы на вулканах.

Двуокись серы находит себе применение в различных областях химической техники и имеется на рынке в жидком виде. Много применяются также нормальная натриева соль и кислые сернистые соли натрия и кальция.

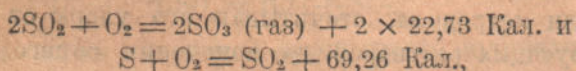
Трехокись серы. Двуокись серы может присоединить еще кислород и переходит при этом в трехокись:



Реакция эта не только при обыкновенной температуре, но даже и при нагревании идет столь медленно, что совсем не могла бы практически применяться, если бы не ускорялась значительно действием катализаторов (мелкоразделенной платины, окиси железа). Поэтому для осуществления процесса в небольшом масштабе пропускают хорошо высушенную смесь сернистого газа и кислорода через трубку, содержащую подогреваемую снаружи платиновую чернь. Трубка герметически соединяется с приемником, из которого избыток газа отводится в тягу (рис. 46).

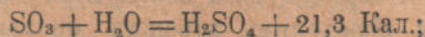
Трехокись серы представляет бесцветную жидкость, кипящую при 46° и при охлаждении застывающую в прозрачную кристаллическую массу, плавящуюся при 15° . При хранении это вещество видоизменяется: меняет свою кристаллическую форму, точку плавления и является в виде белых, блестящих как шелк, легко возгоняющихся иголок. Второе видоизменение имеет удвоенный молекулярный вес S_2O_6 .

Если мы сравним теплоты реакции:



то заметим, что при соединении с серой первых двух атомов кислорода выделяется 69,26 Кал., т.е. по 34,63 Кал. на атом, третий же атом, соединяясь с SO_2 , освобождает лишь 22,73 Кал. и является поэтому менее прочно связанным.

Трехокись серы жадно соединяется с водой, образуя серную кислоту:



из серной кислоты может быть получена обратно отнятием от нее воды при помощи пятиокси фосфора. Трехокись серы является, следовательно, ангидридом серной кислоты. Серный ангидрид сильно дымит на влажном воздухе, образуя густые, белые клубы серной кислоты и с водою реагирует с почти взрывной силой.

Серная кислота. Серная кислота и в технике в большом масштабе готовится по тому же методу, о котором только что была речь. Сернистый газ получается обжиганием колчедана и поступает из колчеданных печей еще с достаточным количеством кислорода. Неизбежная примесь азота не вредит реакции, но тщательное очищение газов от пыли и в особенности от мышьяка (As_2O_3), который обычно

образуется при обжиге колчеданов, необходимо. Иначе последнее вещество быстро „отравляет“, делает недействительным катализатор. Очищенные и осушенные газы проходят через „контактный“ аппарат с платиновыми или железноокисными катализаторами и образуют серный ангидрид. Реакция ведется в довольно узких пределах температуры 400—600°. Полученный серный ангидрид, довольно сильно

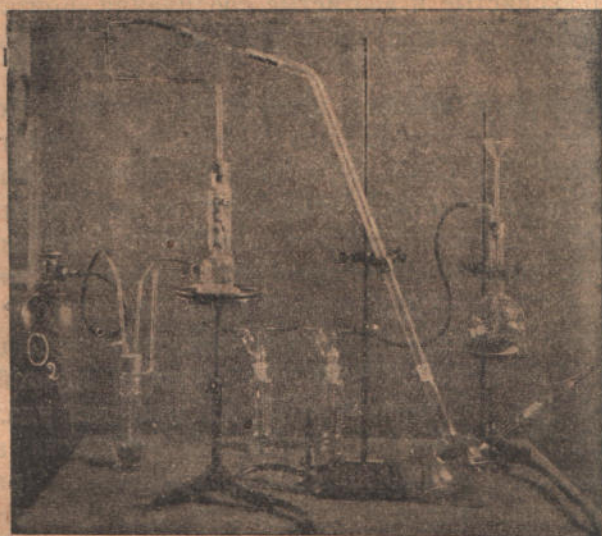
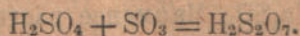


Рис. 46. Получение серного ангидрида. Двуокись серы добывается в колбе влево и, тщательно осушаясь в двух промывных склянках с серной кислотой, смешивается с кислородом из бомбы. Смесь газов проходит еще через осушительную турму, наполненную налитанной серной кислотой кусками пемзы, и попадает, наконец, в трубку, где под влиянием катализатора, платнированного асбеста, происходит при слабом нагревании окисление двуокиси в трехокись, которая и собирается в шарообразном приемнике.

разбавленный посторонними газами, вводится сначала в серную кислоту и образует с нею пирсерную ($H_2S_2O_7$):



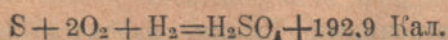
Разбавляя последнюю водой, можно получить серную кислоту любой крепости. При нагревании пирсерной кислоты от нее легко отщепляется летучий серный ангидрид, который получается, таким образом, в чистом виде.

Кроме этого „контактного“, есть еще другой старый „камерный“ способ получения серной кислоты. Он основан на окислении серни-

стой кислоты кислородом воздуха при участии газообразного катализатора (двуокиси азота). Реакция ведется в больших свинцовых камерах (откуда и название способа), в которые вводятся сернистый газ, водяной пар, воздух и необходимое количество двуокиси азота. По этому способу получается сильно разбавленная кислота; ее сгущают затем, выпаривая воду, до 98%-ной крепости. Сырая кислота, полученная по камерному способу, содержит в растворе сернокислый свинец, мышьяковистые и азотистые соединения. Контактная кислота от этих примесей свободна, но в ней можно открыть присутствие железа.

Очищают серную кислоту перегонкой, но при этом во всяком случае получается водная кислота. Безводную готовят из нее следующим образом. При охлаждении ниже 0° чистая кислота закристаллизовывается; кристаллы эти отжимают от незастывшего раствора в центрифугах, расплавляют и вновь дают помученной жидкости закристаллизоваться. Повторив эту операцию несколько раз, получают, наконец, кислоту, кристаллы которой плавятся при 10,5° и не меняют уже этой точки плавления при новом повторении описанного приема. Такая кислота имеет состав H₂SO₄. Она, однако, неустойчива и диссоциирует уже при 30°; серный ангидрид при этом удаляется, а вода задерживается. Так продолжается до тех пор, пока не получится 98%-ная кислота; тогда диссоциация прекращается. Припомнив, что такой же крепости кислота получается при упаривании водной кислоты, мы имеем основание считать серную кислоту с 2% воды за наиболее устойчивую. Она представляет собой маслянистую, тяжелую (уд. в. 1,84) жидкость, без цвета и запаха, перегоняющуюся при 338°. Перегонка сопровождается частичным разложением на серный ангидрид и воду, которые при охлаждении опять соединяются. Наличие такого разложения явствует из ненормальной плотности паров серной кислоты при точке кипения. При 450° диссоциация уже полная.

Теплота образования серной кислоты такова:



Серная кислота—сильная двуосновная кислота и образует два ряда солей типа NaHSO₄ и Na₂SO₄. Наименее растворимая соль ее—сернокислый барий, BaSO₄, к осаждению которого при помощи хлористого бария и обращаются для обнаружения присутствия серной кислоты:



Из свойств серной кислоты необходимо особо отметить следующие. Во-первых, труднолетучесть, благодаря которой серной кислотой весьма удобно пользоваться для вытеснения других легко летучих кислот

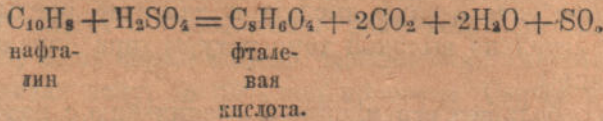
из их солей. Мы обращались к действию серной кислоты при получении фтороводорода, хлороводорода, сернистого газа. То же свойство позволяет употреблять серную кислоту в качестве среды для нагревания до сравнительно высокой температуры (при определении точек плавления, напр.).

Во-вторых, большое стремление к соединению с водой, выражаемое следующей теплотой растворения: $H_2SO_4 + aq = H_2SO_4 \cdot aq + 17 \text{ К}$. Поэтому смешение крепкой серной кислоты с водой надо производить осторожно, постепенно вливая кислоту в воду тонкой струей при постоянном помешивании. В противном случае разогревание может пойти так высоко, что часть воды сразу превратится в пар и разбрызгает кислый раствор. Эта жадность к воде со стороны серной кислоты позволяет применять ее для осушения газов в эксиккаторах (рис. 47 и 29) и промывных склянках. Серная кислота часто способствует реакциям, идущим с выделением воды, поглощая эту последнюю. Такие реакции, весьма многочисленные в органической химии, носят общее название „конденсации“, и серная кислота является, следовательно, хорошим конденсационным средством. На отнятии воды основана также реакция обугливания серной кислотой „углеводов“ (сахара, клетчатки и пр.). Вещества эти состоят из углерода, водорода и кислорода, при чем последние два элемента присутствуют у большинства углеводов в том же отношении, как в воде, так что состав углеводов можно выразить общей формулой $nC + mH_2O$. Свекловичный сахар, напр., имеет состав $C_{12}H_{22}O_{11} = 12C + 11H_2O$. При действии на него серной кислоты вода отнимается, и углерод освобождается. Подобные реакции являются причиной бурого окрашивания, постоянно приобретаемого серной кислотой при более или менее долгом соприкосновении с воздухом: она обугливает попадающую в нее из воздуха органическую пыль. Ожоги живых тканей, производимые серной кислотой, тоже связаны в значительной мере с водоотнимающим действием серной кислоты, соединенным еще с сильным разогреванием.

С водой серная кислота образует два определенных кристаллические соединения: $H_2SO_4 \cdot H_2O$ (кристаллизуется большими призмами и плавится при 7°) и $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$, плавящееся при $38,9^\circ$.

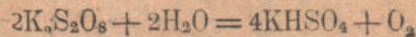
Наконец, нужно еще отметить способность крепкой серной кислоты отдавать в известных условиях свой кислород и являться, таким образом, окислителем. Пример такого действия серной кислоты мы видели в реакции ее на мель, когда последняя переходила в окись, а серная кислота восстанавливалась в сернистую. Окислительным образом может действовать серная кислота и на органические вещества в присутствии катализаторов. Так нафталин, напр., окис-

ляется в присутствии сернокислой ртути во фталевую кислоту по уравнению:



Серная кислота имеет огромное применение в химической промышленности и лабораторной практике. Она продается и в сыром и в чистом виде (уд. в. 1,84). Серный ангидрид имеется на рынке в запаянных жестянках. Кроме того, можно получать дымящую серную кислоту с различным содержанием серного ангидрида от 7 до 70 и более процентов.

Надсерная кислота, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Кислота эта получается при электролизе 50%-ной охлажденной серной кислоты. О механизме образования ее в этом случае будет сказано позже. Как сама надсерная кислота, так и соли ее легко разлагаются в водных растворах с выделением кислорода:

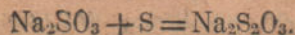


и являются поэтому сильными окислителями.

Надсерная кислота получается также при действии воды на перекись серы S_2O_7 . Последнее же соединение образуется из смеси сернистого газа с кислородом при тихом разряде с поглощением 13,8 Кал. Оно непрочное и самопроизвольно разлагается на двуокись серы и кислород.

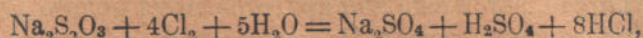
Рис. 47. Экссикатор для высушивания в безвоздушном пространстве над поглощающими водяные пары веществами (H_2SO_4 , КОН, CaCl_2 и пр.).

Тиосерная кислота. Эта кислота, называемая также серноватистой, в свободном состоянии неизвестна, соли же ее получают весьма легко, и одна из них, тиосернокислый натрий, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, находится в постоянном употреблении у фотографов. Получается эта соль нагреванием водного раствора сернистонагриевой соли с серой:



Она хорошо кристаллизуется с 5 мол. воды и известна под именем гипосульфита.

Тиосерноокислые соли легко окисляются и могут служить поэтому энергичными восстановителями. Хлор, напр., действует на раствор серноватистой соли следующим образом:



восстанавливая сам в хлороводород. Благодаря этой способности уничтожать хлор, тиосерноокислый натрий получил название *анти-хлора*, и находит применение для устранения остатка хлора при отбелке бумажной массы.

Антихлором пользовались также на войне для мокрых масок при защите от газовой атаки. Тиосерноокислый натрий смешивается в этом случае с содой (Na_2CO_3), которая нейтрализует образующуюся по вышеприведенному уравнению серную кислоту.

С иодом реакция идет несколько иначе:

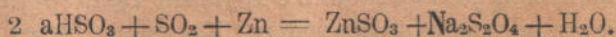


получается натриевая соль новой тетраиодовой кислоты и иодистый натрий. Это взаимодействие играет большую роль в аналитической химии, так как дает возможность объемным путем определять количество иода при помощи титров нового раствора тиосерноокислого натрия. Индикатором служит крахмальный клейстер. При помощи этого метода, носящего название *иодометрии*, можно определять как вещества, вытесняющие иод из иодистого калия, так и связывающие этот элемент в растворе известной концентрации. Количество выделенного иода в первом случае и оставшегося во втором титруется.

При подкислении растворов серноватистонатриевой соли серной или соляной кислотами выделяется сернистая кислота, и жидкость мутнеет от серы. В слабых растворах помутнение наблюдается не сразу, так как выделяющаяся сера остается сначала невидимой в растворе, пока не превысит концентрацию насыщения.

О применении тиосерноокислого натрия в фотографии будет речь позже.

Гидросернистая кислота. $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Эта кислота в чистом виде неизвестна, соли же ее готовятся в техническом масштабе и имеют разнообразное применение. Гидросернистый цинк получается при действии этого металла на сернистую кислоту $2\text{SO}_2 + \text{Zn} = \text{ZnSO}_3$. Нагревая соль готовится восстановлением кислого сернистокислого натрия по уравнению:



Она может быть получена также синтетически из водородистого натрия (aH) и сернистого ангидрида:



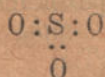
Гидросернистые соли являются энергичными восстановителями и, как таковые, очень много применяются на красильных и ситцепечатных фабриках. Гидросернистый натрий продается под именем гидросульфита и употребляется еще для приготовления целого ряда восстановительных препаратов, известных под именем ронгалитов, гиральдитов и гидросульфитов различных марок.

Тионовые кислоты. Кроме описанных соединений, сера образует еще целый ряд так называемых тионовых кислот состава $H_2S_2O_6$ (ди-тионовая кислота), $H_2S_3O_6$ (тритионовая), $H_2S_4O_6$ (тетратионовая) и $H_2S_5O_6$ (пентатионовая).

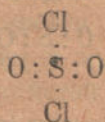
Об этих кислотах мы только упоминаем; они известны лишь в водных растворах и отличаются крайней непрочностью.

Структурные формулы. Формулы, которыми мы исключительно пользовались до сих пор, точно указывали нам, какие элементы входят в состав данного соединения и сколько атомов каждого элемента содержится в молекуле взятого вещества. Но эти формулы ничего не говорят о взаимной связи атомов в молекуле, а вместе с тем при изучении реакций мы можем иногда получить определенный ответ и на этот вопрос. Сделанные выводы мы записываем при помощи наглядных так называемых „структурных“ формул. Атомы изображаются в этих формулах так же, как и всегда, буквами, а связи между атомами — точками или черточками, при чем для образования одной связи каждые два атома тратят по одной валентности, для двойной связи по две и т. д. В некоторых простых случаях относительно связи атомов не может быть колебаний, напр.: $H \cdot Cl$; $H \cdot O \cdot H$; $Na \cdot O \cdot H$; $Cl \cdot O \cdot H$; $H \cdot S \cdot H$. В других же, более сложных, возможны различные комбинации, и построение наглядной формулы требует тогда знания подробной характеристики вещества по его реакциям. Возьмем в качестве примера серную кислоту и посмотрим, как знакомая нам ее формула может быть представлена более наглядной. Валентность серы может быть различна; это мы особенно ясно видим по ее соединениям с галогенами. С хлором, напр., сера образует соединения S_2Cl_2 , SCl_2 и SCl_4 , с бромом S_2Br_2 , с фтором, наконец, SF_6 . Последнее соединение (очень прочный газ, получаемый прямо из элементов) говорит нам, что сера может быть шестивалентной, но соединения с другими галогенами указывают и на возможность меньшей валентности. Какова же будет валентность серы в серной кислоте? Узнаем сначала, какова она будет в сернистом газе. Сернистый газ может быть между прочим получен из SCl_4 действием на нее воды по уравнению $SCl_4 + 2H_2O = 4HCl + SO_2$. В четыреххлористой сере сера четырехвалентна; все эти валентности

насыщаются при данной реакции кислородом, который двувалентен. Отсюда структурная формула сернистого ангидрида $O:S:O$, а серного, следовательно,



Сернистый ангидрид способен присоединять к себе два атома хлора и переходить в так называемый сульфурилхлорид, SO_2Cl_2 , строение которого можно предположить таким:



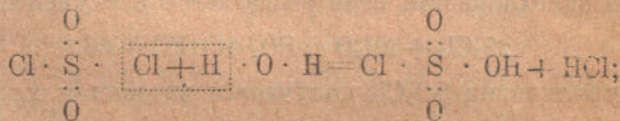
Вода разлагает это жидкое соединение с освобождением хлороводорода и образованием серной кислоты по уравнению



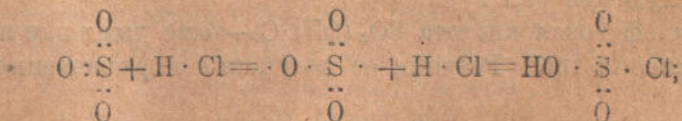
При помощи наглядных формул эта реакция изобразится следующим образом:



Для серной кислоты мы находим, таким образом, структурную формулу с шестивалентной серой и двумя водными остатками, вступившими на места хлоров в сульфурилхлориде. Формула эта подтверждается еще и существованием промежуточного соединения между серной кислотой и сульфурилхлоридом, содержащего только один хлор и один гидроксил в связи с группой SO_2 . Это вещество, носящее название хлорсульфеновой кислоты, может быть получено или неполным разложением сульфурилхлорида водой по уравнению:

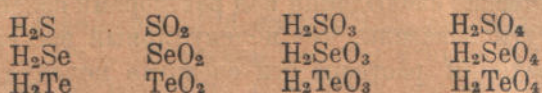


или непосредственным соединением серного ангидрида с хлороводородом:

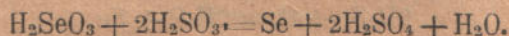


двойная связь между серой и одним из кислородов разрывается и превращается в простую, а освободившиеся при этом валентности насыщаются у серы хлором, а у кислорода водородом.

нений этих элементов вполне аналогичен соответственным соединениям серы, как это видно из следующего сопоставления:



Селен. Селен встречается в некоторых минералах в соединении с металлами: свинцом, серебром, медью, таллием. Иногда он сопровождает также серу в колчеданах. При обжиге этих колчеданов на ряду с сернистым ангидридом получается и селенистый, SeO_2 , который, однако, твердый; при растворении в воде он образует селенистую кислоту, H_2SeO_3 . В отличие от сернистой кислоты это вещество можно получить в чистом и даже кристаллическом виде. Селенистая кислота легко восстанавливается сернистой и образует селен:



Подобно сере, селен известен в нескольких аллотропных модификациях кристаллических и аморфных, взаимные отношения которых не изучены, однако, так хорошо, как у серы.

При восстановлении селенистой кислоты селен получается в виде красного хлопьевидного, аморфного осадка, довольно растворимого в сернистом углероде. При нагревании в течение некоторого времени до 100° он внезапно и со значительным выделением тепла превращается в кристаллический селен черно-серого цвета с металлическим блеском, уд. веса 4,8, с точкой плавления 217° и нерастворимый в сероуглероде. При расплавлении этого гексагонально кристаллизующегося селена получается темная вязкая жидкость, застывающая при быстром охлаждении в аморфную массу. Кроме того, известен еще кристаллический селен, изоморфный с моноклинической серой, т.е. не только кристаллизующийся с ней в одних и тех же формах одной и той же системы, но и обладающий способностью кристаллизоваться совместно с серой, образуя смешанные кристаллы¹⁾. В сероуглероде он растворим труднее серы.

Первая форма кристаллического селена, так называемый металлический селен, светочувствительна в том смысле, что значительно увеличивает свою электропроводность при освещении. Вероятно, под действием света (действенными оказываются красные и желтые лучи) образуется новая, хорошо проводящая ток модификация, которая исчезает опять в темноте. Селен кипит при 690° , но лишь при 1600°

¹⁾ Галогены хлор, бром и йод также вполне изоморфны.

плотность его пара достигает нормальной величины, отвечающей молекулярному весу Se_2 . Паевой вес селена $\text{Se} = 79,2$.

Криоскопические наблюдения над растворами селена в расплавленной хлорной ртути показали, что молекулярный вес его равен Se_8 , и лишь при разведении раствора эти сложные молекулы распадаются на более простые.

Несомненная аналогия с серой в свойствах свободного элемента весьма ярко проявляется и в его соединениях.

Селенистый водород, напр., имеет состав H_2Se ; получается действием разбавленных кислот на селенистое железо FeSe , представляет собой ядовитый, сильно раздражающий слизистые оболочки дыхательных путей газ; растворяется в воде, образуя жидкость со свойствами кислоты, которая при стоянии на воздухе выделяет аморфный селен вследствие окисления:



Из водных растворов многих солей селенистый водород осаждает ярко окрашенные селенистые металлы.

Нагретый селен сгорает на воздухе синим пламенем в твердый селенистый ангидрид, SeO_2 , который при растворении в воде образует селенистую кислоту, H_2SeO_3 , легко восстанавливающуюся в селен, как было указано ранее. При окислении селенистая кислота переходит в селеновую, H_2SeO_4 , представляющую из себя твердое кристаллическое вещество, плавящееся при 57° и жадно притягивающее воду, с которой образует гидрат $\text{H}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. При сгущении растворов селеновой кислоты получается сиропообразная жидкость, содержащая 96% кислоты, еще более тяжелая, чем серная кислота (уд. в. 2,7; серн. кисл. 1,84), но чрезвычайно с ней сходная. Селеновая кислота, однако, более сильный окислитель, чем серная; из соляной кислоты она выделяет, напр., хлор:



Теллур. Теллур весьма редкий элемент; по виду он сероватый с серебряным блеском металл, плавящийся при 450° и кипящий в безвоздушном пространстве при 550° ; хорошо проводит ток. Атомный вес его $\text{Te} = 127,5$. Известно также и аморфное видоизменение теллура. С водородом образует теллуристый водород H_2Te , ядовитый пахучий газ, получаемый из теллуристых металлов под действием сильных кислот. По свойствам это соединение сходно с сероводородом. При сгорании теллура получается TeO_2 , бесцветное кристаллическое вещество. Теллуристая кислота, H_2TeO_3 , довольно трудно растворима и очень непостоянна; водный раствор ее выделяет TeO_2 уже при 40° . Теллу-

ровая кислота совсем не похожа на серную и обладает очень слабыми кислотными свойствами; из воды она выделяется в кристаллах состава $\text{Te}(\text{OH})_6$ и, лишь теряя воду при нагревании, переходит в соединение H_2TeO_4 и затем в TeO_3 . Трехокись теллура отнюдь не обладает свойствами ангидрида: не реагирует с водой и основаниями.

С хлором селен и теллур образует соединения Se_2Cl_2 , SeCl_4 и TeCl_4 , со фтором SeF_6 и TeF_6 .

Теллур, как видно, гораздо менее сходен с селеном и серой, чем эти последние между собой. Некоторые относят его даже к другой группе элементов.

Селен, обладая способностью окрашивать стекло в розоватый цвет, употребляется в стеклянном деле для маскирования обычной от присутствия железа зеленоватой окраски стекла. Теллур покупают лишь для коллекций.

Таким образом мы познакомились еще с одной группой сходных между собою элементов. По типу водородного соединения с ними сходен и кислород, хотя, вообще говоря, этот трудно сгущаемый газ значительно отличается по своим свойствам от твердых и высокоплавящихся элементов группы серы. В некоторых отношениях отличия эти подобны, однако, тем, какие обнаруживает фтор сравнительно с другими галогенами. Так, несмотря на малый атомный вес фтора фтороводород—жидкость, тогда как остальные галогеноводороды—газы, тем труднее сгущаемые, чем меньше пай галогена. Точно так же и вода—жидкость, в то время как водородные соединения твердых серы, селена и теллура—газы. Это явление можно объяснить тем обстоятельством, что молекулярный вес жидкой воды значительно выше формулы H_2O , по опытам Рамсея он отвечает формуле H_8O_4 . Но и молекулярный вес фтороводородной кислоты даже в газообразном состоянии превышает формулу HF , а в жидком приближается, быть может, к формуле H_4F_4 . Фтороводород обладает значительно более слабыми кислотными свойствами, чем остальные сильные галогеноводородные кислоты. Водородные соединения элементов группы серы—сами уже очень слабые кислоты, неудивительно поэтому, что в воде кислотные свойства сведены почти на нет (хотя в очень слабой степени они все-таки остаются, как мы это увидим далее). В заключение приводим таблички, в которых сопоставлены некоторые константы рассматриваемых четырех элементов и их водородных соединений.

Изменения, как видно, происходят с указанными выше ограничениями, в общем правильно с возрастанием атомного веса.

Элементы.	Аллотропное видоизм.	Атомный вес.	Удельный вес.	Температуры		Валентность.
				плавления.	кипения.	
Кислород.	обыкновен. озон.	O = 16	1,17 (при -195,5)	-226°	-182,9° -119°	2. 4.
Сера.	моноклин. ромбическ.	S = 32,07	1,96 2,07	119° 114°	444,5°	2. 4. 6.
Селен.	красный серый	Se = 79,2	4,5 4,8	170°-180° 217°-220°	690°	2. 4. 6.
Теллур.		Te = 127,5	6,25	451°	1400°	2. 4. 6.

Водородные соединения.	Температуры			Удельный вес жидкости при темпер. кипения.	Молекулярн. скрытая теплота испарения.	Теплота образования газообразных.
	кипения при атм. давл.	плавления.	критическая.			
H ₂ O	100°	0°	+365°	0,958	9,65 К	+58,1
H ₂ S	-60°	-83°	+100°	0,87	4,49 "	+4,8
H ₂ Se	-42°	-64°	+137°	2,12	4,67 "	-24,6
H ₂ Te	0°	-48°		2,57		-34,9

Подчеркнем отмеченную в последнем столбце уменьшающуюся стойкость водородных соединений.

Подобное же явление наблюдаем и у галогеноводородных кислот:



Теплоты образования + 38 К + 22 К + 12 К + 4 К.

*) Все элементы берется в газообразном состоянии.

XIV.

Водные растворы кислот, оснований и солей.

Теория электролитической диссоциации в растворах. Отступления растворов кислот, оснований и солей от закона Вант Гоффа. Аналогия этому явлению в газах: диссоциация. Кислоты, основания и соли — электролиты. Прохождение электрического тока через растворы электролитов. Ионы. Законы Фарадея. Валентность ионов. Ионы элементарные и сложные. Ионы с атомистической точки зрения. Электроны. Примеры электролиза. Демонстрация законов Фарадея. Степень электролитической диссоциации и ее определение. Сила кислот и оснований в связи со степенью их диссоциации. Растворение металлов в кислотах. Каталитическое действие кислот. Закон разведения и константа диссоциации. Теплота нейтрализации сильных кислот сильными основаниями. Проявление свойств свободных ионов в растворах. Гидролиз.

Прежде чем переходить к изучению нового экспериментального материала, мы сделаем небольшую остановку, чтобы познакомиться с весьма интересной теорией *электролитической диссоциации* веществ в растворах. Эта теория позволяет нам объединять и рассматривать с одной общей точки зрения кажущиеся сначала совершенно разнородными области фактов, а такое объединение всегда выгодно для экономии наших сил при работе усвоения.

Исходным пунктом для теории является следующий факт: многие растворы показывают значительные отступления от закона Вант Гоффа. По этому закону, как указывалось ранее, осмотическое давление раствора равно тому газовому давлению, которое производило бы растворенное вещество в газообразном состоянии, занимая объем раствора при той же температуре. Однако многие вещества, целые классы веществ и как раз те, с которыми наиболее часто приходится иметь дело в области неорганической химии, а именно кислоты, основания и соли, отступают от закона Вант Гоффа и неизменно показывают в водных растворах более высокое, чем следует по теории, осмотическое давление. Измеряя, напр., осмотическое давление слабого раствора поваренной соли, мы нашли бы его почти вдвое большим против теоретического. Вычисляя же по этому давлению молекулярный вес хлори-

того натрия, мы получили бы величину почти вдвое меньшую, чем $\text{NaCl}=58,46$. К тождественным результатам привели бы и криоскопические или тонометрические измерения данного раствора. Для растворов сернистого натрия мы нашли бы еще более отступающие от теории величины: осмотическое давление в данном случае почти втрое выше теоретического.

Как же можно объяснить такое явление, сохранив в то же время в полной силе закон Вант Гоффа?

По воззрениям Вант Гоффа, состояние вещества в растворе уподобляется газовому. Естественно, что и для отступлений, обнаруживаемых растворами, мы будем искать аналогий среди газов. И такие аналогии, несомненно, имеются. В самом деле, разве хлор, бром и иод в газообразном состоянии не отступают от закона Дальтона и, будучи заключены в постоянный объем, не показывают при нагревании более высокого, чем следует по закону, давления? Сохраняя, наоборот, давление постоянным, мы найдем объемы большими и плотности газов следовательно, меньшими, чем ожидается по теории. Вычисленные по плотностям молекулярные веса тоже оказываются меньшими, чем величины Cl_2 , Br_2 и I_2 . Но для газов у нас готово уже и объяснение этого явления: вещества диссоциируют при нагревании, и в данном случае двухатомные молекулы элементов распадаются на одноатомные. Грамм-молекула всякого вещества занимает в газообразном состоянии при одинаковых условиях один и тот же объем. Если из одной грамм-молекулы (I_2) образуются две (2I), то понятно, что при неизменном давлении объем газа должен вдвое возрасти, и плотность его, следовательно, вдвое уменьшится; при неизменном же объеме вдвое возрастет давление. При неполной диссоциации плотность получает промежуточные величины, лежащие между нормальной, отвечающей формуле I_2 , и вдвое меньшей.

В газообразном состоянии диссоциация весьма часто наблюдается и у сложных веществ, вспомним, напр., галогеноводородные кислоты, серную кислоту и др.

Не происходит ли подобной диссоциации и в растворах? Если бы она имела место, то отступления от закона Вант Гоффа нашли бы себе совершенно естественное объяснение.

Но на какие же составные части может диссоциировать хлористый натрий? На хлор и натрий,—это невероятно; натрий, мы знаем, бурно реагирует с водой, выделяя водород, а хлор обладает запахом и цветом. Может быть в реакции принимает участие вода, и поваренная соль распадается на NaOH и HCl —это тоже невероятно, ибо едкий натр, как известно, тотчас же реагирует с соляной кислотой, выделяя тепло и образуя хлористый натрий. Других предположений мы пока не можем

сделать и потому обозначим предполагаемые продукты распада поваренной соли через $\text{Na}\cdot$ и Cl' , где точка и штрих должны лишь указывать, что продукты эти не будут обычными элементами, например и хлором, такими, как мы их знаем в свободном состоянии.

Более определенные сведения о природе этих продуктов распада мы находим в совершенно другой области фактов, изучая прохождение электрического тока через растворы. Чистая вода, как мы знаем, не проводник, сахарный раствор тоже не проводит тока, соляной раствор проводит прекрасно. И не только поваренная соль, но всякие соли, а также кислоты и основания образуют при растворении в воде электролиты или проводники „второго класса“ по терминологии Фарадея. Таким образом, те же самые группы веществ, кислоты, основания и соли, растворы которых показывают отступления от закона Вант Гоффа, и лишь одни они оказываются также электролитами. Очевидно, между двумя категориями явлений имеется какая-то связь.

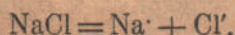
При прохождении тока через электролиты на электродах выделяются продукты распада растворенных веществ; при электролизе соляной кислоты, напр., или растворов хлористого цинка или хлористого натрия на аноде выделяется хлор, на катоде же в первом случае — водород, во втором — цинк, а в третьем — натрий, который тотчас же образует с водой едкий натр и освобождает водород. Вещества, выделяющиеся на электродах, не будут, очевидно, первичными продуктами распада растворенного вещества, так как освобождаются они в разных местах далеко друг от друга, первичные же продукты распада каждой молекулы естественно должны получаться вместе и затем передвигаться в противоположных направлениях к электродам, где они выделяются, наконец, уже в знакомом нам виде. Эти первичные продукты распада электролитов, странствующие в жидкости под влиянием тока, Фарадей назвал ионами. Чем же отличаются *ионы* от веществ, освобождающихся на электродах? Прежде всего своими электрическими зарядами. В этом нас убеждает зависимость между количеством прошедшего через раствор электричества и массой веществ, отложившихся на электродах. Эта зависимость, известная под именем первого закона Фарадея, выражается следующим образом: *количества веществ, отложившихся на электродах, пропорциональны количеству тока, прошед-*



Рис. 48. Прибор для обнаружения проводимости тока растворами электролитов. Если в стакан налита чистая вода, раствор сахара или соли, ток не пройдет и лампа не накаливается. Свечение лампы начинается тотчас же, как только в стакан наливает растворы кислот, оснований или солей.

шего через раствор. Без отложения веществ на электродах невозможно и прохождение тока, и так как отложению предшествует еще движение ионов, то естественный вывод, что *электричество движется вместе с ионами, переносится этими последними*. Ионы, следовательно, несут электрические заряды; те ионы, которые направляются к положительному полюсу, заряжены отрицательно,—они называются анионами; идущие к катоду „катионы“ заряжены положительно. Эти противоположные по знаку заряды должны быть одинаковы по величине, так как образуются ионы из электрически нейтральной молекулы.

Желая об'яснить отступления водных растворов кислот, оснований и солей от закона Вант Гоффа, мы допустили диссоциацию этих веществ в растворе, которую для хлористого натрия, напр., изобразили таким образом:



Теперь мы видим, что это допущение весьма удобно об'ясняет нам прохождение тока через те же растворы, при чем и относительно природы продуктов диссоциации мы получаем более определенное представление: это будут заряженные электричеством ионы. Воспользовавшись теми же изображениями, мы можем, следовательно, под точкой разумеать положительный заряд, несомый атомом натрия, а под штрихом—такой же отрицательный заряд, связанный с паем хлора.

Относительно величины ионных зарядов более определенные сведения дает нам второй закон Фарадея, по которому *при прохождении тока через ряд электролитов на электродах осаждаются вещества в химически эквивалентных количествах*. Если мы будем пропускать, следовательно, один и тот же ток через ряд растворов, содержащих:



то на всех анодах выделится одинаковое количество хлора, на катодах же эквивалентные ему количества водорода и металлов. В то время, как из первого раствора на катоде выделится $\text{H} = 1,008$ гр. водорода, из второго освободится $\text{Na} = 23$ гр. натрия, из третьего $\frac{\text{Zn}}{2} = \frac{65,37}{2}$ гр. цинка и из четвертого $\frac{\text{Al}}{3} = \frac{27,1}{3}$ гр. алюминия. Хлора же из всех растворов выделится по $\text{Cl} = 35,46$ гр. Таким образом, химически эквивалентными количествами элементов H , Cl , $\frac{\text{Zn}}{2}$, $\frac{\text{Al}}{3}$ перенесено по одинаковому количеству электричества, грамм-атомы же элементов алюминия и цинка перенесли бы первый втрое большее, второй вдвое

большее количество электричества, чем грамм-атомы водорода, хлора и натрия. Так как грамм-атомы заключают в себе одинаковое количество атомов и могут образовать, следовательно, одинаковое количество ионов, то естественный вывод отсюда, что ионы водорода, хлора и натрия однозарядны (H^+ , Cl^- , Na^+), ион цинка двухзаряден (Zn^{++}), алюминия же трехзаряден (Al^{+++}). Таким образом мы приходим к понятию о валентности ионов.

Ионы могут быть и сложного состава. $NaOH$, напр., распадается на одновалентные ионы Na^+ и OH^- хлорноватокальево-натриевая соль ($KClO_3$) на ионы K^+ и ClO_3^- , серная кислота в слабом растворе диссоциирует на три иона: $H_2SO_4 = 2H^+ + SO_4^{--}$. Различной валентностью могут обладать одновалентного состава ионы: в хлорном железе, напр., $FeCl_3$, железный ион, очевидно, трехвалентен, Fe^{+++} , в хлористом же, $FeCl_2$, двухвалентен, Fe^{++} . Опыт показывает, что для выделения на катоде одного грамм-атома водорода через раствор должно пройти 96494 кулон положительного электричества. Такое же количество электричества пройдет при выделении одного грамм-атома всякого другого одновалентного элемента; многовалентный потребует во столько раз больше, во сколько больше его валентность. Таким образом мы находим новое экспериментальное обоснование понятия о валентности и видим, что количества веществ, эквивалентные химически, оказываются в виде ионов эквивалентными и электрически (от знака заряда мы в данном случае отвлекаемся).

Итак кислоты, основания и соли диссоциируют в водных растворах на ионы, которые могут быть одновалентными или многовалентными, простыми или сложными.

Сатомистической точки зрения ионы представляют собой атомы или группы атомов, несущие определенные положительные или отрицательные заряды. И не трудно вычислить, какой заряд несет, напр., ион водорода. Грамм водорода несет $\frac{964,94}{1,008} = 95727$ кулон, атом водорода

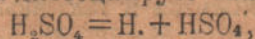
весит $\frac{1,5}{10^{24}}$ гр., следовательно, атом водорода в виде иона несет $\frac{15,8}{10^{22}}$

кулон. Это количество электричества получило название электрона. Внимательное изучение электрических разрядов через газы постепенно привело к взгляду, что электричество состоит из отдельных электрических частичек, как бы электрических атомов, положительных и отрицательных электронов, которые, соединяясь между собой, образуют нейтральные электрические молекулы (нейтроны).

Надо заметить, однако, что самостоятельное существование обнаружено до сих пор лишь для отрицательных электронов, которые с огромными скоростями движутся в так называемых катодных лучах

круковой трубки и в β -лучах, испускаемых радиоактивными веществами. По величине магнитного и электростатического отклонения оказалось возможным определить массу этих электронов, которая для катодных лучей равна $\frac{1}{1900}$ массы водородного атома, но с увеличением скорости сильно возрастает. Положительное электричество всегда связано с веществом, и говорить о положительных электронах и о соединении их с отрицательными в электрически нейтральные нейтроны можно лишь только гипотетически.

Электроны могут соединяться и с химическими атомами или их группами и образуют тогда заряженные ионы. Валентность иона будет отвечать числу заключенных в нем электронов. При электролитической диссоциации происходят, следовательно, два процесса: распад нейтральных молекул растворенного вещества и соединение продуктов распада с электронами. Понятно поэтому и полное несходство между элементарными ионами и самими элементами: последние мы знаем лишь в виде нейтральных молекул. При отнятии и у ионов зарядов, что происходит, напр., при электролизе, образуются свободные атомы элементов, которые или соединяются в молекулы и являются тогда предельными в обычном виде, или энергично действуют на присутствующие вещества: воду, электроды и пр. Явление электролиза нужно представлять себе, следовательно, таким образом. В раствор, содержащий наряду с нейтральными молекулами свободные ионы, мы погружаем полюсы батареи. Тогда движение ионов ориентируется: положительно заряженные катионы идут к катоду, связанные с отрицательными электронами анионы направляются к аноду. При соприкосновении с электронами ионы теряют свои заряды, нейтрализуя их противоположными электронами полюсов, и освобождают элементарные атомы или группы их. В случае хлористого цинка, напр., дело обстоит очень просто: ионы цинка и хлора, теряя свои заряды на электродах, выделяются первый в виде металла, второй в виде газа. При электролизе едкого натра мы встречаемся уже со вторичными реакциями: NaOH диссоциирует на ионы Na^+ и OH^- ; теряя свой заряд, ион натрия образует металлический натрий, а этот последний тотчас же реагирует с водой, образуя опять едкий натр и водород, так что на катоде выделяется водород; на аноде же гидроксиды, потеряв свои электроны, реагируют между собой, образуя воду и кислород. Таким образом электролиз водного раствора едкого натра сводится к разложению воды и к возрастанию концентрации едкого натра и катода. При электролизе серной кислоты возможны новые осложнения благодаря постепенной диссоциации: серная кислота диссоциирует сначала следующим образом:



и ватем уже ион HSO_4' распадается на H и SO_4'' . Если мы возьмем 50%-ную кислоту, то там будут лишь ионы H и HSO_4' . При электролизе такого раствора на катоде выделится водород, на аноде же два иона HSO_4' , потеряв свои заряды, соединятся вместе и образуют надсерную кислоту, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 = 2\text{HSO}_4$. Это и есть обычный способ получения надсерной кислоты. Соли ее образуются при электролизе кислых серно-кислых солей, напр., NaHSO_4 , который диссоциирует на H и NaSO_4' , два водородных иона дадут H_2 на катоде, два же аниона, слагаясь, образуют на аноде $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$. В слабых растворах серной кислоты присутствуют уже и двувалентные ионы SO_4'' ; нейтрализуя на аноде свои отрицательные электроны, группа SO_4 тотчас же реагирует с водой и образует серную кислоту и кислород, который и выделяется. Таким образом, электролиз слабой серной кислоты тоже сводится к разложению воды на ее элементы и к увеличению концентрации серной кислоты у анода.

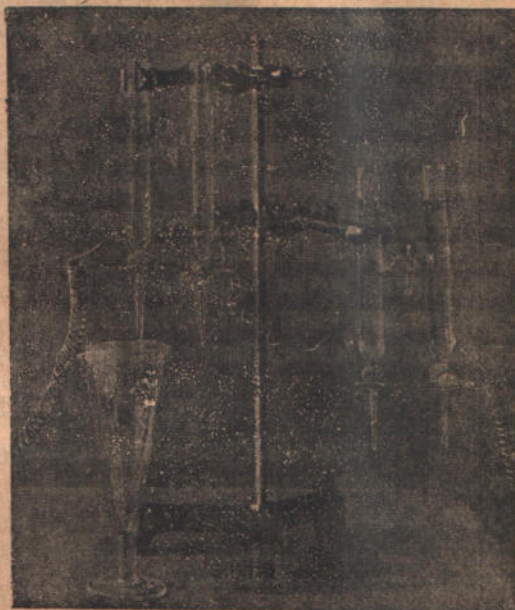
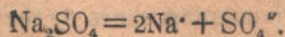


Рис. 49.

Рассмотрим еще электролиз сернокислого натрия. Эта соль диссоциирует следующим образом:

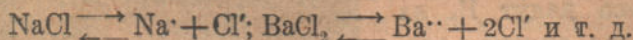


В силу вторичных реакций на катоде образуются, следовательно, NaOH и водород, на аноде H_2SO_4 и кислород.

Электролизом сернокислых солей щелочных металлов удобно воспользоваться для демонстрации закона Фарадея. (В два сосуда показанного на рисунке 49 устройства наливают растворы ($\frac{1}{10}$ нормальные) сернокислых солей, калия и натрия; прибавив нейтрального лакмуса, пропускают некоторое время ток и замечают, что жидкость в катодных трубочках сосудов окрашивается в синий цвет, в анодных же в красный. Прекратив ток, разобщают при помощи редных кранов ка-

одные пространства анодных и, сливая вместе кислую жидкость из анодной трубочки одного сосуда с щелочной из катодного пространства другого, убеждаются, что они как раз нейтрализуют друг друга, т. е. NaOH, KOH и H₂SO₄ образовались при электролизе в эквивалентных количествах.

Всякая диссоциация предполагает возможность обратной реакции и, следовательно, подвижного равновесия. Существует такое равновесие и при электролитической диссоциации между целыми нейтральными молекулами и продуктами их распада, заряженными ионами:



Равновесие это передвигается в сторону образования ионов с разбавлением растворов, что и обнаруживается по возрастающему в этом случае отступлению растворов от закона Вант Гоффа. Если мы обозначим через D наблюдаемое осмотическое давление (или все равно понижение точки замерзания или повышение точки кипения растворов), то эта величина будет в некоторое количество *i* раз более следющей по закону Вант Гоффа (*d*), так что:

$$D = id.$$

С разведением раствора множитель *i* увеличивается и стремится к некоторому максимуму, который для хлористого натрия, напр., будет 2, для хлористого бария 3, что и соответствует полной ионизации данных веществ, связанной в первом случае с удвоением, а во втором с утроением числа частиц в растворе.

В более концентрированных растворах диссоциация неполная, ионизирована только некоторая часть присутствующих молекул. Предположим, что мы имеем некоторый объем *V* раствора, содержащий одну грамм-молекулу поваренной соли, т. е. NaCl = 58,46 гр., и пусть некоторая часть α этого количества диссоциирована на свои ионы, тогда остальная не ионизированная часть будет $1 - \alpha$. Каждая молекула хлористого натрия образует 2 иона, следовательно, ионов в растворе будет 2α ; а всего отдельных частиц вместе с недиссоциированными молекулами $2\alpha + 1 - \alpha = \alpha + 1$. При полном отсутствии ионизации это число равнялось бы 1 (мы считаем ведь грамм-молекулами). Пропорционально увеличению числа отдельных частиц в растворе возрастает и коэффициент *i*, следовательно,

$$i = \frac{\alpha + 1}{1} = \alpha + 1.$$

Величину α называют *степенью диссоциации*, и мы видим, что она может быть определена при знании коэффициента *i*, легко находимого экспериментально путем криоскопических или тонометрических изме-

рений. Но со степенью диссоциации должна быть связана еще другая, легко измеримая величина, именно электропроводность.

Ведь по нашему предположению электричество передвигается в растворе только при помощи ионов, целые молекулы не принимают непосредственного участия в этом процессе. Естественно поэтому, что способность раствора проводить ток будет зависеть от двух причин: 1) от числа присутствующих в растворе свободных ионов и 2) от скорости их движения. Скорость движения свободных ионов тормозится вязкостью среды, а эта последняя уменьшается с повышением температуры. Таким образом скорость ионов и, следовательно, электропроводность в одном и том же растворе возрастает с температурой. С другой стороны, при неизменной температуре число свободных ионов увеличивается, как мы видели, с разбавлением раствора, и электропроводность при прочих равных условиях будет пропорциональна степени диссоциации.

Обозначив электропроводность (так называемую молекулярную электропроводность) раствора, содержащего одну грамм-молекулу электролита в объеме v через μ_v , мы имеем $\mu_v = K\alpha$ (I).
При бесконечно большом разведении, когда все молекулы диссоциированы и $\alpha = 1$, молекулярная электропроводность $\mu_{\infty} = K$ (II).

Разделив уравнение I на II находим:

$$= \frac{\mu_v}{\mu_{\infty} \alpha},$$

т.е. степень диссоциации равна отношению электропроводностей при данном и бесконечно большом разбавлении.

Каким же образом можем мы определить электропроводность?

Электропроводность есть величина обратная сопротивлению: чем лучше раствор проводит, тем меньше его сопротивление; поэтому к измерению последнего и сводится определение электропроводности. Делается же это при помощи комбинации аппаратов, носящей название мостика Уитстона (рис. 50). W — сопротивление испытуемого раствора, R — сопротивление, введенное из реостата, J — маленькая румкорфова спираль (переменный ток в данном случае необходим), ab — платиновая проволока на миллиметровом масштабе, T — телефон. Подобрал сопро-

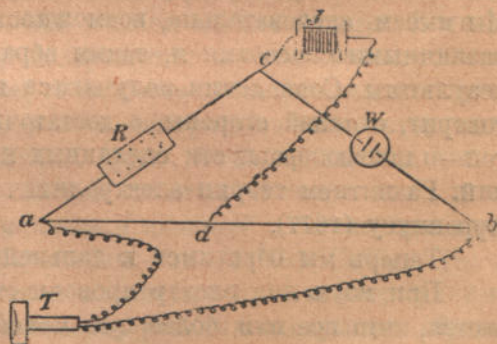


Рис. 50.

тивление R в реостате, передвигают контакт d по проволоке до тех пор, пока телефон не смолкнет; тогда в ответвлении aTb нет тока, и в этом случае $R:W = ad:db$, откуда, конечно, можно определить W и вычислить по нем электропроводность.

Таким образом, мы можем определить электропроводность раствора данной концентрации μ_v . Максимальная электропроводность (μ^{∞}) для солей наступает обыкновенно при разведении одной грамм-молекулы на объем от 2000 до 5000 литров. Для пваренной соли электропроводность раствора содержащего одну грамм-молекулу в литре, равна при $18^\circ 74,4$; при разбавлении раствора каждый раз вдесятеро она изменяется следующим образом:

v	1	10	100	1000	10000	100000 литр.
μ_v	74,4	92,5	102,8	107,8	109,7	109,2

При разведении до 5000 литров электропроводность достигает уже величины 109 и, следовательно, становится максимальной. Если мы хотим определить степень диссоциации второго по крепости раствора то делим, согласно формуле, 92,5 на 109 и находим 0,848

$$\alpha = \frac{\mu_v}{\mu^{\infty}} = \frac{92,5}{109} = 0,848.$$

Такая часть, следовательно, молекул диссоциирована. Так как $i = \alpha + 1$ то в данном случае $i = 1,848$, т.-е. во столько раз раствор указанной крепости будет показывать большее осмотическое давление (или большее понижение точки замерзания и повышение точки кипения), чем если бы диссоциации вовсе не происходило.

Как видно, величину i можно определить, измеряя α , и наоборот. Мы имеем, следовательно, возможность производить измерения двумя различными способами и, таким образом, контролировать полученные результаты. Совпадения получаются вполне удовлетворительные, что говорит, с одной стороны, о достаточной точности методов, а с другой—о целесообразности сделанных нами гипотетических предположений. Развитием теории электролитической диссоциации мы обязаны Аррениусу (1877).

Теперь мы обратимся к дальнейшим приложениям этой теории.

При изучении электропроводности нейтральных солей обнаруживается, что все они более или менее сильно диссоциированы, отступления наблюдаются лишь в исключительных случаях. Совсем другое дело с растворами кислот и оснований: у них мы встречаем весьма большие колебания: растворы, содержащие, напр., в 100 литрах по одной грамм-молекуле кислот соляной, плавиковой и уксусной, диссо-

цированы: первая на 98%, вторая только на 26%, а третья всего на 5%. Подобную же разницу показывают и растворы различных оснований

Ранее мы определяли кислоты, как такие водородные соединения, в которых водород может быть замещен металлом, при чем образуются соли. Теперь мы видим, что в водных растворах кислоты диссоциируют, галогеноводородные кислоты, напр., распадаются на ионы галогенов Cl', Br', J', F' и водородные ионы. Водородные ионы всегда образуются при диссоциации кислот, и потому всего естественнее в постоянном присутствии их видеть причину общности свойств всех кислых растворов. С устранением этих водородных ионов (при нейтрализации, напр.) исчезают и кислотные свойства. Но если так, то кислотные свойства должны быть тем ярче выражены, чем больше в данном растворе концентрация водородных ионов, и из двух одинаковой крепости кислот та будет более сильной, которая сильнее диссоциирована. Те же рассуждения приложимы и к основаниям. При ионизации их всегда образуются гидроксильные ионы, и чем больше будет этих ионов, тем сильнее диссоциировано данное основание, тем ярче будут и его основные свойства; наоборот, с уменьшением числа или с полным уничтожением гидроксильных ионов соответственно ослабевают или исчезают и основные свойства.

Таким образом мы получаем возможность определять силу кислот и оснований при помощи измерения их степени диссоциации. Галогеноводородные кислоты, за исключением фтороводородной, относятся к наиболее сильным, плавиковая ионирована значительно слабее, серная кислота несколько слабее хлороводородной, хлороватая и хлорная почти такой же силы как соляная, сернистая, сероводородная и хлорноватистая относятся к слабым кислотам. Выводы о силе кислот, сделанные на основании измерения их электропроводности, находятся в согласии и с другими фактами. Мы укажем на следующий. Если мы возьмем несколько растворов, содержащих в одинаковых объемах эквивалентные количества кислот, то скорость растворения в них одного и того же металла, которую мы можем измерять по количеству выделяемого в единицу времени водорода, будет неодинакова. Она должна зависеть от степени ионизации данной кислоты. В самом деле, в чем состоит процесс растворения металла в кислоте? Обычно мы выражаем его следующим, напр., уравнением: $Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2$; но ведь хлороводород диссоциирован и хлористый цинк также; принимая это во внимание, мы можем написать нашу реакцию следующим образом:



или еще проще так:



Водородные ионы отдают, значит, свои заряды цинку, переходящему из металлического состояния в ионированное. По закону массового действия эта реакция должна идти тем скорее, чем больше будет концентрация водородных ионов, чем сильнее данная кислота диссоциирована.

Опыт вполне подтверждает такое заключение. К таким же результатам приводит изучение каталитического действия кислот на некоторые реакции. Вызываемое в этом случае ускорение последних оказывается в зависимости от степени диссоциации применяемых в качестве катализаторов кислот и может служить поэтому для измерения их силы.

Электродлитическая диссоциация возрастает с разбавлением. Для слабых кислот и оснований возрастание это происходит по так называемому „оствальдову закону разведения“, представляющему собой лишь отдельный случай приложения закона массового действия к электродлитической диссоциации. Пусть мы имеем раствор, содержащий в объеме V одну грамм-молекулу какой-нибудь слабой кислоты или такого же основания; часть α этого количества диссоциирована на два иона, остальная часть $(1-\alpha)$ присутствует в виде целых молекул. Концентрация каждого из ионов будет $\frac{\alpha}{V}$, концентрация не ионированной части $\frac{1-\alpha}{V}$. Между первоначальным веществом и продуктами его распада для каждой данной температуры наблюдается определенное равновесие, выражаемое по закону массового действия следующим образом:

$$K_1 \frac{\alpha}{V} \cdot \frac{\alpha}{V} = K_2 \frac{1-\alpha}{V}, \text{ откуда}$$

$$\frac{\alpha^2}{V(1-\alpha)} = \frac{K_2}{K_1} = K$$

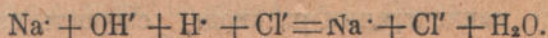
Постоянная K носит название „константы диссоциации“; она сохраняет свою величину при разбавлении и характеризует силу данной кислоты или данного основания. Находится эта величина при знании α , т.е. путем измерения электропроводности. При $\alpha = \frac{1}{2}$ константа диссоциации делается равной $\frac{1}{2V}$, откуда $2K = \frac{1}{V}$, что дает наглядное представление о K : удвоенная величина эта равняется обратной величине объема, в котором данный электролит диссоциирован на половину.

Точность закона разведения для слабых кислот и оснований была многократно проверена, наоборот, сильно диссоциированные электролиты ему не подчиняются.

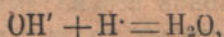
Итак, сильные кислоты (HCl, HBr, HClO₃ и др.), сильные основания (NaOH, KOH, Ca(OH)₂ и др.) и большинство солей в растворах весьма значительно диссоциированы и при сравнительно не очень большом разведении (литров 500 на грамм-молекулу) могут быть рассматриваемы состоящими из ионов. К чему же сводится тогда процесс нейтрализации сильных кислот такими же основаниями, изображаемый нами обычно при помощи следующего, напр., уравнения:



Все присутствующие вещества, кроме воды, ионизованы:



Сократив одинаковые ионы из обеих частей уравнения, находим:



т.е. реакция нейтрализации сводится к образованию воды из ее ионов; реакция эта остается одна и та же, какие бы сильно ионизованные кислоты и основания мы ни взяли. Но если одна реакция, то и выделяемое ею тепло должно быть одинаково; и, действительно, опыт обнаруживает, что теплоты нейтрализации разных кислот разными же основаниями равны, если только реагирующие вещества сильно диссоциированы. Будем мы нейтрализовать соляную кислоту едким натром, едким кали, гидратом окиси лития (LiOH), — теплота реакции в растворе будет одинакова, именно 13,7 Кал. Та же величина получается и при нейтрализации других сильных кислот, напр., бромоводородной, иодоводородной, хлорной, азотной (HNO₃) и пр.

Если в растворах сильно ионизованных электролитов присутствуют, главным образом, свободные ионы, то свойства таких растворов естественным образом должны зависеть от свойств отдельных ионов. Опыт вполне подтверждает такое заключение в самых разнообразных направлениях. Мы укажем лишь на немногие относящиеся сюда факты.

Раствор медного купороса (CuSO₄) синего цвета и содержит ионы Cu²⁺ и SO₄²⁻. Ион SO₄²⁻ бесцветен, ибо бесцветные растворы Na₂SO₄, ZnSO₄ и др.; следовательно, синий цвет принадлежит двувалентному иону меди. Но тогда все растворы, содержащие этот ион вместе с другими бесцветными ионами, должны быть синего цвета, что и подтверждается опытом: раствор хлорной меди (CuCl₂) синий, азотно-медная соль, Cu(NO₃)₂, дает такой же раствор. В данном случае окрашен катион, но есть соли и с цветными анионами. Марганцево-калиевая соль, напр., KMnO₄ дает раствор фиолетового цвета, диссоциируя при этом на ионы K⁺ и MnO₄⁻. Ион K⁺ бесцветен, ибо бесцветны KCl, KOH и др., окрашен следовательно, ион MnO₄⁻. Все соли.

образующие этот ион на ряду с бесцветными катионами, а стало-быть и сама кислота HMnO_4 дают растворы одного и того же красно-фиолетового цвета, показывающие один и тот же спектр поглощения.

Цветные ионы позволяют удобно наблюдать их перемещение и потому применяются для определения относительной скорости движения отдельных ионов.

Можно определить и скорость бесцветных ионов по изменению показателя преломления жидкости вследствие их передвижения. Можно, наконец, найти относительные скорости движения ионов и косвенным путем, наблюдая падение концентрации у электродов, ибо

$$\frac{\text{падение концентрации на аноде}}{\text{падение концентрации на катоде}} = \frac{\text{скорость катиона}}{\text{скорость аниона}}$$

Скорости движения ионов весьма различны, как видно, напр., из следующей таблицы. В слабых водных растворах при 18° и падении напряжения в 1 вольт на сантиметр различные ионы проходят в час сантиметров

Катионы		Анионы	
H ⁺	10,8	OH ⁻	5,6
K ⁺	2,05	Cl ⁻	2,12
NH ₄ ⁺	1,98	J ⁻	2,19
Na ⁺	1,26	NO ₃ ⁻	1,91
Ag ⁺	1,66	C ₂ H ₃ O ₂ ⁻	1,04

В общем скорости ионов, как видно, весьма малы, при чем для водородного и гидроксильного ионов они значительно больше, чем для остальных. С повышением температуры скорости ионов возрастают сообразно уменьшению вязкости воды приблизительно на 2% с каждым градусом.

Так как максимальная молекулярная электропр водность зависит от скорости движения ионов (анионов и катионов, движущихся с различными скоростями), то она может быть выражена, как показал Кольрауш, суммой двух слагаемых, пропорциональных скоростям движения ионов данного электролита:

$$\mu_\infty = U + V,$$

где U пропорционально скорости катиона, а V — аниона. Вот величины U и V для некоторых ионов при 18° :

	H ⁺	Ag ⁺	Li ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺
U =	318	55,7	35,5	44,4	64,2
	OH ⁻	ClO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	J ⁻	Br ⁻
V =	174	56,5	60,8	66,7	65,9

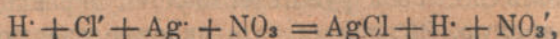
Максимальная электропроводность данного электролита получается прямо сложением чисел соответственных его ионам. Для хлористого натрия, напр., она равна $44,4 + 65,9$, для хлористого калия $65,3 + 65,9$, для хлористого водорода $318 + 65,9$ и т. д.

Разберем еще в свете диссоциационной теории обычную реакцию осаждения.

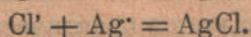
Растворы соляной кислоты образуют с азотнокислым серебром белый творожистый осадок хлористого серебра:



Реакция эта, принимая во внимание диссоциацию, изобразится так:



или проще:



Взаимодействие происходит, следовательно, между ионами хлора и серебра. Но тогда белый осадок хлористого серебра должен получаться во всех случаях, когда названные ионы встречаются в растворе, т. е. не только свободная соляная кислота, но и все растворимые соли должны показывать ту же реакцию с любой растворимой солью серебра. Опыт вполне подтверждает это заключение, и мы прямо можем сказать, что ион хлора есть реактив на ион серебра и наоборот.

То же самое следует повторить относительно реакции хлористого бария с серной кислотой:



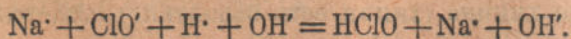
Белый тяжелый осадок BaSO_4 образуется везде, где ионы Ba'' и SO_4'' встретятся вместе. Следовательно, все растворимые сернокислые соли будут показывать эту реакцию с каждой растворимой солью бария. Если же хлор не находится в состоянии иона, то серебряный ион не будет с ним реагировать. Азотнокислое серебро, напр., не дает осадка с бертолетовой солью (KClO_3), так как последняя диссоциирует следующим образом: $\text{KClO}_3 = \text{K}^{\cdot} + \text{ClO}_3'$, а хлорноватосеребряная соль AgClO_3 в воде растворима. После этих соображений нас не должно удивлять, что и физиологическое действие сильно диссоциирующих солей с общим ионом бывает сходно: различные бромистые соли, напр., одинаково действуют на нервную систему, и целебное действие хинина (хинин есть основание) остается одно и то же независимо от того, с какой кислотой он связан; точно так же и ядовитое влияние различных калиевых солей одинаково. Во всех этих случаях мы можем предположить полное распадение солей на их ионы в жидкостях нашего тела.

В заключение этой статьи о диссоциационной теории мы укажем еще на объяснение при ее помощи весьма интересного явления, известного под именем *гидролиза*.

Мы указывали ранее, что соли получаются нейтрализацией кислот основаниями. Естественное заключение отсюда, что нейтральные соли, т.е. такие, в которых все кислотные водороды замещены металлом, должны иметь среднюю реакцию. Однако это справедливо лишь, когда мы имеем дело с сильными кислотами и основаниями. Соли, полученные из слабых кислот и сильных оснований или наоборот, не показывают обыкновенно в водном растворе средней реакции, но первые окрашивают лакмус в синий цвет, вторые в красный; так, хлорноватистонатриева соль ClONa обнаруживает щелочную реакцию, хлорное же железо FeCl_3 — кислотную. Объясняется это явление следующим образом.

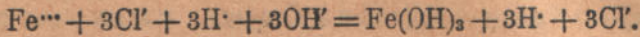
Чистая вода, хотя и является практически непроводником, однако в очень малой степени она все-таки диссоциирована. По измерению электропроводности чистой воды, произведенному Кольраушем, можно вычислить, что в 12,5 миллионах литрах ее одна грамм-молекула, т.е. 18 гр., находится в виде ионов H^+ и OH^- . Если водородные ионы мы считаем присущими кислотным растворам, а гидроксильные основным, то за воду мы должны признать одновременно двоякую функцию, очень слабой кислоты и такого же основания, и вот этим свойством воды и объясняется вышеупомянутое явление.

Раствор ClONa показывает щелочную реакцию; он содержит, однако, эквивалентные количества кислоты и щелочи; в чем же здесь дело? Соль эта диссоциирована на свои ионы Na^+ и ClO^- , одновременно в растворе присутствуют и ионы воды H^+ и OH^- . Хлорноватистая кислота очень слабая и, следовательно, мало диссоциирует; в данном случае ионы ее H^+ и ClO^- встречаются в растворе; они тотчас же соединяются в недиссоциированные молекулы HClO и, стало быть, уходят из равновесия. В силу этого диссоциация воды идет дальше, и водородные ионы ее опять соединяются с ионами ClO^- и образуют новое количество недиссоциированной хлорноватистой кислоты. Так продолжается до тех пор, пока последней образуется столько, сколько может быть при данных условиях разведения. Гидроксильные ионы воды остаются при этом свободными и вызывают, как всегда, щелочную реакцию. Гидролиз в данном случае выражается следующим уравнением:



По той же причине щелочную реакцию показывают растворы Na_2S , NaHS , Na_2SO_3 и многих других солей, о которых речь будет позже.

Если мы имеем соль, полученную из сильной кислоты и слабого основания, как, напр., FeCl_3 , то в данном случае при гидролизе остаются свободными водородные ионы воды, вызывающие кислую реакцию, а гидроксильные связываются вследствие образования недиссоциированного основания. Уравнение реакции такое:



С явлением гидролиза приходится встречаться весьма часто. Ионизация электролитов наблюдается и в некоторых других растворителях, напр., в азотной, муравьиной и синильной кислотах, а также в меньшей степени в спиртах.

Некоторые жидкости, подобно воде, оказывают понижающее действие на собственные молекулы. Этим объясняется электропроводность расплавленных электролитов, хлористых солей, напр., едких щелочей и др.

Вещества, диссоциирующие в водных растворах, диссоциируют также и в спиртовых (в метиловом и этиловом спирте), но значительно слабее. Еще слабее диссоциация в эфирных растворах, в хлороформе и бензоле ее совсем не наблюдается, так что, напр., раствор хлороводорода в хлороформе тока вовсе не пр водит.

Азот и его соединения.

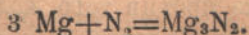
Азот и его соединения. Распространение, получение и свойства азота. Воздух, его весовой и объемный состав. Жидкий воздух. Соединение азота с водородом. Аммиак. Получение его из элементов. Свойства аммиака и его водного раствора. Аммоний. Аммонийные соли и получение из них аммиака. Аммонийное основание. Взаимодействие аммиака с металлами. Горение аммиака. Реакция аммиака с хлором и иодом. Свойства хлористого и иодистого азота. Техническое добывание аммиака. Сухая перегонка каменного угля. Аммиачная газовая вода. Жидкий аммиак. Применение аммиака и его солей. Другие соединения азота с водородом: гидразин, гидроксиламин и азотоводородная кислота. Азотная кислота и ее соли. Образование селитр в почве. Чилийская селитра и добывание из нее азотной кислоты. Свойства азотной кислоты. Диссоциация азотной кислоты под действием света и нагревания. Перегонка азотной кислоты. Азотная кислота—окислитель. Действие азотной кислоты на медь. Определение коэффициентов реакционного уравнения. Другие примеры окислительного действия азотной кислоты. Нитрование. Свойства нитросоединений. Открытие азотной кислоты. Строение азотной кислоты. Азотный ангидрид. Окись азота, получение из азотной кислоты и из элементов. Свойства окиси азота. Двуокись и четырехокись азота. Диссоциация четырехоксида. Отношение четырехоксида азота к воде. Получение азотной кислоты из воздуха и приготовление кальциевой селитры. Азотная кислота и ее соли. Азотистый ангидрид. Азотисто-аммонийная соль и получение из нее азота. Галогенные производные азотистой кислоты.

Теперь мы переходим к рассмотрению новой группы сходных между собою элементов. Легчайший из них, с которого мы начнем,—газообразный азот, четыре остальные, фосфор, мышьяк, сурьма и висмут—твердые вещества.

Азот. Свободный азот составляет большую часть (78 объемных процентов) той газовой смеси, которую мы называем воздухом. Кроме азота, она содержит еще кислород (21%), несколько так называемых „благородных“ газов (около 1%), очень немного двуокиси углерода (0,03% CO_2) и водорода (0,01%) и переменное количество (в среднем 0,84 весовых процента) водяного пара. Кислород может быть легко удален из воздуха, стоит пропустить последний через трубку с нагре-

той медью или оставить его на некоторое время в соприкосновении с белым фосфором; тогда медь и фосфор перейдут в окиси (CuO и P_2O_5) и свяжут таким образом кислород. Не менее легко устранить пары воды и следы двуокиси углерода. Тогда останется азот в смеси с благородными газами, каковы аргон, неон, гелий, криптон и ксенон. Благородные газы имеют химически индифферентный характер: соединений их не известно. Поэтому, с одной стороны, их нельзя ничем извлечь из смеси с азотом, а с другой, — присутствие их не влияет на химический характер азота и отражается лишь на повышении его плотности: литр чистого азота весит при нормальных условиях 1,2506 гр., тот же газ, изолированный из воздуха, показывает вес 1,2572 гр., т.-е. на 0,0066 гр. больше. Отсюда видно, что полученный из воздуха азот не представляется химически чистым элементом, но в то же время примеси его таковы, что он спокойно может применяться как чистый в технической лабораторной практике. Совершенно чистый газ можно получить разложением некоторых азотистых соединений. Об этом дальше. Азот представляет из себя бесцветный газ без запаха и вкуса, с плотностью, относящейся к плотности кислорода, как 7 к 8. Пасевой вес азота $N=14,01$, молекулярный $N_2=28,02$. Химический знак азота N производится от слова Nitrogenium, французы пишут, впрочем, и Az . При охлаждении до $-195,5$ азот сжимается под атмосферным давлением и при $-210,5$ застывает. Критическая температура азота -146° . В воде азот мало растворим: при 10° литр воды поглощает всего 18 куб. с. В спирте растворимость несколько больше.

Химический характер азота не отличается особой энергией: при обыкновенной температуре он не реагирует с другими веществами, при нагревании же соединяется непосредственно с некоторыми металлами, напр., с литием, магнием, кальцием, образуя нитриды; с магнием, напр., реакция идет по следующему уравнению:



Так как магний связывает также и кислород ($\text{Mg} + \text{O} = \text{MgO}$), то при помощи этого металла можно извлечь из воздуха обе его главные составные части. Из элементов неметаллического характера азот соединяется непосредственно с нагретыми бором, кремнием и кислородом. Зажженная лучинка тухнет в чистом азоте, и живые существа задыхаются в нем. Последнее обстоятельство и дало азоту его название. Замечательно, что некоторые виды почвенных бактерий обладают способностью воспринимать из воздуха свободный азот, переводя его в сложные органические соединения. Той же способностью обладают и некоторые высшие растения, относящиеся к семейству бобовых

(горох, клевер, вика, люпина), но делают они это при помощи особых бактерий, которые поселяются на их корнях и вызывают там образование особых характерных желвачков, где и происходит фиксирование свободного азота. Без участия бактерий эти растения так же мало могут пользоваться азотом воздуха, как и все остальные.

Соединения азота чрезвычайно многочисленны, и многие из них играют огромную роль в жизни живых существ и в деятельности человека. Прежде, чем мы перейдем к рассмотрению этих соединений, дополним еще немного наши сведения о воздухе.

Атмосферный воздух. Выше мы приводили объемный состав воздуха, укажем теперь еще весовой:

Азота	75,5 %.
Кислорода	23,15 "
Аргона вместе с другими благородными газами . .	1,29 "
Двуокиси углерода	0,046 "
Водорода	6,001 "

Несмотря на то, что воздух представляет собой лишь механическую смесь указанных газов, состав его весьма постоянен; это на первый взгляд кажется даже парадоксальным, так как нам известно большое количество процессов, идущих с поглощением воздушного кислорода, и сейчас только указывалось на случаи фиксирования свободного азота. Если отношения между количествами кислорода и азота в атмосфере не изменяются, то, очевидно, должны существовать и обратные процессы регенерации названных элементов из их соединений. Об этом будет речь позже.

Количество кислорода в воздухе можно определить различными способами, между прочим, очень быстро при помощи следующего объемного метода Вольты. В наполненный ртутью эвдиометр вводят определенный объем воздуха, *a* куб. сант.; прибавив к нему затем водорода в некотором избытке против того количества, которое необходимо для связывания всего присутствующего кислорода, и вновь измерив объем смеси, производят взрыв. После сгущения водяного пара объем газа сокращается на некоторую величину *b*, которая, очевидно, равняется утроенному объему кислорода.

При достаточно сильном охлаждении воздух может быть сгущен в жидкое состояние. Для этого служат различного устройства машины, в которых необходимое понижение температуры достигается расширением предварительно сжатого атмосферного до 266 воздуха. Жидкий воздух представляет собою синеватую, мутную от твердой двуокиси углерода жидкость. При фильтровании через бумагу он получается прозрачным. Точка кипения, конечно, непостоянна и постепенно повышается по

мере испарения азота; закипает жидкий воздух при -195° . Постепенно увеличивается при кипении и удельный вес: сначала он около 0,9, а при содержании кислорода более 50% уже больше 1. Одновременно густеет и синяя окраска.

Жидкий воздух сохраняют в открытых сосудах с двойными стеклянными стенками, пространство между которыми тщательно эвакуировано для ослабления теплопроводности. Чтобы помешать действию лучистой теплоты, наружная стенка делается у больших сосудов зеркальной (рис. 51). В

таким сосуде жидкий воздух может сохраняться несколько дней, все время, конечно, испаряясь. Благодаря низкой температуре кипящего воздуха в нем не только легко застывает ртуть, но твердеют спирт и эфир. Хлор застывает прямо зеленоватыми кристаллами. Каучук делается хрупким. Вата, напитанная жидким воздухом, ярко вспыхивает при поджигании. Тлеющая лучинка воспламеняется и продолжает гореть внутри жидкости.

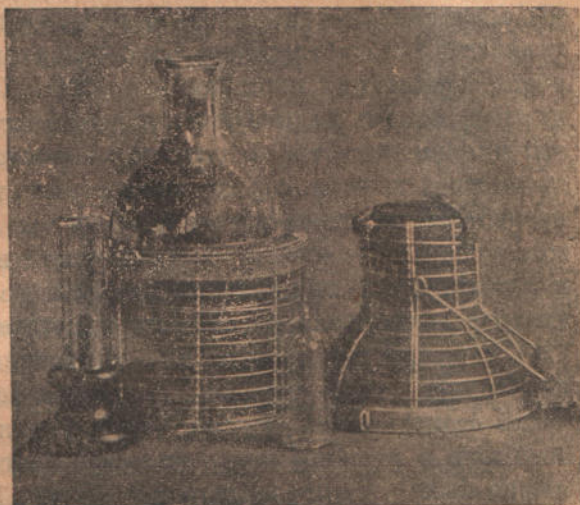
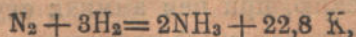


Рис. 51. Дьюаровы сосуды для жидкого воздуха.

Жидкий воздух представляет в настоящее время предмет фабричного производства. Готовят его, главным образом, с целью получения из него кислорода. В Москве жидкий воздух все еще трудно доступен, в Берлине же его можно было купить до войны по цене недорогого вина, т. е. около 80 коп. за литр.

Обратимся теперь к рассмотрению соединений азота с водородом. Важнейшее из них аммиак.

Аммиак имеет состав NH_3 и может образоваться из элементов по уравнению:



т. е. с выделением 11,4 калорий тепла на одну грамм-молекулу.

Реакция, однако, обратима и ограничивается, следовательно, равновесием.

Какие же будут условия, наиболее благоприятные для образования аммиака? Если мы нагреем смесь газов до высокой температуры, то,

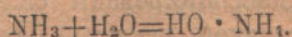
по правилу Лешателье, должна пойти та реакция, которая будет понижать температуру, поглощая тепло, т.-е. аммиак должен распадаться на свои элементы. Это действительно и происходит, и при белом калении, напр., аммиак целиком уже диссоциирован

Таким образом, высоким нагреванием мы не можем помочь делу и должны, наоборот, искать более выгодных условий равновесия при низкой температуре. Однако здесь является новое затруднение: с понижением температуры сильно падает скорость реакции, и для соединения азота с водородом в аммиак скорость эта ниже 1000° столь мала, что практически аммиака вовсе не образуется. Таким образом, мы оказываемся между двух огней: при высокой температуре условия равновесия неблагоприятны для образования аммиака, при низкой—скорость образования слишком ничтожна. Последней беде можно, повидимому, помочь подысканием подходящего катализатора, так как ведь эти именно вещества и дают нам возможность ускорять реакцию без вредного в данном случае повышения температуры. Однако опыты, произведенные профессором Хаббером, которому мы, главным образом, и обязаны разработкой метода синтетического получения аммиака, показали, что и при участии различных металлических катализаторов быстрое достижение равновесия оказывается возможным лишь выше 750° , т.-е. при температуре для образования аммиака совершенно уже невыгодно. Таким образом, вопрос казался некоторое время технически безнадежным. Однако Хаббер упорно преследовал свою цель и ввел еще в реакцию новое условие, благотворное влияние которого можно было уже предвидеть по закону Лешателье, именно—высокое давление. В самом деле, образование аммиака идет с уменьшением объема: из двух объемов смеси получается один объем аммиака; при постоянном объеме, следовательно, будет наблюдаться уменьшение давления. Реакция, сопровождаемая понижением давления, и будет, конечно, по правилу Лешателье, идти под высоким давлением. Опыт подтвердил и этот прогноз: под давлением до 200 атм. и при участии подходящего катализатора (металлы осмий, уран и др.) можно уже при 500° получать почти теоретически возможные количества аммиака. Надо оперировать следующим образом. Смесь водорода с азотом накачивается до давления 200 атм. компрессором в бомбу, содержащую катализатор и нагретую до 500° ; по выходе из бомбы газы подвергаются охлаждению, при чем аммиак сгущается в жидкость, а оставшиеся азот с водородом снова поступают в компрессор и с добавлением тех же газов до прежнего состава опять направляются в бомбу. Выработка фабричного метода представляет большие затруднения в виду огромного давления, которое должны выдерживать аппараты при сравнительно высокой температуре, а также и вследствие чувстви-

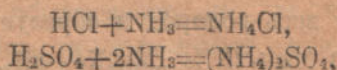
тельности катализаторов. Эти вещества вообще ведь имеют свойства терять свою чудесную способность от присутствия иногда ничтожных количеств некоторых примесей, „отравляющих“ катализатор. К числу таких ядов относятся, напр., сера, селен, теллур, фосфор, мышьяк, бор. Необходима также большая чистота газов: следы окиси углерода или сернистого ангидрида оказывают уже весьма вредное влияние на катализатор. Несмотря, однако, на эти трудности, дело наладилось: в 1913 году Баденская анилиновая фабрика начала уже производство с ежегодной выработкой до 30.000 тон серноаммиачной соли.¹⁾

Аммиак представляет собой бесцветный газ резкого пронизывающего запаха, очень легко растворимый в воде. Водный раствор аммиака носит название нашатырного спирта. При обыкновенной температуре один объем воды растворяет до 700 объемов газа. При нагревании весь газ выделяется обратно. В спирте аммиак также легко растворим (при 20° один объем поглощает 230 объемов). При охлаждении аммиак сгущается в жидкость, кипящую при $-32,5^{\circ}$ и застывающую при -78° . Если в лаборатории не имеется цилиндра с жидким аммиаком, то для получения газа охотно обращаются к нагреванию его водного раствора.

Водный раствор аммиака окрашивает красный лакмус в синий цвет, т. е. обнаруживает основную реакцию. Ранее мы указывали, что основания состоят из металлов в соединении с гидроксильными группами, образующими в водных растворах одновалентные гидроксильные ионы OH^- . Если мы хотим удержать ту же точку зрения и в данном случае, то должны допустить взаимодействие аммиака с водой:



В полученном таким образом основании гидроксил оказывается связанным с группой NH_2 , которая, следовательно, заступает место металла. Ни свободного основания формулы NH_4OH , ни сложного металла состава NH_4 мы не знаем, но нам известен целый ряд солей, в которых группа NH_4 фигурирует как металл, образуя в растворах одновалентные катионы состава NH_4^+ . Соли эти образуются обыкновенно прямым слаганием аммиака с кислотами, как, напр.:



но могут быть получены, разумеется, и нейтрализацией аммиачного раствора кислотами:

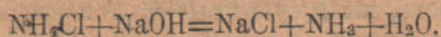


¹⁾ В настоящее время это производство ведется в Германии уже в колоссальных размерах несмотря на гибель первоначального завода от взрыва.

Группа NH_4 , в виду ее металлического характера, получила название аммония, и соли, содержащие эту группу, называются аммонийными солями. Изображенные выше соли будут, следовательно, хлористый, серноокислый и бромистый аммоний.

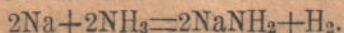
Аммонийные соли изоморфны с соответственными солями калия. При электролизе они выделяют на катоде аммиак и водород, происхождение которых следующее: аммонийные катионы NH_4 , теряя свои заряды, реагируют друг с другом по уравнению: $2\text{NH}_4 = 2\text{NH}_3 + \text{H}_2$. Если катод ртутный, то выделение газов сначала не наблюдается, а ртуть только сильно вспучивается. Предполагают, что в данном случае вещество состава NH_4 , как настоящий металл, растворяется в ртути, образуя с ней амальгаму. Амальгама эта, однако, очень непрочна и быстро распадается на ртуть, аммиак и водород.

При нагревании аммонийных солей с щелочами происходит вытеснение аммиака:

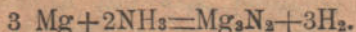


Этой реакцией тоже пользуются для получения аммиака в лаборатории. Понятно, что аммиак нельзя сушить серной кислотой; неудобно пользоваться для этого и хлористым кальцием, так как аммиак с ним соединяется; обыкновенно употребляют едкий натр или негашеную известь, CaO .

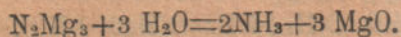
Аммонийное основание $\text{HO} \cdot \text{NH}_4$ относится к числу слабых; в растворе оно сравнительно мало диссоциировано на свои ионы NH_4^+ и OH^- , соли же аммония диссоциированы сильно. Поэтому и теплота нейтрализации NH_4OH соляной кислотой всего 12,2 Кал., тогда как KOH и другие сильные основания выделяют с той же кислотой 13,7 Кал. Недостающее количество калорий поглощено предварительной диссоциацией NH_4OH . Аммонийные соли сильных кислот обнаруживают и гидролиз, что тоже указывает на слабый основной характер NH_4OH . Аммиак может реагировать при нагревании с некоторыми металлами. Натрий, напр., образует с аммиаком натрий-амид по уравнению:



Магний вытесняет весь водород и образует нитрид:



Полученные соединения легко разлагаются водой с выделением аммиака:



Теплота образования аммиака 11,4 Кал.

На воздухе аммиак не горит. Но если чистый кислород ввести в подогретый аммиачный раствор, то выходящий из сосуда газ можно

поджечь. При этом окисляется не только водород, но и азот; последний переходит в азотистую, HNO_2 , и азотную, HNO_3 , кислоты, которые с избытком аммиака образуют соответственные аммиачные соли NH_4NO_2 и NH_4NO_3 . Платина каталитически ускоряет реакцию между аммиаком и кислородом, и при ее помощи можно достигнуть в известных условиях полного превращения аммиака в азотную кислоту.

Аммиак сам воспламеняется в атмосфере хлора; водород сгорает при этом в хлороводород, азот же освобождается. Если действовать хлором на крепкий раствор хлористого аммония, то происходит замещение хлором водородов аммиака, и в результате получается *хлористый азот* (NCl_3 или NCl_5) в виде тяжелого желтого масла, нерастворимого в воде и отличающегося страшной взрывчатостью. Хлористый азот взрывает от ничтожного прикосновения, и открытие этого опасного вещества стоило Дюлонгу (1811) глаза и трех пальцев. Таким же непостоянством отличается и *иодистый азот*, образующийся в виде черного твердого нерастворимого в воде вещества при действии иода на аммиак. Это соединение, несомненно, содержит и водород. Во влажном состоянии оно безопасно, в сухом же виде сильно взрывает от самого легкого прикосновения, выделяя при этом фиолетовые клубы паров иода.

Аммиак образуется при гниении органических азотосодержащих веществ, и на этом процессе был основан старый способ технического получения аммиака из мочи. В настоящее время источником для получения аммиака является каменный уголь. Это вещество представляет собою весьма сложную смесь различных органических соединений, состоящих из углерода, водорода, азота, кислорода и серы.

При простом сгорании каменного угля весь его азот бесполезно теряется, выделяясь в свободном состоянии в атмосферу. Другое происходит, если мы будем нагревать каменный уголь в закрытом пространстве, в реторте или камере без доступа воздуха. Тогда наступает так называемая сухая перегонка: каменный уголь выделяет из себя летучие продукты, которые удаляются, после чего в реторте остается кокс. Летучие продукты при охлаждении частью сгущаются в жидкость, которая разделяется обыкновенно на два слоя: маслянистый, или каменноугольный деготь, и водянистый, или газовую воду. Вот в этой-то газовой воде и содержится некоторая часть азота каменного угля в соединении с водородом в виде аммиака. Большая часть азота остается, однако, в коксе, а также теряется, уходя в свободном состоянии вместе с горючими газами. Таким образом получают аммиачную газовую воду в виде побочного продукта на заводах светильного газа, в коксовых ямах, изготовляющих кокс для потребностей металлургической промышленности, а также промывая водой газы, выходящие из

доменных печей, где выплавляется из железных руд чугуна. Выделив аммиак из газовой воды, его нейтрализуют серной кислотой и получают серноаммониеву соль, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, в виде которой аммиак поступает в продажу.

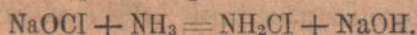
Аммиачные соли, сернокислый и азотнокислый аммоний, находят себе применение в качестве азотистых удобрений.

Водные растворы аммиака в больших количествах употребляются в различных отраслях химической промышленности, как наиболее доступное, слабое и летучее основание. Медицина пользуется как водными, так и спиртовыми растворами аммиака. Аммиак ядовит.

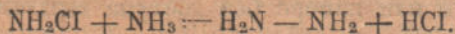
Жидкий аммиак применяется в холодильных машинах. При испарении там он поглощает тепло, отнимая его от соляного раствора, который проводится затем по трубам и вызывает охлаждение, где следует. Испарившийся аммиак вновь сгущается компрессором и опять идет в дело. Аммиак поступает в продажу или в жидком состоянии в бомбах, или в виде водного приблизительно 15% раствора.

Гидразин. В аммиаке азот фигурирует как трехвалентный элемент; таким же остается он и в другом соединении азота с водородом, известном под именем гидразина. Строение этого вещества можно представить себе таким: $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{NH}_2$. Группа NH_2 носит название амидной группы, и потому гидразин называется также диамидом.

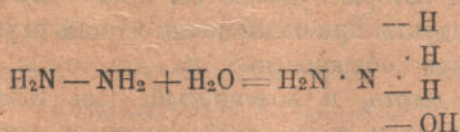
Гидразин, представляющий из себя бесцветную, кипящую при 113° и застывающую при $+1,4^\circ$ жидкость, получается из аммиака следующим образом. Концентрированный водный раствор аммиака нагревается до кипения с раствором хлорноватисто-натриевой соли. Тогда происходит сначала следующая реакция:



Образовавшийся хлорамин NH_2Cl реагирует далее с аммиаком и дает гидразин:



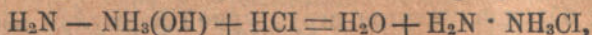
Соединяясь с водою, гидразин образует гидрат:



Один атом азота становится при этом пятивалентным, каким мы встречали его уже в хлористом аммонии и гидрате аммония.



Гидразингидрат—сильное основание, подобное едкому кали. Оно притягивает воду и растворяется в ней с выделением тепла. В противоположность гидрату аммония соединение это постоянно и перегоняется при 119°; воду отдает лишь под действием очень энергичных водоотнимающих средств (BaO); с кислотами образует соли:



которые могут фиксировать еще одну молекулу кислоты, переходя в соединение уже с двумя пентавалентными азотами:

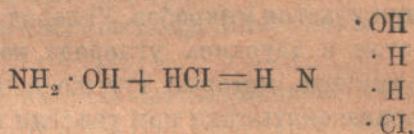


Гидразин легко окисляется и служит поэтому энергичным восстановителем; он очень ядовит.

Гидроксиламин, $\text{NH}_2 \cdot \text{OH}$. Гидроксиламин получается при осторожном восстановлении окиси азота водородом в момент выделения:



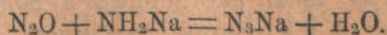
В чистом виде гидроксиламин представляет твердое, плавящееся при 33° вещество, которое в безвоздушном пространстве можно даже перегонять, при неосторожном же нагревании оно разлагается со взрывом. Подобно аммиаку гидроксиламин обладает способностью давать соли прямым слаганием с кислотами; с соляной кислотой образуется, напр., солянокислый гидроксиламин:



который в водном растворе ионирован на Cl^- и NH_2OH^+ . Основной характер гидроксиламина слабее, однако, чем у аммиака.

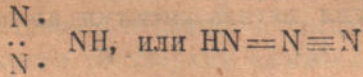
Подобно гидразину гидроксиламин является энергичным восстановителем, но может и сам восстанавливаться водородом в момент выделения; тогда он образует аммиак и воду.

Азоимид, N_3H . Это вещество обладает уже характером кислоты: образует соли N_3Na , N_3Ag и т. д., в водных растворах диссоциировано на ионы H^+ и N_3^- , но сравнительно слабо; поэтому оно получило название азотоводородной кислоты. Натриева соль получается взаимодействием закиси азота, N_2O , и амида натрия, NH_2Na :



Из полученной соли можно выделить свободную кислоту перегонкой водного раствора, подкисленного серной кислотой. Безводная азото-

водородная кислота представляет собой бесцветную, подвижную и легко летучую жидкость резкого запаха, кипящую при 37°. Сама азотоводородная кислота, а также и соли ее, азиды, отличаются очень большою взрывчатостью. Свинцовый азид готовится фабричным путем в огромных количествах. Соли распадаются при взрыве на азот и металл. Название азоимид обуславливается структурной формулой азотоводородной кислоты, которая такова:



Группы N : N и NH называются обыкновенно первая—азогруппой, вторая—имидной группой.

Азоимид—сильно эндотермическое вещество: теплота его образования—61,6 Кал.

Гидразин и азотоводородную кислоту открыл Курциус; гидроксиламин—Лоссен. Аммиак был известен еще Василию Валентину.

Переходим теперь к рассмотрению важнейшего из соединений азота, именно азотной кислоты.

Азотная кислота имеет состав HNO_3 и может, следовательно, образовывать только один ряд нормальных средних солей. Соли эти, как, напр.: NaNO_3 , KNO_3 , NH_4NO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, носят общее название селитры. Селитры образуются повсюду в почве благодаря следующему процессу. Азотистые вещества органических отбросов, а также и самих умерших организмов подвергаются разложению, которое протекает сначала очень бурно, обыкновенно при участии микробов. Углерод органического вещества окисляется при этом в двуокись углерода, водород в воду, а азот выделяется в виде аммиака, который тут же в почве подвергается дальнейшему окислению опять-таки при участии бактерий. Особый вид микроорганизмов переводит аммиак в азотистую кислоту, HNO_2 , которая благодаря присутствующим в почве углекислым солям нейтрализуется и образует соли (нитриты). Нитриты окисляются затем при участии других бактерий в нитраты, т.е. соли азотной кислоты HNO_3 . Образовавшаяся таким путем селитра иногда выкристаллизовывается в местах большого скопления органических азотистых веществ; кальциева селитра выделяется, напр., на стенах стойл, от нее же блестят часто стены погребов и подвалов. В растительной почве селитра постоянно присутствует, так как всякое растение берет необходимый для него азот именно из почвы, всасывая его своими корнями в виде селитры. Селитры легко растворимы в воде и потому вымываются из почвы дождями и в огромных количествах уносятся реками в море. Сена, напр., во время мелководья уносит до 70,000 килогр. в сутки, а Нил—более миллиона килограмм. Поэтому в больших мас-

сах селитра может скопиться лишь в местах полного бездождия при условии присутствия там достаточного количества органического азотистого вещества и нитрифицирующих бактерий.

Такие условия были реализованы, повидимому, в полной мере в Чили на узкой и длинной, пустынной и безводной полосе, тянущейся вдоль берега Тихого океана в расстоянии от него около 70 километров. В области залежей никогда не бывает дождя, что же касается до первоначального материала, из которого они образовались, то, вероятно, это были большие скопления морских водорослей. Такое предположение подтверждается присутствием в залежах иодистых соединений. Чилийская селитра представляет собою натриеву соль азотной кислоты: NaNO_3 . Разработка залежей началась в 1830 г., и в настоящее время вывоз достиг огромной цифры в 2.500.000 тонн селитры в год. Одновременно вывозится $\frac{1}{2}$ миллиона килограмм иода. Около $\frac{4}{5}$ вывозимой селитры поглощается сельским хозяйством в качестве прекрасного азотистого удобрения; остальное идет для потребностей химической промышленности.

Чилийская селитра и служит исходным продуктом для получения азотной кислоты. При нагревании селитры с серной кислотой азотная кислота выделяется по уравнению:



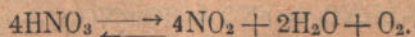
и благодаря своей легкой летучести отгоняется и сгущается в приемнике (рис. 52). Полученная таким образом кислота обыкновенно окрашена в желтый цвет образовавшимися из нее при нагревании окислами зота. Чистая кислота получается перегонкой в безвоздушном пространстве.

Чистая безводная азотная кислота представляет бесцветную жидкость удельного веса 1,53 (при 15°), кипящую при 86° и застывающую в кристаллах при —42°. По силе она равняется соляной кислоте и в нормальном растворе диссоциирована на 80% на свои ионы H^+ и NO_3^- .

Теплота образования азотной кислоты из элементов:



Азотная кислота не отличается прочностью и диссоциирует уже под действием света по уравнению:



Таким же образом распадается она и при нагревании. NO_2 —красно-бурый газ, который, растворяясь в азотной кислоте, сообщает ей свою окраску. Поэтому крепкая азотная кислота на свету и при нагрева-

нии красн ет¹⁾. При перегоне крепкой азотной кислоты происходит благодаря диссоциации оводнение жидкости в кипятыльнике, так что концентрация кислоты в нем падает, и так продолжается до тех пор, пока не получится 68%-ная кислота, которая перегоняется затем целиком при постоянной температуре 120°. С подобным явлением мы встречались уже при галогено-водородных кислотах. Концентрированная азотная кислота жадно притягивает воду и при растворении выделяет 8,2 Кал. тепла.

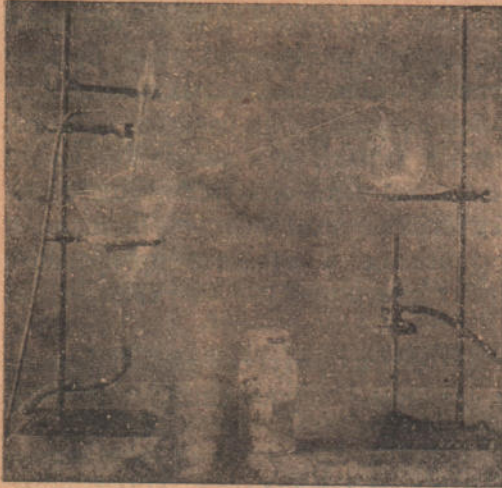


Рис. 52. Получение азотной кислоты из селитры. Селитра обливается в реторте крепкой серной кислотой, и освобождающаяся азотная кислота осторожным нагреванием отгоняется в приемник.

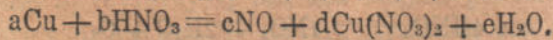
Благодаря своей способности легко отдавать кислород, азотная кислота является энергичным окислителем. Она легко окисляет элементы: иод, серу, селен, фосфор, углерод. Тлеющий уголь продолжает гореть в азотной кислоте, выделяя из нее краснобурый газ NO₂. Металлы, за исключением золота, платины и некоторых им подобных, также окисляются азотной кислотой, при чем образовавшиеся окислы боль-

шею частью реагируют с избытком азотной кислоты и дают соли. Медь, например, реагирует с азотной кислотой с выделением газобразной окиси азота по следующему уравнению:

$$3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3 = 2\text{NO} + 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}.$$

Уравнение это, как видно, довольно сложно и подобрать для него сразу верные числа реагирующих молекул не легко. Укажем поэтому способ, при помощи которого мы всегда можем найти числовые коэффициенты, если только нам известны все вещества, участвующие в реакции.

Предположим, что эти коэффициенты в том порядке, как они следуют в данном уравнении будут a, b, c, d, e, так что:



¹⁾ Азотную кислоту опасно оставлять на свету в плотно закупоренных сосудах, т. к. благодаря выделяющемуся кислороду склянка может лопнуть от внутреннего давления.

Необходимо, чтобы количество атомов каждого элемента на обеих сторонах уравнения было одинаково. Это дает нам возможность составить следующие четыре уравнения:

$$\text{для Cu} \quad a = d \dots \dots (1)$$

$$\text{„ H} \quad b = 2e \dots \dots (2)$$

$$\text{„ N} \quad b = c + 2d \dots \dots (3)$$

$$\text{„ O} \quad 3b = c + 6d + e \dots \dots (4)$$

Предположим, что $a = 1$. Тогда d также $= 1$, а уравнения (3) и (4) представляются так: $b = c + 2 \dots \dots (3)$

$$3b = c + 6 + e \dots \dots (4)$$

Вычтя уравнение (3) из (4), получим:

$$2b = 4 + e.$$

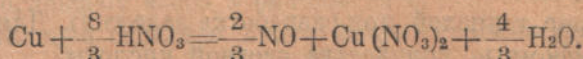
Поставив сюда выражение b , из уравнения (2) находим:

$$3e = 4$$

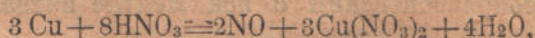
$$e = \frac{4}{3} \text{ и } b = \frac{8}{3};$$

с получится из уравнения (3) $c = b - 2 = \frac{2}{3}$.

Таким образом все пять коэффициентов найдены.

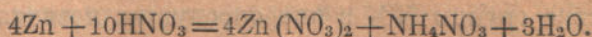


Помножив для уничтожения дробей все уравнение на 3, получим:



т.-е., как раз то уравнение, которое было нами приведено сначала.

Подобным же образом реагируют с азотной кислотой серебро и ртуть. Слабая азотная кислота может с некоторыми металлами, как, напр., с магнием, цинком или железом, выделять водород. Выделение газа идет очень слабо, так как часть его окисляется азотной кислотой в воду, другая же часть идет на восстановление азотной кислоты до аммиака, который тотчас же нейтрализуется в азотноаммиачную соль. Весь процесс выразится следующим уравнением:



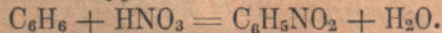
Азотная кислота легко окисляет и многие водородные соединения, как, напр.: сероводород, соляную кислоту, бром- и иодоводород. Водород этих соединений дает воду, а связанный с ним элемент или выделяется свободным, или, в свою очередь, подвергается окислению. Смесь соляной и азотной кислот выделяет при нагревании хлор:

благодаря этому обстоятельству она растворяет даже золото, „царь-металлов“, почему и получила название *царской водки*.

Сильно окисляющим образом действует азотная кислота и на многие органические вещества, как, напр., сахар, крахмал, дерево, спирт и др. Ложечка скипидара (вещества, состоящего только из водорода и углерода), вливая в небольшое количество крепкой азотной кислоты, моментально вспыхивает с выделением клубов копоти.

Азотная кислота может действовать на органические вещества еще и иначе, замещая в них атомы водорода группами NO_2 . Группа NO_2 носит название нитро-группы, самая реакция называется нитрованием, а получающиеся при этом вещества — нитропродуктами.

Бензол, напр., C_6H_6 , образует под действием азотной кислоты нитробензол, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, по уравнению:



Для удаления образующейся при реакции воды азотную кислоту обыкновенно смешивают с серной.

Органические соединения, содержащие несколько нитрогрупп, часто оказываются сильно взрывчатыми веществами. Таковы, напр., пикросилин, получаемый при действии азотной кислоты на вату, нитроглицерин, на происхождение которого указывает само название, мелинит, образующийся при нитровании карболовой кислоты, и др. Эти вещества сделались необходимыми людям не только в войне, но и в мире (при проведении дорог, тоннелей, при разработке залежей). Для фабрикации их потребны огромные количества азотной кислоты.

Нитрующим образом действует азотная кислота и на нашу кожу, производя при соприкосновении с ней желтые пятна. Азотная кислота ядовита.

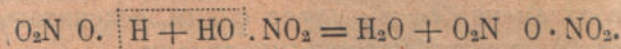
Присутствие азотной кислоты открывают, пользуясь одной из окислительных реакций: раствор дифениламина (бесцветное кристаллическое органическое вещество) в крепкой серной кислоте окрашивается от ничтожных количеств азотной кислоты или ее солей в красивый синий цвет. Есть еще одно очень сложное органическое вещество, образующее с азотной кислотой белый кристаллический перастворимый в воде осадок. Металлические же соли азотной кислоты, как уже ранее указывалось, все растворимы.

Присутствие группы NO_2 в нитропродуктах позволяет предполагать содержание этой группы и в азотной кислоте, что приводит для нее к такой структурной формуле:



Кроме как для вышеуказанных целей, азотная кислота употребляется еще в больших количествах в красочном деле, для отделения золота от других металлов (между прочим в пробирном искусстве), для получения гравюр на меди и пр.

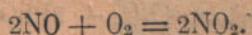
При действии на азотную кислоту пятиоксида фосфора, P_2O_5 , происходит отнятие воды и образование пятиоксида азота или азотного ангидрида, N_2O_5 . Молекула воды выступает из двух молекул азотной кислоты, и две NO_2 группы оказываются связанными при помощи кислорода:



Азотный ангидрид — бесцветное кристаллическое вещество, плавящееся при 30° и при дальнейшем нагревании легко разлагающееся на кислород и N_2O_4 . С водою пятиокись азота обратно дает азотную кислоту.

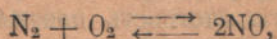
Окись азота, NO . Реакция образования этого газообразного вещества при действии меди на азотную кислоту была приведена ранее. Осуществляют реакцию обыкновенно в киповом аппарате, при чем кислоту берут уд. в 1,2. Окись азота представляет собой бесцветный газ; при охлаждении сгущается в жидкость, кипящую при 143 и застывающую при -150° , мало растворима в воде: при 20° 100 об'емов воды поглощают всего 5 об'емов газа.

Замечательное свойство окиси азота — соединиться при обыкновенной температуре с кислородом, образуя краснобурный газ NO_2 . При этом происходит сокращение об'ема на одну треть, как видно из уравнения:



Окись азота может служить, таким образом, реактивом на кислород и обратно.

Окись азота может быть получена и непосредственно из элементов. Реакция обратима и приводит к равновесию:



которое соответственно эндотермическому характеру окиси азота передвигается в сторону образования последней при повышении температуры. Теплота образования окиси азота—21,6 Кал. Скорость образования (и распада) NO также сильно возрастает с температурой. Если мы хотим, следовательно, получить наибольшее количество окиси азота, то смесь элементарных газов необходимо возможно быстро и возможно высоко нагреть и затем столь же быстро охладить полученный продукт до обыкновенной температуры. Таким образом, мы с

одной стороны быстро установим наиболее благоприятные условия для образования наибольшего количества окиси азота, а с другой—не дадим полученному веществу обратно разложиться.

Некоторые вещества, как фосфор или магний, будучи зажжены на воздухе, продолжают гореть в атмосфере окиси азота, другие же, как сера или уголь, гаснут в этом газе. В последнем случае температура, очевидно, оказывается не довольно высокой для достаточно быстрого разложения окиси азота, доставляющей необходимый для горения кислород. Смесь паров сероуглерода с окисью азота при поджигании воспламеняется и сгорает синим ослепительным пламенем, очень богатым ультрафиолетовыми лучами.

Окись азота поглощается раствором железного купороса, образуя при этом бурюю жидкость, из которой при нагревании газ снова выделяется. Таким путем можно даже очищать окись азота, так как другие окислы этого элемента или совсем не поглощаются железным купоросом или восстанавливаются им в окись азота.

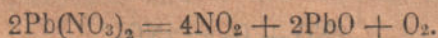
Двуокись азота, NO_2 , и четырехокись азота, N_2O_4 .

Двуокись азота, как уже указывалось, образуется непосредственным соединением окиси азота с кислородом:



Реакция эта идет с выделением тепла (19,9 Кал.), но возможна не выше 600° , так как при 620° двуокись азота вполне уже диссоциирована на окись и кислород.

Удобнее получать двуокись азота разложением азотносвинцовой соли при нагревании:



Двуокись азота представляет краснорубый газ; при нагревании цвет его сгущается, при охлаждении бледнеет, при 0° газ обращается в почти бесцветную жидкость, застывающую при -10° бесцветными кристаллами. Определение молекулярного веса сжиженного газа криоскопическим методом в уксуснокислом растворе приводит к формуле N_2O_4 . Соответствующую плотность показывает и газ при низкой температуре, от нагревания же плотность уменьшается и выше 140° отвечает формуле NO_2 .

При промежуточных температурах мы имеем дело со смесью двух веществ формул N_2O_4 и NO_2 . Таким образом мы опять встречаемся здесь с примером диссоциации:



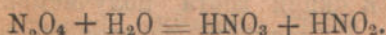
за ходом которой можем удобно наблюдать благодаря окрашенности продукта распада. Подобные случаи встречаются и в растворах.

Если соответственные концентрации обозначим через $C_{N_2O_4}$ и C_{NO_2} , то по закону массового действия

$$\frac{C_{NO_2}^2}{C_{N_2O_4}} = K.$$

Так как диссоциация увеличивается в данном случае при нагревании, то, по правилу Лешателье, мы можем ожидать, что она сопровождается поглощением тепла. Это и наблюдается в действительности. С другой стороны, уравнение диссоциации показывает нам, что она идет с возрастанием давления. Мы можем способствовать ей, следовательно, понижая последнюю. Это также подтверждается опытом.

Четырехокись азота легко растворима в воде с образованием кислот азотной и азотистой:



Это легко демонстрировать, если под опрокинутый над водой колокол, содержащий окись азота, вводить кислород. Газ окрашивается сначала в красный цвет вследствие образования NO_2 и затем обесцвечивается благодаря растворению последней. Одновременно жидкость поднимается в колоколе и при осторожном ведении опыта может наполнить его целиком. Если воду подкрасить предварительно синим лакмусом, то по изменению цвета раствора можно будет заметить образование кислоты (рис. 53).

Мы уже несколько раз встречались с веществами, образующими при соединении с водой кислоты (Cl_2O , SO_2 , SO_3 , N_2O_5). Эти вещества мы называли ангидридами. Четырехокись азота есть, следовательно, тоже ангидрид, но одновременно для двух кислот—азотной и азотистой.

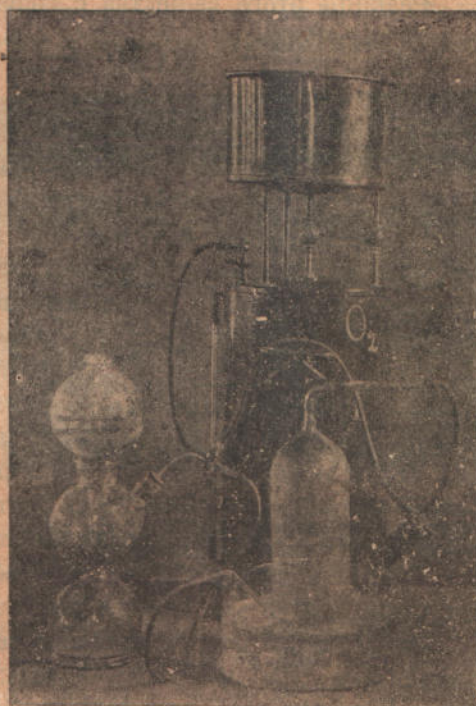
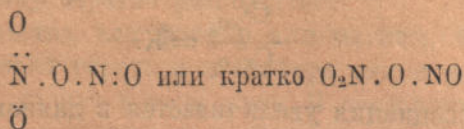
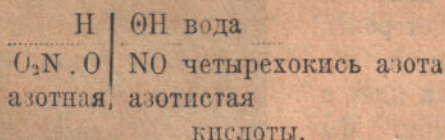


Рис. 53. Образование и растворение двуокиси азота. В киповом аппарате налево добывается окись азота. Этим газом наполняют стеклянный колпак, в который впускают затем кислород из газометра. Происходит образование красной жидкости, растворимой в воде. При этом вода втягивается в колпак.

Такие ангидриды называют смешанными. Строение четырехокси азота удобно представить следующим образом:



Реакция этого вещества с водой выразится тогда так:



При растворении четырехокси азота в щелочи мы получим эквимолекулярную смесь нитрата нитрита.

Двуокись азота обладает окислительными свойствами. При вдыхании она действует ядовито и может причинить даже смертельное отравление. В качестве противоядия рекомендуются малые дозы хлороформа. Двуокись азота была описана впервые Бойлем в 1671 г.

Тот факт, что двуокись азота дает с водой азотную кислоту, а сама может образоваться из кислорода и окиси азота, получаемой в свою очередь, из элементов, дает нам возможность синтезировать азотную кислоту из кислорода, азота и воды. Так как оба необходимые элемента присутствуют в свободном состоянии в воздухе, то этот последний и может служить исходным материалом для синтеза.

Возможность разрешения этой задачи была показана еще в 1768 г. Кавендишем при пропускании электрических искр через влажный воздух и может быть продемонстрирована следующим образом. В баллон с четырьмя отверстиями вставляют два медные электрода и поддерживают между ними в течение нескольких минут вольтовую дугу. Воздух в баллоне быстро приобретает характерный запах двуокси азота и слабую желтоватую окраску. Протягивая газ через сернокислый раствор дифениламина, замечаем в нем характерную для азотной кислоты синюю окраску (рис. 54).

Практически получение азотной кислоты из воздуха представляет большой интерес в виду повсеместного присутствия и общедоступности исходного материала, в то время как залежи селитры находятся в больших количествах только в одном месте, и при международных осложнениях провоз селитры может быть прекращен. Кроме того, приходится иметь в виду и возможное истощение чилийских залежей, мощность которых оценивается, впрочем, весьма различно.

Технически процесс распадается на три фазы: сначала необходимо сжечь атмосферный азот на счет атмосферного же кислорода в окись азота, затем надо окислить окись азота в двуокись и, наконец, поглотить последнюю водой.

Главные затруднения лежат в первой фазе, так как реакция образования окиси азота идет с поглощением энергии (21,7 Кал. на грамм-молекулу) и требует высокого нагревания воздуха и быстрого охлаждения полученного продукта.

Первая фаза осуществляется в особом устройстве печах, где воздух прогоняется через электрическое пламя, получаемое или раздуванием вольтовой дуги магнитным полем (Биркланд и Эйде), или разрядом между вертикальными роговидными электродами (Общество „Нитрон“), или образованием длинной (метров в 7) вольтовой дуги в узкой железной трубке (Баденская анилиновая фабрика).

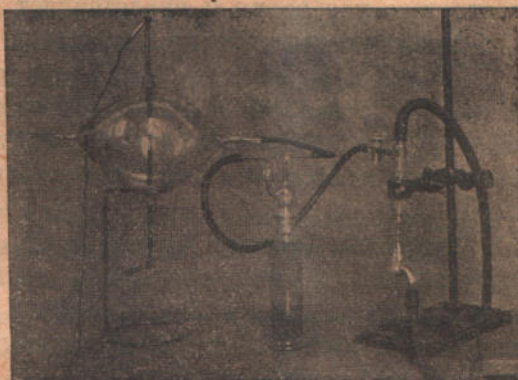


Рис. 54. Соединение азота с кислородом под действием вольтовой дуги. В приемной склянке падает сернистый раствор дифениламина.

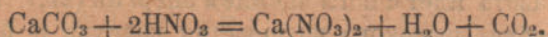
Температура выходящих из печи газов, хотя и достаточно низкая, чтобы не происходило заметного обратного разложения полученной окиси азота, все же

требует дальнейшего понижения. С этой целью горячие газы проводят в паровые котлы и полученным паром пользуются для нагревания и выпаривания растворов конечного продукта—кальциевой селитры. Из парового котла газы выходят с температурой около 2000°, которая понижается еще в холодильниках до 50°.

Охлажденные газы поступают затем в большие башни, выложенные внутри кислотоупорным материалом. Здесь ход газов значительно замедляется, и большая часть окиси азота, соединяясь с кислородом, переходит в двуокись. Из окислительного пространства газы идут затем в поглотительные башни, метров по 10 вышиною, сложенные из гранита и наполненные внутри кусками кварца, по которому навстречу газам струится вода. При растворении в ней двуокиси азота образуются азотная и азотистая кислоты, при чем последняя благодаря продолжающемуся еще и здесь окислению постепенно переходит в азотную. Стекающий вниз раствор поднимается давлением воздуха снова вверх и вновь стекает по кварцу, циркулируя так до

тех пор, пока азотная кислота не получит известной крепости (около 50%).

Для приготовления кальциевой селитры в полученной азотной кислоте растворяют известняк, т.е. углекислый кальций CaCO_3 . При этом происходит реакция:

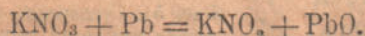


Селитряные растворы удариваются затем до известной крепости (75—80%) и спускаются в железные цилиндры, где и застывают.

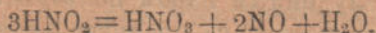
Кальциева селитра может непосредственно применяться в качестве азотистого удобрения и представляет даже в этом отношении некоторые преимущества против чилийской.

Новое производство было впервые поставлено в технических размерах Биркеландом и Эйде в Норвегии, где в настоящее время имеется уже несколько фабрик „воздушной“ азотной кислоты, пользующихся для своих электрических печей энергией нескольких водопадов.

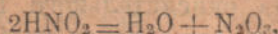
Азотистая кислота. Азотистая кислота, как уже несколько раз упоминалось, имеет состав HNO_2 . Калийную или натриеву соль ее можно получить прямым нагреванием соответственных солей азотной кислоты, в особенности в присутствии свинца, связывающего освобождающийся кислород:



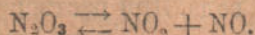
Свободная азотистая кислота может существовать только в очень слабых растворах; при увеличении концентрации она распадается следующим образом:



Если мы подкислим, напр., серной кислотой концентрированный раствор азотистонатриевой соли, то заметим выделение краснорухих паров NO_2 , происхождение которых следующее. Освободившаяся азотистая кислота тотчас же распадается с образованием азотистого ангидрида N_2O_3 :



а этот последний диссоциирует в свою очередь на NO_2 и NO :



При низких температурах азотистый ангидрид постояен и при охлаждении ниже -20° сгущается в синюю жидкость, застывающую при -111° синими же кристаллами. При 50° он уже целиком диссоцииро-

ван. Понятно, что и получать азотистый ангидрид можно непосредственным соединением равных об'емов NO_2 и NO при охлаждении. Точно так же азотистый ангидрид образуется и при восстановлении азотной кислоты при действии ее на крахмал, напр.,



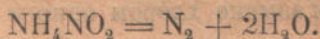
В ледяной воде азотистый ангидрид растворяется с образованием синей жидкости, из которой выделяются краснобурые пары. Этот синий раствор и содержит свободную азотистую кислоту. Строение азотистой кислоты $\text{O} : \text{N} \cdot \text{OH}$, а ее ангидрид $\text{O} : \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{N} : \text{O}$.

Азотистая кислота легко окисляется в азотную и является поэтому восстановителем, но она обладает и окислительным действием, освобождая, напр., иод из иодоводорода:

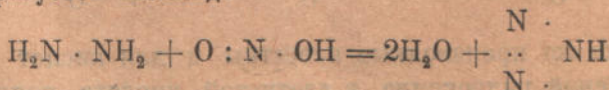


Так как следы иода легко обнаруживаются по синей окраске с крахмальным клейстером, то предшествующей реакцией можно пользоваться для открытия следов азотистой кислоты. Это имеет значение при анализе питьевой воды, ибо присутствие азотистой кислоты, а также и аммиака, указывает на то, что вода приходила в соприкосновение с разлагающимися органическими веществами. При исследовании прибавляют к воде иодистого калия, крахмального клейстера и несколько капель серной кислоты. В присутствии нитритов сейчас же появляется синее окрашивание.

Аммонийная соль азотистой кислоты присутствует также в небольшом количестве в воздухе и дождевой воде. При нагревании эта соль разлагается с выделением свободного азота:



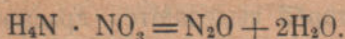
Вместо того, чтобы пользоваться готовой солью, можно взять раствор смеси NaNO_2 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Пример своеобразного окислительного действия азотистой кислоты мы имеем в реакции ее с гидразином, при этом образуется азоимид:



Азотистая кислота находит себе огромное применение в химической промышленности красочной и красильной для получения так называемых «азокрасок» (формулы их содержат всегда одну или несколько азогрупп, $\text{N} : \text{N}$). Но готовится она обыкновенно в самой реакционной смеси действием какой-либо подходящей кислоты на NaNO_2 , добываемой в фабричном масштабе указанным выше способом. Большие ко-

личества нитрита получают в настоящее время также из воздуха, так как при поглощении щелочью газов, выходящих из азотосжига-тельных печей, получают эквивалентные количества нитрата и ни-трита.

Закись азота. Это название носит наименее богатый кислородом окисел азота формулы N_2O , известный также под именем веселящего гава. Получается закись азота при нагревании азотноаммонийной соли.



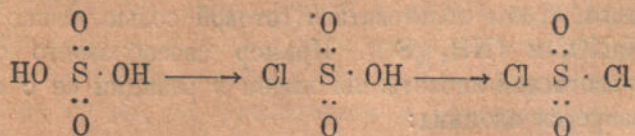
Закись азота представляет бесцветный и неимеющий запаха газ: в жидком состоянии кипит при 87° и застывает при -102° . Тлеющая лучина вспыхивает в этом газе, как в кислороде, от которого он от-личается, однако, бóльшей растворимостью (при 5° вода поглощает равный об'ем газа) и неспособностью реагировать с NO . При горении в закиси азота освобождается элементарный азот. При этом выде-ляется более тепла, чем при горении в чистом кислороде, так как N_2O вещество эндотермическое : теплота его образования— $17,5$ Кал.

При вдыхании в смеси с кислородом закись азота производит на нервную систему анестезирующее действие; получаемое при этом ощущение многие (в том числе известный химик Дэви) находили весьма приятным, вызывающим веселость и смех, откуда и пошло название газа; некоторые же, впрочем, испытывали совершенно противо-положное состояние. Вдыхание чистого газа может иметь и смертель-ный исход.

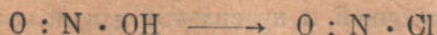
Закись азота имеется на рынке в жидком виде.

Галогенные производные азотистой и азотной кислот.

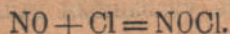
Изучая серную кислоту, мы познакомились с ее хлоропроизвод-ными, образующими при замене хлором одного или обоих гидроксилы кислоты:



Подобные же производные известны и для кислот азотистой и азотной. Заменой гидроксила в азотистой кислоте получается т. н. нитрозилхлорид:



Это вещество образуется непосредственным соединением окиси азота с хлором в присутствии угля при 40° :



Оно представляет из себя оранжевый газ резкого запаха, сгущающийся в жидкость при $-5,6^{\circ}$ и при $-60,5^{\circ}$ застывающий. При 100° он диссоциирует.

Нитрозилхлорид образуется также при нагревании царской водки :



От азотной кислоты производится нитрилхлорид.



но такого соединения неизвестно. Аналогичное фтористое соединение $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{F}$ представляет из себя газ.

Фосфор и его аналоги.

Фосфор. Распространение соединений фосфора в природе. Получение и свойства фосфора. Аллотропные видоизменения. Свойства белого фосфора. Свечение. Применение для поглощения кислорода. Газовая бюретка. Свойства красного фосфора. Применение фосфора. Соединения фосфора с водородом. Соединения фосфора с галогенами. Соединения фосфора с кислородом. Фосфорный ангидрид. Фосфорные кислоты и их соли. Фосфористая и фосфорноватистая кислоты. Соединения фосфора с серой. Мышьяк. Распространение, получение и свойства мышьяка. Мышьяковистый водород. Мышьяковистый ангидрид и мышьяковистая кислота. Соединения мышьяка с хлором. Мышьяковый ангидрид и мышьяковая кислота. Соединения мышьяка с серой. Тριοмышьяковая кислота. Сурьма. Получение и свойства сурьмы. Соединения сурьмы с водородом и с галогенами. Сурьмяные кислоты и сурьмяной ангидрид. Окись сурьмы и сурьмянистая кислота. Серпигиные соединения сурьмы. Висмут. Свойства и применение висмута. Окись висмута и ее гидрат. Соли висмута. Сопоставление свойств элементов группы фосфора.

Фосфор. Подобно азоту, фосфор фигурирует в своих соединениях то как трехвалентный, то как пятивалентный элемент. В свободном состоянии он не встречается в природе благодаря легкой своей окисляемости, в виде же соединений весьма распространен. Достаточно указать, что растение не может жить без фосфора, и в растительной почве всегда присутствуют соли фосфорной кислоты. Эти же соли образуют в некоторых местах большие залежи и составляют около 85% неорганического вещества костей позвоночных. В виде сложных органических веществ фосфор входит также в состав печени, крови, мозгового и нервного вещества и выделяется мочой. В последней жидкости фосфор и был открыт в 1669 г. алхимиком Брандом. Открытию фосфора помогла его способность светиться в темноте, которая дала и название новому элементу.

Фосфор добывается из фосфорнокальциевой соли при нагревании ее с песком и углем в электрической печи. В результате довольно сложного процесса, протекающего при температуре от 1200 до 1400°, фосфор восстанавливается из своего кислородного соединения углем,

свободный элемент отгоняется, и пары его сгущаются в холодной воде приемника. Таким образом получается так называемый белый фосфор.

Белый фосфор представляет собой бесцветное, просвечивающее кристаллическое вещество уд. в. 1,8 при 0° . Ниже 10° он хрупок выше 20° становится мягким, как воск, и плавится при 44° . В воде фосфор не растворим, но легко растворяется в бензоле и сернистом углероде. При медленном испарении в отсутствии воздуха фосфор выделяется из таких растворов в красивых кристаллах. Фосфор летуч уже при обыкновенной температуре, и пары его обладают своеобразным чесночным запахом. При 287° фосфор кипит. Плотность пара фосфора в пределах температуры от 500° до 700° отвечает молекулярной формуле P_4 ($P = 31,04$). К такой же формуле приводят криоскопические и тонометрические измерения.

При 800° начинается диссоциация на двухатомные молекулы; при 1000° и атмосферном давлении $\frac{1}{10}$ часть их уже распалась.

На воздухе белый фосфор светится в темноте. При этом он окисляется и выделяет белые пары. Так как окисление сопровождается выделением тепла, то температура фосфора постепенно повышается, пока около 45° не наступает яркой вспышки. Чтобы предохранить белый фосфор от окисления, его сохраняют и режут под водой.

Замечательно, что свечение фосфора зависит от давления кислорода и при обыкновенной температуре под давлением, большим $\frac{3}{4}$ атмо-

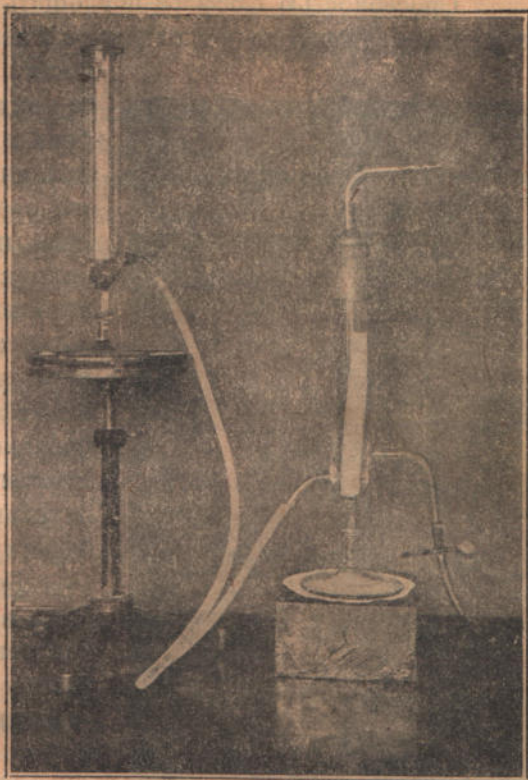


Рис. 55. Свечение фосфора. Направо сосуд с палочкой белого фосфора; она светится в воздухе и перестает светиться в чистом кислороде. При поднятии левого сосуда правый наполняется водой ¹⁾.

¹⁾ Этот же прибор с удобством позволяет наблюдать и образование озона при окислении фосфора.

сферы, оно совершенно прекращается: потому в чистом кислороде при атмосферном давлении свечения не наблюдается. Если же мы поместим фосфор в закрытую наглухо банку с воздухом, то свечение не прекращается до полного удаления кислорода, так что эта реакция может служить для открытия следов кислорода.

Способностью фосфора поглощать кислород пользуются для определения количества последнего элемента в газовых смесях при помощи газовой бюретки. Устройство ее видно из чертежа (рис. 56). Забрав в левое колено бюретки определенный объем анализируемой смеси, соединяют его с особым устройством пипеткой, содержащей тонкие палочки фосфора, пространство над которым целиком заполнено водой. Поднятием правого сосуда бюретки перегоняют газовую смесь в баллон с фосфором и оставляют там на несколько минут. Кислород поглощается; остатки газа переводятся опусканием левого сосуда вновь в бюретку и там измеряются.

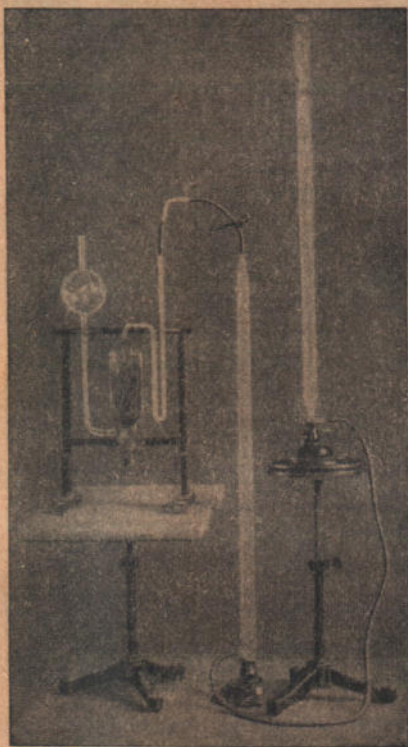


Рис. 56. Направо—газовая бюретка; на-лево—пипетка с белым фосфором для поглощения кислорода.

Белый фосфор весьма ядовит: доза в 0,1 гр. уже смертельна для человека. При работах с фосфором может наступить хроническое отравление организма, выражающееся болезнью челюстных костей (фосфорный некроз). Поэтому практикованное ранее применение белого фосфора для изготовления спичек везде прекращено.

Белый фосфор только одно из аллотропных видоизменений элемента.

Стоит нагреть белый фосфор без доступа воздуха в течение долгого времени до температуры 260—280°, и он превращается как бы в совсем другое вещество, известное под названием красного фосфора. Красный фосфор не светится на воздухе, не самовозгорается, не обладает запахом и не растворяется в растворителях для белого видоизменения. Он не ядовит, имеет большую плотность и плавится очень высоко.

При горении и при взаимодействии с другими элементами этот фосфор дает, однако, те же продукты, что и белый. Белая модифи-

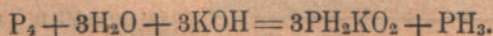
кация фосфора является неустойчивой и при всяких условиях переходит в красную. Скорость этого превращения может быть увеличена не только влиянием температуры, но и действием света (выставленный на свет белый фосфор обыкновенно покрывается корой красного) и в особенности каталитически присутствием следов иода: если в расплавленный в атмосфере индифферентного газа белый фосфор бросить кристаллик иода, то превращение в красную модификацию происходит почти мгновенно.

Красный фосфор обладает меньшим запасом энергии, так как при образовании его из белого происходит выделение тепла. Красный фосфор не представляет, повидимому, химического индивидуума, а состоит из нескольких аллотропных видоизменений. Из них лучше изучен так называемый фиолетовый фосфор. Он получается при кристаллизации фосфора из расплавленного свинца в виде блестящих, почти черных, но в тонких слоях просвечивающих красным кристаллах уд. в. 2,34; в вакууме возгоняется при 350° и плавится около 625°; нагретый на воздухе загорается при 200°; совершенно не ядовит.

Красный фосфор представляет главную составную часть той массы, которой покрыта зажигательная поверхность на коробочках шведских спичек. Головка шведской спички состоит из смеси сернистой сурьмы с бертолетовой солью и склеивающим веществом. При трении фосфор воспламеняется и зажигает головку; от нее воспламеняется и сама спичка, которую для более легкой возгораемости пропитывают парафином.

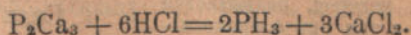
Соединение фосфора с водородом. Известно три водородных соединения фосфора: газообразный, имеющий формулу PH_3 , жидкий состава P_2H_4 и твердый P_{12}H_6 .

Газообразный фосфористый водород получается при действии теплого концентрированного раствора едкого кали на белый фосфор по уравнению:



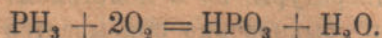
Фосфорноватистокалиева соль, $\text{PH}_2\text{O}_2\text{K}$, остается при этом в растворе (рис. 57).

Можно получить этот газ также, действуя слабой соляной кислотой на фосфористый кальций:



При этих же реакциях образуется и жидкий фосфористый водород P_2H_4 , пары которого самовозгораются на воздухе. В силу этого обстоятельства и газообразный фосфористый водород при соприкосно-

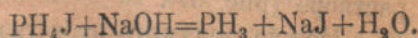
вении с воздухом вспыхивает ярким белым пламенем и сгорает в метафосфорную кислоту и воду:



Чистый фосфористый водород, PH_3 , представляет собой бесцветный нерастворимый в воде газ, очень ядовитый и противного запаха. При -82° он сгущается в жидкость, застывающую при -133° . Под действием света или высокой температуры фосфористый водород распадается на свои элементы с увеличением объема.

Основной характер PH_3 проявляется в том, что он слагается с галогено-водородными кислотами и образует кристаллические соединения, названные по аналогии с аммониевыми соединениями солями фосфония. Соли эти разлагаются, однако, водою с выделением фосфористого водорода. Таким путем можно получать чистый газообразный PH_3 , свободный от P_2H_4 .

Обыкновенно берут иодистый фосфоний PH_4J , который может быть получен при нагревании белого фосфора с иодом и водою, и разлагают его слабой щелочью:



Если газ, полученный по двум в начале указанным методам, пропустить через хорошо

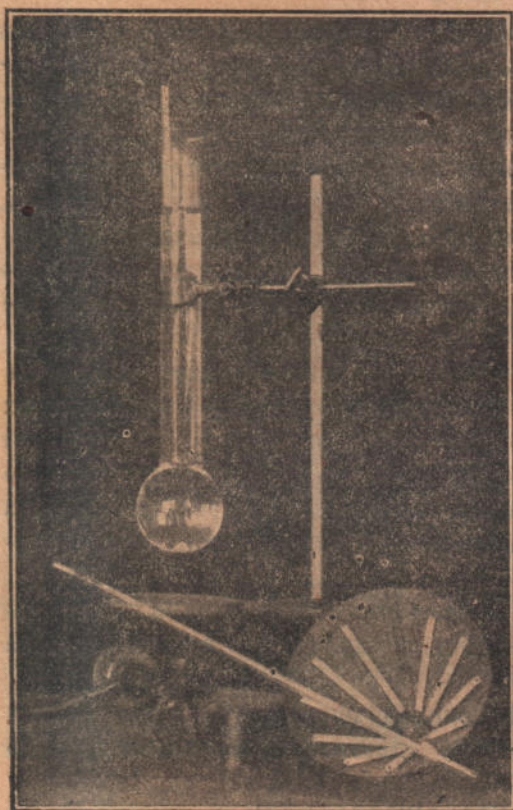


Рис. 57. Образование фосфористого водорода. В колбу с длинным и широким горлом, наполненную крепким раствором едкого кали, положен кусочек белого фосфора, который удерживается на дне колбы при помощи стеклянного коллечка, припаянного к такой же палочке. При нагревании колбы в воздушной бане (показана направо) выделяется фосфористый водород, поднимается на поверхность раствора и там при соприкосновении с воздухом самовозгорается.

охлажденную дугообразную трубку, то из него сгущается жидкий фосфористый водород, представляющий бесцветную, кипящую при 58°

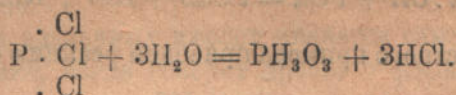
жидкость, пары которой воспламеняются на воздухе. P_2H_4 , хотя и имеет состав, отвечающий гидразину N_2H_4 , но свойствами последнего не обладает и солей не образует.

На свету P_2H_4 легко разлагается с выделением PH_3 и образованием твердого фосфористого водорода $P_{12}H_6$.

$P_{12}H_6$ — твердое желтое вещество, воспламеняющееся на воздухе при 160° . Молекулярный вес его найден криоскопическим методом.

Соединение фосфора с галогенами. С хлором фосфор образует два соединения: жидкий треххлористый, PCl_3 , и твердый пятихлористый, PCl_5 . *Треххлористый фосфор* образуется при действии сухого хлора на избыток белого фосфора. Соединение представляет из себя прозрачную, сильно преломляющую свет жидкость резкого пронизывающего запаха, кипящую при 76° и застывающую при -112° . Плотность ее при 0° 1,6.

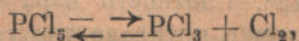
Треххлористый фосфор представляет из себя хлорангидрид, так как с водою образует фосфористую кислоту PH_3O_3 и хлороводород:



Благодаря этой реакции треххлористый фосфор дымит на воздухе.

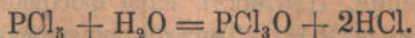
Пятихлористый фосфор, PCl_5 . Если в большую колбу, наполненную хлором, мы будем вливать по каплям треххлористый фосфор, то зеленый цвет хлора исчезает, и стенки колбы покроются кристаллами пятихлористого фосфора. Можно получить это вещество и непосредственно из элементов, употребляя хлор в избытке

Пятихлористый фосфор — белое твердое вещество, дымящее на воздухе по той же причине, как и треххлористый фосфор и сильно раздражающее слизистую оболочку дыхательных путей. При нагревании в открытом сосуде пятихлористый фосфор улетучивается, не плавясь, и оседает кристаллами в холодных частях аппарата. Плотность пара указывает на диссоциацию:



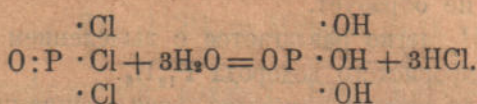
которая увеличивается с уменьшением давления и с возрастанием температуры и при 300° становится полной; ниже этой температуры мы имеем в парах смесь треххлористого фосфора, хлора и недиссоциированного PCl_5 .

При взаимодействии с водою в эквимолекулярных количествах пятихлористый фосфор образует *хлорокись фосфора* PCl_3O и хлороводород:



Хлорокись фосфора получается и окислением треххлористого фосфора при помощи, напр., бертолетовой соли.

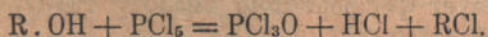
Хлорокись фосфора есть хлорангидрид ортофосфорной кислоты, которая и получается при разложении хлорокиси водой.



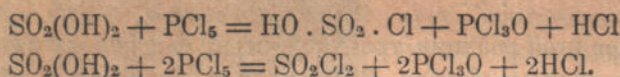
Понятно, что эта же кислота образуется при разложении пятихлористого фосфора избытком воды.

В пятихлористом фосфоре два атома хлора, очевидно, слабее связаны с фосфором, чем три остальные, и к этому веществу часто обращаются для замены хлором гидроксильных групп или кислорода в особенности в органических соединениях.

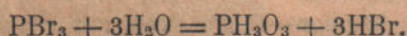
Взаимодействие совершается по следующему общему уравнению:



В качестве частного примера приведем реакцию с серной кислотой:



Трехбромистый фосфор, PBr_3 , представляет очень тяжелую жидкость (уд. в. 2,92), кипящую при 174° . Этим веществом пользуются для получения бромоводорода:



Пятибромистый фосфор—твердое желтое вещество.

Из иодистых соединений известны PJ_3 и P_2J_4 ; оба соединения твердые.

Со фтором фосфор образует PF_3 , весьма постоянный даже при высоких температурах газ. Плотность пара его нормальна, чем и устанавливается вполне точно пентавалентность фосфора.

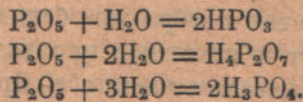
Кислородные соединения фосфора. Наиболее важный окисел фосфора, это—пятиокись или *фосфорный ангидрид*, P_2O_5 . Для добывания его сжигают фосфор в сухом кислороде и получают таким образом легкую белую хлопьевидную массу, плавящуюся при красном калении и возгоняющуюся при белом. В последнем случае образуется кристаллическое видоизменение. Плотность пара фосфорного ангидрида отвечает удвоенной формуле P_4H_{10} . Теплота, образования P_2O_5 , очень велика: она равняется 369,3 Кал. Фосфорный ангидрид жадно притягивает влагу и, брошенный в воду, шипит, как раскаленное железо. Он

считается лучшим водоотнимающим средством и, действуя на кислоты, превращает их в ангидриды, напр.:



При нагревании пятиоксида фосфора с углем последний отнимает кислород и освобождает фосфор.

Действуя на воду, фосфорный ангидрид может присоединить к себе различные ее количества и в зависимости от этого получаются три разные *фосфорные кислоты*.



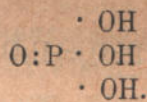
Первая кислота носит название метафосфорной, она одноосновна; вторая четырехосновная называется пирофосфорной, третья ортофосфорная, трехосновна.

Последняя из названных кислот является самой обычной, ее обыкновенно и разумеют, когда говорят просто о фосфорной кислоте.

Ортофосфорная кислота, H_3PO_4 , получается при окислении белого фосфора слабой азотной кислотой. Выпарив жидкость до густоты сиропа, оставляют ее кристаллизоваться.

Ортофосфорная кислота представляет легко растворимые, расплывающиеся на воздухе кристаллы уд. в. 1,88 (при 18°) с точкой плавления при 41°.

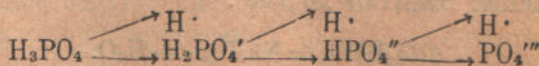
Приведенное ранее получение фосфорной кислоты из хлороксида фосфора устанавливает ее строение:



Фосфорная кислота, следовательно, трехосновна и может давать три ряда солей, напр.: Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 и NaH_2PO_4 .

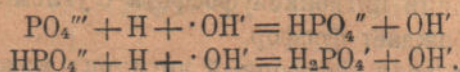
Первая соль будет нормальная, две остальные — кислые.

В водных растворах фосфорной кислоты, по мере разведения, имеет место постепенная диссоциация:



В первой степени диссоциации фосфорная кислота представляет одноосновную кислоту средней силы (полунормальный раствор диссоциирован на 17%, в то время как у соляной кислоты 87%).

Диссоциация во второй и третьей степени гораздо слабее, поэтому трех- и двухзамещенные соли, Na_3PO_4 и Na_2HPO_4 гидролизуются водою, так как анионы их PO_4''' и HPO_4'' соединяются с водородными ионами воды в более устойчивые одновалентные ионы $\text{H}_2\text{PO}_4'$.



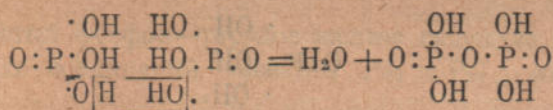
Наиболее обычная в лабораторной практике—фосфорная соль, Na_2HPO_4 ; в природе же встречаются только нормальные соли; $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, напр., находится в костях и образует большие залежи фосфоритов. Последняя соль служит и исходным продуктом для получения фосфорной кислоты в техническом масштабе. При разложении этой соли слабой серной кислотой получается фосфорная кислота в растворе и гипс (CaSO_4) большею частью в осадке:



Осадив прибавлением спирта растворенный гипс, осадок отфильтровывают и прозрачную жидкость упаривают.

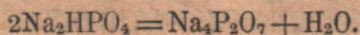
Фосфориты применяются, как известно, для удобрения. Обычно их обрабатывают предварительно серной кислотой и полученную таким образом нечистую смесь фосфорной кислоты с гипсом вносят уже в почву под именем суперфосфата.

При нагревании ортофосфорной кислоты до 215° она теряет из двух молекул одну молекулу воды и переходит в стекловидную растворимую в воде массу пиррофосфорной кислоты, $\text{P}_2\text{H}_4\text{O}_7$:



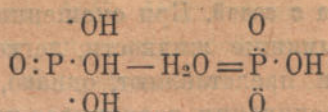
Пиррофосфорная кислота представляет, как видно, неполный ангидрид ортокислоты и под действием воды действительно обратно в нее переходит. Процесс этот совершается, однако, на холоду очень медленно.

Пирокислота четырехосновна, и нормальную соль ее можно получить нагреванием Na_2HPO_4 до 250° :



С растворимыми солями серебра пирокислота дает белый осадок $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ и тем отличается от ортокислоты, образующей желтый осадок Ag_3PO_4 .

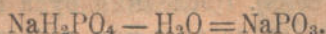
При нагревании ортофосфорной кислоты до красного каления она теряет уже вдвое более воды, т. е. молекулу на молекулу и образует метафосфорную кислоту $\text{P}\ddot{\text{O}}_2$:



Метафосфорная кислота образуется также сначала при действии воды на фосфорный ангидрид. В полученном таким образом растворе она постепенно переходит в пиро- и затем в ортокислоту.

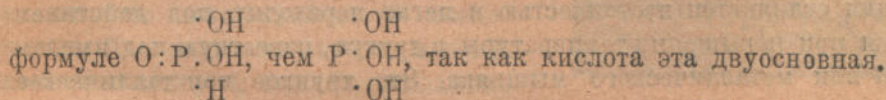
Метафосфорная кислота представляет твердую стекловидную массу, которая и получила потому латинское название *acidum phosphoricum glaciale*. Эта одноосновная кислота гораздо сильнее остальных фосфорных кислот. Благодаря ее огнестойкости при нагревании она вытесняет все летучие кислоты (не исключая и серной) из их солей.

Соли метафосфорной кислоты получаются при нагревании однозамещенных солей ортокислоты:



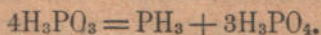
От остальных фосфорных кислот метафосфорная отличается своей способностью свертывать яичный белок.

Фосфористая кислота, $\text{P}\ddot{\text{H}}_2\text{O}_3$. Эта кислота образуется при действии воды на треххлористый фосфор; однако строение ее отвечает скорее

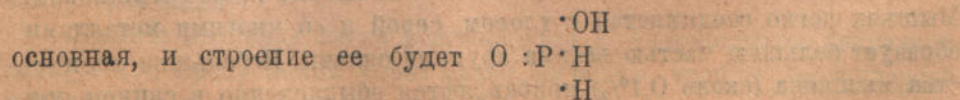


Фосфористая кислота кристаллизуется при упаривании своих растворов и образует тогда белое вещество, плавящееся при 70° .

Фосфористая кислота может переходить в фосфорную, присоединяя один атом кислорода, и является поэтому восстановителем. При нагревании фосфористой кислоты она восстанавливает сама себя и выделяет фосфористый кислород:



Весьма сходна с фосфористой кислотой кислота *фосфорноватистая*, $\text{P}\ddot{\text{H}}_3\text{O}_2$, еще менее богатая кислородом, но тоже способная переходить в фосфорную и потому естественно являющаяся восстановителем. Сама себя она восстанавливает подобно предшествующей. Эта кислота одно-



С образованием солей фосфорноватистой кислоты мы уже встречались при получении фосфористого водорода действием фосфора на едкий кали.

Соединения фосфора с серой. При смешении фосфора с серой получают желтоватые дымящие жидкости, легко воспламеняющиеся на воздухе. Эти жидкости представляют, однако, лишь растворы одного элемента в другом; соединения получаются при нагревании этих смесей и протекают чрезвычайно энергично с большим выделением тепла.

P_2S_3 и P_2S_5 представляют бледно-желтые, похожие на серу кристаллические массы. Смесь этих веществ употребляется при изготовлении спичек вместо фосфора.

Мышьяк. Мышьяк изредка встречается в природе и в свободном состоянии, но большею частью в соединениях, напр. с серой в реальгаре (As_2S_2), аурипигменте (As_2S_3), или с железом и серой в мышьяковистом колчедане ($FeSAs$). Последняя руда и служит обыкновенно для получения мышьяка, разлагаясь при нагревании без доступа воздуха на FeS и лимонно-желтые пары мышьяка. При быстром охлаждении паров ниже 0° получается так называемый желтый мышьяк. Он кристаллический, растворим в сероуглероде, обладает чесночным запахом, при окислении светится и имеет плотность 3,89 (при 15°). Эта модификация отличается нестойкостью и легко переходит под действием света и при повышении температуры в другую, известную под именем серого или металлического мышьяка. Это хрупкое кристаллическое видоизменение действительно обладает серым цветом и металлическим блеском; при нагревании оно возгоняется; плотность серого мышьяка значительно более, чем у желтого, именно 5,7. Металлический мышьяк не имеет запаха и нерастворим в сероуглероде. Отношение между этими двумя модификациями напоминает нам то, которое мы встречали между белым и красным фосфором, но превращение желтого мышьяка в металлический совершается, во всяком случае, с гораздо большей скоростью.

Атомный вес мышьяка $As=74,96$, плотность пара его указывает на молекулярный вес As_4 .

При хранении на воздухе мышьяк теряет свой блеск от окисления и при нагревании превращается в белый мышьяковистый ангидрид, As_2O_3 , который в общежитии обыкновенно называют просто мышьяком. Мышьяк легко соединяется с хлором, серой и со многими металлами образует большею частью весьма хрупкие сплавы. Небольшие количества мышьяка (около 0,1%) прибавляются обыкновенно в свинец при

наготовлении дроби, так как эта прибавка придает свинцу твердость и способность зрниться при выливании в воду.

Мышьяк и все соединения его ядовиты.

Мышьяковистый водород, AsH₃. Мышьяковистый водород получается в смеси с водородом при действии слабой кислоты на сплав мышьяка с цинком или натрием. Он представляет из себя бесцветный, страшно ядовитый газ чесночного запаха, довольно хорошо растворимый в воде (при 15° один объем воды поглощает 5 объемов газа). При—55° мышьяковистый водород стужается в жидкость и при—113,5° застывает.

Мышьяковистый водород непрочное соединение. Это легко демонстрируется следующим опытом. Колбу для получения водорода соединяют при помощи маленькой трубочки, наполненной кусками едкого кали, с довольно длинной тугоплавкой трубкой, имеющей несколько сужений и тонко оттянутый кончик (рис. 58). Выходящий из оттянутого конца водород зажигают и затем приливают в колбу через вороночку какого-либо мышьяковистого соединения. Начинает выделяться мышьяковистый водород, и характер пламени совершенно изменяется: оно становится голубоватым и выделяет белый дым, это—AsH₃, сгорает по уравнению:



Если теперь нагреть одно из сужений трубки, то за нагреваемым местом тотчас же образуется черное блестящее кольцо свободного мышьяка. Мышьяковистый водород, следовательно, разлагается. Присутствие мышьяка в пламени также легко обнаружить внеся туда какой-либо холодный предмет, напр. крышку от форфорового тигля. На ней тотчас же появляются темные пятна. Описанным аппаратом (прибор Марша) пользуются и для открытия присутствия мышьяка в случаях отравления.

Налеты мышьяка легко растворяются в хлорноватисто натриевой соли, а при пропускании через слабо нагретую трубку сероводорода превращаются в желтый сернистый мышьяк.

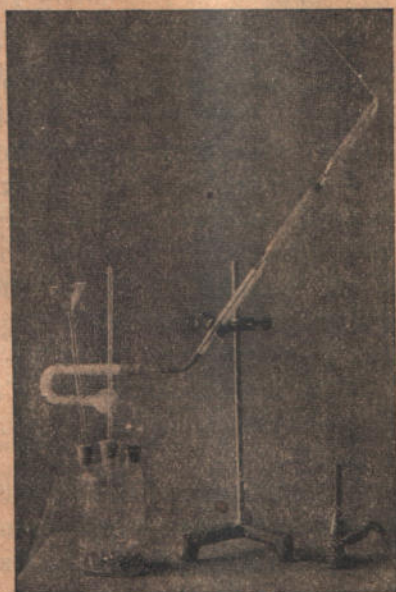
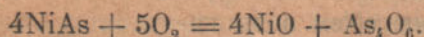


Рис. 58. Прибор Марша.

При введении в слабый раствор азотнокислого серебра мышьяковистый водород окисляется в мышьяковистую кислоту и выделяет черный порошок металлического серебра.

Мышьяковистый ангидрид, As_4O_6 . Мышьяковистый ангидрид получается при сгорании мышьяка на воздухе или при прокаливании мышьяковистых руд, напр.:



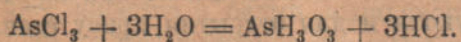
Последний способ и служит для добывания мышьяковистого ангидрида в технических размерах. Пары As_4O_6 осаждаются в холодных каналах обжигательных печей в виде белого тяжелого порошка, который затем очищается возгонкой. Мышьяковистый ангидрид известен в нескольких видоизменениях. При быстром охлаждении паров он получается в октаэдрических кристаллах, при медленном в виде аморфной прозрачной стекловидной массы, которая, однако, неустойчива и при лежании теряет постепенно свою прозрачность, становится фарфоровидной и переходит в кристаллическое видоизменение. Такой вид имеет обыкновенно продажный мышьяковистый ангидрид, называемый обычно просто мышьяком. Стеклянная форма более растворима, чем фарфоровая, и переход первой во вторую сопровождается выделением тепла.

Мышьяковистый ангидрид улетучивается, не плавясь. Плотность его пара, а также и криоскопические наблюдения, указывает на молекулярную формулу As_4O_6 . Около 1600° эти сложные молекулы диссоциируют на более простые состава As_2O_3 .

Мышьяковистый ангидрид представляет сильный яд, к которому, однако, можно постепенно привыкнуть, и тогда в небольших дозах он оказывает на организм временно укрепляющее действие, чем, как известно, и пользуются очень часто в медицине.

Мышьяковистый ангидрид при нагревании с углем весьма легко восстанавливается в металлический мышьяк.

При растворении мышьяковистого ангидрида в воде получается очень слабая трехосновная мышьяковистая кислота, AsH_3O_3 , известная лишь в растворах. Та же кислота образуется при разложении водой треххлористого мышьяка, получаемого непосредственным соединением мышьяка с хлором:



Треххлористый мышьяк, $AsCl_3$ представляет собой бесцветную дымящую на воздухе летучую жидкость, кипящую при 129° и застывающую при -18° .

Известен и очень непрочный *пятихлористый мышьяк*, $AsCl_5$, выделяющийся при -30° из насыщенного хлором раствора $AsCl_3$ в желтых кристаллах, легко распадающихся на $AsCl_3$ и Cl_2 .

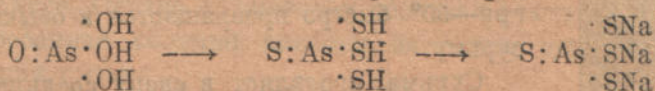
Мышьяковая кислота, AsH_3O_4 . Мышьяковая кислота получается при обработке мышьяковистого ангидрида сильными окислителями, напр., азотной кислотой. Это соединение вполне аналогично ортофосфорной кислоте, и все соли обеих кислот изоморфны.

При нагревании до красного каления мышьяковая кислота выделяет воду и образует белый порошок мышьякового ангидрида, As_2O_3 , который при дальнейшем нагревании распадается на As_2O_5 и O_2 . С водой мышьяковый ангидрид образует обратно мышьяковую кислоту.

Мышьяковая кислота может фигурировать иногда как окислитель, мышьяковистая же как восстановитель.

Соединения мышьяка с серой. *Трехсернистый мышьяк*, As_2S_3 , встречается в природе в виде желтого минерала аурипигмента; в лаборатории он получается при пропускании сероводорода через подкисленный раствор мышьяковистого ангидрида и представляет тогда желтый нерастворимый в слабых кислотах осадок. Азотная кислота окисляет его в мышьяковую и серную кислоты.

Трехсернистый мышьяк легко растворяется в растворах сернистых и многосернистых (т. е. содержащих свободную серу) щелочей. При этом образуются соли *тиомышьяковой кислоты*, получаемой из мышьяковой заменой всех ее кислородов серой:



Мышьяковая кислота. **Тиомышьяковая кислота.** **Тиомышьяково-натриева соль.** При действии кислоты на тиомышьяковокислый натрий можно бы ожидать образования свободной тиомышьяковой кислоты. Однако она тотчас же разлагается на тиоангидрид, As_2S_5 , и сероводород.

Тиомышьяковый ангидрид или *пятисернистый мышьяк*, As_2S_5 , представляет из себя лимонно-желтое вещество, легко распадающееся на As_2S_3 и серу.

Трехсернистый мышьяк применяется как малярная краска. Трехсернистый мышьяк может быть легко получен в коллоидальном растворе при пропускании сероводорода через водный раствор As_2O_3 . Несмотря на поглощение газа, осадка в этом случае не образуется, а жидкость приобретает лишь желтоватую окраску. Прибавлением электролитов и при долгом стоянии сернистый мышьяк из этих растворов осаждается. С увеличением степени дисперсии, т. е. с уменьшением диаметра частиц, коллоидальные растворы сернистого мышьяка начинают приобретать способность к диффузии и обнаруживать осмотическое давление.

Сурьма. Сурьма встречается в природе, главным образом, в виде сернистого своего соединения, Sb_2S_3 , так наз. сурьмяного блека. Для добывания сурьмы эту руду расплавляют и вносят в нее железо. Последнее связывает серу, и сурьма освобождается. Сурьма представляет из себя сероватый очень хрупкий металл, плавящийся при 630° и кристаллизующийся при застывании в ромбоэдрах. При обыкновенной температуре и в больших кусках сохраняется на воздухе хорошо, в мелко же разделенном состоянии быстро окисляется, покрываясь белым слоем окиси. При нагревании выше точки плавления воспламеняется и сгорает в белый дым окиси. При высокой температуре сурьма летуча и в атмосфере водорода может перегоняться (в вакууме при 735°).

Сурьма известна еще в другом видоизменении, которое получается при пропускании озонированного кислорода через жидкий сурьмянистый водород, SbH_3 , при -90° :



Эта сурьма не имеет металлического вида, она желтая, растворима в сероуглероде и уже при -50° быстро превращается в обыкновенную сурьму.

Сурьма проявляет в своих соединениях несомненное сходство с мышьяком и фосфором, но в то же время она обладает и металлическими свойствами.

Сурьма применяется для сплавов, увеличивая своим присутствием твердость мягких металлов свинца и олова. Сплав, состоящий из 20% сурьмы и 80% свинца, носит название типографского металла и употребляется для шрифта.

Сурьмянистый водород, SbH_3 , чрезвычайно сходен с мышьяковистым; получается при тех же условиях и еще легче разлагается, образуя в трубке Марша зеркало подобное мышьяковому. От последнего сурьмяное зеркало отличается своей меньшей летучестью, нерастворимостью в хлориде натриево-натриевой соли и способностью при пропускании сероводорода переходить в оранжевую сернистую сурьму, Sb_2S_3 .



Рис. 59. Аппарат для получения хлористой сурьмы.

Сурьмянистый водород — эндотермическое и взрывчатое соединение (теплота его образования—87 Кал.). При соприкосновении с твердым едким кали он разлагается. При охлаждении сурьмянистый водород сгущается в бесцветную жидкость, кипящую при—17° и застывающую при—88°.

Сурьмянистый водород очень ядовит. При введении в раствор азотно кислого серебра он окисляет свой водород, восстанавливая одновременно серебро и сурьму, которые выделяются в виде сплава (ср. при AsH_3).

Соединения сурьмы с галогенами. С хлором сурьма образует два соединения: $SbCl_3$ и $SbCl_5$; оба получаются из элементов, при чем первое образуется при избытке металла, второе при избытке галогена. Реакцию удобно вести в аппарате, изображенном на рисунке 59. В изогнутую тугоплавкую трубку помещают мелкие кусочки сурьмы и вводят хлор из бомбы в колбу, куда и стекает образовавшаяся хлористая сурьма.

Треххлористая сурьма представляет белую кристаллическую массу консистенции коровьего масла, плавящуюся при 74° и кипящую при 224°. С избытком воды она реагирует по уравнению:



В качестве промежуточных продуктов получают различного состава хлорокиси. Однако возможна и обратная реакция: при действии концентрированной соляной кислоты на окись сурьмы получается треххлористая сурьма.

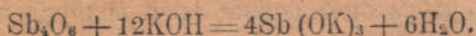
Вводя хлор в расплавленную $SbCl_3$, можно получить пятихлористую сурьму, $SbCl_5$, которая представляет из себя желтую, дымящую на воздухе жидкость, застывающую при—6°. При кипении она разлагается на $SbCl_3$ и Cl_2 . Пятихлористая сурьма имеет характер настоящего хлорангидрида и с избытком воды образует сурьмяную кислоту H_3SbO_4 .

Из других соединений сурьмы с галогенами укажем на твердую SbF_3 , растворяющуюся в воде без разложения и применяемую в крашении в качестве протравы, и на жидкую и летучую без разложения SbF_5 .

Сурьмяные кислоты. Ортосурьмяная кислота H_3SbO_4 , кроме указанной выше реакции, получается еще окислением сурьмы азотной кислотой. В воде она нерастворима, в едком кали легко растворяется. При 100° ортокислота переходит в пирокислоту, $H_4Sb_2O_7$, которая, в свою очередь, образует при 175° метакислоту, $HSbO_3$. Все сурьмяные кислоты очень слабы.

При нагревании метасурьмяной кислоты получается сурьмяный ангидрид Sb_2O_5 , который, однако, с водой обратно не реагирует, но при сплавлении со щелочами образует соли ортосурьмяной кислоты.

Другое кислородное соединение сурьмы, — это окись, Sb_2O_3 . Она получается при сгорании сурьмы на воздухе, изоморфна с As_2O_3 и подобно последнему соединению встречается в двух кристаллических формах. Окись сурьмы нерастворима в воде, но растворяется в концентрированных щелочах и образует соли сурьмянистой кислоты, которые, однако, избытком воды гидролизуются:



В то же время окись сурьмы растворяется и в крепкой соляной кислоте, образуя хлористую сурьму. $Sb(OH)_3$ обладает, следовательно, одновременно и слабым основным и таким же кислотным характером.

Известны также соли, производные от $SbO(OH)$, неполного ангидрида $Sb(OH)_3$, как, напр., $SbO(OK)$, диссоциирующий на ионы K^+ и SbO_2^- .

Сернистые соединения сурьмы. Как уже упоминалось, трехсернистая сурьма, Sb_2S_3 , встречается в природе в виде серого с металлическим блеском кристаллического минерала, известного под именем сурьмяного блеска. При нагревании это вещество плавится, затем сера его сгорает, а металл превращается в окись. Если расплавленную трехсернистую сурьму быстро охладить и растереть в ступке, то получается оранжевый порошок.

Оранжевого же цвета аморфный осадок получается при осаждении Sb_2S_3 сероводородом из растворов соединений трехвалентной сурьмы. При нагревании этот осадок переходит, однако, в серый кристаллический. Последняя форма является, следовательно, наиболее устойчивой.

В слабых кислотах трехсернистая сурьма нерастворима, в крепкой же соляной кислоте растворяется с выделением сероводорода и образованием $SbCl_3$. В многосернистых щелочах растворяется (ср. As_2S_3) с образованием солей тиосурьмяной кислоты ($Na_3SbS_4 + 9H_2O$ — соль Шлиппе), которые разлагаются кислотами с выделением пятиясернистой сурьмы, Sb_2S_5 , оранжевого порошка, легко распадающегося на Sb_2S_3 и серу.

Висмут (Bi=209). Висмут наиболее тяжелый элемент данной группы, и металлические свойства выражены у него еще более ярко, чем у сурьмы. Это уже настоящий металл, напоминающий по некоторым своим свойствам медь и ей подобные элементы. Висмут фигурирует преимущественно как трехвалентный, образуя соединения состава Bi_2O_3 , $Bi(OH)_3$, $BiCl_3$, $Bi(NO_3)_3$, Bi_2S_3 , $Bi_2(SO_4)_3$ и пр. Существуют, повидимому, окислы и гидраты, отвечающие пятивалентному элементу, как, напр., Bi_2O_5 и $BiHO_3$ (висмутовая кислота), но в чистом виде они еще не могли быть достаточно изучены. Гидрат $Bi(OH)_3$ не обладает

уже кислыми свойствами (нерастворим в щелочах), но он представляет собою и весьма слабое основание, так как висмутовые соли сильных кислот водою легко гидролизуются с образованием трудно растворимых основных солей состава $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$, $\text{Bi}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4$ и др.

Висмут встречается в природе преимущественно в самородном состоянии и представляет розоватобелый блестящий и довольно хрупкий металл. Он плавится при 270° и при медленном остывании кристаллизуется очень красивыми ромбоэдрами. В атмосфере водорода его можно перегонять в фарфоровых сосудах (точка кип. 1420° , в безвоздушном пространстве 993°).

В сухом воздухе висмут сохраняется без изменения, во влажном окисляется только с поверхности; сильно нагретый сгорает синеватобелым пламенем в желтую окись; воду разлагает лишь при белокалильном жаре. Слабые кислоты на висмут не действуют; крепкая азотная кислота растворяет его.

Висмут известен и в коллоидальном состоянии. Применяется этот металл обыкновенно для легкоплавких сплавов, находящихся себе употребление в электротехнике (для предохранителей), в лабораторной практике (как среда для нагревания) и для изготовления клише. Составы и температуры плавления этих сплавов таковы:

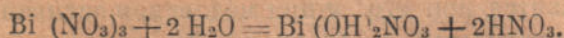
			висмута	свинца	олова	кадмия	
Легкий припой	состоит	из	1 ч.	1 ч.	1 ч.	. . .	плавится при 130°
сплав Розе	"	"	2 ч.	1 ч.	1 ч.	. . .	" " 94°
" Вуда	"	"	8 ч.	4 ч.	2 ч.	2 ч.	плавится при 70°
" Липовица	"	"	15 ч.	8 ч.	4 ч.	3 ч.	" " 60°

Сплав Розе представляет наиболее легкоплавкую смесь из всех, какие могут дать три входящие в него металла, отдельно плавящиеся в пределах от 232° — 327° . Подобную же смесь из четырех металлов мы имеем в сплаве Липовица. Смеси, отличающиеся вышеуказанным свойством, носят название эвтектических. С металлическими модификациями сурьмы и мышьяка висмут изоморфен и сплавляется с ними во всех пропорциях.

Гидрат окиси висмута, $\text{Bi}(\text{OH})_3$, получается при действии едкой щелочи на растворы висмутовых солей в виде белого хлопьевидного, нерастворимого в воде и щелочах осадка. При 100° он теряет воду, превращаясь в гидрат состава BiNO_2 ; при дальнейшем нагревании дает желтую окись, Bi_2O_3 . Последняя весьма легко восстанавливается углем и водородом в металл.

Из солей висмута назовем:

Азотнокислый висмут, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 5\text{H}_2\text{O}$. Эта соль выкристаллизовывается из раствора, полученного при действии на металл нагретой азотной кислоты уд. веса 1,25. Кристаллы легко растворяются в небольшом количестве воды, подкисленной азотной кислотой; при разбавлении же этого раствора водой из него выпадает основная соль состава $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$.



Она представляет из себя белый кристаллический порошок, часто применяемый в медицине под названиями *magisterium bismuti* или *bismutum subnitricum*.

Хлористоводородная соль висмута, BiCl_3 , получается сжиганием металла в хлоре и представляет собою белую, легкоплавкую, возгоняющуюся массу. На воздухе притягивает воду и превращается в кристаллы состава $\text{BiCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$; водою разлагается подобно хлористой сурьме с выделением трудно-растворимой хлорокиси состава BiOCl .

Водородистый висмут BiH_3 получен недавно (1918) Панет и Винтерниц всего в количестве нескольких миллиграмм.

Рассмотренные нами пять элементов: азот, фосфор, мышьяк, сурьма и висмут, проявляют между собою несомненное сходство как в типах образуемых ими соединений, так и в свойствах их, при чем характер элементов изменяется постепенно с нарастанием атомного веса. Наиболее тяжелый висмут—настоящий металл; следующая за ним сурьма—переходный элемент, обладающий некоторыми металлическими свойствами, но в то же время близкий аналог мышьяка и фосфора, не имеющих в своем характере металлических свойств, хотя и известных в металлоподобных модификациях. Легчайший элемент группы, азот, подобно тому, как это наблюдается и в других группах, менее сходен с своими аналогами, чем эти последние между собою. Укажем на сравнительно высокие температуры кипения и плавления аммиака (вспомним H_2O и HF) и на его экзотермичность:

	NH_3	PH_3	AsH_3	SbH_3	BiH_3
Температура кипения	—33,5°	—86,2°	—55°	—18°	
„ плавления	—75°	—133°	—113,5°	—88°	
Теплота образования	+12,2 К.	—11,6 К.	—36,7 К.	—86,8 К.	

В то же время кислородные соединения азота или эндотермичны, или обладают малой теплотой образования, тогда как кислородные соединения других элементов сильно экзотермичны.

	N_2O_5	P_2O_5	As_2O_5
Теплота образования	+11,9	+369,9	+219,4.

Теплоты образования водородных соединений указывают и на постепенно уменьшающуюся стойкость эти газов. Для висмута такого соединения уже вовсе неизвестно.

Сопоставим в заключение некоторые константы для этой естественной группы элементов.

	Азот	Фосфор	Мышьяк	Сурьма	Висмут
Состав молекулы . .	N_2	$P_4 \begin{matrix} \leftarrow \rightleftharpoons \\ \rightleftharpoons \end{matrix} P_2$	$As_4 \begin{matrix} \leftarrow \rightleftharpoons \\ \rightleftharpoons \end{matrix} As_2$	Sb^2	Bi_2
Атомный вес	14,01	31,04	74,96	120,2	208
Темпер. плавления .	-211°	$+ 44.1^\circ$	500°	630°	270°
„ кипения . .	-196°	287°	450°	1440°	1420°
Удельн. вес. тв. . .	1,027	2,34—1,83	5,73—3,88	6,7	9,78
Атомн. об'ем тв. . .	13,65	13,25—16,9	13,1—19,3	17,9	21,3

Свободные валентности углерода насыщаются при этом другими элементами: водородом, кислородом, серой, азотом, фосфором, галогенами и пр., и таким образом получается огромное количество различных соединений, число которых давно уже перешло за сто тысяч. Но не одна многочисленность углеродных соединений обуславливает большую важность этого элемента. Основные вещества, входящие в состав живых организмов, вещества, с превращениями которых неразрывно связаны проявления органической жизни, постоянно являются соединениями углеродистыми. Эти вещества ранее других привлекали к себе внимание ученых, и потому даже весь отдел, где особо рассматриваются в виду их многочисленности углеродные соединения, сохранил название органической химии, хотя большинство изучаемых в нем органических соединений в организмах вовсе не находятся и вообще не встречаются в природе, а представляют собой искусственные продукты лаборатории. Таким образом, подробное изучение углеродистых соединений составляет задачу *органической химии*, в общей химии рассматриваются только основные простейшие соединения этого важного элемента.

Подобно другим элементам углерод известен в нескольких аллотропных видоизменениях, которые имеют особые названия: уголь, графит и алмаз. В природе свободный углерод встречается лишь в двух последних формах и является поэтому сравнительно редким элементом.

Алмазов всего добыто людьми не более 20,000 кило, графита ежегодно добывается около 50,000 кило.

Аморфный уголь получается при прокаливании различных богатых углеродом органических веществ в условиях неполного сгорания при недостаточном доступе кислорода. На такое происхождение указывают и самые названия находящихся в употреблении сортов аморфного угля; мы знаем, напр., древесный уголь (березовый, дубовый), затем животный уголь (костяной, кровяной), наконец, сахарный уголь. Все эти сорта угля не представляют, однако, чистого углерода: они содержат золу и удерживают газы. Наиболее чистый аморфный уголь есть сажа, получаемая при неполном сгорании различных углеводородов, жидких или газообразных (ацетилен, напр.). При умеренном доступе воздуха водород этих соединений сгорает, а углерод выделяется в виде тонкого черного порошка. Прокалив сажу в атмосфере водорода для удаления летучих веществ, получают весьма чистый аморфный уголь, содержащий, однако, водород. Для удаления последнего прокаливают уголь в атмосфере хлора.

Плотность аморфного угля колеблется между 1,5 и 2 в зависимости от способа получения угля. При долгом нагревании одновре-

менно с плотностью возрастает и твердость, а также тепло и электропроводность.

Следует отметить чрезвычайную тугоплавкость и трудолетучесть угля. Достаточно напомнить, что в электрической печи с угольными электродами расплавляются наиболее тугоплавкие вещества, и в то же время сами электроды имеют температуру, конечно, еще более высокую. Есть основание думать, что около 3500° уголь уже размягчается, так как при прохождении вольтовой дуги от постоянного тока между угольными электродами частички угля отрываются от отрицательного

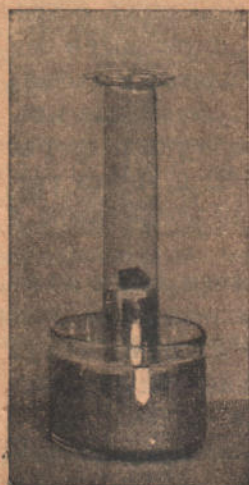


Рис. 60.

полюса и приклеиваются к положительному, обнаруживая тем свою тестообразную консистенцию. Но, может быть, в этом случае уголь прямо возгоняется не плавясь. Трудная летучесть угля наглядно демонстрируется каждой лампой накаливания с угольной нитью. Тончайшая нить, нагреваясь до 1800° под давлением всего в 0,02 миллиметра, сохраняется тем не менее сотни часов.

Весьма интересное и практически важное свойство аморфного угля, это—его способность поглощать газы и растворенные вещества. Свойство это присуще в той или другой мере всем твердым веществам, у аморфного угля оно выражено лишь наиболее ярко, благодаря большому развитию поверхности вследствие огромной пористости. Явление носит название *адсорбции*.

Возьмем растворы красящих веществ, мутную и дурно пахнущую воду, красное вино, лакмусовую настойку, взболтаем эти жидкости с некоторым количеством порошкового животного угля и профильтруем: обыкновенно мы получаем тогда бесцветные, прозрачные и не имеющие запаха фильтраты. Тончайшая муть, красящие и пахучие вещества адсорбировались углем. Явление объясняется следующим образом. Каждый раствор на своей поверхности (здесь разумеется поверхность соприкосновения со всяким другим телом) показывает иную, обыкновенно большую концентрацию. Толщина этого поверхностного слоя с увеличенной концентрацией чрезвычайно мала, менее 0,0001 миллим., так что практически дело сводится к приставанию растворенного вещества к поверхности соприкасающегося с раствором тела. Чем больше будет поверхность тела, тем больше вещества адсорбируется. Вещества более сложного состава с большим молекулярным весом адсорбируются сильнее. Обесцвечивающей способностью угля часто пользуются в ла-

бораториях, а также и на фабриках, в сахарном производстве, напр., для устранения бурой окраски свековичного сока, из которого выкристаллизовывается затем белый сахар.

Газы также сгущаются на поверхностях твердых тел. Нам уже приходилось упоминать об образовании тончайшего слоя влаги на поверхностях всяких твердых веществ, в особенности же стекла. Эта влага сгущается из паров воды, постоянно присутствующих в воздухе. То, что имеет место для паров воды, происходит и со всякими другими парами и газами.

Поглощение газов углем удобно наблюдать следующим образом. Кусочек древесного угля прокаливают на горелке и охлаждают погружением в ртуть. Не вынимая из ртути, вводят затем уголь в цилиндр, содержащий, напр., аммиак. Ртуть тотчас же начинает подниматься вследствие поглощения газа углем (рис. 60). Вот несколько цифр, показывающих объемы различных газов, поглощенные одним куб. сант. ¹⁾ (1,57 гр) кокосового угля при обыкновенной температуре и атмосферном давлении.

NH ₃	HCl	SO ₂	N ₂ O	CO ₂		O ₂	CO	N ₂	Ar	H ₂	He
178	165	165	99	97		35	26	19	14	4,5	2

Направо от черты—газы трудно сгущаемые (при температурах от—182,5° до—268,5°), налево—легко сгущаемые (при темп.—8° до—89°) и, как видно, первые адсорбируются гораздо сильнее. Наиболее трудно сгущаемый гелий (при—268,5°) слабее всех и адсорбируется. При понижении температуры мы приближаемся к точке сжижения газов, и поглощаемость тогда увеличивается. При температуре жидкого воздуха, напр., объем поглощенного водорода уже равен 135. При адсорбции выделяется тепло и, как показывает опыт, в значительно большем количестве, чем при сжижении газа. Для водорода, напр., теплота адсорбции в шесть раз превышает теплоту сжижения (Дьюар). Отсюда прямой вывод, что при смачивании пористого тела жидкостью должно выделяться тепло, ибо по закону сохранения энергии теплота смачивания должна равняться разнице теплот сжижения и адсорбции. Этот теоретический вывод вполне подтверждается опытом.

В связи со способностью адсорбции находится и свойство аморфного угля ускорять реакции между газообразными веществами. Сероводород, адсорбированный древесным углем, воспламеняется, напр., при быстром внесении этого угля в атмосферу кислорода. Хлор с водородом в присутствии угля реагирует уже в темноте при обыкновенной температуре. Окись углерода тоже соединяется с хлором в тех же

¹⁾ Объем указан для компактного угля, за вычетом, следовательно, пор.

условиях. Различные виды мелкоразделенной платины действуют, однако, в аналогичных случаях значительно интенсивнее.

Уголь растворим в некоторых металлах; наиболее известен раствор его в железе под именем чугуна. При медленном охлаждении расплавленного чугуна углерод выкристаллизовывается уже в виде графита.

Графит кристаллизуется в гексагональной системе и встречается в природе (между прочим у нас в Сибири) в виде черно-серых масс с мягким металлическим блеском. Искусственно, кроме указанного выше способа, он может быть получен при продолжительном нагревании угля с известью (играющей, повидимому, роль катализатора) в электрической печи. Весьма чистый графит получается в той же печи разложением карбида кремния, CSi , так наз. карборунда, после улетучивания кремния.

Из свойств графита следует отметить его большую плотность (2,25), лучшую электропроводность и сравнительно трудную сгораемость.

Древесный уголь окисляется уже весьма заметно при температурах $50—100^{\circ}$ и нагретый до $350—450^{\circ}$ быстро сгорает. Заметное окисление графита наступает около 650° , и сжечь его удастся лишь при нагревании в кислороде до светлокрасного каления. Алмаз окисляется еще труднее. Графит употребляется в смеси с глиной при формовке тиглей для отливки стали и служит для изготовления карандашей. Черта, проведенная графитом, блестит вследствие того, что мелкие пластинчатые кристаллики его ложатся в одном направлении и образуют отражательную поверхность. Та же способность графита позволяет применять его в качестве смазочного средства так как он быстро заравнивает неровности материала и, создавая гладкую поверхность, облегчает скольжение.

Вторая кристаллическая форма углерода—алмаз, кристаллизующийся в правильной системе большей частью в октаэдрах с несколько закругленными ребрами. Всем известна сильная светопреломляемость и необычайная твердость алмаза. Первое свойство создает ему применение в качестве украшения, второе позволяет употреблять для резания стекла, для шлифования и в особенности для бурения твердых горных пород. Плотность алмаза 3,5. Для технических применений идут большей частью нечистые алмазы, окрашенные примесями в желтый, бурый и черный цвета. Алмаз практически совсем не проводит тока и при высокой температуре превращается в графит.

Попытки искусственного получения алмазов не привели пока к практически интересным результатам. Только очень мелкая алмазная

пыль была получена Муассаном следующим образом. Расплавленный в электрической печи чугун подвергался быстрому охлаждению выливанием по каплям в воду. После растворения железа в кислоте остались микроскопические кристаллики алмаза.

При нагревании в кислороде алмаз сгорает так же, как и другие виды углерода, в двуокись углерода, CO_2 .

Теплота сгорания разных видов углерода не вполне одинакова. Вот данные для одного грамм-атома.

Алмаз	94,42 Кал.
Графит	94,82 „
Уголь	97,65 „

Уголь, таким образом, является наименее устойчивой формой углерода, так как он заключает наибольшее количество энергии.

Он же оказывается и наиболее способным к реакциям, как то показывает сравнительно легкая его окисляемость и взаимодействие со фтором уже при обыкновенной температуре, тогда как графит реагирует с этим галогеном лишь при 500° , а алмаз при 700° . При 300° уголь соединяется с серой, при 1500° —с водородом и при температуре вольтовой дуги—с азотом.

При очень высоких температурах углерод соединяется также с большинством металлов в карбиды. Последние образуются часто при восстановлении углем металлических окислов.

По новым исследованиям, теплота сгорания алмаза выше, чем у графита, для которого найдено 94,26 Кал. (Рот и Валлаш, 1913).

Все виды углерода вполне прозрачны для X-лучей, и это дает возможность отличить настоящие бриллианты от имитаций. При обыкновенной температуре углерод—довольно индифферентный элемент и соединяется только со фтором (аморфный уголь уже при 15°).

Соединение углерода с кислородом. Наиболее важными из кислородных соединений углерода являются окись и двуокись его.

Двуокись углерода, CO_2 . Двуокись углерода, как уже упоминалось, присутствует в атмосфере; она выбрасывается туда в значительных количествах вулканами, струится в некоторых местах из почвы, выделяется при истлевании и горении органических веществ и выдыхается живыми организмами. Двуокись углерода образуется также при процессе брожения сахаристых веществ, выражающемся в распаде сахара на спирт и CO_2 . Двуокись углерода—бесцветный газ, обладающий кислотным запахом и вкусом. В воде растворяется, следуя закону Генри, до давления в 14 атмосфер; при 15° один объем воды поглощает равный объем газа, при 0° —1,7 объема. В спирте растворимость, примерно, втрое больше. Водный раствор показывает слабокислую

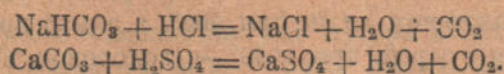
реакцию и содержит угольную кислоту, H_2CO_3 , которая образуется соединением CO_2 с водой. Поэтому двуокись углерода называется также угольным ангидридом.

Подобно сернистой кислоте угольная кислота неизвестна в свободном состоянии, и при кипячении ее растворов угольный ангидрид выделяется целиком. При 100° , следовательно, уголекислота вполне диссоциирует на CO_2 и H_2O .

Угольная кислота относится к слабым кислотам и в водных растворах обнаруживает следующую постепенную ионизацию,

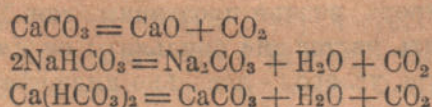
$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{HCO}_3' \rightleftharpoons \text{CO}_3''$, которая в первой степени, как обычно, сильнее.

В качестве двуосновной кислоты уголекислота образует два ряда солей: нормальные— Na_2CO_3 , CaCO_3 , BaCO_3 и т. д. и кислые NaHCO_3 , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и т. д. Каждая из этих солей пригодна для получения двуокиси углерода, так как все они под действием кислот выделяют уголекислоту, которая тотчас же распадается на воду и угольный ангидрид:



В лаборатории для добывания CO_2 в качестве уголекислой соли берут обыкновенно наколотый кусками мрамор (по составу CaCO_3) и разлагают его в кипшом аппарате соляной кислотой.

Все уголекислые соли, за исключением Na_2CO_3 и K_2CO_3 , разлагаются при более или менее высоком нагревании с выделением CO_2 :



Кислые соли выделяют двуокись углерода даже при кипячении их водных растворов, при чем одновременно образуются нормальные соли. Этими реакциями можно также воспользоваться для получения CO_2 . Все нормальные уголекислые соли, за исключением солей щелочных металлов, не растворимы в воде; все кислые, наоборот, растворимы. Растворимые соли показывают щелочную реакцию и, следовательно, гидролизуются водою, обнаруживая тем слабую степень ионизации угольной кислоты.

Двуокись углерода довольно легко сгущается в жидкость: при 0° для этого требуется 26 атм. давления. Критическая температура двуокиси углерода $+31,30^\circ$, и поэтому ее можно схранять и пускать в продажу в жидком виде в стальных цилиндрах, давление в которых при обыкновенной температуре около 60 атм. При наполнении этих

цилиндров необходимо считаться с огромным коэффициентом расширения жидкой CO_2 , так как при нагревании от 0° до 30° объем ее увеличивается в $1\frac{1}{2}$ раза.

Если такую „бомбу“ перевернуть вверх дном (рис. 61) и затем открыть кран, то из отверстия польется, конечно, жидкая углекислота. Она кипит под атмосферным давлением при -79° и превращается при этом частью в белую снеговидную массу твердой CO_2 , точка плавления которой ($-56,7^\circ$ при 5 атм.) лежит выше температуры кипения. Для соби́рания твердой CO_2 на отверстие бомбы навязывают мешок и затем выпускают в него жидкость. Твердым угольным ангидридом пользуются часто для охлаждения; удобно смешать его для этой цели в дьюаровом сосуде со спиртом или эфиром; температура полученной кашицы будет около -80° .

Известен гидрат $\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, получаемый насыщением воды двуокисью углерода под давлением при температуре около 0° .

Двуокись углерода почти в $1\frac{1}{2}$ раза плотнее воздуха; литр ее весит 1,963 гр. Вследствие этого двуокись углерода можно переливать из сосуда в сосуд, как воду. В тех местах, где угольный ангидрид выделяется из почвы, он скопляется внизу, на дне знаменитой собачьей пещеры, напр., близ озера Аньяно около Неаполя и в глубине колодез, куда спускаться поэтому не всегда безопасно. Большая плотность двуокиси углерода позволяет следить за правильностью функционирования топок по удельному весу дымовых газов. Углерод топлива должен подвергаться полному сгоранию в CO_2 , чтобы несгоревшей окиси углерода не оставалось. С другой стороны, надо избегать и излишка воздуха. Как примесь окиси углерода, так и избыток воздуха одинаково понижают плотность дымовых газов, и при правильном ходе горения, т.-е. при наибольшем содержании CO_2 , плотность эта будет максимальная.

Двуокись углерода—чрезвычайно стойкое вещество и под атмосферным давлением заметно диссоциирует лишь около 2000° на окись углерода и кислород:

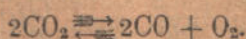


Рис. 61.

Так как диссоциация эта сопровождается, как видно, увеличением объема, то с понижением давления она усиливается.

Двуокись углерода не поддерживает дыхания, и зажженная свеча в ней тухнет, однако нагретый металлический калий загорается и, связывая кислород, освобождает уголь.

Жидкий угольный ангидрид применяется для газирования напитков и для под'ема пива выдавливанием его газообразной двуокисью углерода прямо из бочки, помещенной в погребе.

Производные угольной кислоты. Известен хлорангидрид угольной кислоты COCl_2 , называемый также хлорокисью углерода или хлористым карбонилем. Под действием воды хлорангидрид образует соляную и

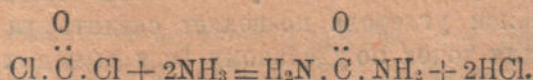
угольную кислоты. Так как строение хлорокиси углерода $\text{Cl} \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdot \text{Cl}$, то

строение угольной кислоты будет, следовательно, $\text{HO} \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdot \text{OH}$. Хлорангидрид угольной кислоты получается непосредственным соединением равных объемов окиси углерода и хлора:



Реакция происходит под действием света, почему образующийся газ и называется также *фосгеном*. Однако, соединение это экзотермическое, и свет не является для него источником энергии, а только катализатором. В присутствии каталитически действующих веществ, угля, напр., взаимодействие протекает и в темноте.

Фосген представляет из себя бесцветный газ, раздражающе действующий на глаза и дыхательные пути. При охлаждении он легко сгущается в жидкость, кипящую при 8° . Фосген реагирует с аммиаком, образуя амид угольной кислоты:



Образовавшийся при реакции хлороводород тотчас же нейтрализуется избытком аммиака и дает хлористый аммоний. Амид угольной кислоты, или кратко *карбамид*, представляет из себя бесцветные легко растворимые кристаллы. Вещество это не имеет солеобразного характера и растворы его не проводят тока. Карбамид называется также мочевиной, так как он находится в моче человека и мясоядных животных и представляет из себя как газ то вещество, в виде которого выбрасывается из организма азот.

При известных условиях карбамид может воспринимать воду и превращаться в углеаммиачную соль $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Такое превращение

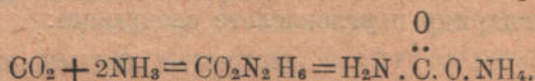
происходит между прочим при участии микроорганизмов в разлагающейся моче.

Мочевина исторически замечательное вещество. Это первое из вырабатываемых организмом соединений, которое было получено искусственным путем в лаборатории (Вёлер, 1828). До этого момента твердо держалось убеждение, что синтез органических веществ может осуществить только природа при помощи ей одной доступной жизненной силы, химик же своими методами в состоянии только разрушать созданное организмом. Последующие блестящие синтезы сложнейших органических веществ, жиров, сахаров, красок и др. раз навсегда устранили возможность такой точки зрения.

Карбамид, как видно по формуле, производится от угольной кислоты заменой обоих водных остатков ее амидными группами; но тогда можно ожидать и промежуточного соединения, содержащего один гидроксил и одну NH_2 группу



Это соединение должно обладать кислым характером, и оно получило название *карбаминовой кислоты*. Свободная карбаминовая кислота неизвестна, но соли ее легко образуются. Карбаминово-кислый аммоний, напр., $\text{NH}_4\text{OCONH}_2$ получается непосредственным взаимодействием аммиака и двуокиси углерода всего удобнее в спиртовом растворе



Соль осаждается прямо в кристаллах.

Круговорот углерода в природе. Нам уже неоднократно приходилось упоминать о постоянстве состава воздуха. В то же время мы знаем, что одна из существенных частей этой смеси, именно кислород, непрерывно поглощается при различных процессах горения, окисления и дыхания, в результате которых в воздух выделяется двуокись углерода. Кроме того, значительные количества последнего газа выбрасываются еще в атмосферу вулканами. Если, несмотря на все это, отношение между названными газами в воздухе остается постоянным, то, несомненно, должен существовать в природе и противоположный процесс: в противовес связыванию воздушного кислорода должна идти где-нибудь и обратная реакция освобождения этого элемента из его углеродного соединения.

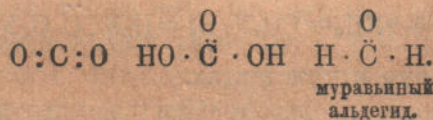
И такая реакция, действительно, происходит. Во всех зеленых частях растений, и преимущественно, следовательно, в листьях, под действием солнечного света и при участии зеленого красящего вещества

растений, хлорофилла, осуществляется расщепление двуокиси углерода и выделение свободного кислорода. В темноте реакции не происходит, и свет является, следовательно, необходимым источником энергии для этого эндотермического процесса.

Явление можно наблюдать в каждом аквариуме, куда проникают солнечные лучи: освещенные ими листья водорослей тотчас же начинают выделять пузырьки газа. Если произвести опыт в больших размерах, с водою, насыщенной углекислотой, и собрать выделяющийся газ, то можно убедиться, что это кислород. В такой форме явление было знакомо еще химикам и физиологам XVIII века. Огромную важность этого процесса для жизни растений и животных правильно понял впервые Сенебье.

Разложение двуокиси углерода происходит, по исследованиям Тимирязева, под влиянием лучей, поглощаемых хлорофиллом, при чем оба явления протекают параллельно, максимум разложения отвечает как раз наибольшему поглощению и лежит в красной части спектра между фраунгоферовыми линиями В и С. По точным опытам Вильштеттера, отношение между объемами поглощенной двуокиси углерода и освобожденного кислорода равно 1, как будто двуокись углерода количественно восстанавливается до углерода (1919).

Итак, кислород выделяется, но что же остается в растении? Во всяком случае не свободный углерод, и очень вероятно, что первым продуктом является там муравьиный альдегид, отношение которого к угольному ангидриду и углекислоте следующее:



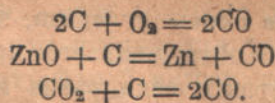
Присутствие муравьиного альдегида в листьях недавно доказано Курциусом и Францем. С другой стороны, еще Бутлеров показал, что муравьиный альдегид может, конденсируясь сам с собой, переходить в сахаристые вещества, относящиеся к той же группе углеводов, как целлюлоза (клетчатка) и крахмал. Крахмал появляется в растениях очень скоро, и образование его в листьях весьма легко наблюдать следующим образом. Выдержанный некоторое время в темноте лист живого растения закрывают частью картоном и выставляют на свет. В доступных свету частях листа тотчас же начинается процесс разложения углекислоты, и параллельно с ним идет образование крахмала. Через некоторое время лист срезают, кипятят со спиртом для удаления хлорофилла и обрабатывают затем иодным раствором. Места, подвергавшиеся действию света, приобретают знакомую нам характерную окраску. При помощи этого метода Тимирязев мог даже обнаружить параллелизм

между образованием крахмала и поглощением света хлорофиллом. Подвергая находящийся в связи с растением лист действию спектра в течение 5—6 часов и обрабатывая затем этот лист иодом, Тимирязев нашел, что наиболее темная полоса получилась как раз на том месте, куда падали более жадно поглощенные хлорофиллом красные лучи, лежащие между линиями В и С. Таким образом, крахмала больше всего получилось там, где сильнее поглощался свет и разлагалась углекислота.

Нам неизвестно еще в точности, каким образом получают из углеводов другие присутствующие в растениях углеродистые соединения, жиры, напр., или белковые вещества. Несомненно только одно: весь углерод растения, в каком бы он виде там ни находился, воздушного происхождения и заимствован у атмосферной двуокиси углерода.

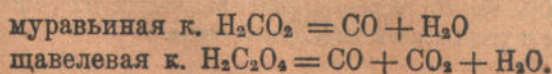
Растения идут в пищу животным. В животных организмах происходит уже другой процесс: углерод органического вещества окисляется и в виде высшей своей степени окисления вновь выбрасывается в атмосферу. Вся освобождающаяся при этом энергия, а также и та, которую мы получаем, сжигая разные виды растительного и животного топлива (дрова, каменный уголь, торф, спирт, масла и пр.), заимствована у солнца, так как в свое время она была усвоена растением в виде света в зеленом хлорофилловом зерне.

Окись углерода, СО. Окись углерода может быть получена различными способами: она образуется и из элементов при недостаточном для полного сгорания доступе кислорода, и при нагревании некоторых металлических окислов с углем, и путем восстановления углем же двуокиси углерода:



Последним путем окись углерода образуется в каждой топке. Уголь, лежащий непосредственно на решетке, через которую поступает воздух, сгорает в угольный ангидрид. Этот газ, проходя через слой раскаленного угля, восстанавливается, и образовавшаяся окись углерода, выйдя на поверхность топлива, сгорает там своим синим пламенем.

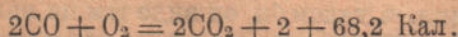
Когда хотят получать окись углерода в лаборатории, то обыкновенно обращаются к разложению органических кислот, муравьиной или щавелевой, при помощи крепкой серной кислоты. Реакции протекают при этом следующим образом:



Действие серной кислоты сводится к отнятию воды; в первом случае получается при этом прямо чистая окись углерода, во втором—смесь CO и CO₂. Угольный ангидрид, однако, легко удалить, пропуская газ через крепкую щелочь.

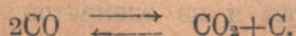
Окись углерода немножко легче воздуха, она бесцветна, не имеет запаха и относится к трудно сжимаемым газам; точка кипения ее—190°, температура плавления—207°. Растворимость в воде мала—всего 35 куб. сантим. в литре при 0°; в спирте раз в шесть больше.

Окись углерода — горючий газ, синим пламенем она сгорает в двуокись и выделяет при этом 68,2 Кал. тепла:



Припомнив, что при сгорании алмаза в CO₂ освобождается 94,3 Кал., мы находим теплоту образования окиси углерода равной 26,1 Кал. Таким образом, сгорая в окись, углерод выделяет лишь немного больше четверти того тепла, которое дает полное сгорание. Благодаря термохимическим данным, делается вполне понятной постоянная забота техники о полном сгорании топлива, так как присутствие окиси углерода в отходящих дымовых газах указывает на потерю $\frac{3}{4}$ энергии образовавшего этот газ угля ¹⁾.

Окись углерода диссоциирует на угольный ангидрид и углерод.



Диссоциация сопровождается выделением тепла (39 Кал.), тогда обратная реакция эндотермична. Поэтому обратная реакция, т.е. восстановление CO₂ углем в окись углерода, и протекает при высокой температуре, а диссоциация обнаруживается при понижении последней. При 1000° диссоциация практически равна нулю, наоборот, при 400° почти вся окись углерода диссоциирована. Таким образом мы встречаем здесь интересный пример увеличения диссоциации с понижением температуры.

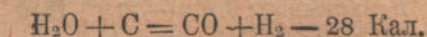
Так как углерод—четыревалентный элемент, а кислород обыкновенно двухвалентный, то окись углерода—вещество не вполне насыщенное и поэтому охотно присоединяет к себе другие элементы и не насыщенные соединения. Мы уже упоминали о получении фосгена, COSi₂,

¹⁾ Абсолютная теплота образования (см. стр. 130) для CO, однако, значительно выше, чем для CO₂, так что последовательное насыщение углеродной валентности атомами кислорода идет с уменьшением выделяемого тепла.

из окиси углерода и хлора под действием света. Окись углерода соединяется также с некоторыми хлористыми металлами, хлористой медью, напр., или хлористой платиной. Весьма интересное соединение образует он при 50° с металлом никкелем: Ni (CO)₄ — никкелькарбонил, бесцветная летучая жидкость. Подобные же соединения известны и с железом. В виду своей способности соединяться с кислородом, окись углерода является восстановителем и играет роль в металлургии при получении металлов из окислов. Весьма легко восстанавливает она окиси меди и свинца, несколько труднее, но столь же полно—окиси железа и олова.

Окись углерода—весьма ядовитый газ: присутствие 1% его делает воздух смертельным для человека и животных, и концентрация в десять раз меньшая оказывает уже весьма вредное влияние. Окись углерода при вдыхании соединяется с гемоглобином крови и тем препятствует этому веществу исполнять в организме свою обычную важную роль распределителя кислорода, так что животное умирает в результате от удушья. Мыши особенно чувствительны к присутствию окиси углерода, и этим фактом пользуются иногда для определения степени безопасности воздуха в коях; там, где выживает мышь, может безопасно дышать и человек.

Окись углерода может служить прекрасным топливом, и этот газ содержится в значительных количествах в технически применяемых газовых смесях, известных под именем *водяного* и *генераторного* газа. Водяной газ получается при действии паров воды на раскаленный уголь:

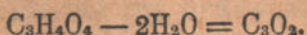


и состоит, как видно, из смеси водорода с окисью углерода. Генераторный газ получается при продувании воздуха через слой раскаленного кокса толщиной от 0,5 до 2 метров, лежащий на решетке в кирпичной камере. При этом кислород воздуха превращается, главным образом, в окись углерода. Обыкновенно в генератор пускают одновременно и пары воды так, что там образуется еще и водяной газ. Средний состав генераторного газа таков:

CO	—	24%
H ₂	—	12 „
CO ₂	—	3 „
CH ₄	—	1 „
N ₂	—	57 „
		<hr/>
		100%

Не надо забывать, что реакция получения водяного газа эндотермична. Генераторный газ имеет огромное применение в технике, благодаря удобству пользования газообразным топливом, которое, будучи подогрето (выше 1000°) и смешано с нагретым же воздухом, дает возможность получить в печи пламя чрезвычайно высокой температуры.

Известен еще окисел углерода состава C_3O_2 . Это вещество получается при действии фосфорного ангидрида на органическую малоновую кислоту:



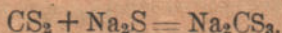
При очень низких температурах C_3O_2 — белое кристаллическое вещество, плавящееся при $-111,30$ в бесцветную жидкость, кипящую при 7° . В запаянных сосудах при обыкновенной температуре целиком полимеризуется в бурое гигроскопическое аморфное вещество. При пониженном давлении или разбавленный двуокисью углерода C_2O_2 гораздо стойче, растворимо в сероуглероде и ксилоле, с водой дает обратно малоновую кислоту. Недавно получен еще твердый и прочный окисел состава $C_{12}O_9$ (Мейер и Штейнер, 1913).

Соединение углерода с серой. Сероуглерод, CS_2 , получается непосредственно из элементов при пропускании паров серы над нагретым углем.

Чистый сероуглерод представляет бесцветную, сильно преломляющую свет жидкость; он нерастворим в воде, обладает эфирным запахом, кипит при 46° и застывает при -113° . При долгом хранении, в особенности на свету, сероуглерод желтеет и приобретает очень неприятный запах. Для очищения его взбалтывают со ртутью и перегоняют. Сероуглерод очень легко воспламеняется (уже при 150°), что в связи с его большой летучестью и сильной ядовитостью требует при работе с этим соединением большой осторожности. Сероуглерод сгорает бледным синеватым пламенем, образуя ангидриды угольный и сернистый.

Сероуглерод — эндотермическое вещество: теплота его образования—19 Кал.

Сероуглерод прекрасный растворитель для серы, фосфора, иода и для органических веществ: камфоры, жиров, смол и пр. Употребляют его также в качестве яда при борьбе с филлоксерой. Сероуглерод растворяется в сернистых щелочах, образуя соли тиоугольной кислоты.



Сама кислота H_2CS_3 может быть получена разложением своих солей соляной кислотой; она, однако, тоже не прочна и распадается на CS_2 и H_2S . Соли тиоугольной кислоты выделяют названные два вещества уже под действием углекислоты воздуха:



и могут поэтому служить средством против филлоксеры. Пораженные растения обыкновенно опрыскивают водным раствором тиоуглекислого натрия, который для этой цели и готовится в больших количествах.

Сероуглерод является аналогом угольного ангидрида; существует, по видимому, и сернистое соединение CS , аналогичное окиси углерода; оно газообразно и получается пропусканием разбавленных азотом паров сероуглерода над до-красна раскаленной медью.

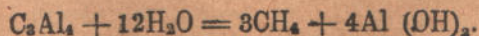
Промежуточное соединение COS , сернистая окись углерода, образуется взаимодействием окиси углерода с парами серы. Это вещество тоже газообразно. Известно и соединение формулы C_3S_2 , аналогичное окислу C_3O_2 ; оно получается различными способами из сероуглерода и представляет из себя красную, сильно преломляющую свет жидкость, застывающую при $-0,5^\circ$ (Шток и Преториус, 1913).

Соединение углерода с водородом. Водородные соединения углерода считаются сотнями, и подробное рассмотрение их уместно лишь на страницах органической химии. Здесь мы познакомимся только с немногими из простейших основных углеводородов.

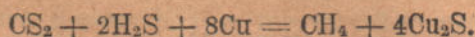
Метан. CH_4 . Метан — бесцветный горючий газ, выделяющийся иногда из почвы в очень больших количествах в областях месторождения нефти. В Пенсильвании этого горючего газа так много, что им пользуются не только для освещения и хозяйственных целей, но и для потребностей заводской техники (стекловарения и металлургии). Метан называется также рудничным газом и составляет постоянную примесь к воздуху каменноугольных копей. Он содержится также в газе, образующемся в болотах при разложении растительной клетчатки; там он был открыт в 1778 г. Вольтой и получил поэтому название болотного газа.

Метан образуется также при сухой перегонке каменного угля и представляет одну из важнейших составных частей светильного газа.

Метан может быть получен из элементов при температуре в 1200° . Под большим давлением (около 100 атм.) метан синтезируется из элементов и при температуре 510° — 520° (Ипатьев). Удобно получать метан взаимодействием карбида алюминия с теплой водой по уравнению:

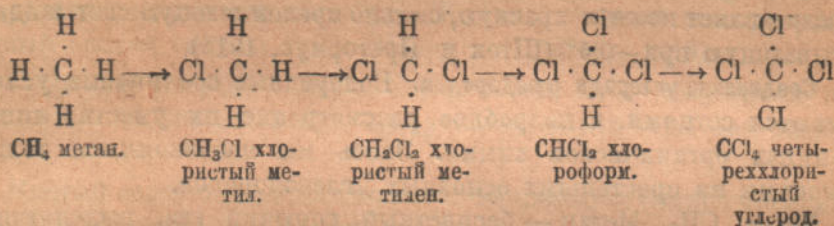


Кроме того, есть и много других способов добывания этого газа. Первый синтез метана был осуществлен Бертелло при пропускании смеси CS_2 и H_2S над раскаленной медью:



Метан безвкусен, но обладает слабым запахом, при охлаждении жидким воздухом сгущается в жидкость, кипящую при -164° и застывающую при $-185,8$. Метан мало растворим в воде и горит почти бесцветным пламенем; с кислородом и воздухом образует взрывчатые смеси, которые бывают иногда причиной ужасных несчастий в каменноугольных коях.

Метан — насыщенное соединение и не способен к реакциям присоединения. Хлор под влиянием света замещает в нем атомы водорода, образуя одновременно хлороводород. При этом в зависимости от продолжительности взаимодействия получают:

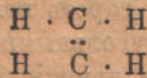


Со вступлением хлора постепенно повышается точка кипения: так, для метана она -164 , для хлоропроизводных:

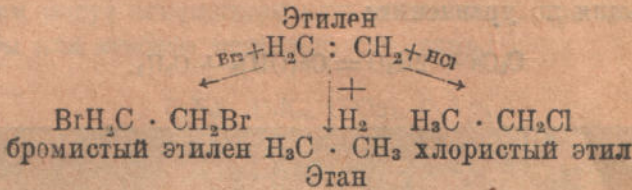
CH_3Cl	$-23,7^\circ$
CH_2Cl_2	40°
$CHCl_3$	61°
CCl_4	76°

Три последние соединения являются, таким образом, жидкостями при обыкновенной температуре. Все они прекрасные растворители для жиров, йода и пр. Метан типичное соединение для целого ряда углеводородов, имеющих общую формулу C_nH_{2n+2} и носящих название предельных углеводородов или парафинов. Второй член этого ряда формулы C_2H_6 носит название *этана*. Он вполне подобен метану.

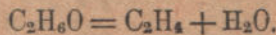
Этилен. Этилен имеет состав C_2H_4 , и строение его изображают так



Соединение это не вполне насыщенное, ибо двойная связь между атомами углерода может обратиться в простую, и тогда у каждого углерода освободится по одной валентности, которые и могут быть насыщены двумя атомами одновалентного элемента. Поэтому этилен может присоединять к себе молекулу галогена, галогеноводородной кислоты, водорода и т. д. При этом он переходит в предельные вещества:



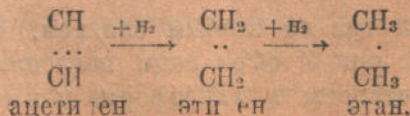
Получается этилен из винного спирта C_2H_6O , пары которого при нагревании до 400° в присутствии катализатора расщепляются по уравнению:



В свою очередь и этилен может быть обратно превращен в спирт. Этилен—бесцветный горючий газ со сладковатым запахом. Еще менее насыщенное соединение представляет собой ацетилен C_2H_2 , строение которого таково:



Здесь имеется уже тройная связь между углеродами. При разрыве одной связи и насыщении двух освобождающихся при этом углеродных валентностей получатся соединения с двойной этиленовой связью, которая, как мы уже знаем, неопредельна и способна к дальнейшему присоединению. Поэтому ацетилен может присоединять к себе уже четыре одновалентных атома, т. е. две молекулы галогена, галогеноводородной кислоты, или водорода:



Ацетилен может быть получен из элементов. Впервые этот синтез осуществил Берто, заставив гореть вольтовую дугу между помещенными в атмосферу водорода угольными электродами (рис. 62). Одновременно здесь образуются и другие углеводороды, так что скоро устанавливается следующее равновесие:

Водорода	90—91%
Ацетилена	7—8%
Метана	1,25 „
Этана	0,75

Технический способ получения ацетилена—разложение водю карбида кальция по уравнению:

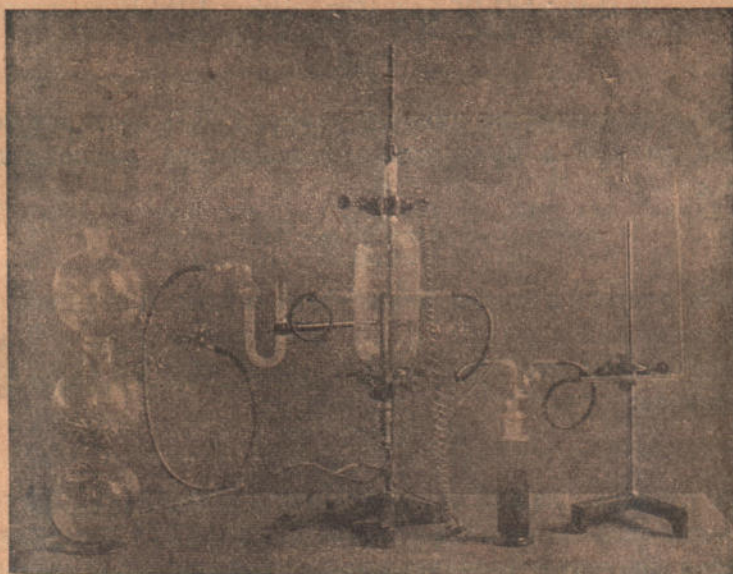
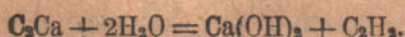


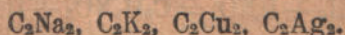
Рис. 62. Синтез ацетилена из элементов. Ацетилен образуется в стеклянном сосуде, где в атмосфере водорода получается вольтовая дуга между угольными электродами. Образование ацетилена обнаруживается появлением красноватого осадка в бесцветном растворе хлористой меди, налитом в промывную склянку.

Ацетилен—бесцветный газ со слабым запахом. Растворимость его в воде не очень мала: при 0° объем воды поглощает 1,7 объема газа. Гораздо лучше он растворим в хлороформе и в особенности в ацетоне (25 объемов). Сжиженный ацетилен кипит при —82°.

Ацетилен—сильно эндотермическое вещество: теплота его образования—58 Кал. Этим объясняется, с одной стороны, взрывчатость сжатого и в особенности жидкого ацетилена, а с другой—ярко-белый цвет его пламени. В пламени ацетилен разлагается сначала на элементы, и выделенная при этом теплота увеличивает тепло, образующееся при последующем сгорании продуктов распада. В силу этого пламя получает очень высокую температуру, и присутствующий в нем уголь накаливается до-бела. Необходимо заботиться только о достаточном доступе воздуха к пламени, так как иначе оно начинает коптить.

С кислородом и воздухом ацетилен образует взрывчатые смеси.

Весьма замечательно следующее свойство ацетилена: водородные атомы в нем могут замещаться металлическими, при чем образуются *ацетилениды* или *карбиды* металлов, как, напр.:



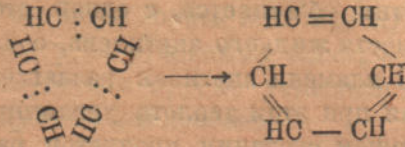
Ацетилениды получают из ацетилена или непосредственным действием на него металлов (Na, K, Li) при нагревании, или же введенном газе в растворы металлических солей (Cu, Ag, Au). Некоторые из этих соединений можно получать и непосредственно из элементов, нагревая металлы или окислы их с углем до высокой температуры. К последним относится упомянутый уже выше карбид кальция, C_2Ca , добываемый в больших количествах накаливанием смеси извести (окиси кальция, CaO) с углем в электрической печи.

Ацетилениды щелочных металлов и карбидов кальция прочны к нагреванию и с водой выделяют ацетилен. Ацетилениды тяжелых металлов (Cu, Ag и др.) выделяют тот же газ лишь под действием кислот, к повышению температуры весьма чувствительны и отличаются взрывным характером.

Ацетиленид меди, C_2Cu_2 , краснобурого цвета, и образование этого аморфного осадка в бесцветном аммиачном растворе хлористой меди представляет чувствительную реакцию на присутствие ацетилена. Ацетилен может быть обнаружен таким способом, даже когда он составляет всего 0,01% исследуемой газовой смеси. Ацетилен применяется, как известно, для освещения, при чем его или готовят на месте же из карбида кальция, или, сильно разбавив светильным газом, накачивают полученную смесь в железные цилиндры, под давлением 7—8 атм. Такие цилиндры питают, напр., вагонные фонари германских железных дорог.

Бензол, C_6H_6 ,—жидкое бесцветное вещество, кипящее при 80° и застывающее при $5,5^\circ$. Строение этого углеводорода кольцеобразное, и по-

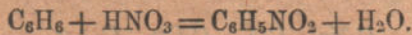
лучается он самоконденсацией трех молекул ацетилена при нагревании.



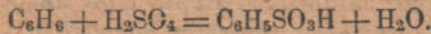
Сокращенно бензол изображают просто в виде шестиугольника, подразумевая в вершинах его шесть СН группы.



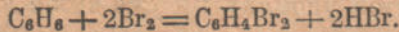
Бензол чрезвычайно способен к реакциям замещения. Так, при действии азотной кислоты водороды его вымениваются на нитрогруппы, и получаются нитробензолы.



Серная кислота, замещая водороды ядра сульфогруппами, образует бензолсульфоновые кислоты:



Не менее легко реагируют и галогены, образуя галогенозамещенные бензолы:



Бензол получается при сухой перегонке каменного угля и содержится поэтому в количестве около 1% в каменноугольном дегте. В виду низкой точки кипения бензола, значительное кипение его остается в виде паров в светильном газе: в кубическом метре светильного газа заключается около 30 гр. бензола.

Бензол один из важнейших исходных материалов для получения органических красок и добывается поэтому в огромных количествах из продуктов сухой перегонки каменного угля: каменноугольного дегтя и газов.

Небесполезно будет сказать теперь несколько слов о *светильном газе*, с которым постоянно приходится иметь дело в лаборатории и все чаще и чаще встречается в домашнем обиходе. Светильный газ, как уже приходилось упоминать, получается при сухой перегонке угля. Уголь помещается тонким слоем в продолговатую глиняную реторту и накаливается до-бела без доступа воздуха. Продукты перегонки удаляются по трубе, проходят через воду, где оставляют свой аммиак, затем через длинные трубы холодильников, где оседает деготь, наконец, несгустившиеся при этом газы очищаются еще от сернистых

(H_2S , SO_2) и цианистых (HCN) соединений и собираются в колоколо-видном газометре. Светильный газ—смесь, и состав его колеблется в зависимости от свойств исходного материала и способов его переработки. Больше всего в светильном газе водорода, которого бывает до 50%, затем следует метан в количестве около 30% и окись углерода (около 10%). Из остальных десяти % половину составляют разные углеводороды: этилен, ацетилен, бензол и пр., другую же половину нерожучие газы: двуокись углерода и азот.

Знание состава светильного газа позволяет сделать некоторые практически весьма важные выводы. Во-первых, мы видим, что 95% светильного газа состоит из веществ, которые способны образовать с воздухом взрывчатые смеси. Необходимо, следовательно, тщательно избегать возможности смешения светильного газа с воздухом закрытых помещений, так как это может повести к опасным взрывам. С другой стороны, светильный газ содержит большое количество (около 10%) такого ядовитого соединения, как окись углерода. Вдыхание светильного газа может быть поэтому причиной серьезных заболеваний и даже смертельного отравления. Обращение со светильным газом должно быть, следовательно, вообще осторожным, и неработающие рожки необходимо наглухо закрывать. В случае, если в комнате ощущается запах светильного газа, то прежде всего надо хорошенько проветрить помещение и затем уже отыскивать отверстие, из которого вытекает газ.

Пламя светильного газа, вытекающего из обыкновенного рожка, имеет желтый цвет. Внутри такого пламени находится холодный газ, снаружи воздух, куда выделяются продукты сгорания газа: вода и двуокись углерода. Сама реакция происходит в тонком слое, разделяющем две среды, и осуществляется одинаково, втекает ли газ в воздух или воздух в светильный газ. В наружном слое пламени углерод и водород сгорают в угольный ангидрид и воду; от выделяющегося при этом тепла в следующем слое пламени происходит распадение углеводородов, и освободившийся уголь накаливается и образует светящую поверхность. Присутствие угля в пламени легко обнаруживается внесением в него холодной фарфоровой пластинки: на ней тотчас же появляется пятно сажи. При простой горелке углерод пламени накаливается лишь до желтого каления и светит тускло. Повышением температуры пламени можно увеличить его яркость. Так, в чистом кислороде газ горит уже светлее, а в ацетиленовом пламени, температура которого вследствие ранее указанных причин значительно выше, уголь накаливается до-бела.

Когда имеют в виду нагревание газом, то пользуются так называемыми бунзеновыми горелками. Эти горелки дают бесцветное пламя, которое получается в конце трубки, где газ предварительно смешивается

с воздухом (рис. 63). Газ вступает внизу трубки по ее оси через тонкое расположенное по середине отверстие, а воздух входит внизу же через отверстия, лежащие на поверхности трубки. Приток газа и воздуха можно регулировать, и при правильном ходе горелки получается спокойное и почти несветящее пламя. В этих горелках устранена

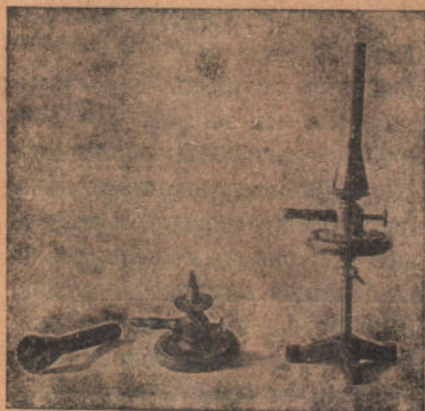


Рис. 63. Бунзенова горелка, видоизмененная Теклю. Приток светящегося газа из узкого отверстия регулируется винтом. Поступление воздуха, с которым смешивается газ в трубке горелки, также можно соразмерять.

возможность образования слоя раскаленного угля, так как в момент выделения углерода он тотчас же сгорает в окись на счет повсеместно присутствующего в пламени кислорода. Температура пламени в данном случае значительно выше, так как реакция идет быстрее и потеря на лучеиспускание сведена до минимума. Таким же пламенем пользуются и для накаливания ауэровских сеток, состоящих из окислов редких металлов тория и перия.

Светильный газ образует с воздухом взрывчатую смесь, и такая смесь, несомненно, находится в трубке бунзеновой горелки. Отчего же в данном случае

не происходит взрыва, и пламя не проникает внутрь трубки? Дело в том, что воспламенение газовой смеси распространяется с некоторой скоростью, которая зависит от состава смеси, от температуры, давления и других причин. Течение газа в бунзеновой горелке превышает эту скорость, и пламя не успевает проникнуть внутрь. Если же мы уменьшим приток газа, то взрыв действительно происходит, и пламя, перескочив на выходное для газа отверстие, начинает гореть внутри, накаливая трубку и распространяя неприятный, указывающий на неполноту сгорания запах.

Скорость распространения вспышки в горючей газовой смеси можно удобно наблюдать следующим образом (рис. 64). В трехгорлую склянку вставляют в одно боковое отверстие трубку, приводящую газ, другое закрывают пробкой, а в среднем укрепляют трубку около метра высотой. Наполнив прибор газом, зажигают на трубке светящееся пламя и, открыв пробку, начинают уменьшать приток газа. Пламя становится бесцветным, постепенно уменьшается в размерах и, наконец, вспыхивает маленьким зеленоватым язычком. После этого начинается

движение пламени вниз по трубке; сначала оно продвигается медленно, затем скорость быстро возрастает и в момент взрыва становится почти мгновенной. Объясняется это явление следующим образом. Пламя имеет очень высокую температуру и в силу этого вызывает сильное расширение продуктов сгорания; это расширение обуславливает в близлежащих слоях газа повышение давления, которое и передается далее волнообразно. В местах сжатия температура повышается, и когда такой сжатый и нагретый газ сгорает, то конечная температура будет, очевидно, выше, чем ранее, а это, в свою очередь, вызовет усиление давления. В результате давление настолько повышается, что само нагревает газ выше точки вспышки, и тогда наблюдается то почти мгновенное сгорание, которое мы называем взрывом. Сжатие до 50 атм. повышает температуру до 1000° , а вот точки вспышки смесей различных горючих газов с воздухом:

Оксид углерода, метан	650°
Водород	550°
Ацетилен	450°
Сероуглерод	350°
Фосфористый водород	100°



Рис. 64.

Воспламенение при помощи давления применено Дизелем в его нефтяном двигателе. В цилиндре этого двигателя воздух сжимается до 50 атм., и затем туда взбрызгивается известное количество нефти, ¹⁾ которая моментально воспламеняется.

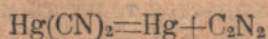
Если в предыдущем опыте мы станем сокращать диаметр средней трубки, то заметим, что скорость распространения взрыва тоже будет уменьшаться и при известной тонине диаметра делается равной нулю, т. е. в такой трубке пламя, вследствие слишком сильного охлаждающего действия наружных стенок, гаснет. Сделав это наблюдение, Дэви решил применить его для устройства ламп, пламя которых не могло бы зажечь взрывчатую газовую смесь, если бы таковая присутствовала, напр., в коях. Первую лампу Дэви устроил так, что воздух мог попадать в нее лишь через ряд трубочек, диаметр которых был около 3 мм. Заметив далее, что длину трубочек можно безопасно укорачи-

¹⁾ Жидкая смесь равных углеводородов.

вать, уменьшая одновременно их диаметр, Дэви обратился, наконец, к металлической сетке, имеющей 144 отверстия на кв. сант.; такую сетку можно рассматривать как пачку тонких и коротких трубочек, высотой и диаметром около 0,5 мм. Лампа, плотно закрытая такой сеткой, зажигает взрывчатую смесь только внутри сетки, после чего пламя гаснет и не передается наружу (рис. 65).

Углерод образует с азотом соединение, состава CN и молекулярной формулы C_2N_2 , известное под именем циана или, лучше, дициана, так как циановой группой называется собственно группа CN, встречающаяся, как мы увидим далее, во многих других соединениях и имеющая даже особое обозначение $Cy=CN$.

Дициан получается при нагревании цианистой ртути, $Hg(CN)_2$:



и представляет из себя бесцветный ядовитый и пахучий газ, довольно легко сгущаемый в жидкость. Жидкий циан кипит при $-20,7^\circ$ и застывает при -34 . В одном объеме воды при обыкновенной температуре растворяется около 4 объемов циана. Циан горит краснофиолетовым пламенем, образуя угольный ангидрид и азот. При этом получается значительно более тепла, чем от сгорания соответственного количества угля, что указывает на эндотермичность циана.

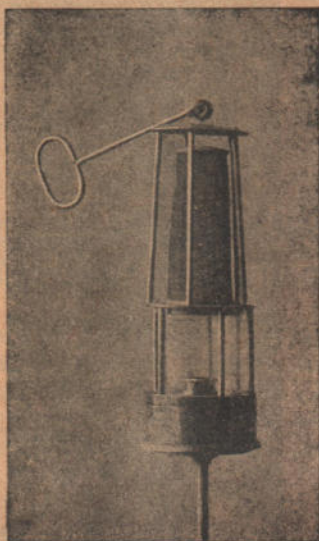


Рис. 65. Лампа Дэви.

Циановодород или синильная кислота, HCN. Циановодород получается при действии темного электрического разряда на смесь циана с водородом, или при пропускании электрических искр через смесь азота с некоторыми углеводородами, напр., с ацетиленом:



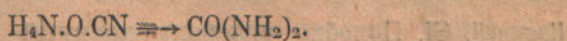
Циановодород представляет из себя слабую кислоту. Соли этой кислоты получают при нагревании азотистых органических веществ со щелочами. Из солей разложением их разбавленной серной кислотой может быть получен и свободный циановодород.

Циановодород бесцветная летучая жидкость с запахом горьких миндалей. Точка кипения ее лежит при $26,5^\circ$, точка застывания при -15° . Уд. вес при 0° 0,71. Циановодород горит фиолетовым пламенем. Синильная кислота сильный и уже в ничтожных дозах смертельный яд.

Синильная кислота в водных растворах слабо ионирована, и соли ее с сильными основаниями, как, напр., цианистый калий, KCN, гидролизуются и показывают щелочную реакцию. Синильная кислота вытесняется даже угольной кислотой, и потому цианистый калий, соприкасающийся с воздухом, пахнет горькими миндалями.

В горьких миндалях синильная кислота находится в виде сложного соединения с сахаром и душистым маслом (бензальдегидом), но в некоторых растениях она присутствует и в свободном состоянии и даже в весьма значительных количествах.

Цианистый калий легко присоединяет к себе кислород и является поэтому сильным восстановителем. Так, в расплавленном виде он легко выделяет металлы свинец и висмут из их окислов, причем сам переходит в KCNO, циановокислый калий. Этой соли отвечает *циановая кислота* HCNO. Замечательна ее аммонийная соль, которая путем внутренней перегруппировки атомов превращается в мочевины:



Цианистый калий присоединяет к себе также и серу при сплавлении с ней или даже просто при кипячении водного раствора. Тогда получается родановокалиевая соль, KCNS, которой отвечает *родановая кислота*, HCNS. Известен также и свободный родан формулы $(\text{CNS})_2$, представляющий твердое вещество, плавящееся при -3° (Зедербек).

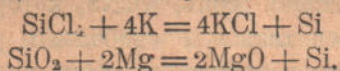
Одновалентные ионы CN' и CNS' подобно хлорным ионам образуют с одновалентными ионами серебра Ag^+ белые нерастворимые осадки AgCN и AgCNS . Трехвалентный железный ион Fe^{+++} образует с родановыми ионами интенсивно красное соединение $\text{Fe}(\text{CNS})_3$. Поэтому растворимые родановые соли являются чувствительным реактивом на соли трехвалентного железа.

XVIII.

Кремний и его аналоги.

Кремний. Аллотропные видоизменения кремния. Кремневодороды. Двоокись кремния или кремнезем. Природные виды кремнезема. Кремневая кислота и ее соли. Коллоидальная кремневая кислота. Диализ. Соединения кремния с галогенами. Хлористый и фтористый кремний. Кремнефтористоводородная кислота. Карбид кремния. Титан, германий и циркон. Бор. Распространение, получение и свойства. Аллотропные видоизменения бора. Борный ангидрид и борные кислоты. Бора. Галогенные соединения бора. Соединения бора с водородом. Азотистый бор.

Кремний, Si. Подобно углероду кремний четырехвалентный элемент и образует с хлором и кислородом соединения SiCl_4 и SiO_2 . Действуя на первое вещество нагретым калием или накаливая второе с металлическим магнием, можно получить свободный кремний:



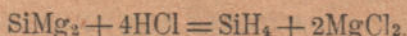
Образующиеся при реакциях хлористый калий и окись магния удаляют первым промыванием водой, вторую извлечением кислотой.

Аморфный калий растворяется в расплавленном цинке и при охлаждении выкристаллизовывается в виде черных блестящих октаэдров, плавящихся при 1450° . Около 2000° кремний улетучивается.

Между аморфным и кристаллическим кремнием примерно такое же отношение, как между соответственными видоизменениями углерода. Аморфный кремний обнаруживает большую склонность к реакциям и при нагревании загорается; полному его сгоранию препятствует, однако, образование на поверхности негорючего слоя SiO_2 . Кремний горит в атмосфере хлора и фтора, образуя SiCl_4 и SiF_4 . Со многими металлами кремний образует соединения, имеющие характер сплавов.

Атомный вес кремния $\text{Si} = 28,3$.

Кремневодороды. Кремневодороды аналогичны по составу углеводородам. Так, известны соединения SiH_4 , Si_2H_6 , Si_3H_8 и Si_4H_{10} . Первые два — газы, остальные два — жидкости. Кремневый водород типа метана (SiH_4) получается при действии соляной кислоты на сплав кремния с магнием:



Он представляет из себя бесцветный газ, воспламеняющийся при слабом нагревании. Пахнет неприятно и вызывает головную боль. Водой медленно разлагается по уравнению $\text{SiH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 + 4\text{H}_2$. Так как кремний четырехвалентен и более всех других элементов сходен с углеродом, то одно время думали, что кремневые соединения составят такую же обширную главу химии, как и соединения углеродистые. Однако этого не случилось, ибо атомы кремния не обладают, повидимому, способностью спаивания в длинные цепи, в той мере, как атомы углерода.

Двуокись кремния, SiO_2 . Это соединение, известное также под именем кремнезема, встречается в природе в разных видах.

К наиболее чистым кристаллическим видоизменениям относятся кварц и горный хрусталь. Последний бывает иногда окрашенным некоторыми примесями в дымчатый или лиловый цвета и тогда носит название топаза и аметиста.

Из мелких зерен кварца состоит песок. В аморфном состоянии кремнезем встречается в виде опала и менее чистый в виде кремня. К тайнокристаллическим видоизменениям относятся халцедон, яшма и агат, часто применяемый для лабораторных ступок.

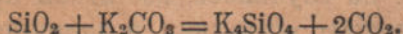
Из кремнезема состоит и так называемая „инфузорная земля“, тонкий жесткий порошок, крупинки которого представляют панцири микроскопических водорослей диатомей. При химических реакциях кремнезем получается обыкновенно в аморфном виде.

Кремнезем плавится лишь в пламени гремучего газа и тогда становится вязким, как стекло. Этим пользуются, чтобы изготовлять из кварца различную лабораторную посуду (тигли, колбочки, пробирки и пр.), которая соединяет прозрачность стекла с большою огнестойкостью фарфора и, кроме того, благодаря весьма малому коэффициенту расширения нечувствительна к резким переменам температуры. Кварц проницаем для ультрафиолетовых лучей и благодаря этому употребляется для изготовления оболочек к ртутным электрическим лампам. Отметим еще способность кварца вращать плоскость поляризации света. Имеются кристаллы право- и левовращающие; в строении их благодаря притуплению некоторых углов замечается известная асимметрия, но противоположно вращающие кристаллы представляют как бы зеркальные изображения друг друга и не могут быть совмещены, как правая рука с левой.

При сплавлении кремнезема с едкими щелочами или с углекислыми солями калия и натрия получаются кремнекислые соли или силикаты. Щелочные соли растворимы в воде, стекловидны и носят поэтому название растворимого стекла. Остальные силикаты не растворимы, и многие из них встречаются в природе в виде различных минералов. Силикаты производятся от разных кремневых кислот, отличающихся

подобно фосфорным кислотам по содержанию воды. В данном случае, однако, кислоты эти не имеют характерных реакций, и о существовании их мы заключаем лишь по формулам солей. Есть соли, отвечающие ортокислоте состава $\text{Si}(\text{OH})_4$, метакислоте, составленной подобно угольной H_2SiO_3 , гранатовой кислоте $\text{H}_4\text{Si}_3\text{O}_8$ и другим кислотам.

Образование растворимого стекла мы можем представить следующим уравнением:



Если на растворимое стекло мы будем действовать соляной кислотой, пользуясь концентрированными растворами, то произойдет выделение кремневой кислоты, которая осаждается в виде студенистого осадка. Употребляя слабые растворы, можно избежать образования осадка, жидкость получается совершенно прозрачной, и выделенная кремневая кислота остается в коллоидальном растворе. Такой раствор содержит еще другие вещества (хлористый натрий и избыток соляной кислоты), которые могут быть удалены при помощи так называемого „диализа“.



Рис. 66. Диализатор.

Для этого жидкость помещают в рукав, сделанный из пергаментной бумаги, рыбьего пузыря или коллодия, и подвешивают рукав в цилиндр с проточной дистиллированной водой (рис. 66). Вещество в коллоидальном состоянии не способно проникать через названные перепонки, тогда как настоящим образом растворенные „молекулярно дисперсные“ вещества отлично через них диффундируют и, следовательно, постепенно вымываются током воды. Таким образом, в результате остается коллоидальный раствор чистой кремневой кислоты, который может быть еще сгущен осторожным выпариванием. Слабые растворы (около 1%) могут сохраняться годами, сгущенные же (около 10%) весьма не стойки и легко осаждают студень кремневой кислоты. Прибавление электролитов, как и в других случаях коллоидальных растворов, способствует осаждению.

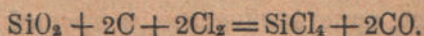
Продолжительным нагреванием коллоидальных растворов кремневой кислоты (гидросолов) или студенистых осадков ее (гидрожелей) до $250\text{--}300^\circ$ можно достигнуть кристаллизации; обыкновенно получаются кристаллы кварца или тридимита (другая форма кристаллического кремнезема).

Коллоидальная кремневая кислота содержится в природных водах, куда она попадает из силикатов вследствие разложения их углекислотой воздуха. Из воды заимствуют ее животные и растения.

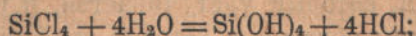
Студень кремневой кислоты (жель) содержит огромное количество воды: до 300 мол. на одну мол. SiO_2 . $\frac{2}{3}$ этой воды могут быть удалены растиранием, отжиманием и отсасыванием, остальное высушиванием и прокаливанием.

Замечательно, что вода гидрожеля может быть почти целиком заменена спиртом, глицерином, серной кислотой без изменения характера желя и с почти полным сохранением первоначального объема (Грэгем Ван-Беммелен).

Соединения кремния с галогенами. *Четыреххлористый кремний*, SiCl_4 . Четыреххлористый кремний может быть получен или из элементов, или нагреванием смеси кремнезема с углем в сухом хлоре; реакция в последнем случае идет по уравнению:



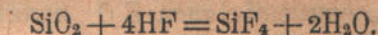
Четыреххлористый кремний представляет из себя бесцветную дымящую на воздухе жидкость, кипящую при 50° . Водю она бурно разлагается с образованием кремневой кислоты и хлороводорода:



мы имеем, следовательно, дело с хлорангидридом кремневой кислоты.

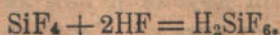
При нагревании кремния в хлороводороде получается соединение формулы SiHCl_3 , построенное аналогично хлороформу, CHCl_3 , и называемое поэтому кремнехлороформом. Это—тоже бесцветная летучая жидкость (т. кип. 36°), разлагаемая водой.

Фтористый кремний, SiF_4 . Фтористый кремний получается при действии плавиковой кислоты на кремнезем:

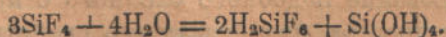


К смеси прибавляют еще крепкой серной кислоты для связывания образующейся при реакции воды.

Фтористый кремний—бесцветный, едкий, дымящий на воздухе газ, застывающий при -102° . Водю он разлагается с образованием кремнекислоты и представляет, следовательно, ее фторангидрид. Образующийся одновременно фтороводород соединяется с фтористым кремнием и дает H_2SiF_6 , *кремнефтористоводородную кислоту*



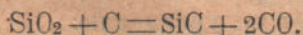
Таким образом, разложение фтористого кремния водой идет по уравнению:



Первая кислота легко растворяется в воде, вторая же выделяется в виде студенистого осадка и может засорить газопроводную трубку; для избежания этого конец трубки погружают в ртуть, на которую наливают уже воду. H_2SiF_6 сильная двуосновная кислота. Калийная и бариевая соли ее растворимы.

Образование фтористого кремния происходит и при действии плавиковой кислоты на стекло, чем и объясняется получаемая на стекле вытравка.

Карбид кремния, SiC. Карбид кремния, или карборунд получается при нагревании смеси кремнезема с углеродом в электрической печи до 2000° :



Это — прозрачное, кристаллическое, в высшей степени твердое вещество, пригодное даже для шлифования алмазов. В смеси с глиной его употребляют для изготовления шлифовальных камней и кругов, которые без труда перерезают лучшие английские напильники и твердые кварцевые призмы. При нагревании выше 2200° карборунд распадается на кремний, который улетучивается, и углерод, остающийся в виде графита. Таким образом и готовят графит.

С кремнием, а следовательно и с углеродом, сходны еще несколько редких элементов, каковы *титан* ($\text{Ti} = 48,1$), *германий* ($\text{Ge} = 72,5$) и *циркон* ($\text{Zr} = 90,6$). С другой стороны, эти элементы примыкают и к олову, так что по свойствам своим они являются переходными междуметаллическими и неметаллическими простыми веществами. Эти элементы фигурируют большею частью как четырехвалентные; с кислородом образуют соединения типа EO_2 , являющиеся ангидридами соответственных кислот; хлористые их соединения состава EOCl_2 летучи и дымят в воздухе; для всех элементов известны также и соединения, составленные по типу кремнефтористо-водородной кислоты, H_2SiF_6 . Наибольшее сходство с кремнием проявляет *германий*. Для него известно и газообразное водородное соединение GeH_4 и германий хлороформ, GeHCl_3 , а фтористый германий, GeF_4 , — газ, вполне аналогичный фтористому кремнию и одинаково реагирующий с водой и плавиковой кислотой. Свободный германий получается совершенно подобно кремнию из своей двуокиси или хлористого соединения и по внешнему виду напоминает сурьму. Германий еще до своего открытия (Кл. Вюрцлер, 1886) получил от Менделеева название „экасилиций“, так как на основании своей „периодической системы“ Менделеев предвидел существование подобного сходного с кремнием элемента и с замечательной точностью предсказал его свойства еще в 1872 г.

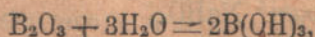
Кроме названных редких элементов, подробное рассмотрение которых не входит в нашу задачу, несомненное сходство с кремнием и углеродом проявляет бор. Сходство это еще более определилось в последнее время благодаря недавнему открытию соединений бора с водородом, построенных по типу угле- и кремневодородов. В этих соединениях (B_2H_6 , B_4H_{10}) бор фигурирует, повидимому, как четырехвалентный элемент. В остальных своих соединениях (B_2O_3 , BCl_3 и др.) он является однако, трехвалентным и примыкает в этом отношении к алюминию. Следует отметить однако, что и углерод в некоторых сложных органических соединениях может проявлять себя как трехвалентный.

Бор (В=11). Бор встречается в природе в виде борной кислоты и борнокислых солей (борацит, тинкаль). Свободный бор получают аналогично кремнию восстановлением кислородного соединения магнием или хлористого натрием. По удалении побочных продуктов реакции остается аморфный бор в виде чернобурого порошка. Кроме этого видоизменения, похожего по свойствам на аморфный уголь, но легче окисляемого, известна еще кристаллическая модификация (может быть и не одна), заставляющая вспомнить об алмазе. Для получения кристаллического бора растворяют аморфный в расплавленном алюминии и по охлаждению удаляют металл соляной кислотой. Остаются блестящие кристаллы квадратной системы, превосходящие по твердости корунд и приближающиеся к алмазу. Они очень стойки и при сильном нагревании, когда горит даже алмаз, окисляются лишь с поверхности.

Подобно углероду и кремнию бор соединяется при высокой температуре с металлами, образуя бориды. Многие из этих соединений бы и получены еще Муассаном (бориды железа, никеля, кобальта, кальция, магния) и в последнее время Ведекиндом (бориды циркона, ванадия, урана, молибдена, титана). *)

Борный ангидрид, B_2O_3 . Борный ангидрид получается при сжигании аморфного бора в кислороде и представляет твердое бесцветное стеклообразное вещество, плавящееся около 600° . При сплавлении с солями он вытесняет сильнейшие кислоты, напр.: хлороводород из хлористого натрия. При сплавлении с окислами металлов образует стекла. Некоторые из этих стекол весьма характерно окрашены.

При хранении на воздухе борный ангидрид поглощает влагу и переходит в борную кислоту:



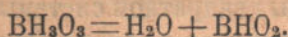
которая при нагревании опять отдает воду и превращается в борный ангидрид.

*) Сам бор, соединяясь с углеродом, дает очень твердый карбид B_2C_3 .

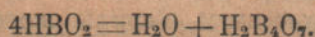
Борная кислота, В(ОН)₃. Это всем известное белое кристаллическое вещество, блестящие листочки которого сравнительно легко растворимы в воде, спирте и глицерине, летуче с горячими водяными парами и, вместе с ними, выделяется в некоторых местах из почвы („фумаролы“ в тосканских мареммах в Италии). Проводя такие пары в холодную воду, получают раствор борной кислоты, при медленном упаривании которого наступает и кристаллизация.

Борная кислота, как показывает электропроводность ее водных растворов, слабо ионирована, и соли ее водой гидролизуются. Несмотря на это, благодаря нелетучести своего ангидрида, борная кислота способна при высокой температуре вытеснять из солей сильнейшие кислоты. Водный раствор борной кислоты вызывает покраснение лакмуса, но заставляет буреть желтую краску куркумы. Последнюю реакцию вызывают и основания, но одновременная наличность обеих реакций — характерный признак борной кислоты. Другая характерная реакция для обнаружения борной кислоты — зеленое окрашивание пламени содержащего эту кислоту спирта. Зеленым пламенем горит собственно летучее соединение (эфир) борной кислоты со спиртом.

При осторожном нагревании борной кислоты 80°—100° она теряет молекулу воды и переходит в метаборную кислоту:

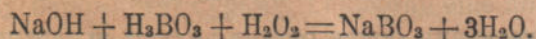


При дальнейшем продолжительном нагревании 140°—160° снова выделяется известное количество воды и образуется пироборная кислота:



От этой двуосновной кислоты производятся и борнокислые соли, из которых наиболее важная и обыкновенная — бура, Na₂B₄O₇. При разложении раствора буры какой-либо сильной кислотой получается, однако, не пироборная кислота, а трехосновная В(ОН)₃. Борная кислота обладает антисептическими свойствами и потому применяется в медицине, в хирургии и при заготовке консервов. Кроме того, большие количества борной кислоты и буры поглощаются стеклянным производством.

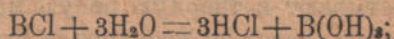
При действии на щелочные соли борной кислоты перекиси водорода получается „перборат“ NaBO₃.



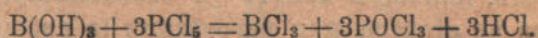
Перборат много применяется для белиenia в домашнем обиходе под разными фантастическими названиями.

Из галогенных соединений бора упомянем о хлористом и фтористом боре.

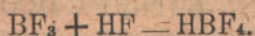
Хлористый бор, BCl_3 , получается по реакциям образования соответственного соединения кремния и представляет собой бесцветную, дымящую на воздухе жидкость, кипящую при 17° . Плотность пара этого соединения указывает на формулу BCl_3 и, следовательно, на трехвалентность бора. С водою хлористый бор образует борную кислоту и является хлорангидридом последней:



обратно он может быть получен из борной кислоты при действии на нее пятихлористого фосфора:



Фтористый бор, BF_3 , бесцветный, дымящий подобно фтористому кремнию и аналогично последнему получаемый газ. С плавиковой кислотой он образует борнофтористо-водородную кислоту:



Эта сильная кислота хотя и составлена иначе, чем H_2SiF_6 , но совершенно ей подобна.

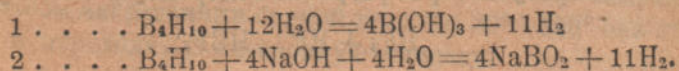
Соединения бора с водородом. Определенные соединения бора с водородом сделались известными только в самое последнее время, несмотря на то, что их старательно искали, и в этих поисках принимали участие такие блестящие экспериментаторы, как Сабатье (1891) и Рамсэй (1901). К тому же и самый метод получения напрашивался сам собою: действие кислоты на бориды металлов, на борид магния, напр., подобно тому, как кремневый водород получается из силицида магния. При этой реакции действительно и образуются вместе с большим количеством водорода летучие бороводороды, отличающиеся отвратительным запахом, способностью гореть зеленым пламенем и разлагающиеся с выделением бора при протекании через нагретые трубки. Эти наблюдения сделаны были еще Джонсом и Тайлором в 1881 г. Однако приготовить чистые бороводороды удалось лишь в 1912—1913 г. Штокку и Масснэ. Поучительно, что Рамсэй, получив однажды 70 куб. сакт. бороводорода и определив его состав и плотность, 25 раз повторял после того свои опыты и не в силах был воссоздать в точности необходимых для успеха реакции условий.

Формулы полученных Штокком и Масснэ бороводородов оказались вполне неожиданными: B_2H_6 , B_4H_{10} , B_6H_{12} ; они подобны формулам угле- и кремневодородов (C_2H_6 , C_4H_{10} , C_6H_{12} , Si_2H_6), и бор не про-

являет в них своей трехвалентности. Вероятно, бор в этих соединениях подобно углероду четырехвалентен, и тогда можно ожидать аналогичного метану соединения ВН_4 , которого, однако, пока получить не удалось.

Смесь бороводородов получается при действии соляной кислоты на борид магния, приготовленный при температуре красного каления из тонко измельченной смеси борного ангидрида с магнием. Для освобождения от водорода газ охлаждается жидким воздухом, при чем бороводороды застывают в твердую белую массу. При фракционной перегонке этой массы оказалось возможным выделить в совершенно чистом виде бороводород формулы $\text{В}_4\text{Н}_{10}$.

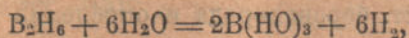
Это отвратительно пахнущее вещество представляет из себя бесцветную жидкость, кипящую при 17° и застывающую при 112° . Соединение весьма не стойкое: при нагревании (в кварцевой трубке до 500°) оно целиком разлагается на бор и водород, с водою и щелочами выделяет водород, образуя в первом случае борную кислоту, а во втором ее соль по уравнениями:



Этими тремя реакциями воспользовались для определения состава бороводорода, что вместе с плотностью в газообразном состоянии и привело к формуле $\text{В}_4\text{Н}_{10}$. В жидком виде это вещество самовозгорается на воздухе; при хранении в газообразном состоянии разлагается с увеличением объема и с образованием других бороводородов.

Таким образом, был получен из чистого соединения $\text{В}_4\text{Н}_{10}$ при нагревании его до 100° в течение 4 часов другой бороводород состава $\text{В}_2\text{Н}_6$. Это—бесцветный газ подобного же как $\text{В}_4\text{Н}_{10}$ запаха, сгущающийся под атмосферным давлением при -88° в жидкость, застывающую при -140° .

Оба описанные бороводорода сходны по свойствам, но $\text{В}_2\text{Н}_6$ является, вообще говоря, значительно более устойчивым, чем $\text{В}_4\text{Н}_{10}$. Однако к воде отношение обратное: $\text{В}_2\text{Н}_6$ несравненно к ней чувствительнее, чем $\text{В}_4\text{Н}_{10}$ и разлагается в течение нескольких секунд по уравнению:



в то время, как полное разложение $\text{В}_4\text{Н}_{10}$ требует двух суток времени.

Бороводороды ядовиты и вызывают при вдыхании тошноту и головную боль.

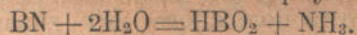
Сопоставим в заключение точки кипения известных боро- и кремневодородов с соответственными углеводородами.

	Плавятся	Кипят при 760 мм. давл.
CH ₄	— 184	— 160
SiH ₄	— 185	— 112
<hr/>		
C ₂ H ₆	— 171,4	— 89,3
B ₂ H ₆	— 169	— 87
Si ₂ H ₆	— 132,5	— 15
<hr/>		
C ₃ H ₈	—	— 45
Si ₃ H ₈	— 117	+ 53
<hr/>		
C ₄ H ₁₀ (Норм. бутан.)	— 135	+ 0,6
B ₄ H ₁₀	— 112	+ 16
Si ₄ H ₁₀	— 93,5	ок. 90°

(Шток и Сомеский 1916).

Чтобы покончить с соединениями бора, остается назвать еще азотистый бор или борнитрид состава BN. Это вещество получается или непосредственно из элементов при высокой температуре, или из кислородных соединений бора при одновременном восстановлении их углем в атмосфере азота.

Так, из борного ангидрида с углем при температуре 1600° и давлении азота в 70 атм. получается до 85% теоретического выхода борнитрида (Штэлер и Эльберт 1913). Азотистый бор был получен еще Вёлером (1850). Это вещество представляет из себя белый, аморфный фосфоресцирующий в пламени порошок; он начинает отдавать азот лишь при температуре около 2500°, но перегретым водяным паром легко разлагается на аммиак и метаборную кислоту по уравнению:



Таким образом, бор может служить для поглощения атмосферного азота, и надо заметить, что из всех твердых нитридов азотистый бор содержит наибольшее количество азота (56%). Может быть, приведенной реакции обязана своим происхождением природная борная кислота так как фумаролы содержат обычно и аммиак.

Металлический и металлоидный характер в элементах.

Черты металлического и металлоидного характера. Типические и переходные элементы. Степень металличности и металлоидности. Благородство элементов.

Теперь нами изучено пять различных групп, объединяющих каждая по несколько в известной мере сходных между собою элементов. Мы рассмотрели группу галогенов, группы серы, фосфора и кремния; особняком от других стоит водород.

Большинство рассмотренных элементов не имеют металлического характера и получили не совсем удачное, но утвердившееся название металлоидов. Однако свойства элементов в каждой группе постепенно изменяются в зависимости от нарастания их атомного веса, и среди более тяжелых мы имели случай встретить и настоящие металлы, как, напр., висмут, и элементы переходного характера, каковы теллур, сурьма или германий. Теперь, когда нам предстоит обратиться к изучению элементов с преобладающим металлическим характером, своевременно будет точнее определить черты последнего, оттенив одновременно и свойства противоположного ему характера—металлоидного.

То, что мы называем обычно *металлическим характером* элемента, складывается из целого ряда признаков, частью ярких, но поверхностных, частью же труднее наблюдаемых, но более глубоких и существенных. К признакам первой категории относятся внешний вид, блеск, непрозрачность, ковкость, тягучесть, способность проводить тепло и электричество. В последнем отношении металлы являются проводниками первого рода с отрицательным тепловым коэффициентом, т. е. с понижением температуры электропроводность их возрастает в противоположность углероду, который проводит ток тем лучше, чем выше температура. Сопротивление ртути, напр., при охлаждении от 0° до—270° уменьшается, примерно, в 10.000.000 раз.

К признакам второй категории следует отнести способность металлов к образованию электро-положительных элементарных ионов, другими словами: металлические атомы образуя элементарные ионы, связываются

с положительными электронами и благодаря этому при электролизе направляются к отрицательному полюсу. Не забудем, однако, что на том же полюсе выделяется и водород. Но металлы в соединении с другими неметаллическими элементами могут давать также и сложные электро-отрицательные ионы.

Если металлические окислы, соединяясь с водой, образуют гидраты, то эти последние имеют большую частью характер оснований и отщепляют в растворах гидроксильные ионы, в то время как окислы неметаллических элементов дают в таких случаях кислоты, растворы которых характеризуются присутствием водородных ионов.

Металлы нерастворимы в обычных растворителях (вода, спирт, сероуглерод и др.), но образуют между собою разнообразные сплавы. Следует заметить, однако, что многие металлы известны нам в коллоидальных растворах, где иногда мы не в состоянии открыть никакой неоднородности. Во всяком случае, эти растворы всегда очень слабые: не концентрированнее 0,1%. Что же касается сплавления, то при этом процессе могут происходить и настоящие химические соединения между металлами, и простое растворение их друг в друге, и одновременно оба явления, когда продукт реакции образует раствор в избытке одной из составных частей. Обыкновенно металлы тем легче взаимно растворимы, чем более они между собою сходны.

Криоскопические наблюдения над растворами металлов в металлах же показали, что металлические молекулы заключают обычно лишь по одному атому. К тем же результатам привели и определения плотностей металлических паров. В связи с этим явлением стоит, вероятно, и малая склонность металлов к аллотропии. Из одноатомных молекул составлены, однако, индифферентные газы группы аргона.

Металлоидный характер слагается из черт противоположных: металлоиды плохие проводники тепла и электричества, не ковкие, хрупкие, часто прозрачны, весьма склонны к аллотропии, и молекула их обыкновенно многоатомна. Металлоидные элементарные ионы заряжены отрицательно и при электролизе направляются к положительному полюсу. Металлоидные окислы представляют собой кислородные ангидриды, т.е. при соединении с водой образуют кислоты.

Если какой-либо элемент пред'являет нам исключительно черты металлического характера, мы называем его типичным металлом (калий, натрий); в прямо противоположном случае мы имеем типический металлоидный элемент (галогены). Большею же частью тот или другой характер только преобладает в данном элементе, и признанные металлы проявляют металлоидные свойства и наоборот. Иногда оба характера настолько перемешиваются или налегают один на другой, что элемент становится переходным и его трудно даже бывает отнести с опреде-

ленностью в ту или другую категорию. К числу таких элементов относятся уже знакомые нам теллур, сурьма, германий и др. При рассмотрении групп сходных между собою элементов обыкновенно приходится встречаться с тем фактом, что металлический характер усиливается с возрастанием атомного веса, металлоидный же одновременно уменьшается.

Таким образом, металличность и металлоидность элемента может быть выражена в нем в большей или меньшей *степени*. Эта степень может быть даже измерена. В самом деле, металлические окислы дают с водою основания, металлоидные—кислоты; эти реакции считаются характерными для элементов того и другого вида. Однако кислоты и основания бывают различной силы в зависимости от степени их электролитической диссоциации, которую мы можем измерить. Естественным представляется заключение, что тот элемент, который образует наиболее сильные основания или кислоты, является и наиболее ярко выраженным металлом или металлоидом. Так, сопоставляя знакомые нам элементы хлор, серу, фосфор и кремний, мы видим, что хлорная кислота (HClO_4) является наиболее сильной, за ней следует серная (H_2SO_4), фосфорная кислота (H_3PO_4) гораздо слабее, а кремневая (SiH_4O_4) самая слабая. Мы выводим отсюда, что степень металлоидности элемента возрастает от кремния к хлору. Точно так же, сравнив силу гидратов окисей натрия, магния и алюминия (NaOH , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и $\text{Al}(\text{OH})_3$), мы констатируем наибольшую металличность у натрия и наименьшую у алюминия. Гидрат окиси алюминия обладает, как мы увидим впоследствии, одновременно и слабокислотными свойствами, так что у алюминия проявляется уже и некоторая металлоидность. Из названных шести элементов (Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl) натрий будет, следовательно, наиболее сильным металлом и хлор наиболее ярко выраженным металлоидом.

Большая или меньшая степень металличности или металлоидности элементов выражается и на других их свойствах. Выше мы упоминали, что металлы образуют элементарные электроположительные катионы, а металлоиды такие же электро-отрицательные анионы. Однако стремление к образованию ионов у различных элементов неодинаково. Мы знаем, напр., что из растворов солей галлогеноводородных кислот фтор вытесняет все остальные галогены, хлор вытесняет бром и иод, а бром вытесняет иод. Но при этой реакции вытесняемый элемент утрачивает ионированное состояние, а вытесняющий его приобретает. Таким образом, чем легче атомный вес галогена, тем больше у него стремление к переходу в ионированное состояние. Но при этом переходе наступает ведь соединение атомов элемента с отрицательными электронами; мы можем сказать, следовательно, что охота к такому соединению выражена у галогена тем сильнее, чем легче его атомный

вес. Это стремление к соединению с электронами (электросродство) может быть даже измерено. Для галогенов, напр., она характеризуется следующими цифрами (электросродство водорода принято при этом равным нулю).

F	Cl	Br	J
— 1,963	— 1,353	— 0,993	— 0,520

Таким образом, степень металлоидности уменьшается по направлению от фтора к йоду. Соответственно с этим возрастает стремление к образованию одноатомных молекул: у фтора оно вовсе не наблюдается, хлор при 1500° содержит таких молекул около 1%, йод при той же температуре почти целиком состоит из одноатомных молекул. Прибавим к этому, что йод обладает и заметной электропроводностью.

Точно так же и металлы могут вытеснять другие металлические элементы из их солей. Мы видели, напр., что железо легко вытесняет медь из растворов медного купороса. Стремление к ионизации, электросродство, металличность меди будет, следовательно, слабее, чем у железа. На основании подобных фактов все металлы могут быть расположены в ряд таким образом, что каждый член этого ряда будет вытеснять все за ним стоящие, а сам будет вытесняться всеми предшествующими.

Стремление к ионизации, металличность элементов будет в этом ряду падать в направлении сверху вниз. Наибольшей степенью металличности будут обладать знакомые нам щелочные металлы: калий и натрий, наименьшею благородные металлы: платина и золото.

Вот в какой последовательности располагаются наиболее обыкновенные металлы:

калий,	таллий,	медь,
натрий,	железо,	ртуть,
магний,	кобальт,	серебро,
алюминий,	никель,	палладий,
марганец,	олово,	платина,
цинк,	свинец,	золото.
кадмий,		

Место каждого металла в этом ряду может быть охарактеризовано и цифровой величиною его электросродства.

Мы только что упомянули сейчас эпитет „благородный“. Под этим термином разумеется в химии малая охота элемента к соединением и легкая из них выделяемость. Эти свойства выражены, как мы увидим далее, весьма ярко у золота и платины и в меньшей степени у серебра, ртути и меди. Благородство металлов увеличивается вообще

с уменьшением степени их металличности, с падением их электросродства. Распространяя это понятие на металлоиды, мы должны и под считать благороднее остальных галогенов. Идеально благородными элементами будут являться индифферентные газы группы аргона, так как они вообще ни в какие соединения не вступают.

Обращаемся теперь к рассмотрению металлов по группам, объединяющим, как и ранее, сходные между собою элементы.

Одновалентные щелочные металлы и их соединения.

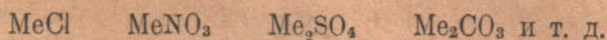
Одновалентные щелочные металлы: литий, натрий, калий, рубидий и цезий. Распространение, получение и свойства щелочных металлов. Амальгамы щелочных металлов. Спектры щелочных металлов. Спектральный анализ. Соединение щелочных металлов с водородом и кислородом. Гидраты окисей щелочных металлов. Едкий натр и едкий кали. Соли щелочных металлов. Соли галогеноводородных кислот. Хлористый натрий или поваренная соль. Произведение растворимости. Сернистые соли. Сернонатриева соль, различные формы ее и их растворимость. Углекислые соли щелочных металлов. Сода и поташ. Крупная химическая промышленность. Азотнокислые соли щелочных металлов. Калийная селитра и черный порох. Сероводородные соли щелочных металлов.

Щелочные металлы. К этой чрезвычайно однородной группе относятся следующие металлы: литий, натрий, калий, рубидий и цезий, а вот соотношение их важнейших констант:

Элементы.	Li.	Na.	K.	Rb.	Cs.
Атомный вес.	6,94	23	39,1	85,45	132,81
Удельный „	0,535	0,972	0,862	1,53	1,87
Темп. плавления	183°	97,8°	62,5°	38°	26°
„ кипения	> 1400°	878°	757°5	696°	670°
Электрич. сопротивление в микроомах при 0°	3,6	4,3	6,2	11,6	18,1
Валентность.	1	1	1	1	1

Все эти металлы очень легкие: уд. вес их возрастает с атомным весом и колеблется от 0,53 до 1,87; они серебристо-белого цвета и весьма легкоплавки, при чем точка плавления понижается с увеличением атомного веса; наиболее легкий литий плавится при 186°, наиболее тяжелый цезий—при 26,8°. Все металлы легко режутся ножом, рубидий и цезий мягки, как воск, литий гораздо тверже остальных, но все же мягче свинца. Сродство к кислороду усиливается с увеличением атомного веса: литий загорается на воздухе лишь при нагревании почти

до точки плавления, рубидий и цезий воспламеняются уже при простом соприкосновении с воздухом. Все эти металлы необходимо сохранять поэтому в отсутствии кислорода: в атмосфере водорода или под слоем несодержащих кислорода жидкостей, керосина или нефтяного эфира ¹⁾. Все щелочные металлы бурно реагируют с водой, выделяя водород и образуя сильно ионизированные в водном растворе гидраты типа MeOH. Как в гидратах, так и в других своих соединениях щелочные металлы фигурируют как одновалентные элементы и образуют соли состава:

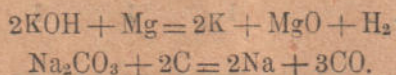


Ионы щелочных металлов одновалентны и бесцветны.

Первые три металла, в особенности же натрий и калий, весьма распространены в природе; последние два относятся к разряду редких элементов.

Для добывания свободных металлов можно применить способ электролиза расплавленных хлористых соединений их. Таким методом получил Бунзен открытие им при помощи спектрального анализа рубидий и цезий. Тем же способом можно осуществить выделение металлического лития даже в лекционной обстановке. Однако высокая точка плавления хлористых калия и натрия препятствует техническому применению этого метода, и в большом масштабе пользуются обыкновенно той реакцией, которая в свое время (1807) послужила в руках Дэви для открытия щелочных металлов, а именно: электролитическим разложением расплавленных гидратов их окисей.

Реакцию стараются вести при возможно низкой температуре, немногим превышающей точку плавления применяемых гидратов. Выделяющийся в виде серебряных капель гидрат поднимается по трубке, окружающей катод, и собирается там в расплавленном состоянии. Время-от-времени его выпускают и отливают в формы. На аноде освобождается кислород. Кроме того, существуют и чисто химические методы получения щелочных металлов восстановлением едких щелочей железом, алюминием, магнием, — или углекислых солей углем.



Благодаря легкой летучести натрия и калия освободившиеся металлы отгоняются и сгущаются в приемнике под слоем тяжелых нефтяных углеводородов.

¹⁾ Следует заметить, что в совершенно сухом воздухе калий, натрий и литий остаются неизменными, ничтожные же следы влаги чрезвычайно ускоряют окисление.

Из свободных металлов техническое применение имеет один натрий. Он поступает в продажу в запаянных жестяных коробках брусками толщиной в 2,5 сант. и длиной в 30 сант. Калий стоит раз в 20 дороже и продается обычно в виде небольших шариков. Литий в 1000 раз дороже. Рубидий и цезий еще более драгоценные элементы.

Натрий в большом ходу в лабораториях; если хотят пользоваться им в мелкораздельном состоянии, то выдавливают прессом через узкое отверстие, собирая получающуюся таким образом тонкую проволоку под слоем нефтяного эфира; или, предварительно расплавив под слоем ксилола (аналог бензола, кипящий около 130°), сильным встряхиванием разбивают металл на мелкие капли, застывающие при охлаждении в порошок. Щелочные металлы сплавляются между собою. Сплав калия с натрием жидкий при обыкновенной температуре.

Со ртутью щелочные металлы образуют сплавы, носящие название амальгам. Чаще приходится иметь дело с натриевой амальгамой, содержащей 1% натрия. При внесении натрия в ртуть происходит вспышка, и реакцию следует производить под тягой. Однопроцентная амальгама представляет густую жидкость. Известны и хорошо кристаллизующиеся твердые амальгамы. С водой амальгамы выделяют водород, однако гораздо слабее, чем свободные металлы.

При внесении щелочных металлов или их соединений в бесцветное пламя бунзеновой горелки наблюдается характерное окрашивание: оранжевокрасное для лития, желтое для натрия и фиолетовое для трех остальных элементов. Такое окрашивание удобно вызвать следующим образом. Под горелку, устроенную, как показано на рисунке (рис. 67), помещается стаканчик, содержащий некоторое количество слегка подкисленного раствора исследуемой соли; прибавив туда металлического магния или цинка, вызывают выделение водорода и этим распыливают раствор, который, увлекаясь током воздуха, попадает, наконец, в пламя. При рассматривании такого пламени в спектроскоп, мы наблюдаем характерный для каждого данного металла линейный спектр. Литий дает одну красную и одну оранжевую линию, расположенные первая между фраунгоферовыми линиями В и С, вторая между С и D. Спектр натрия состоит из одной желтой линии,

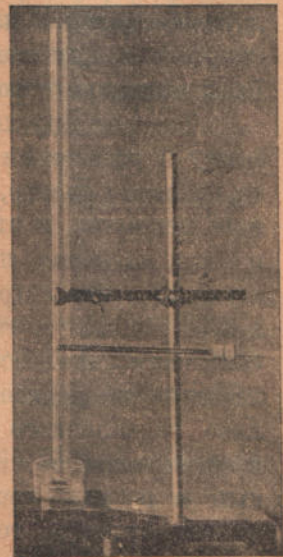


Рис. 67. Через тонкую горизонтальную трубочку поступает светящийся газ. Воздух вместе с мелкой пылью раствора втягивается в вертикальную трубку снизу.

отвечающей темной линии D солнечного спектра. В спектре калия две красные и одна фиолетовая линия. Спектры рубидия и цезия более сложны, и особенности их (две ярко-красные полосы рубидия и две синие у цезия) дали и названия этим редким элементам.

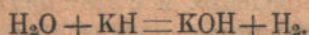
Спектральный анализ. Подобные линейные спектры дают и другие элементы в состоянии раскаленных газов. Если температура бунзеновой горелки оказывается недостаточной, то исследуемое вещество помещают в кратерообразное углубление положительного полюса угольной дуговой лампы и нагревают вольтовой дугой; или же образуют последнюю между электродами, сделанными из исследуемого элемента. Газы накаливают током в стеклянных плюккеровых трубках.

Так как определенный спектр отвечает всегда определенному элементу и различные элементы никогда не имеют одинаковых спектров, то, наблюдая спектр, можно дать заключение о присутствии соответственного вещества, и эта метода отличается даже огромной чувствительностью, позволяя, напр., открыть 0,0000000002 гр. гелия и почти такое же количество натрия. Кирхгоф открыл закон, что раскаленные светящиеся разными цветами газы поглощают как раз те лучи, которые они сами испускают. Поэтому, если через такой газ пропустить яркий луч дающего непрерывный спектр света, полученного, напр., от какого-либо раскаленного твердого тела, и рассматривать затем этот луч в спектроскоп, то мы увидим так назыв. спектр поглощения, рассеянный в разных местах темными линиями. Положение этих темных линий будет в точности соответствовать местам цветных линий в прямом линейном спектре газа.

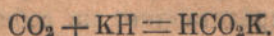
Такую же картину представляет, как известно и солнечный спектр, происхождение которого мы объясняем следующим образом. В центре солнца находится раскаленное жидкое, а может быть и твердое ядро, испускающее яркий „сплошной“ свет. Чтобы дойти до нас, этот свет должен пронизать еще раскаленную газообразную оболочку солнца, имеющую сравнительно более низкую температуру и светящуюся поэтому слабее. При этом некоторые лучи центрального ядра задерживаются присутствующими в оболочке веществами, что и обнаруживается рядом темных линий в солнечном спектре. Определяя точно положение этих линий, мы можем отыскать, каким элементам они отвечают, и таким образом на солнце открыто более половины присутствующих на земле элементов и в числе их водород, натрий, кальций, магний, железо.

Соединение щелочных металлов с водородом. Все щелочные металлы образуют с водородом соединения типа MeH . Поглощение водорода этими металлами при нагревании было замечено еще Гей-Люссаком и Тенаром, подробное исследование образующихся при этом веществ

составило предмет последней работы Муассана (1903). Для получения водородистых соединений нагревают вытянутый в тонкую проволоку металл в атмосфере водорода. С калием реакция начинается около 360° , и полученный водородистый металл осаждается на более холодных частях трубки в виде мелких белых кристалликов. Водородистые металлы нерастворимы в бензоле, скипидаре, эфире и сероуглероде; при нагревании в пустоте до темнокрасного каления они разлагаются на металл и водород, что и позволило установить их формулу MeH ; они прекрасные восстановители и воспламеняются без нагревания в среде галогенов; водородистые цезий и рубидий вспыхивают и в воздухе. Воду эти водородистые металлы разлагают с выделением водорода по уравнению:

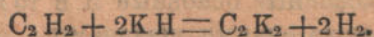


Двуокись углерода фиксируют без нагревания, образуя соли мурьвиной кислоты:



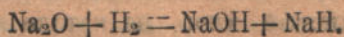
С совершенно сухим газом последняя реакция не происходит, и Муассану удалось даже определить, что количество воды, отвечающее давлению паров льда при -75° , т. е. в данном случае не более 0,00025 гр., уже достаточно для осуществления процесса.

Ацетилен, взаимодействуя с водородистыми металлами, образует карбиды:

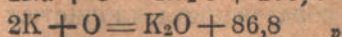
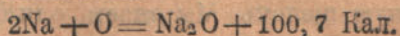


Предполагая металлическую природу легчайшего элемента, водородистые металлы считали сначала за сплавы; однако, по исследованию Муассана, они совершенно не проводят электрического тока.

Соединения щелочных металлов с кислородом. Если натрий или калий окислять недостаточным количеством кислорода под уменьшенным давлением, то образуются окиси, Na_2O и K_2O , в виде твердых желтоватобелых веществ. Избыток металла отгоняется от них в вакууме. Эти вещества крайне непостоянны и уже при обыкновенной температуре поглощают кислород. Водород восстанавливает их при нагревании по уравнению:

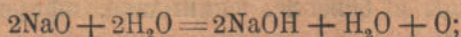


Теплоты образования их:

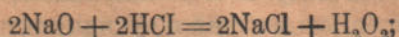


Окись лития, Li_2O , гораздо более постоянна и может быть получена продолжительным нагреванием углекислого лития в атмосфере водорода.

При нагревании натрия и калия в токе сухого кислорода получают их перекиси состава NaO и KO_2 . Эти вещества представляют собой порошки, первый светложелтого, второй оранжевожелтого цвета. В воде они растворяются с сильным разогреванием и шипением от выделяющегося кислорода:



при внесении в сильно охлажденную кислоту выделяют перекись водорода:



в сухом виде являются тоже энергичными окислителями. Перекись натрия применяется для белины и с этой целью готовится в больших размерах нагреванием металлического натрия на алюминиевых сковородах до 400° .

Перекись рубидия, RbO_2 , получается при самовозгорании металла в сухом кислороде. Она представляет из себя темнорубиновые кристаллы.

Гидраты окисей щелочных металлов. Щелочные металлы, а также и все их окислы, реагируя с водой, образуют соединения состава MeOH . Из окисей эти вещества получают простым соединением с водой и потому носят название гидратов окисей



За их сильно выраженные основные и в то же время едкие свойства они называются также едкими щелочами.

Основность едких щелочей возрастает с увеличением атомного веса металлов. Наиболее важными из этих соединений являются *едкий натр*, NaOH , и *едкий кали*, KOH . Они представляют из себя белые непрозрачные, сильно гигроскопически и расплывающиеся на влажном воздухе вещества. В воде растворяются со значительным разогреванием и образуют сильно ионизированные, богатые гидроксильными ионами щелочные растворы, которые своеобразно действуют на кожу наших пальцев, ослизняя ее и делая скользкой. Едкий кали и едкий натр получают в большом масштабе электролизом концентрированных водных растворов хлористых соединений соответственных металлов. На аноде получается чистый хлор, на катоде же щелочной металл, который в момент своего выделения реагирует с водой, освобождая водород и образуя едкую щелочь. Мы знаем, однако, что хлор поглощается едкой щелочью с образованием хлористых и хлорноватистых солей, и так как в данном случае получение этих соединений не входит в наши намерения, то для предотвращения реакции анодное и катодное пространства разделяются между собой цементной пористой перегородкой.

Можно получать едкие щелочи и чисто химическим путем, разлагая растворы углекалиевой или угленатриевой соли кипячением с гашеной известью по уравнению:



Из этих четырех веществ NaOH и Na_2CO_3 легко растворимы, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ мало растворима, а CaCO_3 практически вовсе нерастворима. В результате реакции весь кальций оказывается в виде нерастворимой углекислой соли, а натрий в растворе в виде едкого натра; последний сливают с осадка и упаривают в железных чашках, пока не получат безводного расплавленного вещества, которое отливают затем в формы в виде палочек.

Для очищения едкие щелочи растворяют в спирте, фильтруют и снова выпаривают.

Очень чистые едкие кали и натр можно получить, оставляя щелочные металлы расплываться во влажном и свободном от углекислоты воздухе под опрокинутым над водою стеклянным колоколом. Замечательно, что превращение металла в гидрат окиси происходит не только без увеличения объема, но и со значительным сокращением его: так, 100 куб. сант. калия дают всего 61,5 куб. сант. KOH , и то же количество натрия 79,5 куб. сант. NaOH .

Едкий натр плавится при 310° , едкий кали при темнокрасном калении.

Из концентрированных водных растворов едких щелочей осаждаются при охлаждении кристаллические, воду содержащие гидраты окисей.

Едкий кали и натр имеют огромное применение в технической и лабораторной практике; большие количества этих щелочей поглощаются при мыловарении.

Соли щелочных металлов. Из солей галогеноводородных кислот наибольший интерес представляют хлористые соединения натрия и калия.

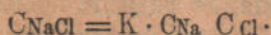
Хлористый натрий или поваренная соль—самая распространенная из натриевых солей; она содержится, как известно, в морской воде, в водах соляных озер и источников и залегает в твердом виде мощными пластами так называемой каменной соли. Эти залежи образовались вследствие испарения морской воды, и состав их зависит от того, насколько полно осуществилось такое испарение. Если испарение не шло до конца, то в оставшемся рассоле скопляются калийные и магниевы соли. Такой рассол легко может быть смыт, и тогда остается поваренная соль с примесью некоторого количества гипса, выпадающего из морской воды ранее хлористого натрия. Такой состав и имеет обыкновенно каменная соль. В северной Германии, около города

Стассфурта, геологические условия сложились так, что испарение когда-то бывшего там моря дошло до конца, и веледствие этого поверх каменной соли отложился еще пласт калиевых и магниевых солей, получивших первоначально за свой горький вкус название отбросной соли (Abraumsalz). Этот пласт содержит хлористый калий в виде минерала сильвинита, а также двойные соли хлористого калия с хлористым и серноокислым магнием в виде карналлита ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$) и каинита ($KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$). Эти в своем роде единственные залежи представляют большое национальное богатство Германии, так как калиевы соли в огромных количествах потребляются сельским хозяйством в качестве удобрения. Применяются или прямо стассфуртские минералы или выделенные из них более или менее чистые соли, хлористый и серноокислый калий¹⁾.

Поваренную соль выделяют обыкновенно из соляных растворов при нагревании, так как растворимости хлористого натрия на холоде и при кипячении очень немного разнятся друг от друга (36 и 39 частей на 100 воды), в то время, как сопровождающие хлористый натрий соли при нагревании гораздо легче растворимы.

Для упаривания теперь пользуются часто вакуум-аппаратами, устройство которых основано на применении барометрического принципа: высокая вертикальная труба погружается нижним открытым своим концом в бассейн с соляным рассолом, из верхнего же закрытого конца выкачивается воздух; тогда соляной раствор поднимается вверх на барометрическую высоту и в верхней своей части нагревается до кипения охватывающим в этом месте трубу паром; пары воды выкачиваются вместе с воздухом, а выделяющаяся снежно-белая мелкозернистая соль падает вниз через холодный рассол на дно бассейна и непрерывно оттуда вычерпывается. Очень чистый хлористый натрий можно получить в лабораторной обстановке следующим, весьма интересным теоретически способом. В насыщенный раствор обыкновенной поваренной соли вводят хлороводород; тотчас же выпадает обильный осадок мелко-кристаллического хлористого натрия. Объясняется это явление следующим образом.

Растворенный хлористый натрий диссоциирован частью на свои ионы. Если концентрацию недиссоциированных молекул мы обозначим через C_{NaCl} , а концентрации отдельных ионов через C_{Na} и C_{Cl} , то по закону массового действия



Раствор брался насыщенный, концентрация которого при определенной температуре постоянна. Следовательно, C_{NaCl} , а стало-быть и

¹⁾ Большие залежи калиевых солей находятся еще в Эльзасе.

произведение $C_{Na} \cdot C_{Cl}$ тоже величины постоянные. Последнее произведение из концентраций ионов в насыщенном растворе при данной температуре называется „произведением растворимости“. У легко растворимых солей это произведение велико, у трудно растворимых мало. Образуя в растворе крепкую соляную кислоту, мы сильно увеличили концентрацию хлорных ионов (Cl); произведение растворимости в силу этого превысилось; к нормальной величине оно может прийти только путем сокращения числа ионов, а это возможно лишь при уменьшении диссоциации; в результате в растворе образуется недиссоциированный хлористый натрий, который неминуемо должен выпасть в осадок, так как раствор с самого начала взят был насыщенный и концентрация C_{NaCl} может иметь в нем лишь определенную величину. Все дело, значит, в превышении произведения растворимости, а этого мы могли бы достигнуть и увеличением концентрации натриевых ионов. И действительно, диссоциация вещества всегда уменьшается, если мы вводим в раствор другой электролит с общим первому ионом.

Хлористый натрий кристаллизуется в прозрачных и бесцветных кубах правильной системы, пронизываемых для инфракрасных лучей. Уд. вес его при 15° 2,17, температура плавления, при которой он начинает испаряться, 820° .

Хлористый натрий—необходимая составная часть пищи человека и животных и выделяется ими с мочою. Здоровый человек выделяет, таким образом, от 10 до 15 гр. в сутки.

Поваренная соль имеет, кроме того, и большое техническое применение.

Из солей других галогеноводородных кислот назовем только $NaBr$, NaJ , KBr и KJ . Все эти соли встречаются в различных природных водах, применяются в медицине и лабораторной практике.

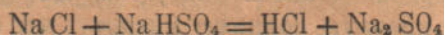
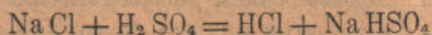
Теплоты образования галогенных соединений щелочных металлов и их окисей таковы:

	F	Cl	Br	J	$\frac{1}{2}O$
Li	119,98	97,04	87,06	71,25	71,40
Na	111,40	98,52	90,45	76,50	50,35
K	108,80	104,05	97,48	85,21	43,40
Rb	107,95	105,00	99,21	87,45	41,75
Cs	106,58	106,38	101,18	90,40	41,35

Сернистые соли щелочных металлов. Из этих соединений мы упомянем только о солях натрия и калия.

Сернонатриева соль была описана еще в 1658 г. Глаубером и получила от него название *sal mirabile*; ее и до сих пор называют глаубе-

ровой солью. Получается она при действии серной кислоты на поваренную соль в два приема:



Первая стадия реакции протекает на холоду, вторая—при накаливании до красного каления.

Сернокислый натрий известен в трех формах: в безводном состоянии, с 7-ю молекулами воды ($\text{Na}_2 \text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$) и с десятью молекулами воды ($\text{Na}_2 \text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$). Соль последнего состава выделяется из раствора при обыкновенной температуре в больших прозрачных моноклинических кристаллах, выветривающихся на воздухе и рассыпающихся тогда в порошок. Если мы будем определять растворимость этой соли в воде, то заметим следующее интересное явление. С повышением температуры растворимость кристаллов $\text{Na}_2 \text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$

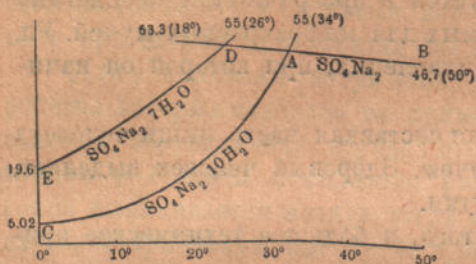


Рис. 68.

сначала весьма быстро возрастает: при 0° растворяется 12 ч. соли на 100 воды, при 30°—18 ч. Когда температура поднимается до 34°, то соль отщепляет свою кристаллизационную воду, в которой растворяется при этом часть $\text{Na}_2 \text{SO}_4$, другая же часть безводной соли остается в осадке. Таким образом, при этой температуре мы имеем раствор, насыщенный одновременно и относительно $\text{Na}_2 \text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ и относительно безводной $\text{Na}_2 \text{SO}_4$. Выше 33° мы будем иметь дело уже с последней солью и, определяя ее растворимость, находим, что она несколько понижается с возрастанием температуры. Откладывая растворимости по оси ординат, а температуры по оси абсцисс, мы получим две кривые, пересекающиеся в точке А, отвечающей температуре 34°. Первая кривая (АС) изображает растворимость водной соли, вторая (АВ)—безводной (рис. 68).

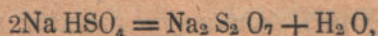
Раствор безводной соли удастся переохладить и ниже 33° без того, чтобы осадок снова присоединил к себе 10 H_2O . В таком случае мы можем найти новые точки на продолжении кривой АВ. Раствор в этом случае будет, однако, пересыщенным относительно $\text{Na}_2 \text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ и при внесении ничтожного кристаллика последней сразу выделит эту соль в осадок. Если охладить пересыщенный раствор глауберовой соли до 5°, то образуется соль состава $\text{Na}_2 \text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$, растворимость которой изображается кривой ED. Понятно,

что этот раствор также будет пересыщенным относительно соли с 10-ю молекулами воды.

Сернокислый натрий находится во многих минеральных водах и обладает слабительным действием. Он применяется также для выплавки стекла и приготовления соды.

Сернокислый калий встречается в стассфуртских залежах в виде минерала шёнита ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$) и применяется в качестве калийного удобрения.

При нагревании средних солей с серной кислотой получают кислые соли состава $NaHSO_4$ и $KHSO_4$, растворы которых обладают сильно кислой реакцией. При нагревании они переходят в соли пиросерной кислоты:

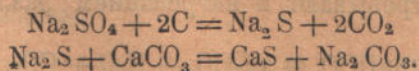


которые при красном калении отщепляют SO_3 и вновь дают средние соли.

Углекислые соли щелочных металлов. Все эти соли легко растворимы в воде за исключением углекислого лития, Li_2CO_3 , растворимость которого мала и падает с повышением температуры; при 0° она 1,54, при 50° —1,18 и при 100° —0,728. Углекислый литий важнейшая соль этого металла и служит для получения других его соединений.

Огромное техническое значение имеют углекислые соли натрия и калия: **сода и поташ**. Мы уже знаем, что растению необходимы соли калия. После сжигания растений элемент этот остается в золе в виде углекислой соли, которую прежде и добывали извлечением растительной золы водой, упариванием раствора и прокаливанием полученного остатка. Углекислый натрий получали аналогичным способом из золы морских растений. В настоящее время обе соли готовятся из соответственных хлористых соединений, при чем один из методов фабрикации введенный в употребление Лебланом в 1787, одинаково применим к обеим солям, другой же так называемый аммиачный способ, разработанный в 70 годах прошлого века Сольвэ, в большом ходу специально для соды.

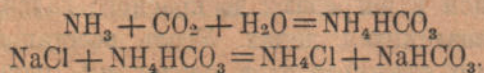
Способ Леблана состоит в следующем. Поваренную соль превращают сначала в сернокислый натрий или „сульфат“ по реакциям, которые были приведены выше. Затем сульфат смешивают с углем и углекислым кальцием и нагревают до красного каления в особых цилиндрических вращающихся печах. Уголь восстанавливает при этом сульфат в сернистый натрий, а этот последний двойным обменом с углекальциевой солью дает сернистый кальций и соду по уравнениям:



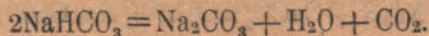
Полученный сплав наполовину состоит из соды, наполовину же из нерастворимой смеси CaS с CaCO_3 и углем. При выщелачивании сплава сода переходит в раствор и при упаривании образует ромбические, легко выветривающиеся на воздухе кристаллы состава $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Нагреванием до 100° вся вода удаляется, и тогда остается безводная сода.

Лебланов процесс сгруппировывает несколько химических производств: для получения сульфата, который имеет еще большое применение в стекловарении, необходима серная кислота; для добывания последней, по камерному способу, требуется кислота азотная; как побочный продукт, при сульфатном производстве образуется соляная кислота; из последней можно добыть хлор и, действуя этим газом на гашеную известь, получить белильную известь; под действием той же гашеной извести часть соды „каустицируется“, т.е. превращается в едкий натр.; чтобы иметь гашеную известь, надо обжиганием известняка добывать едкую комовую известь; наконец, из оставшегося после выщелачивания соды нерастворимого „содового остатка“ [преимущественно смесь CaS с CaCO_3 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$] можно еще регенерировать свободную серу. Естественными исходными материалами для этой группы производств служат: железный колчедан (FeS_2), каменная соль, известняк, каменный уголь, пиролюзит (MnO_2), селитра и вода. Поименованные производства долгое время составляли ядро так называемой „крупной химической промышленности“, и способ Леблана, несомненно, явился прекрасной школой для выработки нескольких поколений химиков-технологов. Однако в настоящее время этот классический метод принадлежит уже истории; быстрое падение производства соды по Леблану началось с конца 90-годов прошлого века, и современным содовым рынком владеет целиком продукт, получаемый по другому, так называемому „аммиачному“ способу, введенному в употребление Эрнестом Сольвэ.

Для способа Сольвэ исходным материалом являются прямо насыщенные природные рассолы хлористого натрия. Их насыщают сначала аммиаком, затем угольным ангидридом; в растворе оба эти соединения реагируют с образованием кислой углеаммонийной соли, которая тотчас же двойным обменом с поваренной солью образует кислый углекислый натрий:



Последняя соль сравнительно трудно растворима и выпадает в осадок; ее отфильтровывают и нагреванием разлагают на углекислоту и соду:



Сода Сольве чище леблановского продукта, так как последний подержит некоторое количество едкого натра, образовавшегося при процессе выщелачивания из соды и $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Остающийся в растворе после выпадения двууглекислой соли нашатырь необходимо опять превратить в аммиак. Последний, как видно, играет в процессе лишь передаточную роль, и так как он сравнительно с конечным продуктом весьма ценен, то забота о возможно полном круговороте аммиака является необходимым требованием производства.

Для этого метода, кроме природных рассолов, сырыми материалами являются: каменный уголь, как источник аммиака, и известняк для добывания CO_2 .

Для получения поташа метод Сольве неприменим в виду значительной растворимости (4 ч. в 1 ч. воды) кислого углекислого калия, KHCO_3 . Поташ готовится таким образом и теперь по методу Леблана.

Безводный углекислый натрий плавится при 850° , чистая углекалиева соль—при 1045° ; в водных растворах обе соли сильно гидролизуются и показывают щелочную реакцию.

Поташ сильно гигроскопичен и разлагается в воздухе, им пользуются для обезвоживания спирта.

Как сода, так и поташ применяются в домашнем обиходе и во многих производствах, между прочим, при белении тканей, в мыловарении и стекловарении.

Поташ, примерно, втрое дороже соды.

Азотные соли щелочных металлов. О натриевой чилийской селитре мы имели уже случай говорить. Она же служит и для получения азотнокалиевой соли обменным разложением с хлористым калием по уравнению:



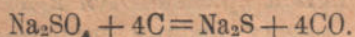
В данном случае все четыре соли, однако, растворимы и в растворе ионизованы на свои одновалентные ионы K^+ , Na^+ , Cl^- , NO_3^- . При упаривании жидкости кипячением раньше других будет превзойдено произведение растворимости у хлористого натрия, поваренная соль будет осаждаться, и большая часть ионов Na^+ Cl^- , таким образом, из раствора удалится. Слив раствор с осадка, дают ему охладиться; растворимость хлористого натрия с температурой мало меняется, калиева же селитра на холоду (при 0°) почти в двадцать раз менее растворима, чем при 100° ; поэтому при охлаждении раствора из него и осаждается азотнокислый калий. Для очищения селитру перекристаллизовывают из воды.

При осторожном нагревании азотнокислый калий плавится около 336° , а при высшей температуре выделяет кислород и превращается в соль азотистой кислоты.

Калийная селитра употребляется в смеси с серой и углем для приготовления старинного *черного пороха*. При вспышке этого пороха селитра доставляет необходимый для сгорания серы и угля кислород, так что горение возможно без доступа воздуха. Взрыв обуславливается тем обстоятельством, что мгновенно развивается огромное количество трудно сгущаемых газов (CO_2 , CO , N_2), которые еще и сильно разогреваются выделяющимся при реакции теплом; в результате давление может повыситься до нескольких тысяч атмосфер. Кроме газов, образуются еще и твердые вещества (K_2SO_4 , K_2S , K_2CO_3); они образуют тот густой дым, из-за которого черный порох давно уже получил полную отставку от военной службы.

Чилийская селитра не годится для изготовления черного пороха в виду своей гигроскопичности.

Сероводородные соли щелочных металлов. Кислые соли типа MeSH можно получить насыщением растворов едких щелочей сероводородом. Если к раствору KHS прибавить эквивалентное количество едкого кали, то образуется средняя соль, выделяющаяся в кристаллах состава $\text{K}_2\text{S} + 5\text{H}_2\text{O}$. В безводном состоянии средние соли можно получить восстановлением соответственных сульфатов углем по уравнению:



В растворах все эти соли сильно гидролизованы и показывают щелочную реакцию.

При нагревании сероводородных или углекислых солей с серой получается смесь многосернистых соединений различного состава от K_2S_2 до K_2S_8 . Этот продукт был знаком еще алхимикам и получил от них название серной печени.

Двувалентные металлы и их соединения.

Металлы группы кальция (щелочноземельные металлы): кальций, стронций, барий, радий. Распространение, получение и свойства этих металлов. Соединение их с водородом и кислородом. Диссоциация углекислого кальция. Окись кальция или едкая известь. Гидраты окисей щелочноземельных металлов. Гашеная известь. Перекиси щелочноземельных металлов. Соли галогеноводородных кислот. Хлористый и фтористый кальций. Сернокислые соли. Гипс. Азотнокислые соли. Углекислые соли. Углекислый кальций. Жесткость воды и ее устранение. Карбиды щелочноземельных металлов. Карбид кальция. Цианамид кальция. Сероводородные соли. Кремнекислые соли. Стекло.

Металлы группы магния: бериллий, магний, цинк, кадмий. Распространение, получение и свойства этих металлов. Окиси металлов группы магния и их гидраты. Соли хлористоводородной, серной, угольной и сероводородной кислот. Нитриды магния и кальция.

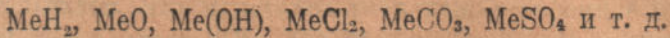
Металлы группы кальция (щелочноземельные металлы). К этой группе, кроме самого кальция, относятся еще стронций, барий и радий. Вот сопоставление некоторых их констант.

	Ca	Sr	Ba	Ra
Атомный вес	40,07	87,63	137,37	226
Удельный „	1,58	2,5	3,8	
Температ. плавл.	805		850°	

Все эти металлы в виде своих соединений встречаются в природе при чем кальций чрезвычайно распространен, стронций гораздо более редок, чем барий и кальций, а радий в высшей степени редкий элемент, соединения которого в ничтожных количествах присутствуют обыкновенно в рудах металла урана.

Щелочноземельные металлы серебристо-белого цвета, более тверды, трудноплавки (т. пл. около 800°) и удельно тяжелы (1,6—3,8), чем щелочные металлы. На воздухе они также более постоянны, но во влажной атмосфере окисляются все же легко и тем легче, чем больше их атомный вес. С водой реагируют спокойно при обыкновенной температуре выделяя водород и образуя трудно-растворимые гидраты

окисей. Щелочноземельные металлы двувалентны, образуют в водных растворах бесцветные двувалентные ионы, и соединения их составлены по таким типам:



Средние углекислые и фосфорнокислые соли щелочноземельных металлов нерастворимы, так же трудно растворимы и сульфаты, при чем растворимость последних уменьшается с возрастанием атомного веса металла, так что сернокислый радий еще слабее растворим, чем практически совсем нерастворимый сернокислый барий.

Свободные элементы кальций, стронций и барий выделены Дэви в 1808 году, металлический радий получен г-жой Кюри и Дебьерном в 1910 г.

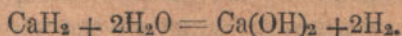
Для получения свободных элементов можно обратиться к электролизу их хлористых соединений. Этот метод имеет в настоящее время техническое значение для добывания кальция и применяется следующим образом: смесь хлористого кальция с 15% плавикового шпата (CaF_2) расплавляют в графитовом тигле и электролизуют, при температуре около 680° , при чем анодом служит тигель, а катодом — железный стержень. Можно электризовать и насыщенный раствор хлористого металла с ртутным катодом, тогда получается амальгама; перегоняя ее в атмосфере водорода, выделяют металл. Таким путем были получены барий и радий. Кроме того, существуют и чисто химические методы. Так, кальций можно выделить из иодистого соединения (CaI_2), отнимая под избытком натрия и обрабатывая затем сплавленную массу безводным спиртом $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, который растворяет иодистый натрий и реагирует с металлическим натрием, переводя его в растворимый алкогольат ($\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$). Весьма чистый барий получается нагреванием смеси окиси бария с алюминием до 1200° в безвоздушном пространстве; восстановленный барий отгоняется.

Подобно щелочным металлам элементы рассматриваемой группы дают характерные окрашивания бунзенова пламени: кальций — оранжевое, стронций — ярко-красное, барий — зеленое и радий — карминово-красное. При рассматривании окрашенного пламени в спектроскоп наблюдаются характерные линейные спектры.

Металлический кальций получается с 1905 года в техническом масштабе. Свободные барий и стронций очень дорогие элементы, покупаемые только для коллекций. Радий имеется в продаже в виде своей бромистой соли, которой добыто до сих пор на всем свете около 10 гр. — на сумму 1.600.000 руб. Грамм металлического радия стоил бы около 250.000 руб. при цене рубля до войны.

Особый интерес радия обуславливается явлениями, получившими название радиоактивности. Этим явлениям будет посвящена отдельная статья в конце книги, в грунте же щелочноземельных металлов мы упоминаем о радии только как об элементе, чрезвычайно сходном по своему химическому характеру с барием.

Соединение щелочноземельных металлов с водородом. Эти соединения составлены по типу MeH_2 , получаются непосредственно из элементов при нагревании и в общем аналогичны водородистым щелочным металлам. Водородистый кальций готовится в техническом масштабе и под именем „гидролита“ употребляется для добывания водорода



Соединение щелочноземельных металлов с кислородом. Щелочно-земельные металлы образуют с кислородом окиси и перекиси состава MeO и MeO_2 . Из соединения последнего типа постоянна одна перекись бария, BaO_2 .

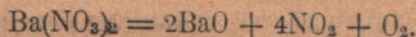
Окиси получаются из соответственных углекислых солей при нагревании:



Для углекислого бария температура разложения лежит слишком высоко, и потому окись бария получают нагреванием этой соли с углем:



или же разложением азотно-бариевой соли:



Разложение углекислых солей обратимая реакция, и если вести ее в закрытом пространстве, то наступает равновесие, при чем каждой данной температуре отвечает тогда определенное давление. Вот цифры, относящиеся к разложению углекислого кальция:

Температуры	926°	910°	892°	870°	840°	815°	725°
Давления в мм.	1022	755	626	500	342	230	67

Если применим к данному случаю закон массового действия, то получим:

$$\frac{K_{CaO} \cdot K_{CO_2}}{K_{CaCO_3}} = \text{const.}$$

K_{CaO} и K_{CaCO_3} как концентрации веществ, присутствующих в твердых фазах, постоянны. Тогда постоянна и K_{CO_2} , т.-е. другими словами диссоциационное давление при данной температуре постоянно, что мы и наблюдаем в действительности.

В рассматриваемом случае мы имеем три фазы: две твердых (CaCO_3 и CaO) и одну газообразную (CO_2). Так как эти фазы составлены из двух составных частей CaO и CO_2 , то по правилу фаз

$$\begin{aligned} \Phi + C_B &= Ч + 2 \\ 3 + X &= 2 + 2 \end{aligned}$$

находим, что наша система обладает одной свободой.

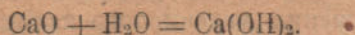
И действительно: температуру мы выбираем произвольно, давление устанавливается от нее в зависимости.

Окись кальция называется обычно *негашеною*, *едкою* или *жженою известью*. Последнее название напоминает о способе добывания извести обжиганием известняка (CaCO_3). Обжиг ведут в высоких шахтных печах, наполняя их чередующимися слоями топлива и известняка и заботясь о хорошей вентиляции печи, так как, разбавляя воздухом образующуюся при реакции CO_2 , уменьшают давление последней и тем содействуют понижению температуры разложения. Из вышеприведенных цифр видно, что при атмосферном давлении, т.-е., когда вся печь наполнена двуокисью углерода, для разложения известняка необходима температура выше 910° , если же разбавить угольный ангидрид воздухом в 10 раз, то и температуру можно понизить до 700° . Последнее, конечно, выгоднее.

Окись кальция, CaO , представляет белое, твердое, огнестойкое вещество, плавящееся лишь в электрической печи при температуре около 3000° .

Совершенно аналогичны по свойствам окиси стронция (SrO) и бария (BaO).

Все окиси щелочноземельных металлов энергично с сильным разогреванием реагируют с водой, образуя *гидраты окисей* типа $\text{Me}(\text{OH})_2$:



Эти белые порошковатые вещества сравнительно мало растворимы в воде (растворимость $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при 0° 0,143), при чем с увеличением молекулярного веса растворимость возрастает.

Водные растворы показывают сильную щелочную реакцию и применяются в лабораториях при объемном анализе для ацидиметрии.

Нормальные растворы этих щелочей будут содержать $\frac{1}{2}$ грам-молекулы

$\left(\frac{1}{2} \text{Ca}(\text{OH})_2, \frac{1}{2} \text{Ba}(\text{OH})_2 \right)$ на литр. Определенный объем такого

раствора нейтрализует равный объем нормальной соляной кислоты.

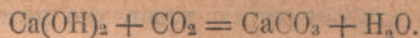
Насыщенные растворы $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$ и $\text{Ba}(\text{OH})_2$ мутнеют от действия углекислоты, которая осаждает из них практически нерастворимые углекислые соли CaCO_3 , SrCO_3 и BaCO_3 .

Раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (известковая вода) и $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (баритовая вода) применяются поэтому в лабораториях в качестве реактивов на угольный ангидрид. Из водных растворов гидраты окисей щелочных металлов можно получить и в кристаллах, при чем $\text{Ca}(\text{OH})_2$ выделяется в безводных кристаллах, другие же два гидрата кристаллизуются при остывании горячих растворов с 8 молекулами воды.

Гидрат окиси кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ носит название *гашеной извести* и получается в большом масштабе обливанием водою кусков едкой извести. Вода сначала впитывается пористыми кусками, затем реагирует с выделением столь большого количества тепла, что избыток всосанной воды обращается в пар, куски лопаются и постепенно рассыпаются в белый рыхлый порошок.

При нагревании $\text{Ca}(\text{OH})_2$ диссоциирует на CaO и H_2O , при 450° диссоциационное давление достигает величины одной атмосферы. $\text{Sr}(\text{OH})_2$ и $\text{Ba}(\text{OH})_2$ более стойки, диссоциация последнего становится заметной выше 630° и лишь при 1000 давлении водяного пара превышает атмосферу.

Гашеная известь употребляется в смеси с песком и водою в качестве цемента при кладке кирпичных стен. Испарение воды из такого цемента происходит довольно быстро, затвердевание же его совершается весьма медленно под действием воздушной двуокиси углерода, которая реагирует с гидратом окиси кальция по уравнению:



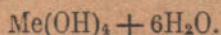
Образуется, как видно, углекислый кальций и вода. Если требуется быстрое высушивание цемента, то целесообразно пользоваться для этой цели открытыми жаровнями, которые, доставляя необходимую для реакции двуокись углерода, значительно ускоряют процесс затвердевания.

Взмученная в воде гашеная известь носит название известкового молока. Если дать такому молоку отстояться, то над белым осадком $\text{Ca}(\text{OH})_2$ получается его прозрачный насыщенный раствор, упомянутая уже выше известковая вода.

Кроме окисей щелочноземельные металлы образуют с кислородом еще *перекиси* состава CaO_2 , SrO_2 и BaO_2 . Самая постоянная из этих соединений перекись бария, получаемая нагреванием окиси в токе воздуха под давлением около двух атм. до 550° . Перекись бария представляет собой белый порошок, разлагающийся при нагревании

до 700° под давлением около 100 м/м. на окись бария и кислород. Этим обстоятельством пользуются для извлечения при помощи окиси бария кислорода из воздуха.

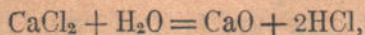
Известны и гидраты перекисей, образующие кристаллы состава



Соли галогеноводородных кислот. С галогенами щелочноземельные металлы образуют соединения состава Me Gal_2 . Соли фтороводородной кислоты нерастворимы, остальные легко растворимы. Фтористый кальций, CaF_2 , встречается в природе в виде минерала плавикового шпата и образуется в растворах, когда там встречаются ионы Ca^{++} и F^- , так как CaF_2 практически в воде нерастворим. Точка плавления его 1330°

Хлористый кальций получается взаимодействием соляной кислоты с известью, гидратом ее или углекислым кальцием. Из водного раствора он выделяется в кристаллах с 6 мол. воды; при 30° вещество плавится и при дальнейшем нагревании, постепенно теряя воду, переходит в безводную соль, плавящуюся при 780°.

При высокой температуре вода действует, однако, на хлористый кальций, образуя хлороводород и окись кальция:



и в силу этой реакции обезвоженная соль содержит обыкновенно примесь CaO . Это приходится иногда иметь в виду.

Безводный хлористый кальций жадно притягивает влагу и употребляется поэтому для осушения газов (но не аммиака) и жидкостей, в которых он не растворим, эфира, напр.

Хлористый и бромистый радий отличаются несколько меньшей растворимостью в воде и спирте, чем соответственные соединения бария.

Сернокислые соли. Сернокислые соли кальция, бария и стронция встречаются в природе в безводном состоянии в виде минералов ангидрида (CaSO_4), целестина (SrSO_4) и тяжелого шпата (BaSO_4). В соединении с двумя молекулами воды сернокислый кальций образует *гипс*, являющийся, как известно, распространенной горной породой. Из растворов сернокислые соли осаждаются во всех случаях, когда двухвалентные ионы Ca^{++} , Sr^{++} , Ba^{++} и Ra^{++} приходят в соприкосновение с анионами SO_4^{--} , так как все эти соли трудно растворимы и тем труднее, чем выше атомный вес металла.

При нагревании до 120° гипс теряет $\frac{3}{4}$ своей воды и переходит в соединение $2\text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, известное под названием *жженого гипса*.

Будучи смешан с водой, жженный гипс дает быстро твердеющий цемент, при чем снова образуется соединение $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Если гипс нагрет до 300° , то он теряет всю воду, а вместе с ней и способность к быстрому соединению с водой и образованию соли $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Такой гипс называется пережженным и для дела уже не пригоден. Гипс часто содержится в природных водах и обуславливает так называемую „жесткость“ их. Об этом явлении речь будет несколько позже. Применяют гипс не только как цемент, но и для облицовки стен (штук), отливки фигур и для отпечатков.

Сернокислый барий употребляется как белая краска (blanc fixe) преимущественно в картонном и бумажном производствах, а также и для белого сукна.

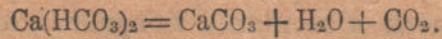
Азотнокислые соли состава $\text{Me}(\text{NO}_3)_2$ легко растворимы в воде и выкристаллизовываются из растворов с 4 молекулами воды $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ готовится в больших размерах в Норвегии нейтрализацией „воздушной“ азотной кислоты известняком и применяется в качестве азотистого удобрения. $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ входят в состав бенгальских огней, первая соль для красного, вторая для зеленого цветов.

Углекислые соли щелочноземельных металлов. Углекислый кальций состава CaCO_3 встречается в природе в различных формах. Наиболее чистое его видоизменение — известковый шпат, или кальцит, кристаллизующийся обыкновенно в ромбоэдрах; прозрачные разновидности носят название испанского шпата и показывают двойное светопреломление. То же вещество встречается еще в виде ромбических призм и носит тогда название арагонита. Плотность кальцита 2,71, арагонита — 2,94. Отношение между этими двумя видоизменениями примерно такое же, как между красным и белым фосфором: арагонит менее устойчив и при нагревании до 300° превращается в кальцит. Последний показывает и меньшую растворимость в воде, хотя практически оба видоизменения можно считать нерастворимыми. Наименее устойчива аморфная форма CaCO_3 , выпадающая из растворов при встрече там ионов Ca^{++} и CO_3^{--} , она же и наиболее растворима. При нагревании аморфный углекислый кальций легко превращается в арагонит, который уже затем медленно переходит в известковый шпат.

Менее чистые в огромных массах встречающиеся видоизменения известкового шпата будут мрамор и известняк, состоящие из агрегата тесно сросшихся между собою мелких кристалликов кальцита. Мелтоже углекислый кальций, но эта порода составлена из круглых зернышек, обязанных своим происхождением деятельности микроорганизмов.

Углекислые соли стронция и бария встречаются в природе в виде минералов стронцианита (SrCO_3) и виверита (BaCO_3).

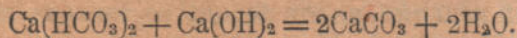
Практически нерастворимые в чистой воде углекислые соли обла-
дакт, тем не менее, способностью растворяться в воде, содержащей
углекислоту, так что если мы будем вводить угольный ангидрид в
известковую воду, то выпавший сначала обильный осадок CaCO_3 при
дальнейшем введении газа снова растворится. При этом образуются
растворимые кислые соли, т.е. в данном случае кислый углекислый
кальций $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Так как природные воды обычно содержат угле-
кислоту и постоянно имеют возможность приходить в соприкосно-
вение с различными видоизменениями углекальциевой соли, то они
и содержат обычно в растворе $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Кислые углекислые соли
в твердом состоянии неизвестны и в растворе не стойки, так что, если
концентрация углекислоты в воде вследствие каких-либо причин
уменьшается, то кислые соли распадаются с выделением H_2O и CO_2
и образованием нерастворимых средних солей, которые и выпадают
в осадок.



Этими явлениями объясняются передвижение углекислого кальция
в природе, образование сталактитов в пещерах, слоя известняка на
дне моря и пр. Из того же запаса растворенных солей черпают и мор-
ские животные необходимый им для постройки своих раковин и ске-
летов углекислый кальций.

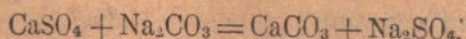
Содержание в растворе кальциевых солей является причиной
так называемой *жесткости воды*. Жесткою водою называется, как из-
вестно, такая, которая съедает много мыла, прежде чем оно начнет
давать пену; в мягкой же воде, наоборот, пена образуется тотчас же.
Объясняется это явление следующим образом. Мыло представляет со-
бой смесь калийных или натриевых солей сложных органических
кислот (стеариновой, пальмитиновой и олеиновой). Соли эти в воде
растворимы, и вода от них пенится. Щелочноземельные металлы дают
с теми же кислотами нерастворимые соли. В жесткой воде, содержа-
щей кальциевы ионы, эти нерастворимые соли образуются, и мыло,
следовательно, теряется даром.

Если жесткость обуславливается кислым углекислым кальцием,
то устранить ее можно простым нагреванием воды, так как при этом
образуется нерастворимая средняя соль. Ту же соль можно получить
и прибавив к воде известное количество гашеной извести:



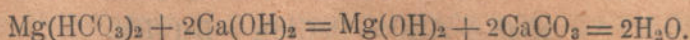
Но жесткость может зависеть и от других растворимых солей
кальция, от гипса, напр. В этом случае ни предварительное нагрева-

ние, ни прибавка извести не могут привести к цели, которая легко достигается, однако, осаждением содой:



Большая жесткость делает воду не только невыгодной для мытья с мылом, но и неудобной для питания паровых котлов, так как жесткая вода при нагревании и испарении образует большое количество накипи, сплошным слоем покрывающей стенки котла в виде так называемого котельного камня. Поэтому воду, назначенную для котлов, обычно подвергают очищению или при помощи предварительного подогревания, или химическим путем по указанным выше реакциям.

Жесткость обуславливается часто присутствием и магниевых солей. Устраняется она всего лучше осаждением магния в виде нерастворимого гидрата окиси $\text{Mg}(\text{OH})_2$, что может быть достигнуто при помощи той же гашеной извести по уравнению:

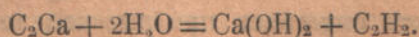


Для целесообразного освобождения от жесткости необходимо, как видно, предварительный анализ воды.

Карбиды щелочноземельных металлов. В то время как карбиды калия и натрия, состава C_2Na_2 и C_2K_2 , получаются действием ацетилена на нагретые выше 200° металлы, карбид лития, Li_2C_2 , а также и карбиды щелочноземельных металлов, C_2Ca и C_2Ba , образуются в электрической печи нагреванием с углем самих металлов, их окисей или углекислых солей. Наибольший интерес представляет *карбид кальция*. Его получают сплавлением извести с углем в электрической печи:



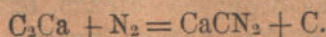
Чистый карбид бесцветен и прозрачен, как каменная соль; продажный представляет твердые непрозрачные куски уд. веса 1,3. Карбиды щелочных и щелочноземельных металлов легко разлагаются водою с образованием ацетилена:



Карбиды кальция и бария при сильном нагревании поглощают азот. Из карбида бария при этом образуется преимущественно цианистый барий $\text{Ba}(\text{CN})_2$ по уравнению:



Из карбида же кальция получается *кальций-цианамид* состава CaCN_2 :

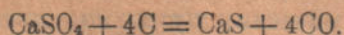


Последнее вещество готовится в фабричном масштабе и может служить для добывания аммиака, так как с перегретым паром реагирует следующим образом:

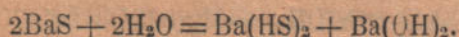


Цианамид кальция идет и непосредственно в качестве азотистого удобрения.

Сероводородные соли щелочноземельных металлов состава MeS получаются восстановлением сернокислых солей углем:



Они представляют из себя желтоватые трудноплавкие и очень мало растворимые в воде вещества, которые при продолжительном нагревании с водою разлагаются по уравнению:



Кислые соли типа $\text{Me}(\text{HS})_2$ известны только в водных растворах. Сернистые соединения часто готовятся для превращения их в другие соли щелочноземельных металлов.

При нагревании сернистого кальция с водою и серою образуются многосернистые соединения состава CaS_4 и CaS_5 , растворяющиеся в воде с оранжевым цветом.

Не совсем чистые сорта сернистого кальция и бария обладают свойством фосфоресценции, т.-е. долго светятся в темноте после того, как подвергались некоторое время действию света. Их употребляют для изготовления светящихся красок. Свойство это обуславливается ничтожными примесями сернистых металлов висмута и марганца.

Кремнекислые соли. Из кремнекислых солей щелочноземельных металлов интерес представляют соли кальция и бария, так как они входят в состав стекла. Самое обыкновенное стекло получается сплавлением чистого кварцевого песка (SiO_2) с углекислым кальцием и содой. Кремнекислота вытесняет при высокой температуре угольную кислоту, и в результате получается аморфный прозрачный сплав кремнекислых кальция и натрия. Состав хорошего обыкновенного стекла выражается, примерно, такой формулой: $\text{Na}_2\text{CaSi}_3\text{O}_{10}$. Натрий может быть частью или вполне замещен калием; тогда вместо соды употребляют поташ и получают тугоплавкое калийное стекло. Железа заместить кальций барием, часть углекальциевой соли заменяют тяжелым шпатом (BaSO_4). Серная кислота вытесняется из этой соли кремнекислотой, и получается баритовое стекло, отличающееся своей легкоплавкостью и блеском. Употребляя вместо кальциевой соли окис

свинца, получают так называемый флинтглас. С другой стороны, и кремнекислота может быть частью заменена фосфорной или борной кислотой. Последнюю применяют особенно часто, прибавляя к сплаву в чистом состоянии или в виде буры. Присутствие борнокислых солей делает стекло более стойким и потому весьма желательно в стекле химической посуды.

Наиболее стойким является стекло по отношению к кислым растворам, чистая вода действует на него уже сильнее, щелочи — наиболее сильно. Для получения окрашенных стекол к сплаву прибавляют различных металлических окислов. Так, окись кобальта дает синее стекло, окись хрома — зеленое, окись железа — бурое, окись марганца — фиолетовое. Можно также растворить в стекле металлы в коллоидальном состоянии; золото и медь сообщают тогда стеклу рубиновую окраску, серебро — желтую. Получение молочного стекла достигается прибавлением к сплаву фосфорнокислого кальция или двуокиси олова, которые, не растворяясь в стекле, делают его непрозрачно белым.

Металлы группы цинка. К этой группе принадлежат элементы: бериллий, магний, цинк и кадмий.

	Be	Mg	Zn	Cd
Ат. в.	9,1	24,32	65,37	112,4
Уд. в. (15°)	1,6	1,75	6,9	8,6
Т. пл. около	1000°	650°	419°	321°
Т. кип.	—	1100°	920°	780°
Валентность	2	2	2	2

В то время, как между щелочными и щелочноземельными металлами существует резкая разница в валентности и, следовательно, в типах образуемых соединений, элементы рассматриваемой группы вполне аналогичны в этом смысле с кальцием, стронцием, барием и радием и могли бы быть объединены вместе с ними в один общий отдел двувалентных металлов, тем более, что и в других своих свойствах элементы обеих групп проявляют значительное сходство.

Элементы рассматриваемой группы представляют собой белые, блестящие, ковкие и тягучие металлы, удельный вес которых возрастает вместе с атомным весом от 1,6 до 8,6.

Относительно цинка надо сделать оговорку: цвет его несколько синеватого оттенка и при обыкновенной температуре металл жесток и хрупок, при нагревании выше 100° он становится, однако, вполне ковким и может вытягиваться в тонкие проволоки и листы, а при 200° снова делается столь хрупким, что его можно истолочь в порошок. Эти явления связаны с полиморфизмом цинка: он кристаллизуется в различных формах правильной и гексагональной системы.

Точки плавления и кипения рассматриваемых элементов падают с возрастанием их атомного веса и плотности, так что наиболее легкий бериллий оказывается наиболее тугоплавким и нелетучим (он плавится немного легче серебра), наиболее же тяжелый кадмий и следующий за ним цинк плавятся, первый при 321° , второй—при 419° и в полном вакууме перегоняется при 440° (Cd) и 545° (Zn), так что дистиллировать их можно в фарфоровых сосудах. Магний занимает среднее место: в атмосфере водорода он перегоняется при 1100° и плавится при 633° .

На воздухе рассматриваемые металлы довольно постоянны, хотя во влажной атмосфере и тускнеют несколько от окисления.

При нагревании в кислороде образуют окислы состава MeO, при чем окись кадмия бурого цвета, остальные же белые вещества. Бериллий реагирует слабее других и даже при накаливании окисляется лишь с поверхности. Остальные металлы при достаточном нагревании загораются и, сгорая с ярким светом, выделяют следующие количества тепла:

Mg	Zn	Cd
148,4	85	65,7 Кал.

Свет горящего магния особенно ярк и отличается сильным химическим действием, благодаря чему его и применяют, как известно, для мгновенного фотографирования. Сродство магния к кислороду огромно, и поэтому металлом часто пользуются для получения элементов восстановлением таких окислов, которые углем не восстанавливаются (B, Si). В атмосфере угольного ангидрида магний продолжает гореть, освобождая при этом углерод.

По отношению к воде наиболее энергичными оказываются магний и цинк: они разлагают воду при нагревании с выделением водорода. Бериллий и кадмий на воду не действуют.

Все рассматриваемые металлы образуют бесцветные двухвалентные ионы, и типы их соединений те же, что и у щелочноземельных металлов. Гидраты окисей трудно растворимы в воде, как и углекислые соли (углекислый бериллий, впрочем, растворим), сернокислые соли, однако, сравнительно легко растворимы, при чем BeSO_4 , MgSO_4 и ZnSO_4 кристаллизуются с 7 мол. воды и между собой изоморфны.

Для получения свободных металлов можно обратиться к электролизу расплавленных хлористых соединений. Так, металлический магний добывается электролитическим разложением карналлита, т. е. двойной соли хлористого магния и хлористого калия ($\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl}$) в железном тигле, который служит и катодом; в качестве анода употребляется угольный стержень.

Цинк тоже получается электролизом своей хлористой соли ($ZnCl_2$), которую можно применять и в расплавленном и в растворенном состоянии, соблюдая только в последнем случае нейтральность раствора. Можно пользоваться и чисто химическими методами, восстанавливая, напр., окись цинка углем в глиняных огнеупорных ретортах. Так как температура восстановления лежит выше точки кипения цинка, то освободившийся металл отгоняется и ступается в приемнике. Пока последний не очень нагрелся, металлические пары оседают в нем в виде тонкого порошка, так называемой цинковой пыли; затем получается расплавленный цинк, который отливают в палочки. Кадмий обыкновенно сопровождает цинк в рудах и потому получается в первых порциях цинковой пыли. Благодаря большей летучести кадмий можно получить в чистом виде повторной перегонкой.

Бериллий является чрезвычайно редким металлом и находится в минерале берилле, магний и цинк, наоборот, весьма распространены. Магний встречается, главным образом, в виде углекислой соли, в чистом виде (магнезит) или в соединении с углекислым кальцием (доломит), а также и в форме карналлита ($MgKCl_3$).

Следует упомянуть еще о природных силикатах магния, к которым относятся тальк, морская пемка и столь часто применяемый в химической практике благодаря своей огнестойкости, соединенной с мягкостью, волокнистый азбест.

Цинк находится в виде сернистого соединения (цинковая обманка) и углекислой соли (цинковый шпат или галмей). Для добытия цинка как сернистая руда, так и углекислая предварительно обжигаются для превращения в окись.

Металлический магний применяется в химической и фотографической практике; металлический цинк в ходу как восстановитель (особенно в виде пыли), употребляется для электрических элементов и для гальванизирования" железа. Под этим термином разумеется покрытие листового железа слоем цинка, что достигается простым погружением железа в расплавленный цинк. Названные два элемента, а также и кадмий применяются, кроме того, для различных сплавов.

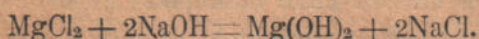
Магний, цинк и кадмий имеются в продаже в различных формах, разной степени чистоты и в силу этого неодинаковой стоимости.

В дальнейшем изложении при рассмотрении соединений металлов этой группы мы будем иметь в виду, главным образом, магний, цинк и кадмий.

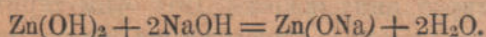
Опис. Окиси этих металлов получают или непосредственно из элементов при сжигании металлов в кислороде, или разложением углекислых солей нагреванием. Окись кадмия бурого цвета, остальные бе-

лые. Окись магния, MgO , добывается в большом масштабе обжиганием магнезита и получила поэтому аптечное название *magnesia usta*, т.-е. жженная магнезия. Она представляет белый рыхлый порошок, плавящийся лишь в электрической печи и одновременно слегка улетучивающийся. Благодаря своей огнестойкости окись магния употребляется для формования огнеупорных тиглей, труб и кирпичей. Окись цинка, ZnO , применяется в качестве белой краски (цинковые белила). При нагревании она становится желтой, при охлаждении белый цвет снова восстанавливается.

Гидраты окисей этих металлов трудно растворимы в воде и потому осаждаются из растворов при встрече металлических ионов с гидроксильными, т.-е. действием едких щелочей на растворы солей, напр.:



Гидраты окисей представляют из себя белые порошки, легко растворимые в кислотах с образованием соответственных солей. При нагревании они отдают воду и переходят в окиси легче, чем гидраты окисей предшествующей группы. $Zn(OH)_2$ и $Be(OH)_2$ растворимы не только в кислотах, но и в щелочах, т.-е. обладают одновременно основным и кислотным характером. Как основания они должны отщеплять в растворах гидроксильные ионы, как кислоты—водородные. Одновременное присутствие тех и других ионов в большой концентрации невозможно, так как оно ограничивается степенью диссоциации воды, которая, как известно, очень мала. Поэтому вещество с двойной функцией всегда может быть лишь слабой кислотой и одновременно слабым основанием. Это мы действительно и наблюдаем у таких гидратов металлических окислов, как $Zn(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Pb(OH)_2$ и другие. При растворении этих гидратов в щелочах получают соли, которые носят названия цинкатов, алюминатов, плюмбатов и т. д.



Гидрат окиси магния, $Mg(OH)_2$, хотя и очень мало растворим в воде (1 : 50000), но раствор его показывает ясную щелочную реакцию, свидетельствующую о значительной степени диссоциации этого основания. Этот гидрат растворяется в водных растворах аммонийных солей, что объясняется следующим образом. Насыщенный раствор $Mg(OH)_2$ содержит ионы Mg^{++} и OH^- . Прибавляя к нему аммонийной соли, например, мы вводим ионы NH_4^+ и Cl^- . Ионы NH_4^+ и OH^- не могут находиться вместе в значительной концентрации, так как основание NH_4OH слабо диссоциировано. В силу образования этого недиссоциированного основания концентрация гидроксильных ионов падает, равнове-

сие нарушается, и для восстановления его новое количество $Mg(OH)_2$ переходит в раствор и диссоциирует. В результате весь гидрат окиси магния растворяется. Этим обстоятельством часто пользуются в аналитической практике.

Хлористые соединения могут быть получены в безводном состоянии непосредственным действием хлора на нагретые металлы. Безводный хлористый магний представляет из себя кристаллическое вещество, плавящееся в бесцветную летучую и сильнодымящую на воздухе жидкость. В воде растворяется с сильным разогреванием и выкристаллизовывается из раствора с 6 мол. воды. Вещество горько на вкус и при нагревании выделяет хлороводород. Применяется для получения соляной кислоты и для ампутуры тканей.

При выпаривании растворов хлористого цинка, которое под конец ведут в токе хлороводорода, получается безводный хлористый цинк, $ZnCl_2$, в виде белой массы, плавящейся при 262° и кипящей при 730° . Эта соль легко растворима, гигроскопична и расплывается на воздухе. Вода гидролизует $ZnCl_2$, и при упаривании раствора получают основную труднорастворимую соль $Cl \cdot Zn \cdot OH$, от выпадения которой жидкость мутнеет.

Хлористый цинк применяется в химической практике как „конденсационное“ (водуотнимающее) средство при реакциях, сопровождающихся вытуплением воды. Благодаря антисептическим свойствам хлористого цинка, он идет также для пропитывания дерева с целью предохранения от гниения.

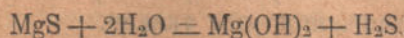
Из **сернокислых солей** отметим сернокислый магний, встречающийся в природе в стассфуртских залежах в виде минерала кизерита, $MgSO_4 \cdot H_2O$. При долгом кипячении кизерита с водой получают горький раствор, из которого выкристаллизовывается при упаривании в ромбической системе так называемая горькая соль состава $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. Эта соль изоморфна с аналогичным по составу цинковым купоросом $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, получаемым растворением металла в серной кислоте. При нагревании до 150° обе соли теряют $6H_2O$, выше 200° и совсем обезвоживаются. С сульфатами калия, натрия и аммония, $MgSO_4$ и $ZnSO_4$ образуют двойные соли состава минерала шенита, $MgSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 6H_2O$.

Углекислый магний находится в природе в виде магнезита, $MgCO_3$, и доломита, $MgCO_3 \cdot CaCO_3$; углекислый цинк в виде цинкового шпата или гальмея, $ZnCO_3$. При осаждении растворов магниевых и цинковых солей углекислыми щелочами получаются смеси углекислых солей с гидратами окисей. Объясняется это явление гидролизованностью растворов углекислых щелочей с одной стороны и нерастворимостью гидратов окисей магния и цинка с другой.

Осажденная таким образом основная углекислая соль магния носит аптечное название белой магнезии (*magnesia alba*).

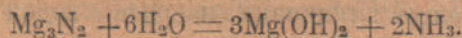
Если вводить двуокись углерода в воду, содержащую белую магнезию во взмученном состоянии, то наступает растворение с образованием кислой соли, которая, однако, при нагревании снова выделяет углекислоту и осаждает основную соль.

Сернистые магний, цинк и кадмий могут быть получены непосредственно из элементов. MgS образуется в виде желтобурой массы при действии паров серы на нагретый в атмосфере водорода магний. Водой это соединение разлагается по уравнению:



Сернистый цинк, ZnS , получается при вспышке смеси из цинковой пыли и серного цвета. Он образуется также при осаждении сероводородом нейтральных растворов цинковых солей в виде белого порошка, растворимого в кислотах с выделением сероводорода. В тех же условиях осаждается и чисто желтый сернистый кадмий, CdS , который, однако, нерастворим в слабой соляной кислоте. Сернистый кадмий употребляется как прочная желтая краска.

В заключение этой главы о двухвалентных металлах упомянем еще о продуктах непосредственного соединения кальция и магния с азотом. Эти нитриды состава Ca_3N_2 и Mg_3N_2 получают накаливанием металлов в токе азота и представляют собой желтоватые порошки, легко разлагаемые водой с выделением аммиака и образованием соответственных гидратов окисей по уравнению:



Так как эти металлы связываются при нагревании и с кислородом, то при их помощи можно удалить из воздуха обе главные его составные части.

Алюминий и его аналоги.

Алюминий. Распространение, получение и свойства алюминия. Алюминотермия. Окись алюминия и ее гидрат. Алюминаты. Алюминиевые соли галогеноводородных кислот. Серноокислый алюминий. Квасцы. Сернистый алюминий. Кремнекислый алюминий. Глины. Ультрамарин. **Аналоги алюминия:** галлий, индий и др. Таллий и его соединения

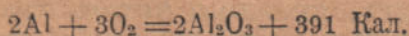
Алюминий. Алюминий не стоит особняком, но другие сходные с ним металлы относятся к категории редких и еще недостаточно изученных элементов, в то время, как алюминий в виде соединений чрезвычайно распространен в природе, и сам металл, а также и разнообразные его соли имеют большое техническое значение. Естественно поэтому, что с алюминием мы познакомимся по возможности подробно, о других же сходных с ним металлах ограничимся лишь краткими замечаниями.

Алюминий особенно распространен в виде своих кремнекислых соединений; достаточно указать, что силикаты алюминия входят в состав полевого шпата, образуют глины, мергели и аспидные сланцы. Кроме того, алюминий встречается в виде минералов, корунда (Al_2O_3), гидраргиллита ($Al(OH)_3$), диаспора (AlO_2H), криолита ($AlF_3 \cdot 3NaF$) и бauxита (нечистый с примесью окиси железа гидрат окиси алюминия). Два последние минерала являются важными алюминиевыми рудами.

Для получения металлического алюминия обращаются к восстановлению его окиси в следующих условиях. В электрической печи, выложенной внутри графитом (набойка эта служит отрицательным полюсом), электролизуют расплавленную смесь криолита с окисью алюминия; в качестве положительного электрода употребляют пачку угольных пластин, опущенных в расплавленный электролит. При электролизе выделившийся металл собирается на дне печи, откуда время-от-времени выпускается, а освободившийся кислород постепенно сжигает угольный анод. По мере выделения металла в сплав подбавляется новая окись алюминия. При достаточном количестве окиси свободный фтор не

выделяется, так как, освободившись, он тотчас же действует на окись алюминия, освобождая из нее кислород и снова образуя фтористый алюминий.

Алюминий ($Al=27,1$) представляет собой белый с синеватым оттенком легкий (уд. в. 2, 6), тягучий и ковкий металл, по твердости приближающийся к железу. Точка плавления его 660° . На воздухе алюминий держится хорошо, не лишь потому, что быстро покрывается тонкой и прозрачной сплошной пленкой окиси, которая и предохраняет металл от дальнейшего окисления. Если мы помешаем образованию такой сплошной пленки, амальгамировав, напр., поверхность металла, то окисление алюминия начинает идти очень быстро и на поверхности его на наших глазах вырастет нежный пушок гидрата окиси. Такой амальгамированный алюминий энергично разлагает и воду, образуя гидрат $Al(OH)_3$ и выделяя водород даже на холоду. В виде тонких листочков или мелкого порошка алюминий сгорает в кислороде с ярким блеском и выделением огромного количества тепла.



При высокой температуре он с огромной энергией восстанавливает большинство металлов из их окислов.

Восстановление окиси железа металлическим алюминием было удачно применено Гольдшмидтом для получения весьма высоких температур. Сначала заготавливают смесь измельченной окиси железа с порошком алюминия (такая смесь носит название термита); затем поджигают эту смесь следующим образом: смешав немного порошкового алюминия с перекисью бария, насыпают некоторое количество этой смеси поверх термита, втыкают в нее кусочек магниевой ленты и зажигают простой спичкой (рис. 69). При горении термита имеет место такая реакция:



раз начавшись, она идет до конца, освобождая значительное количество тепла, так как теплота образования разлагающейся в данном случае Fe_2O_3 всего 194 Кал., т.-е. на $391-194=197$ Кал. меньше, чем теплота образования получающейся Al_2O_3 .

Так как реакция течет очень быстро (1 кило термита сгорает в течение 1—2 секунд) и никаких газообразных продуктов не получается, то все выделенное тепло концентрируется в небольшом пространстве и повышает температуру продуктов реакции во всяком случае выше 3000° .

При этой реакции получается чистое железо, но метод может быть применен и для добывания других металлов из их окислов. Таким способом добываются теперь фабричным путем недавно редкие еще в чистом виде металлы: хром, марганец, вольфрам, молибден, титан и др. Применение алюминия для вышеуказанных целей получило общее название алюминотермии.

Алюминий—трехвалентный металл и образует трехвалентные бесцветные ионы. В разбавленной соляной и серной кислотах он легко растворяется с выделением водорода; растворим также и в едких

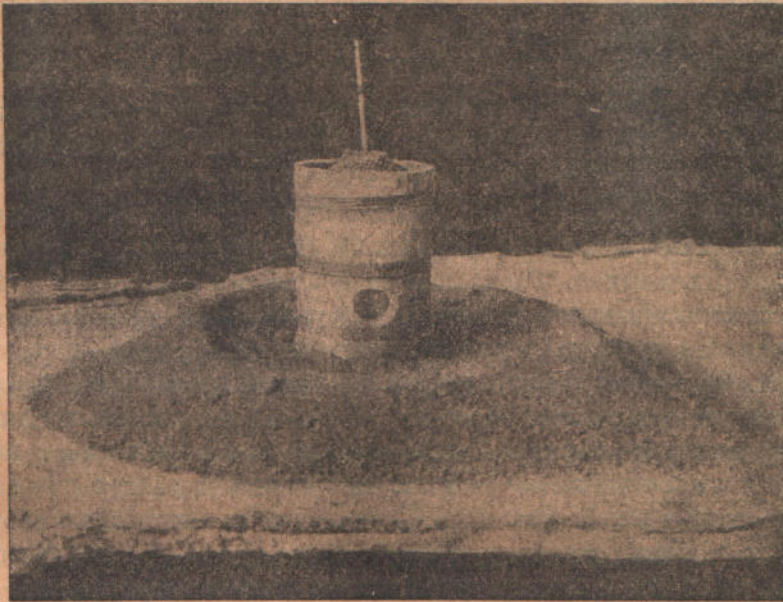
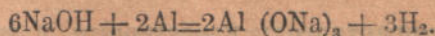


Рис. 69. Сжигание термита. Азбестовый, наполненный термитом, тигель установлен на песочной горке, насыпанной на большом листе азбестового картона. Жидкие, до-бела раскаленные продукты реакции выливаются через нижнее отверстие тигля на песок. По охлаждению можно отыскать корочку выплавленного из окиси чистого железа.

щелочах, из которых освобождает водород, образуя одновременно алюминаты:



Со многими металлами алюминий образует сплавы, как, напр.: магналий (алюминий + магний), алюминиевая бронза (90% алюминия + 10% меди) и др.

Алюминий начинает находить себе применение для кухонной посуды и весьма пригоден для этой цели, так как совершенно не ядо-

вит; однако он заметно разъедается соляными растворами. Кроме того, алюминий употребляют в тех разнообразных случаях, где желательно иметь значительную прочность в соединении с большой легкостью. Сусальный алюминий употребляется в переплетном деле вместо чернеющего на воздухе сусального серебра.

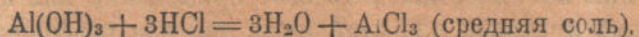
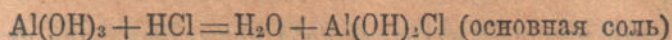
Оксид алюминия. Оксид алюминия, Al_2O_3 , встречается в природе в кристаллах в виде минерала корунда, чистые и прозрачные разновидности которого представляют собой драгоценные камни: благородный корунд (бесцветный), рубин (красный) и сафир (синий). Последние два окрашены примесями окислов, первый — хрома, второй — титана и железа. Непрозрачную и нечистую разновидность корунда представляет наждак.

Аморфная окись алюминия получается нагреванием гидрата $Al(OH)_3$ в виде белого порошка, жадно поглощающего воду, но в ней не растворяющегося. Она растворима в кислотах, но теряет эту способность, если нагревание было слишком высоко. Аморфная окись алюминия является исходным материалом для получения искусственных драгоценных камней. Расплавив ее в пламени гремучего газа, получают кристаллический глинозем (корунд), который идет не столько для украшения, сколько для технических целей, напр., для „камней“ в часах. Примешав к глинозему 2,5% окиси хрома, выплавляют разных оттенков рубины. Заменяв окись хрома окислами титана и железа, получают сафиры. Эти искусственные камни ничем не отличаются от настоящих природных, они тождественны с ними как по химическому составу, так и по физическим и оптическим свойствам. Разница в цене, однако, огромная: карат (0,205 гр.) искусственного рубина стоит от 1 до 2,5 руб., искусственного сафира 2,5—5 руб., за естественные же камни платят в зависимости от размера за карат в несколько сотен раз дороже. (Цены, конечно, до войны.)

Глинозем во всех видах при сплавлении с едкими щелочами образует растворимые в воде алюминаты.

Гидрат окиси алюминия, $Al(OH)_3$, выпадает из раствора при встрече алюминиевых ионов с гидроксильными в виде бесцветного, просвечивающего студенистого осадка.

В воде гидрат практически нерастворим, в кислотах же растворяется легко, при чем при неполном замещении всех гидроксильных групп здесь могут получиться и основные соли:



Гидрат окиси алюминия очень слабое основание, и соли его поэтому сильно гидролизваны и показывают кислую реакцию. Если подвергнуть алюминиевую соль диализу, то можно удалить из нее кислоту и заполучить гидрат окиси алюминия в коллоидальном растворе. Упаривание, а также и прибавление электролитов высаждаст из такого раствора студенистый осадок гидрата окиси.

Гидрат окиси алюминия обладает одновременно и слабокислотными свойствами (ср. цинк), так как растворяется в едких щелочах с образованием алюминатов



Понятно, что в растворах алюминаты сильно гидролизваны и показывают щелочную реакцию. Пропуская через эти растворы угольный ангидрид, можно разложить алюминаты и получить гидрат глинозема в осадке. Алюминаты разлагаются также аммонийными солями, так как в NH_4OH гидрат окиси алюминия не растворим;



Гидрат окиси алюминия обладает способностью образовывать с некоторыми красящими веществами (ализарином, напр.) нерастворимые в воде ярко окрашенные осадки, так называемые „лаки“. Подобные лаки способны давать и коллоидальные гидраты окисей других металлов, как, напр., железа, олова, меди. Получение таких лаков на тканях составляет сущность так называемого протравного крашения.

С галогенами алюминий образует соединение типа MeGal_2 . Наибольший интерес представляет хлористый алюминий, AlCl_3 . Безводная соль получается или из элементов, или пропусканием над нагретым алюминием хлороводорода, который отщепляет при этом водород. Хлористый алюминий легко летуч и возгоняется уже при 183° бесцветными гексагональными таблицами. Плотность паров его между 700° и 1300° отвечает молекулярной формуле AlCl_3 . Хлористый алюминий имеет характер хлорангидрида и бурно реагирует с водой, выделяя хлороводород и образуя гидрат, который тотчас же растворяется в соляной кислоте.

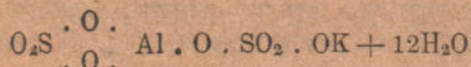
При охлаждении или упаривании этого раствора в вакууме из него осаждаются кристаллы состава $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, которые, однако, нельзя обезвоживать, так как вещество разлагается на воду, хлороводород и глинозем.

Безводный хлористый алюминий является энергичным катализатором для многих реакций между органическими веществами.

Фтористый алюминий получается в разведенном растворе при действии слабой плавиковой кислоты на гидрат окиси алюминия. Такие растворы весьма стойки, но при концентрации выделяют нерастворимое видоизменение AlF_3 . С избытком плавиковой кислоты глинозем образует алюминиево-фтористо-водородную кислоту, H_3AlF_6 , натриевой солью которой и является природный криолит, Na_3AlF_6 .

Сернокислый алюминий получается при действии нагретой серной кислоты на глинозем или чистую глину. Эта соль легко растворима в воде и выкристаллизовывается из растворов тонкими иглами или листочками состава $Al_2(SO_4)_3 + 18H_2O$. При нагревании она теряет воду и сильно вспучивается.

При смешении концентрированных растворов сернокислого алюминия с сернокислым калием из раствора выделяются кристаллы состава $AlK(SO_4)_2 + 12H_2O$, известные под именем *квасцов*. Соль эту можно представить себе образовавшеюся из двух молекул серной кислоты, в которых из четырех водородов три замещены алюминием и одним калием.



Квасцы хорошо кристаллизуются октаэдрами правильной системы. Эта форма, а также и тип соединения сохраняются при замене калия другими щелочными металлами (рубидием, цезием) или группой аммония. Алюминий, в свою очередь, может быть замещен железом, хромом, марганцем, индием и др. Селен, наконец, может заступить место серы. Все эти соединения изоморфны между собой и способны к совместной кристаллизации; они одинаково носят название квасцов, и для определенности их обозначения необходимо поэтому называть входящие в их составы металлы. Самые обыкновенные квасцы—алюминиево-калиевы; при нагревании они теряют кристаллизационную воду и образуют тогда жженые квасцы.

Квасцы, сернокислый алюминий, фтористый алюминий и другие соли этого металла, в особенности уксуснокислая, находят себе применение в качестве протрав при крашении тканей и ситцепечатании.

Сернистый алюминий, Al_2S_3 , получается при накаливании гидрата окиси в парах сероуглерода. Он представляет из себя светло-желтое кристаллическое вещество, разлагающееся во влажном воздухе на гидрат окиси алюминия и сероводород.

Кремнистый алюминий встречается в природе в разных степенях чистоты в виде различных глин. Глины представляют продукты разложения (выветривания) содержащих в своем составе силикаты алюминия горных пород, полевого шпата, напр., под действием углекислоты

и воды; образуясь в виде тонкого аморфного порошка, глины далеко уносятся током воды и при замедлении скорости ее течения отлагаются мощными пластами. Наиболее чистая форма глины это *каолин* или белая фарфоровая глина. Менее чистые сорта окрашены в серый, зеленоватый и красноватый цвета примесями органических веществ и железа; эти глины содержат также углекислые соли магния и кальция и полевого шпата. Чем чище глина, тем она более трудноплавка.

Всем известна способность глины давать с водою тестообразную пластическую массу, из которой можно формовать различные предметы, сохраняющие после сушки данную им форму. В воде, однако, высушенная глина вновь размокает в тесто, бо теряет эту способность после обжига, образуя тогда пористую массу. Если желают получить сплошную непроницаемую для воды поверхность, то глиняные предметы покрывают глазурью. Делается это различным способом: можно внести в обжигательную печь поваренную соль, там она испаряется и образует с глиной легкоплавкий силикат, который не только покрывает поверхность обжигаемых предметов, но и пропитывает их на некоторую глубину („каменная“ посуда); или обожженные уже, пористые предметы погружаются в воду, содержащую взмученный порошок полевого шпата, вода впитывается, полевого шпата оседает и после второго обжига расплавляется и покрывает поверхность глины стекловидной пленкой (обливная посуда, фаянс). Для получения фарфора чистый каолин смешивают с кварцем и полевым шпатом. После первого слабого обжига на предметы наносят вышеуказанным способом порошковатую смесь полевого шпата и кварца и вновь сильно обжигают. В результате получается хорошо проплавленная просвечивающая масса.

Глина идет еще для получения так называемых *гидравлических цементов*, которые затвердевают, поглощая воду. Эти цементы получают обжиганием известняков с глиной. Полученная после обжига серая масса тонко измельчается и, будучи замешана с водой, дает тесто, быстро затвердевающее в течение нескольких недель без изменения объема.

Упомянем еще о синей краске *ультрамарине*, которую добывали прежде из природного лазурного камня, но давно уже готовят искусственно нагреванием каолина с содой или сервокислым натрием, серой и углем. Нагревание ведут сначала без доступа воздуха, а потом прокаливают полученную зеленую массу с серой уже на воздухе. По отношению к кислотам ультрамарин непрочен и разлагается с выделением сероводорода.

Ближе всех других элементов подходят по свойствам к алюминию чрезвычайно редкие металлы галлий и индий. Существование галлия было предсказано Менделеевым за шесть лет до действительного открытия этого металла Лекок де Буабодраном (1875). Описывая тогда никому еще неизвестный элемент и желая подчеркнуть его сходство с алюминием, Менделеев дал ему название „экаалюминий“. Смелый прогноз Менделеева блестяще подтвердился.

Галлий ($Ga = 69,9$) и индий ($In = 114,8$) представляют собой белые металлы с удельным весом 6 и 7. Галлий очень легкоплавок (т. пл. 30°) и в жидком состоянии способен к сильному переохлаждению, так что вместо ртути мог бы служить для наполнения термометров. Индий плавится при 155° и при белом калении улетучивается. В кислотах оба металла растворяются с выделением водорода. Они образуют бесцветные трехвалентные ионы Ga^{3+} и In^{3+} ; с кислородом дают окиси состава Ga_2O_3 и гидраты их $Ga(OH)_3$ и $In(OH)_3$, осаждаются из растворов солей гидроксильными ионами и растворяются в кислотах и щелочах. При нагревании металлов в хлоре получают летучие очень гигроскопические, кристаллические вещества состава $GaCl_3$ и $InCl_3$. Для галлия и индия известны, однако, и соединения $GaCl_2$ и $InCl_2$, для индия, кроме того, и $InCl$, существующие, впрочем, лишь в твердом виде. Сернокислые соли обоих металлов образуют с серноаммониевой солью квасцы.

Сернистые соединения Ga_2S_3 и In_2S_3 осаждаются из слабо кислых растворов сероводородов.

Оба металла были открыты при помощи спектрального анализа и выделены в чистом виде электролизом.

К группе трехвалентных металлов относятся также редкие элементы, *скандий* ($Sc = 44,1$), *иттрий* ($Y = 89$), *лантан* ($La = 139$) и *иттербий* ($Yb = 172$), примыкающие по некоторым своим свойствам к бору. Существование скандия было предвидено Менделеевым, описавшим этот элемент за 10 лет до открытия под именем экабора.

Прежде, чем мы перейдем к рассмотрению новой группы элементов, скажем еще несколько слов об одном металле, характер которого сложился из столь разнородных черт, что, проявляя частичное сходство со многими элементами, в результате он не похож ни на один. Мы говорим о таллии.

Таллий ($Tl = 240$). Свободный металл, напоминает свинец; он тяжел (уд. в. 11,9), мягок, как натрий, плавится при 290° ; на свежем разрезе блестит, но быстро тускнеет; оставляет на бумаге серую черту.

скоро, однако, исчезающую вследствие окисления; воды не разлагает, но в слабых кислотах растворяется.

В соединениях своих таллий фигурирует то как одновалентный, то как трехвалентный элемент, образуя два вида элементарных ионов Tl^+ и Tl^{3+} . В качестве одновалентного элемента он напоминает щелочные металлы, в качестве трехвалентного — алюминий. С кислородом образует окислы Tl_2O и Tl_2O_3 . Гидрат первого соединения $TlOH$ похож на едкие щелочи и столь же сильно диссоциирует в растворах. При нагревании даже на водяной бане он выделяет, однако, воду и образует Tl_2O . Сернокислый таллий формулы Tl_2SO_4 пзморфен с сернокислым калием и образует с серноалюминиевой солью квасцы $AlTl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Соли одновалентного таллия кислот азотной, угольной, фосфорной, борной все растворимы, как и соответственные соли щелочных металлов. Галогенные же соединения, кроме фтористого, наоборот, нерастворимы и уподобляются солям серебра.

Соли трехвалентного таллия $TlCl_3$, $Tl_2(SO_4)_3$ сильно гидролизуются водою, что указывает на слабый основной характер гидрата $Tl(OH)_3$, который, однако, в противоположность гидрату глинозема в щелочах не растворим. Известен неполный ангидрид этого соединения $O:Tl \cdot OH$, при слабом нагревании распадающийся на воду и TlO_3 .

Таллий может заменять щелочные металлы в стекле, давая, таким образом, силикаты с большим показателем преломления ($D=1,96$), применяемые для изготовления искусственных брильянтов.

Все таллиевые соединения ядовиты.

Спектр таллия содержит одну яркую светлозеленую линию ($\lambda=535$), которая и дала имя элементу ($\theta\acute{\alpha}\lambda\lambda\omicron\varsigma$ —зеленая ветвь).

Таллий, как мы видели, образует две степени окисления Tl_2O и Tl_2O_3 . Первую называют закисью, вторую окисью; каждая имеет свой гидрат. Соответственно этим двум степеням окисления имеются и два ряда солей:

- | | | | | | | |
|----|-----------|--------------|------------|----------------|------------------|---------------|
| 1. | Tl_2O , | $Tl(OH)$, | $TlCl$, | $TlNO_3$, | Tl_2SO_4 , | Tl_2S . . |
| 2. | Tl_2O_3 | $Tl(OH)_3$, | $TlCl_3$, | $Tl(NO_3)_3$, | $Tl_2(SO_4)_3$, | Tl_2S_3 . . |

Для того, чтобы отличить эти соли, называют первые солями закиси, вторые — окиси. В немецких руководствах закисные соли именуются талло-солями, окисные же — талли-солями. Аналогично этому рассматривают купро- и купри, меркуро- и меркури-соли и т. д. Такую номенклатуру можно сохранить и в русском тексте, но, может быть, удобнее соли первого типа называть таллиевыми, медными, ртутными, второго же таллистыми, медистыми, ртутистыми.

XXIII.

Четырехвалентные металлы: олово, свинец, торий.

Олово и его соединения. Аллотропные видоизменения, свойства и получение олова. Кислородные соединения олова; закись, окись и их гидраты. Оловянные кислоты и станнаты. Двухлористое и четырехлористое олово. Сернистые соединения олова. Свинец и его соединения. Получение и свойства свинца. Кислородные соединения свинца; окись, перекись и сурик. Гидраты окиси и перекиси. Свинцовые кислоты и плюмбаты. Хлористый, сернистый и сернокислый свинец. Четырехлористый свинец. Аккумуляторы. Торий и его соединения. Калильные сетки. Мезоторий.

Рассматривая ранее углерод и кремний мы указывали, что с этими четырехвалентными простыми веществами сходны еще редкие элементы титан ($Ti=48,1$), германий ($Ge=72,5$) и циркон ($Zr=90,6$), которые с другой стороны примыкают к олову и являются, таким образом, веществами переходными между неметаллическими элементами и металлами. Теперь мы обратимся к рассмотрению этих четырехвалентных металлов, к которым, кроме олова ($Sn=119$), относятся еще свинец ($Pb=207,1$) и редкий элемент тор (Th=232,4). Для всех трех металлов известны окислы типа EO_2 ; олово и свинец фигурируют, кроме того, и как двувалентные металлы, образуя, наряду с соединениями типа EO_2 , $E(OH)_2$, ECl_2 , также и другие состава EO , $E(OH)$, ECl и т. д. Мы опишем эти металлы отдельно, так как сходство между ними не настолько велико, чтобы совместное рассмотрение являлось целесообразным.

Олово. Олово изредка встречается в природе в самородном состоянии, обыкновенно же в виде кислородного соединения (SnO_2), так называемого оловянного камня, из которого металл и восстанавливается углем.

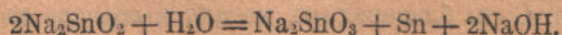
Известны три аллотропных видоизменения олова; два имеют металлический вид и отличаются формой кристаллов, третье же представляет из себя аморфный серый порошок. Обыкновенная форма олова белый серебристый металл, плавящийся при 232° и кипящий около

1600°. При 15° он имеет плотность 7,29. При сгибании оловянных палочек слышится своеобразный треск от взаимного трения и обламывания тетрагональных кристаллов олова. Выше 195° кристаллы этой системы, однако, неустойчивы и превращаются в ромбические, что вызывает большую хрупкость олова, так что при этой температуре его можно истереть в порошок, тогда как при 100° оно очень ковко и легко может вытягиваться в тонкие листы (станниоль). Ниже 20° тетрагональная форма также неустойчива и переходит в „серое“ олово. Плотность серого олова значительно меньше, чем металлического (5,8 : 7,29), и потому переход первой модификации в последнюю сопровождается сильным увеличением объема, что проявляется сначала образованием многочисленных бородавок на поверхности металла, а затем ведет и к полной его дезагрегации в тонкий серый порошок. Это явление, наблюдающееся иногда на кусках олова в холодных москательных лавках и на органных трубах нетопленных церквей на Западе, получило название „оловянной чумы“. Выше 20° серая форма обратно переходит в серебринобелую и предметы, затронутые оловянной чумой, при погружении в кипящую воду опять принимают свой прежний вид.

Олово окисляется на воздухе лишь выше точки своего плавления и при белом калении сгорает; воду разлагает также только при краснокальном жаре. Поэтому оловом и покрывают часто поверхности других, легко изменяющихся металлов, железа, напр., приготовляя из него погружением в расплавленное олово белую жечь, или меди при лужении посуды.

Олово входит в состав различных сплавов; так разные „бронзы“ содержат от 9-ти до 30 и более проц. олова в смеси с медью. „Британский металл“ содержит около 90% олова и 9% сурьмы; мягкий припой, употребляемый для спаек, состоит из равных частей олова и свинца.

Олово образует с кислородом два соединения: закись SnO и окись SnO₂, которым отвечают и два гидрата Sn(OH)₂ и Sn(OH)₄. Гидрат закиси олова, Sn(OH)₂, выпадает в виде белого осадка при встрече в растворе гидроксильных ионов с двухвалентными ионами олова Sn²⁺; он растворяется в кислотах и щелочах. Щелочные растворы „станниты“ не стойки и при нагревании переходят в „станнаты“, выделяя одновременно металлическое олово:



При долгом стоянии растворов Sn(OH)₂, из них осаждается черный кристаллический порошок закиси олова, SnO, который при слабом нагревании на воздухе сгорает в окись.

Окись олова, SnO_2 , встречается в природе в почти чистом состоянии в виде минерала оловянного камня; при накаливании олова на воздухе она получается в виде белого аморфного порошка, уд. веса 6,71, способного превращаться в кристаллический трех различных форм, изоморфных с соответственными видоизменениями двуокиси титана TiO_2 . Белый порошок окиси олова употребляется, как пеллировальный материал (для стали, стекла, ногтей) для приготовления эмали и для получения молочного стекла.

При действии растворимой щелочи на соль четырехвалентного олова получается белый студенистый осадок гидрата окиси олова, $\text{Sn}(\text{OH})_4$, растворимый в избытке щелочи с образованием солей *оловянной кислоты* или станнатов состава K_2SnO_3 и Na_2SnO_3 . Соли эти могут быть получены в кристаллах с содержанием $3\text{H}_2\text{O}$. В водном растворе они гидролизуются и при подкислении высаждают белый студенистый осадок оловянной кислоты, которая, подобно кремневой кислоте, может быть получена и в коллоидальном растворе. Кроме обыкновенной оловянной кислоты, известна еще *мета-оловянная* кислота того же состава, получающаяся при действии на олово азотной кислоты; она представляет, вероятно, продукт полимеризации обыкновенной кислоты и получается при долгом сохранении последней под водою.

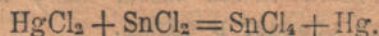
При нагревании оловянная кислота теряет воду и переходит в ангидрид SnO_2 .

Соответственно двум степеням окисления олово образует и два ряда солей, оловянные или станно-соли (SnCl_2 , SnSO_4 , SnS и т. д.) и оловянистые или станни-соли (SnCl_4 , SnF_4 , SnS_2 и пр.).

Мы упомянем только о солях хлористоводородной и сероводородной кислот.

Двухлористое олово, SnCl_2 получается растворением металла в нагретой концентрированной соляной кислоте. При обыкновенной температуре соль выкристаллизовывается с 2 мол. H_2O в бесцветных прозрачных кристаллах, легко растворимых в воде и спирте. Растворы поглощают кислород воздуха, осаждавая нерастворимую хлорокись. Для избежания этого берут хорошо прокипяченную и слегка подкисленную соляной кислотой воду, куда бросают еще кусочек металлического олова.

Двухлористое олово, в технике известное под именем оловянной соли, много применяется, как протрава при крашении в качестве восстановителя. Соли благородных металлов серебра и золота, а также и ртути легко восстанавливаются хлористым оловом в металлы при одновременном образовании соответственных оловянистых солей:



Последняя реакция употребляется даже в качественном анализе для обнаружения ртути, выпадающей при этом в мелкоразделенном состоянии в виде черного осадка.

При нагревании соль теряет свою кристаллизационную воду, затем плавится при 250° и закипает при 610° . Плотность пара ее отвечает формуле SnCl_2 .

Четыреххлористое или хлорное олово, SnCl_4 , известное также под старинным названием *spiritus fumans Libavii* (описано Либавием в 1605 г.), получается непосредственным действием хлора на олово и представляет собою бесцветную, сильно дымящую на воздухе жидкость, уд. в. 2,28. Оно кипит значительно ниже хлористого олова, именно при 114° ; электрического тока не проводит. При вливании в воду образует сначала прозрачный раствор, содержащий соляную кислоту и коллоидально растворенный гидрат окиси олова, который затем при стоянии выпадает в виде студенистого осадка. С водой хлорное олово образует несколько кристаллических гидратов, с хлороводородом соединяется в оловянисто-хлороводородную кислоту, H_2SnCl_6 , кристаллизующуюся в листочках с 6-ю H_2O . Эта кислота легко диссоциирует на SnCl_4 и Cl_2 , но дает хорошо кристаллизующиеся соли, получаемые прямым соединением хлорного олова с соответственными хлористыми металлами. Хлорное олово употребляется также как протрава при крашении и для отяжеления шелка.

При пропускании сероводорода через растворы оловянных солей получается коричневый осадок **односернистого олова**, SnS . В слабых кислотах это соединение нерастворимо, в концентрированной же соляной кислоте растворяется с выделением сероводорода. В многосерных щелочах растворяется, легко превращаясь при этом в соответственный тиостаннат, напр.: Na_2SnS_3 , при разложении которого кислотой выпадает уже желтое **двусернистое олово**, SnS_2 . Последнее осаждается сероводородом из подкисленных растворов оловянистых солей; в слабых кислотах оно нерастворимо, но легко растворяется в сернистых щелочах, образуя вышеупомянутые тиостаннаты. Кислоты разлагают эти соли, выделяя из них свободную тиюоловянную кислоту, H_2SnS_3 , которая тотчас же разлагается на сероводород и двусернистое олово.

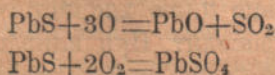
Двусернистое олово готовится фабричным путем—нагреванием смеси олова с серой и нашатырем; при этом оно получается в виде блестящих золотистожелтых листочков, известных под именем мусивного золота, которое употребляется для бронзирования гипса, дерева и пр.

Свинец ($\text{Pb} = 207,1$). Свинец редко встречается в самородном состоянии, но в виде соединений довольно распространен. Наиболее

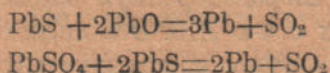
обыкновенная свинцовая руда, это—сернистый свинец, PbS или свинцовый блеск. Для выделения из нее металла поступают двояким образом: 1) Можно сплавить свинцовый блеск с железом:



Полученные сернистое железо и свинец располагаются тогда в расплавленном состоянии друг над другом, сообразно их удельному весу. 2) Можно подвергнуть сначала руду предварительному окислению при помощи обжига и превратить, таким образом, сернистый свинец в смесь окиси и сернокислого свинца:



Прибавив затем к этой смеси свежей руды при нагревании без доступа воздуха, восстанавливают металл из всех трех соединений (PbO , $PbSO_4$ и PbS):



Из окиси металл легко восстанавливается и углем.

Свинец представляет из себя мягкий синевато-белый металл, блестящий на свежем разрезе, но быстро тускнеющий на влажном воздухе. Он очень тягуч, но не отличается крепостью, плавится при 327° и кипит около 1500° . При нагревании на воздухе быстро окисляется, превращаясь в глёт (PbO), воду не разлагает и при высокой температуре, но в присутствии воздуха и влаги покрывается налетом гидрата окиси, который несколько растворим и в воде. Вода, содержащая углекислоту, разъедает свинец, превращая его в растворимую двууглекислую соль. Обыкновенная питьевая вода, не содержащая свободной углекислоты, а лишь двууглекислые и сернокислые соли кальция, не растворяет свинца. Безопаснее, однако, употреблять луженые трубы, так как свинец чрезвычайно ядовит. Кислоты, даже такие сильные, как серная и соляная, слабо действуют на свинец, азотная кислота быстро растворяет его с выделением краснобурых паров, превращая в азотносвинцовую соль.

Свинец находит себе большое применение в химической промышленности (камеры для серной кислоты и всевозможные оцинкованные сосуды и трубы), кроме того, он идет в огромных количествах для изготовления аккумуляторов и кабелей. Из содержащих свинец сплавов упомянем типографский металл (60% свинца, 25% сурьмы и 15% олова), отличающийся своей твердостью и способностью хорошо

выполнять форму, благодаря расширению при застывании, твердый припой (свинец с сурьмою) и антифрикционный металл (свинец, олово и сурьма).

В соединениях своих свинец фигурирует иногда как четырехвалентный элемент (PbO_2 , $PbCl_4$, $Pb(CH_3)_4$), большею же частью как двухвалентный (PbO , $Pb(OH)_2$, PbS , $PbSO_4$ и пр. С кислородом свинец образует несколько соединений.

Окись свинца, PbO , образуется при плавлении свинца на воздухе. При высокой температуре это соединение получается красновато-желтым кристаллическим и носит название глета; получаемое при более низкой температуре (ниже точки плавления) оно желто и аморфно (массикот). Окись свинца находит себе разнообразное применение в технике для добывания других свинцовых соединений, для изготовления аккумуляторов и при выделке стекла.

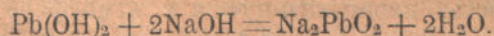
При осторожном нагревании окиси свинца на воздухе, примерно до 400° , происходит поглощение кислорода и образование красного кристаллического вещества состава Pb_3O_4 , известного под названием *сурика*. Сурик применяется как краска по железу.

При нагревании сурика с азотной кислотой получается тяжелая коричневая масса *перекиси свинца*, PbO_2 . Перекись свинца легко отдает свой кислород и является поэтому энергичным окислителем.

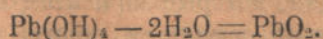
Окиси и перекиси свинца отвечают гидраты состава $Pb(OH)_2$ и $Pb(OH)_4$.

Гидрат окиси свинца, $Pb(OH)_2$, получается в виде белого хлопьевидного осадка при встрече свинцовых ионов с гидроксильными.

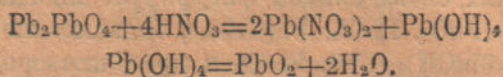
При нагревании он отщепляет воду и переходит в окись, в кислотах растворяется, образуя соли, растворяется также и в щелочах, давая плумбиты:



Гидрат состава $Pb(OH)_4$, а также и частичный ангидрид его $PbO(OH)_2$ имеют ясно выраженный кислотный характер и носят название *первой ортосвинцовой*, второй *метасвинцовой* кислоты. Обе эти кислоты не стойки в свободном состоянии, но образуют прочные, даже при накаливании, аналогичные по составу силикатам соли со щелочными и щелочноземельными металлами. При нагревании глета с углекислым кальцием или известью на воздухе получают ортоплюмбат кальция, Ca_2PbO_4 , оранжевый порошок, легко разлагаемый даже слабыми кислотами с выделением перекиси свинца, PbO_2 , которую можно рассматривать, как ангидрид ортосвинцовой кислоты:



Сурик является свинцовой солью этой кислоты $Pb_2PbO = Pb_3H_4$, и вышеупомянутое получение из него перекиси свинца при действии азотной кислоты сводится тогда к следующей реакции:



Назовем еще некоторые из свинцовых солей.

Хлористый свинец, $PbCl_2$, белая, трудно растворимая в холодной и сравнительно легко в горячей воде соль. **Сернистый свинец**, PbS , получается в виде черного нерастворимого в слабых кислотах осадка при впускании сероводорода и содержащий свинцовые ионы раствор. Сернистый свинец окисляется в сернокислый, $PbSO_4$, который осаждается в виде тяжелого кристаллического порошка при встрече ионов Pb^{++} и SO_4^{--} ; в воде он мало растворим, но растворяется заметно в крепкой серной кислоте.

Углекислый свинец, $PbCO_3$, встречается в природе в виде минерала церуссита. При осаждении растворов свинцовых солей углекислыми щелочами образуются основные соли. Подобную соль, примерно такого состава $2PbCO_3 + Pb(OH)_2$, представляют из себя и знаменитые свинцовые белила. Получается эта краска на разные лады; между прочим по „французскому“ способу таким образом: смесь окиси свинца с водой, подкисленную уксусной кислотой, насыщают под давлением угольным ангидридом. Недостаток свинцовых белил—это способность темнеть от действия сероводорода вследствие образования черного сернистого свинца.

Из соединений четырехвалентного свинца упомянем еще о **хлорном свинце**, $PbCl_4$, представляющем из себя желтую большого удельного веса (3,18) жидкость, перегоняющуюся в атмосфере хлора при 105° . Получается это соединение при действии крепкой серной кислоты на соль состава $(NH_4)_2 PbCl_6$, что указывает на нестойкость соответственной кислоты H_2PbCl_6 .

Аккумуляторы. Мы уже несколько раз упоминали об аккумуляторах. Аккумуляторы—это электрические элементы, для устройства которых необходимы: один металл (свинец) и одна жидкость (слабая серная кислота). Если мы просто погрузим две свинцовые пластинки в разбавленную серную кислоту, то для того, чтобы такой аккумулятор мог работать, его надо еще предварительно зарядить, т.-е. пропустить через него в течение некоторого времени ток от электрической машины.

Химические реакции, которые при этом протекают, следующие. При простом погружении свинца в серную кислоту поверхность

металла покрывается тонкой пленкой серносвинцовой соли, $PbSO_4$. При пропускании тока к аноду подходят ионы SO_4^{2-} и превращают $PbSO_4$ в $Pb(SO_4)_2$, которая, однако, водой гидролизруется и образует $2H_2SO_4$ и PbO_2 . К катоду направляются водородные ионы и восстанавливают там сернокислый свинец в металлический опять-таки при одновременном образовании серной кислоты. Конец заряжения обнаруживается по выделению газов: водорода на катоде и кислорода на аноде.

Таким образом заряженный аккумулятор имеет уже разные электроды: анод его состоит из свинца, катод же из перекиси свинца. Чтобы слой последней имел достаточную толщину, электроды готовят следующим образом. Решетчатые пластинки заполняют густой кашицей из глета и серной кислоты и по затвердевании опускают в слабую серную кислоту и пропускают ток. Тогда окись свинца одной пластинки переходит в перекись, а другой восстанавливается в пористый свинец.

Когда аккумулятор работает, идет обратная реакция: водородные ионы восстанавливают перекись в окись, а последняя реагирует с серной кислотой, образуя опять сернокислый свинец. Тот же сернокислый свинец образуется и на другом электроде от действия ионов SO_4^{2-} на металл. В результате оба электрода становятся опять одинаковыми, и работа аккумулятора прекращается. При процессе заряжения аккумулятора происходит связывание воды и отщепление серной кислоты; во время работы, наоборот, связывание серной кислоты и отщепление воды. Поэтому по крепости серной кислоты, наблюдая, напр., ее удельный вес при помощи ареометра, можно следить за ходом заряжения и работы аккумуляторов.

Вследствие неизбежных потерь аккумулятор не может вернуть всей энергии, которая была затрачена при его заряде, и экономическое значение этого „вторичного“ элемента основывается лишь на возможности запастись при его посредстве энергию впрок, когда она имеется в избытке, чтобы расходовать затем, когда ее не хватает.

Торий. Торий относится к числу редких, весьма трудноплавких (около 1700°) металлов с очень большим атомным весом ($Th=232,4$) и ничтожной—теплоемкостью (0,0276). С кислородом он образует соединение ThO_2 , которому отвечает гидрат $Th(OH)_4$, не обладающий, однако, кислыми свойствами, но растворимый в кислотах с образованием солей четырехвалентного тория. Из этих солей наибольшего внимания заслуживает легко растворимый азотнокислый торий $Th(NO_3)_4 \cdot 6H_2O$, получаемый растворением свежессажденного гидрата в азотной кислоте. Эта соль идет в больших количествах для изготовления

сеток к ауэровым горелкам. Для этой цели хлопчатобумажная или, в последнее время, из искусственного шелка сделанная сетка пропитывается концентрированным раствором азотнокислого тория, высушивается и прокаливается. Ткань при этом сгорает, а окись тория остается в виде белой хрупкой сетки, которую и помещают затем в бесцветное пламя буизеновой горелки.

Замечательно, что должной яркости свет получается лишь в том случае, когда к окиси тория примешано еще около 1% окиси церия (CeO_2). Одна окись тория дает бледный белесоватый свет, чистая окись церия — тусклый желтоватый, и лишь сетка из указанной смеси светится всем знакомым ярким светом.

Важнейшей рудой для получения тория и церия является в настоящее время моназит. Из того же минерала удалось выделить и вещество, отличающееся очень сильной радиоактивностью и получившее название *мезотория*. Из 150 kg. моназита можно получить около миллиграмма бромистого мезотория, стоящего 75 руб. Бромистый радий, по крайней мере, вдвое дороже.

Вот в заключение сопоставление некоторых констант рассмотренных в этой главе элементов.

	Атомный вес.	Удельный вес.	Температура плавления.	Валентность.	
Sn	119	7,29	231,9°	2	4
Pb	207,1	11,37	327,4°	2	4
Th	232,4	11,1	1700°		4

Металлы группы железа: железа, марганец, хром, никель и кобальт.

Железо и его соединения. Получение и свойства чистого железа. Пассивность железа. Железные руды. Добывание железа из кислородных руд. Чугун и ковкое железо. Бесемерование. Томасов шлак. Сталь. Цементит. Закалывание и отпуск стали. Кислородные соединения железа. Закись, окись и магнитная окись железа и их гидраты. Железные (ферро-) и железистые (ферри-) соли и их ионы. Соли хлористоводородной, серной угольной и сероводородной кислот. Железо-цианисто-водородная кислота и ее соли. Желтая кровяная соль и берлинская лазурь. Железисто-цианисто-водородная кислота и ее соли. Красная кровяная соль и турбулеза синь. Родановое железо. Соли железной кислоты. Соединение железа с окисью углерода. Марганец и его соединения. Распространение, получение и свойства марганца. Кислородные соединения марганца. Закись, окись, перекись, марганцовистый и марганцовый ангидриды и их гидраты. Марганцовистая и марганцовая кислоты и их соли. Оксидметрия. Соли четырех-, трех- и двухвалентного марганца. Карбит марганца. Хром и его соединения. Распространение, получение и свойства хрома. Кислородные соединения хрома и их гидраты. Окись хрома. Хромовый ангидрид. Соли хромовой и двухромовой кислоты. Соли дву- и трехвалентного хрома. Никель и кобальт и их соединения. Получение и свойства этих металлов. Окислы и их гидраты. Соли двухвалентных никкеля и кобальта. Гальванопластика. Соединения никкеля и кобальта с окисью углерода. Сопоставление констант металлов группы железа.

Железо ($Fe=55,84$). Железо в большинстве своих соединений фигурирует как двухвалентный и как трехвалентный элемент, образуя железные и ферро-соединения состава: FeO , $Fe(OH)_2$, $FeCl_2$ и т. д. и железистые или ферри-соединения: Fe_2O_3 , $Fe(OH)_3$, $FeCl_3$ и пр. В солях нестойкой железной кислоты, H_2FeO_4 , металл является шестивалентным.

Совершенно чистое железо можно получить, восстанавливая окись или хлористое железо водородом, или же при электролизе некоторых солей железа в нагретом состоянии.

Чистое железо почти серебристо-белый, блестящий и вязкий металл; до 200° твердость его возрастает, при красном калении железо размягчается, и в белокапильном жару отдельные куски его могут

„свариваться“ под ударами и давлением в один. При 1520° железо плавится и в вакууме под действием электрического тока испаряется. Расплавленное застывает с сокращением объема в кристаллический агрегат. В наличии кристаллического строения можно убедиться, отшлифовав поверхность такого железа и протравив ее слабой кислотой; тогда выступают так называемые «видманштетовы фигуры».

Железо магнитно и может намагничиваться; чистое электролитическое железо намагничивается особенно быстро, но столь же быстро теряет свой магнетизм. Оно является поэтому идеальным металлом для электромагнитов моторов. Применение такого железа, вместо обыкновенного, содержащего кремний (0,3 — 3%), может значительно увеличить работоспособность машины.

Тепло и электричество железо проводит гораздо хуже; чем медь и серебро.

Чистое железо, взятое в виде очень тонкого порошка, полученного, напр., восстановлением порошковатой окиси, обладает пирофорными свойствами, т.-е. при соприкосновении с кислородом накаливается вследствие быстрого окисления. В компактной же массе и в сухом воздухе железо не изменяется, но в присутствии влаги легко ржавеет, т.-е. покрывается бурой корой гидрата окиси, которая лупится и не может поэтому предохранить и внутренние слои железа от полного перержавления. Воду железо разлагает при нагревании, в разбавленных кислотах легко растворяется с выделением водорода. Будучи погружено в азотную кислоту определенной концентрации и обмыто затем водой, оно становится „пассивным“. При погружении, напр., в раствор медного купороса такое железо не растворяется и не выделяет на себе меди. Объясняется это образованием на поверхности металла связной пленки окиси. При слабом ударе предохранительная пленка легко повреждается, и железо теряет свою пассивность.

Плотность железа 7,86 (при 15°).

В природе чистое железо встречается очень редко в кристаллическом виде в метеорных камнях; в соединениях же с другими элементами оно чрезвычайно распространено.

К важнейшим железным рудам принадлежат: красный железняк (Fe_2O_3), магнитный железняк (Fe_3O_4), железный шпат (FeCO_3), бурый железняк (гидрат окиси железа). Сернистое железо (FeS_2) тоже весьма распространено в виде железного колчедана; при обжиге в колчеданных печах на заводах серной кислоты оно превращается в окись.

Из кислородных руд железо восстанавливается углем, но металл не получается при этом чистым, а в виде так называемого чугуна, содержащего обыкновенно углерод, кремний, фосфор, серу.

Восстановление ведется в высоких доменных печах, куда загружаются сверху перемежающимися слоями руда с прибавками и топливо (кокс или уголь). Прибавки при глинистой руде состоят из известняка, при известковой—из глины и при выплавке металла образуют легкоплавкие шлаки (кремнекислые соединения кальция и алюминия). В нижнюю цилиндрическую часть печи вдувается необходимый для горения подогретый воздух. Там же на дне под слоем удельно более легкого шлака собирается и расплавленный чугун.

Топливо сгорает внизу в двуокись углерода, которая, поднимаясь вверх и проходя через раскаленный слой угля, восстанавливается в окись:



Навстречу тока этого газа спускаются нагретые окислы железа и постепенно им восстанавливаются в металл:



Все протекающие здесь реакции обратимы и ограничиваются равновесием. Выделенное железо спускается еще в твердом состоянии в наиболее горячую нижнюю часть печи, соединяется здесь с углем и образует плавящийся около 1200° чугун. Стекающие из печи шлаки закрывают поверхность чугуна от окисления. Доменная печь может работать непрерывно в течение нескольких лет. Необходимо только время-от-времени подбавлять руду и топливо сверху и выпускать чугун снизу. Газы, выходящие из верхнего отверстия доменной печи, содержат значительное количество окиси углерода и потому горючи, ими пользуются или как топливом для нагревания паровых котлов и вдуваемого воздуха или же утилизируют их в газовых двигателях.

Чугун, как уже указывалось, содержит в себе углерод, кремний, фосфор, серу. Расплавленное чистое железо растворит при температуре затвердевания не более 4,3% углерода; при одновременном содержании марганца процент углерода может быть значительно выше, наоборот, он понижается в присутствии кремния. Различают *белый* или *зеркальный* и *серый чугун*. Первый получается при быстром охлаждении расплавленного чугуна и потому образуется на поверхности отливаемых предметов. Он белый, очень твердый, кристаллического строения и содержит большую часть углерода в химически связанном состоянии в виде карбида. Получаемый при медленном охлаждении серый чугун сравнительно мягок, мелкозернист и часть углерода в нем находится прямо в свободном состоянии, в виде графита.

Для получения из чугуна ковкого железа находящиеся в чугуне примеси подвергаются окислению. Делается это на разные лады. Наиболее интересен, с химической точки зрения, способ Бессемера.

Расплавленный чугун наливается в огромный грушевидный железный резервуар, имеющий внутри кварцевую набойку. У этого, называемого конвертором, сосуда двойное дно, в полость которого вдувается воздух. Проходя через отверстие внутреннего дна, воздух входит в чугун и пронизывает всю его массу. При этом примеси сгорают постепенно. Первым окисляется кремний, при чем образующегося при реакции тепла не только достаточно, чтобы поддержать чугун в жидком состоянии, но и для повышения температуры выше точки плавления железа. После сгорания кремния окисляется углерод, что отражается на характере пламени у выходного отверстия конвертора: из короткого и тусклого оно становится длинным и светящим. Затем приходит черед марганца и железа; углерод тогда уже весь выгорел, и конвертор можно опораживать, перевернув горлом вниз.

Вся операция для двадцатитонного конвертора длится какие ни будь 20 минут.

Если чугун содержит фосфор, то удалить его при обыкновенной набойке конвертора не удастся, а в то же время удалить необходимо, так как присутствие фосфора делает железо хладноломким. Томас предложил прибегать в таких случаях к основной набойке из обожженного доломита, т.е. из окисей магния и кальция и прибавлять еще к расплавленному чугуну 10—15% извести. При продувании воздуха после кремния и углерода окисляется и фосфор; образующийся фосфорный ангидрид соединяется с известью и дает шлак, состоящий преимущественно из пирофосфорнокислого кальция. Этот „томасов шлак“ в молотом виде весьма ценится как хорошее фосфорное удобрение, имеющее даже преимущество перед фосфоритами, так как не требует подобно последним предварительной обработки серной кислотой.

По способу Бессемера можно получить железо с содержанием не более 0,05% углерода. Если желают получить сталь с содержанием от 0,15 до 0,5 и более (до 2%) углерода, то прибавляют к железу в конверторе потребное количество зеркального чугуна и краткое время продувают воздух для перемешивания.

В стали углерод находится в химически связанном состоянии в виде карбида Fe_3C , так называемого *цементита*, который с остальным железом образует твердый раствор. Этот карбид составляет также главную составную часть белого чугуна. Пластинчатые кристаллы цементита (уд. в. 7,0) легко раскалываются, чем и объяс-

няется хрупкость белого чугуна. Нагретый до точки плавления (1250°) цементит распадается на графит и раствор углерода в железе (4,5% С). Сталь обладает, как известно, свойством закаливаться, т. е., будучи нагрета до высокой температуры (выше 670°) и затем быстро охлаждена, она становится твердой и хрупкой. Если такую закаленную сталь снова острожно нагреть, то можно ее „отпустить“ до любой степени твердости. Объясняются эти явления следующим образом. Как сам цементит, так и твердый раствор его в железе отличаются большою твердостью, а этот раствор и получается при быстром охлаждении нагретой до светло-красного каления стали. При медленном же охлаждении твердый раствор около 670° распадается: карбид выкристаллизовывается из железа, и последнее сообщает своим присутствием большую или меньшую мягкость стали. Чем выше будет температура при отпуске и чем дольше мы будем нагревать, тем выкристаллизование карбида произойдет полнее, тем более будет содержать сталь чистого железа и тем она будет мягче.

Свойства железа и стали весьма сильно изменяются от присутствия небольших количеств других элементов. Так уже ранее упоминалось, что фосфор (даже при содержании в 0,1%) делает сталь хладноломкой; сера, наоборот, сообщает металлу непрочность при накаливании (красноломкость). Марганец, никель и в особенности ванадий значительно увеличивают вязкость стали; хром и вольфрам придают ей большую твердость. Вольфрамовую сталь (с содержанием около 8% вольфрама) не берут самые лучшие напильники и пиломатериалы, она не требует закалки.

Кислородные соединения железа. *Закись железа.* FeO . Закись железа получается из окиси восстановлением в токе окиси углерода при 500°. Она представляет из себя черный порошок, обладающий пирофорными свойствами и разлагающийся со временем с выделением водорода.

Окись железа. Fe_2O_3 , встречается в природе в виде руд: железного блеска и красного железняка. В аморфном состоянии ее получают прокаливанием многих железистых солей. Она представляет тогда краснобурый порошок, нерастворимый в воде и после сильного прокалывания очень медленно растворяющийся и в кислотах. Окись железа применяется в качестве катализатора, как полированный материал и как краска.

Третье кислородное соединение железа, Fe_3O_4 , имеет название *магнитной окиси*, так как оно встречается в природе в виде магнитного железняка. По составу это — закись-окись, ибо $\text{Fe}_3\text{O}_4 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$. Расплавленная масса, образующаяся при горении железа в кислородной среде, состоит именно из магнитной окиси, являющейся наиболее устойчи-

чивой степенью окисления железа, так как она не растворяется даже в крепкой кипящей азотной кислоте.

Трем кислородным соединениям железа соответствуют и три гидрата: гидрат закиси $\text{Fe}(\text{OH})_2$ белый, гидрат окиси $\text{Fe}(\text{OH})_3$ рыжий и гидрат закиси-окиси черный.

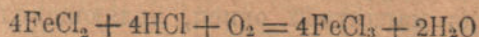
Гидрат закиси железа, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, получается при смешении выкипающих в безвоздушном пространстве растворов железного купороса (FeSO_4) и едкого натра. На воздухе белый первоначально осадок быстро зеленеет, затем чернеет и, наконец, бурест; при этом он окисляется в гидрат окиси, который с неокисленным еще $\text{Fe}(\text{OH})_2$ образует черный гидрат закись-окиси.

С кислотами при отсутствии кислорода $\text{Fe}(\text{OH})_2$ образует соответственные железные ферро-соли. Соли эти слабо гидролизованы, что указывает на довольно сильный основной характер гидрата. *Гидрат окиси железа*, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, образуется в виде рыжего студенистого осадка при действии щелочей на растворы железистых ферри-солей. Этот гидрат обладает слабо основными свойствами и в избытке щелочей не растворяется. Однако при очень большой концентрации щелочи, которая наступает, напр., во время упаривания растворов в железных сосудах при фабричном изготовлении едкого натра, часть металла все же растворяется и обнаруживается затем в виде бурых хлопьев при растворении едкого натра в воде. Гидрат окиси железа легко может быть получен в коллоидальном растворе. При нагревании $\text{Fe}(\text{OH})_3$ теряет воду и переходит в окись железа. Известны также и частичные гидраты, напр.: гётит $\text{O}:\text{Fe}\cdot\text{OH}$, подобный $\text{O}:\text{Al}\cdot\text{OH}$.

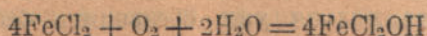
Смесь различных гидратов содержится в ржавчине и встречается в природе в виде бурого железняка.

Подобно гидрату окиси алюминия $\text{Fe}(\text{OH})_3$ является весьма распространенной протравой при крашении; с ализарином она образует лак серо-фиолетового цвета.

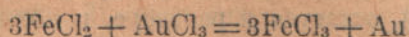
Мы видели, что закись железа и отвечающий ей гидрат легко превращаются в соответственные окисные соединения, при чем железо переходит из двухвалентного в трехвалентное. То же самое имеет место и для железных ферро-солей: в растворах они весьма легко окисляются азотной кислотой, хлором, кислородом воздуха и пр. и превращаются в железистые ферри-соли, при чем двухвалентные ионы Fe^{++} переходят в трехвалентные Fe^{+++} . Хлористое железо, напр., в присутствии достаточного количества кислоты весьма легко окисляется в хлорное:



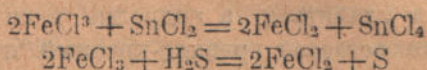
В отсутствии кислоты окисление тоже происходит, но получается основное хлорное железо:



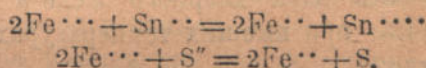
В силу этой способности железных ионов увеличивать свой заряд (количество электронов) они могут являться восстановителями, отнимая электроны у других металлических ионов. Так, хлорное золото восстанавливается в металлическое хлористым железом:



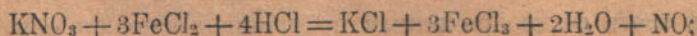
Трехвалентный золотой ион Au^{+++} отдает при этом свои электроны трем железным ионам, превращая их в трехвалентные железистые ($3\text{Fe}^{++} + \text{Au}^{+++} = \text{Au} + 3\text{Fe}^{+++}$). С другой стороны, ферри-ионы могут являться и окислителями, отдавая свои электроны другим ионам и увеличивая таким образом их положительные заряды или уменьшая отрицательные:



В первом случае двухвалентные катионы олова переходят в четырехвалентные, во втором двухвалентный анион серы совсем нейтрализует свой заряд:



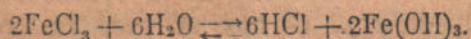
Соли хлористоводородной кислоты. Железная соль или хлористое железо, FeCl_2 , получается в безводном состоянии при накаливании металла в струе сухого хлороводорода: в сильном жару это соединение летуче и возгоняется блестящими листочками, в воде легко растворимо и на холоду осаждается из раствора в зеленоватых кристаллах состава $\text{FeCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. В виду легкой окисляемости хлористого железа этим соединением можно пользоваться для количественного определения азотной кислоты в нитратах, которые в солянокислом растворе восстанавливаются хлористым железом до окиси азота:



окись азота можно собрать и измерить в эвдиометре. Железистая соль или хлорное железо, FeCl_3 . Безводная соль образуется при нагревании металла в струе хлора; она сублимируется уже при 100° , а при 280° кипит и осаждается тогда на холодных стенках трубки гранатовыми листочками. Это вещество напоминает хлористый алюминий. В воде оно растворяется с сильным разогреванием, растворимо

также в спирте, эфире, бензоле. Из концентрированных водных растворов осаждаются на холоду желтые кристаллические массы состава $\text{FeCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$, которые нельзя уже обезвожить без разложения: при нагревании они выделяют хлороводород и превращаются в окись железа. Известны и другие гидраты хлорного железа.

Так как гидрат окиси железа—крайне слабое основание, то водные растворы хлорного железа и других ферри-солей гидролизуются и обнаруживают сильно кислую реакцию. Образующийся при гидролизе бурый гидрат $\text{Fe}(\text{OH})_3$ остается в растворе, и количество его при повышении температуры увеличивается, так что мы имеем здесь дело с равновесием:



Гидрат окиси железа растворим в растворах FeCl_3 в значительных количествах. Если подвергнуть такой раствор диализу, то свободная кислота будет удаляться, а гидролиз в силу этого идти все дальше. В результате остается кроваво-красный прозрачный коллоидальный раствор гидрата окиси железа; при очень долгом хранении, а также от прибавления ничтожных количеств электролитов $\text{Fe}(\text{OH})_3$ выпадает хлопьями.

При 400° плотность пара хлорного железа отвечает формуле Fe_2Cl_6 , при 1000° — FeCl_3 ; при высших температурах наступает диссоциация на FeCl_2 и хлор.

Соли серной кислоты. Ферро-соль формулы FeSO_4 , известная под именем *железного купороса*, получается осторожным окислением колчеданов ($\text{FeS}_2 + 3\text{O}_2 = \text{FeSO}_4 + \text{SO}_2$) или растворением железа в слабой серной кислоте без доступа воздуха. Эта соль легко растворима в воде и кристаллизуется прозрачными зеленоватыми кристаллами состава $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$. Шесть H_2O она легко теряет при нагревании, последнюю же молекулу лишь при температуре выше 300° ; кристаллы при этом рассыпаются в белый порошок. В виду легкой окисляемости железного купороса он часто применяется как энергичный восстановитель. На восстановительных его свойствах и на способности поглощать окись азота с одновременным побурением основано обнаружение азотной кислоты при помощи крепкого раствора железного купороса. К испытуемому веществу в пробирке прибавляют при охлаждении крепкой серной кислоты, затем приливают осторожно раствора FeSO_4 так, чтобы жидкости не смешались. Тогда в присутствии азотной кислоты на границе двух растворов появляется бурый слой; образуется он вследствие растворения восстановленной из азотной кислоты окиси азота.

Железистая ферри-соль, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, получается при окислении железного купороса в присутствии H_2SO_4 азотной кислотой или при растворении окиси железа в серной кислоте. Она представляет собой расплывающийся на воздухе желтоватый аморфный порошок.

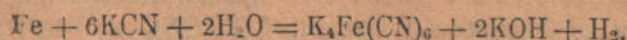
Обе сернокислые соли железа имеют склонность к образованию двойных солей. Из них мы упоминаем о *соли Мора*, $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$, сравнительно гораздо более стойкой на воздухе, чем железный купорос, и о *железных квасцах* $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$.

Соли угольной кислоты. Так как гидрат окиси железа очень слабое основание, то подобно $\text{Al}(\text{OH})_3$ он не образует углекислой соли. Железная же соль формулы FeCO_3 встречается в природе в виде железного шпата и выпадает белым хлопьевидным осадком из растворов при встрече в них железных ионов Fe^{++} с углекислым CO_2 . Этот нерастворимый в чистой воде осадок растворяется в углекислой воде, образуя двууглекислую соль, в виде которой железо и содержится в некоторых источниках. Теряя двуокись углерода, такая вода высаживает обратно углежелезную соль, последняя быстро окисляется кислородом воздуха и переходит в бурый гидрат окиси.

Сернистые соединения железа. В природе встречаются сернистые соединения железа различного состава; из них назовем колчеданы железный, FeS_2 , и магнитный, содержащий серы меньше, чем FeS_2 , и больше, чем нормальная железная соль сероводородной кислоты, FeS . Последняя получается нагреванием определенной смеси серы с железом и находит себе применение для добывания сероводорода. Так как кислотами эта соль разлагается, то, разумеется, она не осаживается сероводородом из растворов железных солей, от сернистого же аммония выпадает черный, легко окисляющийся на воздухе осадок. При действии сероводорода на нагретое выше 100° железо образуется соединение Fe_2S_3 .

До сих пор мы рассматривали такие соли, в которых железо играло роль катиона. Этот металл может, однако, входить и в состав сложных анионов, что имеет, напр., место в железо- и железистоцианистоводородных кислотах и их солях.

Калийная соль железо-цианисто-водородной кислоты получается при кипячении растворов цианистого калия с железными опилками по следующей реакции:



При упаривании раствора выпадают медово-желтые кристаллы состава $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 3\text{H}_2\text{O}$. Эта соль носит также название *желтой кровяной соли*, так как прежде она получалась при накаливании высу-

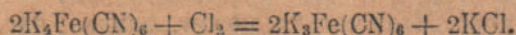
ненной крови с поташом и железом. Если на крепкий раствор этой соли подействовать концентрированной соляной кислотой, то выделяется свободная *железо-цианисто-водородная кислота*, $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, в виде белого кристаллического, растворимого в воде и спирте осадка. В растворах этих соединений содержатся сложные четырехвалентные анионы $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, свободных же цианистых и железных ионов в них нельзя обнаружить. В растворах солей окиси железа желтая кровяная соль образует синий осадок ферри-соли железо-цианисто-водородной кислоты, получивший название *берлинской лазури*. Формула этого осадка получается следующим образом: калий замещается железом, но так как в данном случае Fe трехвалентно, то вместо K может стать только $\frac{\text{Fe}}{3}$, что приводит к такой формуле $\left(\frac{\text{Fe}}{3}\right)_4 \text{Fe}(\text{CN})_6$; желая освободиться от дроби, мы понижаем все на 3 и находим $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$.

Берлинская лазурь давно уже применяется как краска, щелочами она, однако, легко разлагается с обратным образованием желтой кровяной соли, и осаждением гидрата окиси железа:



Если раствор желтой кровяной соли обработать при нагревании хлором или бромом и оставить затем кристаллизоваться, то из него выпадает уже другая соль в темнокрасных безводных кристаллах состава $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$. Эта соль носит название *красной кровяной соли* и производится от железисто-цианисто-водородной кислоты, $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$.

Анионы в растворах этих соединений того же состава, как и у только что рассмотренных, по валентность их, как видно, другая: она равна трем ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$). Реакция превращения желтой соли в красную выражается следующим уравнением:



При встрече с ферро-ионами Fe^{2+} красная кровяная соль образует тоже синий осадок (*турбуллез сини*). Это вещество представляет ферро-соль железисто-цианисто-водородной кислоты и имеет состав $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$.

Под действием щелочей из этой краски образуются те же продукты, что и из берлинской лазури, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$, хотя следовало бы ожидать $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ и $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Объясняется это тем обстоятельством, что гидрат закиси железа как очень энергичный восстановитель в момент своего образования переводит одновременно возникшую красную соль в желтую, а сам окисляется в гидрат окиси.

Желтая и красная кровяные соли хотя и содержат в своем составе железо, но могут, тем не менее, служить чувствительными реактивами на ионы железа первая в ферри-, вторая в ферро-солях.

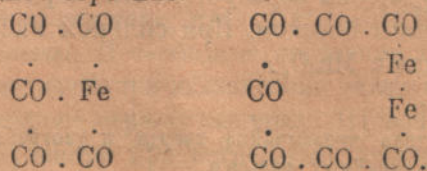
Реактивом на трехвалентный ферри-ион может служить еще роданистый ион CNS^- , так как недиссоциированное родановое железо, $\text{Fe}(\text{CNS})_3$, кроваво-красного цвета.

В состав аниона железо входит также в солях *железной кислоты*, H_2FeO_4 . Сама кислота в высшей степени непостоянна, щелочные же соли ее можно получить даже в кристаллическом виде. Для получения калийной соли, напр., нагревают смесь железного порошка с двойным количеством селитры, реакция сопровождается значительным выделением тепла и расквашиванием массы. По охлаждении смачивают продукт реакции водой и получают красно-фиолетовую железнокалиевую соль, K_2FeO_4 . Она представляет мелкие призматические кристаллы, изоморфные с сернокислым калием и растворимые в воде с интенсивным вишнево-красным цветом. Эти растворы, однако, не постоянны: выделяют кислород и осаждают гидрат окиси железа. Железно-щелочные соли получают также при электролизе концентрированных растворов едких щелочей с применением чугунного анода.

В заключение упомянем еще о *соединениях железа с окисью углерода*. При пропускании окиси углерода над порошковатым железом при обыкновенной температуре образуется желтая, кипящая при 103° жидкость, уд. в. 1,47, состав $\text{Fe}(\text{CO})_5$; при -21° эта жидкость застывает; под действием света она выделяет золотистые кристаллы состава $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$. Последнее вещество при нагревании разлагается, образуя снова $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и одновременно железо и окись углерода. Повидимому, существует еще и летучее соединение состава $\text{Fe}(\text{CO})_4$.

Временным возникновением и последующим распадом этих соединений объясняется давно известная способность нагретых железных стенок пропускать через себя ядовитую окись углерода, что необходимо иметь в виду при пользовании железными печами. Условия для образования карбонильного железа осуществляются также при прохождении светильного газа (около 10% CO) через железные газопроводные трубы. В газовом пламени железо снова освобождается и, осаждаясь на аэровых сетках, вредит им.

Этим своеобразным карбонильным соединениям железа приписывается кольцевидное строение:



Марганец ($Mn = 54,93$). Марганец по своим свойствам и по типам образуемых им соединений во многом напоминает железо. Чистый металл сопровождает иногда метесное железо, кислородные соединения марганца часто встречаются в железных рудах. Из природных соединений марганца следует назвать: окись, Mn_2O_3 (браунит), закись-окись Mn_3O_4 (гаусманнит) и в особенности перекись, MnO_2 (пирролюзит); встречается также и марганцовый шпат, $MnCO_3$.

Для получения металлического марганца обращаются к методу Гельдшмидта и восстанавливают закись-окись марганца алюминием.

Металлический марганец очень твердый, блестящий металл, похожий на железо, но с красноватым отблеском; он плавится при 1225° и в электрической печи улетучивается. При нагревании на воздухе на полированной поверхности металла появляются такие же цветные побежалости, как на стали. В мелко-разделенном состоянии марганец разлагает воду уже при обыкновенной температуре, в разведенных кислотах чрезвычайно легко растворяется с образованием солей двухвалентного марганца.

В чистом виде металл не находит себе применения, но большие количества его содержатся в сплавах: в зеркальном чугуне (10—20%) и в ферро-мангане (20—80%)¹⁾.

Марганец образует огромное количество соединений, так как он может фигурировать как дву-, трех-, четырех-, шести- и семивалентный элемент. Неудивительно поэтому, что в столь разнообразных соединениях он проявляет сходство не только с железом, но и с другими металлами, каковы, напр., магний и алюминий, а также и с неметаллическими элементами—серой и хлором.

Кислородные соединения марганца. *Закись марганца*, MnO , получается при накаливании своего гидрата и углекислой соли, $MnCO_3$, без доступа воздуха. Она представляет из себя светло-зеленый порошок, при нагревании на воздухе легко окисляющийся в буровато-черную *закись-окись*, Mn_3O_4 .

Окись марганца встречается в природе в виде кристаллического браунита; при нагревании выше 1000° она выделяет кислород и превращается в закись-окись. Последняя, состава Mn_3O_4 , также встречается в природе в виде минерала гаусманнита.

Перекись марганца или пирролюзит, MnO_2 , наиболее распространенная марганцовая руда; она образует почти черные кристаллические массы с металлическим блеском. При сильном накаливании выделяет кислород и переходит в Mn_3O_4 .

¹⁾ Марганцовая сталь чрезвычайно тверда и употребляется поэтому для долбежных машин и для трамвайных рельсов.

В смеси с разведенной серной кислотой перекись марганца является энергичным окислителем; она реагирует тогда по следующему уравнению:



Нам уже известно применение перекиси марганца для получения хлора; она употребляется также в стеклоделии для обесцвечивания окрашенного примесью железа в зеленоватый цвет стекла; для окрашивания фарфора и глазури и для гальванических элементов (катод в элементе Лекланше). Кроме этих нелетучих кислородных соединений марганец образует еще жидкие легко летучие окислы состава MnO_3 и Mn_2O_7 . Первое соединение представляет из себя темно-красную, второе черно-зеленую тяжелую жидкость. Последняя уже выше 60° превращается во взрывчатый фиолетовый пар, особенно легко разлагающийся при соприкосновении с горючими веществами.

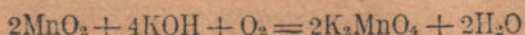
Гидраты окислов марганца. Почти для всех степеней окисления марганца имеются и соответственные гидраты: по мере возрастания валентности металла основной характер этих гидратов уменьшается, а кислотный, наоборот, возрастает. Таким образом, гидрат закиси марганца, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, ясно выраженное основание; основной характер гидрата окиси, $\text{Mn}(\text{OH})_3$, так слаб, что соли трехвалентного марганца моментально водой гидролизуются; гидрат перекиси обладает уже слабо-кислыми свойствами; гидраты же, отвечающие шести- и семивалентному марганцу, — ясно выраженные кислоты.

Гидрат закиси марганца, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, получается в виде белого студенистого осадка при осаждении растворов марганцовых (мангани-) солей едкими щелочами; на воздухе он быстро буреет, окисляясь в $\text{Mn}(\text{OH})_3$. Последний легко отщепляет воду и переходит в неполный гидрат $\text{O}:\text{Mn}:\text{OH} = \text{Mn}(\text{OH})_3 - \text{H}_2\text{O}$, известный под именем манганита.

Гидрат перекиси марганца, $\text{Mn}(\text{OH})_4$, получается при энергичном окислении марганцовых солей в щелочном или нейтральном растворе в виде аморфного темно-коричневого осадка, который, отщепляя воду, переходит в неполный гидрат $\text{O}:\text{Mn}(\text{OH})_2 = \text{Mn}(\text{OH})_4 - \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{MnO}_3$. Это вещество имеет характер слабой кислоты и образует соли, напр.: CaMnO_3 , MnMnO_3 .

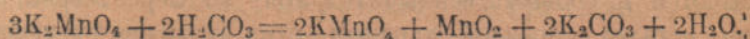
Гидрат трехокиси марганца, $\text{MnO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{MnO}_4$, носит название *марганцовистой кислоты*. В свободном состоянии она не известна, но образует постоянные даже при накаливании зеленые соли, изоморфные с ответственными солями серной кислоты. Щелочные соли марганцовистой кислоты получаются при нагревании перекиси марганца с ед-

кими щелочами на воздухе или с прибавками окисляющих веществ (бертолетовой соли, селитры). После реакции:

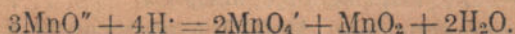


образуется почти черная, растворимая в воде с красивым зеленым цветом масса. Испаряя подобный раствор в безвоздушном пространстве над серной кислотой, получают зеленые кристаллы состава K_2MnO_4 , изоморфные с сернокислым калием.

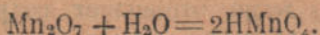
При подкислении зеленого раствора, а также и при простом стоянии его (в этом случае действует воздушная углекислота) зеленый цвет жидкости изменяется в красный, переходя через синий и фиолетовый. Красный раствор содержит уже другую соль, состава KMnO_4 кристаллизующуюся в красивых темно-фиолетовых ромбических призмах. Раствор марганцовистого калия за эту свою способность менять цвета получил название *минеральной хамелеона*. Происходящая при наблюдаемом превращении реакция выражается следующим уравнением:



Новая соль KMnO_4 составлена из тех же ионов, как и марганцовисто-кальево, однако валентность аниона в обоих случаях разная, и превращение марганцовистого иона MnO_4^{2-} в марганцовый MnO_4^{-} связано с уменьшением отрицательного заряда путем нейтрализации его водородными ионами:

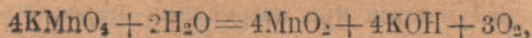


Кислота, отвечающая соли KMnO_4 , носит название марганцовой и является гидратом окисла Mn_2O_7 :

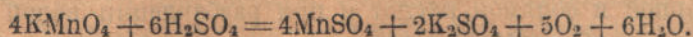


По составу своему *марганцовая кислота* аналогична хлорной (HClO_4), и соли этих кислот изоморфны. Раствор свободной марганцовой кислоты можно получить, разлагая бариеву соль ее слабой серной кислотой или внося марганцовый ангидрид в ледяную воду. Марганцовая кислота сильно кипит и окрашена так же, как и ее соли.

Марганцово-кальево соль находит себе большое применение в лабораторной и технической практике как энергичный окислитель. Она окисляет как в нейтральном, так и в кислом растворе, но реакции, происходящие в обоих случаях, а также и количества отдаваемого кислорода не одинаковы. В нейтральном и щелочном растворе марганец выделяется в виде нерастворимой перекиси:



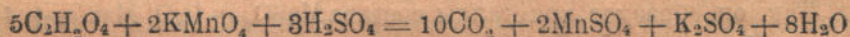
в присутствии же кислоты (обыкновенно серной) образуется соответственная растворимая марганцо-соль:



Вследствие этого из тех же четырех грамм-молекул KMnO_4 в последнем случае освобождается кислорода на две грамм-молекулы больше.

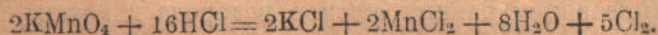
Марганцово-калиева соль легко окисляет в кислом растворе соли азотистой и сернистой кислот, ферро-соли и проч. Так как реакции в этих случаях идут по совершенно определенным уравнениям, то титрованным раствором марганцово-калиевой соли можно воспользоваться для количественного определения указанных веществ, при чем конец реакции заметить очень легко. Пока присутствует окисляемое вещество KMnO_4 расходуется и красный его цвет исчезает; как только реакция окончилась, то первая же лишняя капля фиолетового раствора KMnO_4 окрасит титруемую жидкость в розовый цвет. Момент появления окрасившая и будет в данном случае моментом окончания реакции.

Метод объемного анализа при помощи марганцевокалиевой соли носит название *оксидиметрии*. Титр раствора устанавливается обыкновенно по чистой щавелевой кислоте, которая окисляется в данном случае в угольную:



Марганцово-калиева соль окисляет все органические вещества; notably, что нельзя фильтровать ее растворы сквозь бумагу или пропускать через каучук. Марганцово-калиева соль обладает сильным антисептическим действием и применяется в медицине.

При обливании марганцово-калиевой соли концентрированной соляной кислотой выделяется хлор:



Если же вместо соляной кислоты взять крепкую серную, то образуется бурно-зеленая маслянистая летучая жидкость, *марганцовый ангидрид*, Mn_2O_7 . Фиолетовые пары этой жидкости очень легко разлагаются со взрывом на перекись марганца и кислород.

Кроме только что рассмотренных нами солей марганцовой и марганцовой кислот, где марганец входит в состав сложных цветных ангидридов зеленого MnO_2 и красного MnO_3 , существуют еще соли дву-, трех- и четырехвалентного марганца, как, напр.: MnCl_2 , MnSO_4 , MnS , $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$, MnF_3 , $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$, MnCl_4 , в которых металл содержится уже в качестве катиона.

Самые нестойкие из этих соединений *соли четырехвалентного марганца*. $Mn(SO_4)_2$ и $MnCl_4$ существуют лишь в присутствии концентрированных серной и соляной кислот и при разбавлении водой выделяют гидрат $Mn(OH)_4$. Соль $MnCl_4$ получается как промежуточный продукт при добычании хлора (из MnO_2 и HCl) и при нагревании распадается с образованием $MnCl_2$.

Соли трехвалентного марганца не стойки в растворах, так как водою легко гидролизуются с выделением бурого гидрата окиси. В твердом виде $Mn_2(SO_4)_3$ представляет мелко кристаллический зеленый порошок. Наиболее стойкая из марганец-солей—фтористый марганец, MnF_3 , получаемый растворением гидрата окиси марганца в водной плавиковой кислоте или в безводном состоянии непосредственно из элементов. При красном калении это пурпурное вещество разлагается на MnF_2 и фтор. Известно и соединение MnF_6 .

Наиболее стойкими являются *соли двувалентного марганца*; растворы их окрашены обыкновенно в бледно-розовый цвет и не окисляются на воздухе, как ферро-соли. Бледно-розовый двувалентный ион Mn^{++} не обладает, другими словами, стремлением увеличивать свою валентность. Хлористый марганец известен в безводном и водном состоянии: $MnCl_2$ и $MnCl_2 + 4H_2O$ (розовые кристаллы). Сернокислый марганец кристаллизуется в различных формах в зависимости от разного содержания воды. Так, он образует кристаллы состава $MnSO_4 + H_2O$, $MnSO_4 + 4H_2O$, $MnSO_4 + 5H_2O$ (изоморфные с медным купоросом), $MnSO_4 + 7H_2O$ (изоморфные с железным купоросом).

Сернистый марганец MnS в безводном состоянии зеленого цвета. При осаждении марганцовых солей сернистым аммонием получается гидрат сернистого марганца телесного цвета, быстро буреющий на воздухе вследствие окисления.

Карбид марганца, Mn_3C , разлагает воду при обыкновенной температуре с выделением равных объемов водорода и метана.

Хром ($Cr = 52$). Хром встречается в природе, главным образом, в виде хромистого железняка ($FeCr_2O_4$) и в свободном состоянии выделяется из своей окиси восстановлением алюминием по способу Гольдшмидта или углем в электрической печи.

В последнем случае получается, впрочем, металл с содержанием углерода. Хром очень твердый, белый, блестящий металл с точкой плавления около 1500° и плотностью 6,8, на воздухе он сохраняется хорошо, в разбавленных кислотах соляной и серной растворяется с выделением водорода. В азотной кислоте хром становится „пассивным“, пассивное же состояние приобретает он и при простом лежании на воздухе.

Хром применяется в сплаве с железом в виде так называемого ферро-хрома (до 60%Cr).

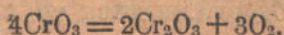
Замечательную химическую прочность обнаруживает хромовая сталь. Так, сплав, содержащий 60% хрома, 35% железа и 2—3% молибдена, не только не растворим в слабой соляной, серной и азотной кислоте, но противостоит даже кипящей царской водке.

В своих соединениях хром фигурирует как дву-, трех-, шести-, и, может быть, восьмивалентный элемент.

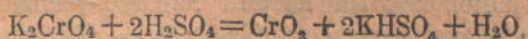
Из окислов хорошо известны лишь отвечающие трех- и шестивалентному хрому, т.е. Cr_2O_3 и CrO_3 .

Закись хрома, CrO , повидимому, очень не стойка; присутствие высшей степени окисления CrO_3 предполагают в той синей жидкости, которая получается при окислении двуххромовой кислоты перекисью водорода.

Окись хрома, Cr_2O_3 , получается при накаливании высшего окисла CrO_3 по уравнению:



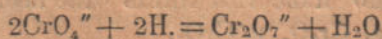
Она представляет из себя зеленый неплавкий порошок, но может быть получена в кристаллах, изоморфных с окисями алюминия и железа. Окись хрома сообщает стеклу зеленую окраску. *Трехокись хрома*, CrO_3 , носит также название *хромового ангидрида*. Она получается из солей отвечающей этому ангидриду *хромовой кислоты*, H_2CrO_4 , приливанием к очень концентрированным растворам их крепкой серной кислоты в избытке:



Хромовый ангидрид постепенно выделяется при этом в ярко-красных игольчатых кристаллах, легко растворимых в воде, с оранжевым цветом. Мы уже знаем, что CrO_3 легко отдает свой кислород при нагревании; но это вещество вообще представляет энергичный окислитель: при обливании его спиртом и эфиром, напр., наблюдается воспламенение этих органических жидкостей и одновременное образование окиси хрома.

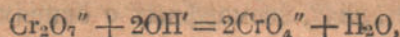
Отвечающая этому ангидриду хромовая кислота, H_2CrO_4 , в свободном состоянии неизвестна, соли же ее прочны, хорошо кристаллизуются и обыкновенно изоморфны с соответственными сернокислыми солями. Для получения щелочных солей хромовой кислоты нагревают хромовый железняк с соответственными селитрами или углекислыми солями при доступе воздуха и выщелачивают затем сплав водой.

Хромовокислые соли обыкновенно желтого цвета и образуют растворы, в которых содержится желтый двувалентный сложный анион CrO_4^{2-} . При подкислении этих растворов они изменяют свою чисто-желтую окраску в оранжевую, после чего в жидкости находятся уже другие оранжевые анионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; при кристаллизации из таких растворов выпадает новая соль состава $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, отвечающая также неизвестной в свободном состоянии *двухромовой кислоте*, $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Образование аниона этой кислоты из аниона хромовой происходит по такому уравнению:



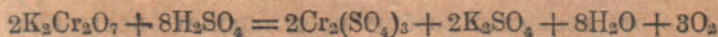
и требует, следовательно, присутствия водородных ионов.

Поэтому превращение хромовокислой соли в двухромовокислую и происходит при подкислении; по той же причине растворы хромовощелочных солей показывают основную реакцию, так как стремление ионов CrO_4^{2-} к переходу в $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ столь велико, что необходимые водородные ионы заимствуются у воды, в силу чего оставшиеся свободные гидроксильные ионы и обнаруживаются по щелочной реакции. Если к раствору двухромовокислой соли прилить щелочи, то происходит обратное превращение ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в ионы CrO_4^{2-}



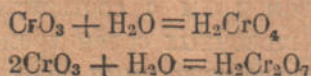
при чем оранжевый цвет раствора изменяется в желтый.

Щелочные соли хромовой и двухромовой кислот имеют значительное техническое применение. Калиевы соли K_2CrO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ кристаллизуются в безводных кристаллах, они значительно труднее растворимы, чем натриевы; хромовокислый натрий $\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ расплывается на воздухе, двухромонатриева соль $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$ очень легко растворима. Раствор двухромовокислой соли, смешанный с серной кислотой, дает энергично действующую окислительную смесь. Количество освобождающегося при этом кислорода видно из следующего уравнения:



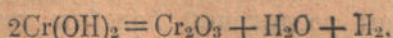
Этой смесью часто пользуются при работах по органической химии, в краевильном и красочном деле.

Обе кислоты, о которых только что была речь, можно рассматривать как гидраты трехокиси хрома:



Кроме того, имеются гидраты, отвечающие закиси и окиси хрома.

Гидрат закиси хрома, $\text{Cr}(\text{OH})_2$, получается в виде желтого осадка при действии едких щелочей на растворы хромосолей. Это вещество крайне непостоянное и даже в отсутствии кислорода переходит в окись хрома:



Гидрат окиси хрома, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, серо-синего цвета; подобно гидрату окиси алюминия он растворим в избытке щелочей с образованием хромитов, которые, однако, водой нацело гидролизуются. Известны частичные ангидриды $\text{O} : \text{Cr} : \text{OH}$, встречающиеся в природе в виде хромовой охры, и $4\text{Cr}(\text{OH})_3 - 3\text{H}_2\text{O}$, красивая зеленая краска (зелень Гинье).

Гидрат окиси хрома обладает способностью давать лаки со многими красками и потому некоторые соли хрома (хромник, фтористый хром) употребляются как протравы. С алиарином гидрат окиси хрома даст красно-коричневый лак.

Соли, в которых хром играет роль катиона, производятся от двух- и трехвалентного хрома.

Хромо-соли (напр., CrCl_2) получаются при растворении металлического хрома в кислотах. Растворы их синего цвета и крайне легко окисляются, так что могут служить даже для поглощения кислорода. Хлористый хром поглощает также и окись азота.

Из хромо-солей назовем: *хлорный хром*, CrCl_3 , одно из красивейших веществ, кристаллизующееся в фиолетовых блестящих пластинках. Получается это соединение накаливанием тесной смеси окиси хрома с углем в токе хлора.

В чистой воде CrCl_3 не растворим, но в присутствии хлористого хрома растворение наступает очень быстро, при чем из образующегося зеленого раствора выпадают зеленые кристаллы состава $\text{CrCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$.

Фторный хром, $\text{CrF}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$, часто применяется как протрава. *Сернокислый хром*, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, получается при растворении гидрата окиси хрома в серной кислоте и кристаллизуется сине-фиолетовыми октаэдрами с $6\text{H}_2\text{O}$.

В воде растворяется с фиолетовым цветом, при нагревании до 70° раствор зеленеет вследствие образования новых сложных одновалентных ионов состава $\text{Cr}(\text{SO}_4)_2$.

С K_2SO_4 сернокислый хром образует фиолетовые *хромовые квасцы*, $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, изоморфные с алюминиево-калиевыми квасцами.

Все соединения хрома, как видно, более или менее ярко и разнообразно окрашены; это обстоятельство отразилось и на выборе имени для самого элемента (*chroma*—по-гречески краска), открытого Вокленом в 1797 г.

Никкель и кобальт. Элементы, к рассмотрению которых мы теперь обращаемся — никкель и кобальт, — весьма сходны между собою и проявляют в то же время несомненное сходство с железом.

Атомные веса этих металлов чрезвычайно близки ($Ni = 58,68, Co = 58,97$) так же, как их плотности (8,9 и 8,5) и точки плавления (1450° и 1490°). Типы соединений подобны тем, которые образует железо, но прочны лишь соединения двухвалентных металлов, окисные соединения не стойки, а солей, способных образовать свободные трехвалентные ионы никкеля или кобальта, неизвестно.

В несвязанном состоянии в природе встречаются эти металлы только в сплавах с метеорным железом, обычно же в виде руд в соединениях с мышьяком и с серой. Кобальт часто сопровождает никкель, но гораздо более редок и совсем не имеет того огромного технического применения, как последний.

Оба металла блестящи, вязки, магнитны, хорошо полируются и сохраняются на воздухе. В свободном состоянии их можно получить из окислов (NiO, CoO) восстановлением углем, водородом или по методу Гольдшмидта.

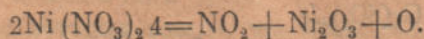
Металлический никкель находит себе различные технические применения и, между прочим, употребляется для кухонной посуды. В такой посуде нельзя, однако, варить кислых кушаний, так как кислоты довольно легко растворяют никкель, а соединения его весьма ядовиты. Никкель употребляется и в сплавах с железом, цинком, медью. Германская и бельгийская мелкая монета, напр., чеканится из сплава, содержащего 25% никкеля и 75% меди¹⁾.

Порошковатый, восстановленный из окиси никкель употребляется также в лаборатории как катализатор.

Соединение никкеля и кобальта. *Закиси* этих металлов имеют состав NiO и CoO и получаются при накаливании соответственных гидратов или углекислых солей без доступа воздуха в виде серовато-зеленых нерастворимых в воде порошков.

При нагревании на воздухе закись никкеля не окисляется выше, закись же кобальта переходит в *закись-окись* состава Co_2O_4 .

Окиси никкеля и кобальта, Ni_2O_3 и Co_2O_3 , образуются при осторожном нагревании азотнокислых кобальто- и никкело-солей:



При нагревании эти черные окиси отщепляют кислород и переходят: окись никкеля — в NiO , а окись кобальта — в Co_3O_4 .

¹⁾ Литое железо с содержанием 5% никкеля отличается большой стойкостью по отношению к горячим растворам едкого натра.

Закисям и окисям отвечают и соответственные гидраты.

Гидраты закисей $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и $\text{Co}(\text{OH})_2$ получаются в виде студенистых осадков: первый—зеленого, второй—синефиолетового цвета при действии щелочей на соли двувалентных металлов. В избытке щелочей эти гидраты нерастворимы, но растворяются в аммиаке.

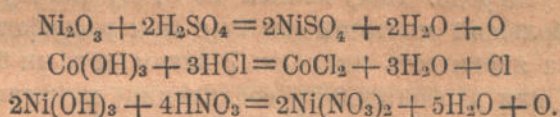
Зеленый $\text{Ni}(\text{OH})_2$ образует при этом синий раствор, содержащий сложные ионы $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{++}$ и $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{++}$.

Аммиачные растворы гидрата закиси кобальта поглощают кислород, изменяя при этом свою окраску из синей в зеленую, красную, желтую и образуя целый ряд аммиачных соединений, содержащий сложные ионы, производные от трехвалентного кобальта (кобальтиаки).

При энергичном окислении гидратов закисей (галогенами в щелочном растворе) образуются соответственные *гидраты окисей*.

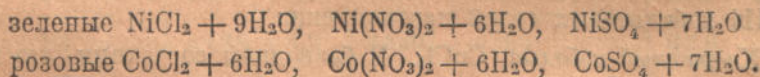
При растворении свободных металлов, кислородных их соединений и гидратов последних в кислотах получают соли *двувалентных* металлов.

Окисные соединения выделяют при этом (в зависимости от состава взятой кислоты) кислород или хлор, напр.:



Таким образом трехвалентных ионов Ni^{+++} и Co^{+++} неизвестно, и соли никкеля и кобальта производятся от двувалентных металлов.

Никкело-соли образуют зеленые растворы, кобальто-соли—розовые. Из этих растворов выкристаллизовываются тех же цветов кристаллы состава:

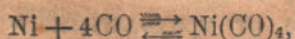


Сернокислый никкель, $\text{NiSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$, важнейшая никкелевая соль, получаемая растворением металла или закиси его в разбавленной серной кислоте. С сернокислым аммонием образуется двойная соль состава $\text{NiSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$, которую обыкновенно употребляют для *никкелирования* гальваническим способом. Для этой цели, хорошо очистив поверхность никкелируемого предмета, погружают его в слабо подкисленный раствор названной соли и соединяют с катодом батареи. Чтобы ванна не исчерпывалась, в качестве анода берут никкелевую пластинку. Тогда по мере выделения никкеля из раствора на поверхность предмета, убыль никкелевых ионов покрывается одновременным растворением анода. Если никкелируемый предмет не проводит тока

(гипсовый оттиск медали, напр.), то его натирают предварительно графитом.

Упомянем еще о соединении никкеля с окисью углерода $Ni(CO)_4$. Это вещество представляет из себя бесцветную летучую ядовитую жидкость, кипящую при 43° и застывающую бесцветными иглами при -25° .

Образование соединения происходит при пропускании окиси углерода над порошковатым свежее-восстановленным никкелем. Реакция, однако, обратима:



и условия равновесия таковы, что понижение температуры благоприятствует образованию $Ni(CO)_4$. При 155° никкелькарбонил распадается на свои составные части.

Монд и Лангер, открывшие это замечательное соединение, воспользовались его свойствами для извлечения никкеля из руд при помощи окиси углерода. Полученный по этому методу металл отличается очень большой чистотой (99,9%). При разработке способа натолкнулись и на ядовитость никкеля. В каком бы то ни было состоянии (металла, соли или карбонильного соединения) никкель, будучи введен в лифматические сосуды, действует на дыхательный центр мозга, ускоряя дыхание и необычайно усиливая деятельность сердца. При сильном отравлении это заболевание, похожее на воспаление легких, может вести и к смертельному исходу.

Соединение кобальта с окисью углерода образуется лишь при высокой температуре и под большим давлением (200° и 100 атм.).

Из кобальтовых солей назовем еще:

Хлористый кобальт, $CoCl_2$. В безводном состоянии это вещество синего цвета, в воде же растворяется с розовым и выделяет из водных растворов розовые кристаллы состава $CoCl_2 + 6H_2O$. Синяя окраска вызывается также прибавлением к розовым растворам крепких соляной или серной кислот, а равным образом и нагреванием. Вероятно, в этих случаях образуются более бедные водой синие гидраты. Раствор хлористого кобальта может, благодаря указанному свойству, служить в качестве „симпатических“ чернил. Написанные бледно-розовым раствором буквы не видны на бумаге, при нагревании же синеют и выступают ясно. Легкая ткань, окрашенная раствором хлористого кобальта, применяется также как игрушечный гигроскоп, так как цвет ее меняется в зависимости от состояния влажности атмосферы.

Кремнекислый кобальт образуется при сплавлении закиси-оксида кобальта со стеклом и сообщает последнему интенсивно синюю окраску. Тонко измельченное кобальтовое стекло употребляется под именем шмальты для изготовления синей красивой и прочной масляной краски.

Сернистые металлы, CoS и NiS , черного цвета и получаются при осаждении соответственных солей сернистым аммонием.

Рассмотренные нами пять элементов образуют группу железа. Все они серовато-белые, блестящие, трудноплавкие, тяжелые металлы с весьма близкими атомными весами (52—58,97), с точками плавления, лежащими около 1500° и с плотностями от 6,8 до 8,9. Они весьма склонны к перемене своей валентности и образуют в силу этого весьма большое число кислородных и других соединений. Гидраты, отвечающие окислам типа $\text{MeO} \cdot \text{Me}_2\text{O}_3$, обладают основным характером и способны давать с кислотами соли, гидраты, производных от окислов шести и более валентных металлов (типов MeO_3 , Me_2O_7), кислоты и образуют соли со щелочами.

Вот сопоставление некоторых констант для этих элементов:

		Атомн. в.	Уд. в.	Т. пл.	Валентность.	Тепл. образ. — MeO .
Хром	Cr . . .	52	6,8	1505°	2.3.—6.—8.	90,8 Кал
Марганец	Mn . . .	54,93	8	1225°	2.3.4.—6.7	64,6 "
Железо	Fe . . .	55,86	7,86	1520°	2.3.—6	59,7 "
Никкель	Ni . . .	58,68	8,9	1450°	2.3.4	63,8 "
Кобальт	Co . . .	58,97	8,5	1490°	2.3	

XXV.

Металлы группы меди: медь, ртуть и серебро.

Медь и ее соединения. Распространение, получение и свойства меди. Кислородные соединения меди: закись, окись и их гидраты. Соли хлористоводородной и сероводородной кислот. Медный купорос. Медно-аммиачные соли. Углекислые соли. Железистоцианистая медь. Ртуть и ее соединения. Распространение, получение и свойства ртути. Очищение ртути. Кислородные соединения ртути: закись и окись. Соли ртути-Азотнокислые соли. Соли галогеноводородных кислот: каломель, сулема и др. Соли серной и сероводородной кислот. Гремучая ртуть. **Серебро** и его соединения. Распространение, получение и свойства серебра. Кислородные соединения серебра: окись и перекись. Азотнокислое серебро. Соли галогеноводородных кислот. Фотографический процесс. Сернистое серебро. Сопоставление свойств металлов этой группы. Благородство металлов. Гальванические элементы.

Медь. (Cu=63,57). Медь встречается в природе в самородном состоянии (в довольно больших массах в Америке близ озера Верхнего) и, кроме того, в виде разнообразных руд. Из последних назовем красную руду (закись меди), малахит и медную лазурь (обе основные углекислые соли), медный блеск (Cu_2S) и медный колчедан ($CuFeS_2$).

Из кислородных и углекислых руд медь добывается очень легко простым накаливанием с углем. Переработка сернистых руд гораздо более сложна и может вестись различным образом. Часто переводят медь в растворимое состояние, оставляя раздробленную и смоченную водой руду окисляться на воздухе и из полученной таким образом растворимой медной соли осаждают медь железом. Как бы ни была получена медь, ее подвергают затем очищению при помощи электролиза. Пластины сырой меди подвешиваются с этой целью в растворе медного купороса и соединяются с анодом динамомашины прямого тока, с катодом которой сообщен целый ряд тонких медных листов, размещенных попеременно с вышеупомянутыми пластинами и параллельно с ними. При прохождении тока сырая медь растворяется на аноде и в совершенно чистом виде осаждается на катоде. При-

меси остаются частью в растворе (железо, мышьяк), частью же выпадают в осадок (свинец, серебро, висмут, олово). Электролитическая медь очень чиста. Чистая медь весьма характерного розового цвета, плавится при 1083° и кипит при 1500° . Уд. вес ее 8,9. Это чрезвычайно вязкий, тягучий, хорошо полирующийся металл. В расплавленном состоянии легко поглощает различные газы (H_2 , Co, SO_2), которые выделяет затем при остывании.

В сухом воздухе медь сохраняется хорошо, во влажном же довольно быстро приобретает так называемую „патину“, т.е. покрывается зеленым налетом основной углекислой соли.

При накаливании медь чернеет от образующейся на ней окислы, состоящей из смеси закиси и окиси меди.

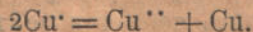
Медь не разлагает воды и не растворяется в отсутствии воздуха в разбавленных кислотах. Концентрированная серная кислота восстанавливается медью при нагревании в сернистую, а азотная на холоду — до окиси азота.

При комбинированном действии воздуха и слабых кислот медь может переходить в раствор; для избежания этого медную кухонную посуду „лудят“, т.е. покрывают слоем олова, так как медь ядовита, хотя и далеко не в той степени, как никкель. При доступе воздуха медь растворяется с синим цветом и в аммиачной воде, образуя азотистокислые соли со сложными медно-аммиачными катионами ($Cu(NH_3)_4^{++}$).

Медь входит в состав целого ряда сплавов, из которых назовем латунь (с содержанием 20—40% цинка), томпак (не более 18% цинка), различные бронзы; последние содержат обыкновенно 9—32% олова и, кроме того, еще иногда цинк (статуйный металл), фосфор (фосфорная бронза); алюминиевая бронза состоит из меди и алюминия (5—10%).

Чистая медь находит себе применение для электрических кабелей, как лучший после серебра металлический проводник.

Медь фигурирует в качестве одно- и двухвалентного элемента и образует той же валентности элементарные катионы Cu^{\cdot} и $Cu^{..}$. Одновалентные купро-ионы, однако, мало постоянны и легко переходят в купри-ионы с одновременным выделением электрически нейтральной металлической меди:

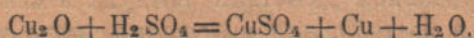


Кислородные соединения меди. Черная окись меди, CuO , как уже упоминалось, образуется при накаливании меди на воздухе; то же вещество получается и при нагревании соответственного гидрата $Cu(OH)_2$.

Окись меди весьма легко отдает свой кислород и может служить поэтому окислителем. При нагревании тесной смеси какого-либо

органического вещества с поршковатой окисью меди углерод и водород сгорают в CO_2 и H_2O на счет кислорода окиси меди, которая сама восстанавливается в металлическую медь. Если исходить из определенной навески органического вещества и позаботиться о полном его сгорании и тщательном уловлении образующихся воды и двуокиси углерода, то можно произвести, таким образом, количественный анализ органического вещества, определив в нем содержание углерода и водорода. Если взятое для анализа вещество содержало еще и кислород, то количество последнего найдется из разности.

Закись меди, Cu_2O , встречается в природе в виде красной медной руды и может быть легко получена следующим образом. В кипящий раствор медного купороса прибавляют виноградного сахара и затем избыток едкого кали; в отсутствии сахара выпала бы в этих условиях окись меди, благодаря же присутствию восстановителя осаждается красный порошок закиси, растворяющийся в серной кислоте с образованием медного купороса и металлической меди:



В данном случае образуется, следовательно, купри-соль, при действии же крепкой соляной кислоты получается хлористая купро-соль CuCl :



Едкие щелочи реагируют с этой солью, осаждая желтый и непрочный гидрат закиси, $\text{Cu}(\text{OH})$, который при высыхании на воздухе синее, переходя в гидрат окиси меди.

Гидрат окиси меди, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, выпадает в виде синего студенистого осадка при встрече двувалентных медных ионов Cu^{++} с гидроксильными. При нагревании жидкости осадок чернеет, отщепляя воду и переходя в окись.

Крепкий нашатырный спирт растворяет гидрат окиси меди с образованием васильково-синей жидкости, известной под названием *швейцеровой реактива* и обладающей замечательным свойством растворять целлюлозу (вату, фильтровальную бумагу). Если такой насыщенный раствор целлюлозы продавить через тонкое отверстие в слабую серную кислоту, то растворенная целлюлоза выделится опять в виде тонкой блестящей нити. Таким образом готовят искусственный шелк из хлопчатой бумаги.

Гидрат окиси меди слабое основание, и потому соли, образуемые этим основанием с сильными кислотами, показывают в водном растворе кислую реакцию вследствие гидролиза.

Соли меди. Известны две соли хлористоводородной кислоты: *хлористая и хлорная медь*, CuCl и CuCl_2 .

Первая соль получается при действии на закись меди концентрированной соляной кислоты, с которой образующаяся соль и растворяется. Если вылить полученный раствор в холодную прокипяченную воду, то хлористая медь выпадает в виде белого нерастворимого в воде творожистого осадка. Это вещество разлагается на свету, приобретая грязно-фиолетовую окраску, и зеленеет и волгнет на воздухе. При нагревании до 100° поглощает кислород и образует хлорокись, $\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{O}$, которая, однако, при более сильном нагревании (приблизительно до 400°) снова отщепляет кислород и опять превращается в хлористую медь.

Хлористая медь растворяется в аммиаке и образует бесцветную жидкость, обладающую способностью поглощать окись углерода и применяемую для этой цели в газовом анализе.

Купри-соль хлористоводородной кислоты, CuCl_2 , называемая также *хлорной медью*, образуется при накаливании меди в струе хлора в виде желто-бурой, расплывающейся на воздухе массы. Растворяя эту массу в воде, получают зеленую жидкость, из которой выкристаллизовывается при испарении водная соль состава $\text{CuCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Разбавлением зеленый цвет раствора переводится в голубой, — окраска общая всем растворам купри-солей и присущая, следовательно, двувалентному катиону Cu^{++} . Зеленая окраска концентрированных растворов получается от смешения голубого цвета свободных медных ионов с желтобурым недиссоциированной хлорной меди.

Соли сероводородной кислоты. Соответственно двум окислам имеются и два сернистых соединения меди: купри- и купро-соли CuS и Cu_2S . Первая получается при осаждении купри-солей сероводородом в виде черного, нерастворимого в разбавленных кислотах осадка, который на воздухе весьма легко окисляется, а при нагревании без доступа кислорода отщепляет серу и переходит в купро-соль, Cu_2S . Последнее соединение встречается в природе в виде медного блеска и может быть получено сжиганием меди в парах серы или стиранием взятых в должных количествах порошковатых элементов.

Сернокислая купри-соль или *медный купорос*, $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$, образуется иногда в природе при окислении медных колчеданов, из которых добывается и техническим путем при осторожном обжиге. Чистую сернокислую медь получают растворением химически чистого металла в крепкой серной кислоте и последующей кристаллизацией из воды.

Медный купорос представляет большие, синие, блестящие кристаллы триклинической системы. В 100 гр. комнатной воды растворяется около 40 гр. соли, при кипении в 5 раз больше. При осторожном нагревании соль теряет 4 молекулы воды, а при более сильном и совсем обезвоживается, превращаясь тогда в белый порошок, который, однако, снова синееет на влажном воздухе, поглощая воду. Иногда эту безводную соль применяют для осушения водного спирта, что, впрочем, может быть достигнуто и другими способами (поташом, известью).

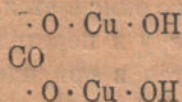
Из растворов медного купороса медь довольно легко может быть выделена различными способами в чистом виде: при помощи белого фосфора, напр., или гидросернистого натрия, а также и действием металлов цинка, железа и др. Медный купорос употребляется для гальваностегии и гальванопластики, которые ведутся в данном случае совершенно в тех же условиях, как и при никелировании.

С сернокислыми солями щелочных металлов медный купорос образует двойные соли, кристаллизующиеся с 6-ю мол. воды и изоморфные с соответственными солями магния.

Аммиак осаждает из растворов медного купороса синий осадок, растворяющийся в избытке реактива с темно-синим цветом. Этот раствор содержит сложные двувалентные катионы $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}$ и при разбавлении спиртом осаждает нерастворимую в нем соль состава $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. При нагревании эта соль теряет воду и часть аммиака и превращается в другую, тоже со сложным катионом состава $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$.

Азотнокислая медь — синие легко растворимые кристаллы состава $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$.

Углекислые соли. При осаждении растворимых купри-солей углекислыми щелочами получается зеленая основная соль состава $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, строение которой мы можем себе представить следующим образом:



Это вещество употребляется как краска. Подобный же состав имеют природные соединения: малахит и медная лазурь. Нормальной углемедной соли неизвестно.

Упомянем еще о *железисто-цианистой меди*, $\text{CuFe}(\text{CN})_6$, получаемой в виде красно-бурого осадка при действии желтой кровяной соли на растворы купри-солей. Мы уже встречались с этим веществом, как весьма удобным для приготовления полупроницаемых стенок.

Ртуть ($Hg = 200,6$). Ртуть единственный металл, остающийся жидким при обыкновенной температуре, так как точка плавления его лежит при $-38,7^\circ$. Изредка ртуть встречается в самородном состоянии, главная же ее руда сернистая ртуть или киноварь (HgS). Для получения металлической ртути киноварь обжигают; сера при этом сгорает, а ртуть улетучивается и сгущается в приемнике. Такая ртуть не совсем чиста, так как содержит в растворе примеси других металлов (свинца, олова, висмута). Для очищения сырую ртуть перегоняют в вакууме; примеси, как менее летучие, отделяются при этом в остаток. Ртуть можно также очистить, подвергая ее в мелкораздробленном состоянии действию окислителей (азотной и хромовой кислот, хлорного железа). Это осуществляется в изображенном на рисунке приборе: вытекающая тончайшей струей, ртуть падает мелкими брызгами через высокий слой окислителя и собирается в очищенном состоянии в подставленном внизу стакане. Примеси ртути успевают во время ее падения окислиться и перейти в раствор (рис. 70).

Чистая ртуть — блестящий серебристо-белый металл, застывающий при $38,7^\circ$ и кипящий под атмосферным давлением при 357° . При 100° давление паров ртути всего $0,27$ мм., при 20° только $0,0015$ мм.

Плотность ртути при $0^\circ = 13,59$; плотность ее пара указывает на молекулярный вес $Hg = 200$, равный атомному весу.

На воздухе ртуть сохраняется хорошо, при продолжительном нагревании покрывается, однако, с поверхности красным слоем окиси. С серой и галогенами ртуть реагирует уже при обыкновенной температуре. Соляная и разбавленная серная кислота не действуют на ртуть, крепкая же серная кислота растворяет ее при нагревании с выделением сернистого ангидрида и образованием сернокислой соли. Азотная кислота реагирует уже без нагревания. Со многими металлами ртуть образует амальгамы.

Ртуть, в каком бы виде ни была она поглощена организмом, оказывается ядовитой, и потому при работах с ртутью не следует забывать, что этот металл заметно испаряется уже при обыкновенной температуре.

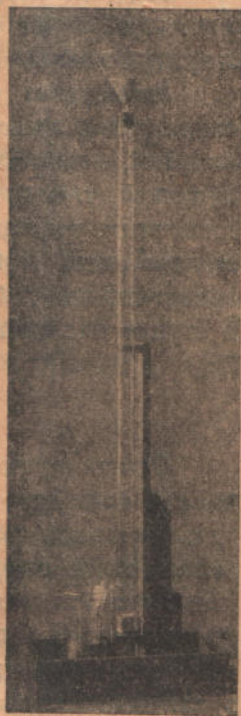


Рис. 70.

Ртуть может быть получена и в коллоидальных растворах электрическим распылением металла в воде или других жидкостях. Ртуть находит себе применение для наполнения термометров, барометров, при работах с газами, в медицине.

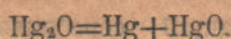
В последнее время вошли в употребление ртутно-дуговые кварцевые лампы, дающие свет, очень богатый ультрафиолетовыми лучами.

Многолинейный спектр ртути весьма ярок и характерен.

Ртуть продается в железных сосудах, содержащих 34,5 кило.

Подобно меди ртуть фигурирует как одно- и двухвалентный элемент и образует два вида элементарных ионов: меркуро-ион Hg^+ и ртути-ион Hg^{2+} .

Кислородные соединения ртути. Ртуть образует два кислородных соединения: *закись*, Hg_2O , и *окись*, HgO . Гидратов, отвечающих этим окислам, неизвестно, и в тех условиях, в которых они должны бы получаться, т.е. при осаждении растворимых меркуро- и ртути-солей щелочами, выпадают прямо безводные окислы: черная закись Hg_2O и желтая окись HgO . Закись ртути очень непостоянна: при слабом нагревании, под действием света, а также и при простом растирании в ступке она распадается на металл и его окись:



Окись ртути может быть получена еще и разложением азотно-кислой соли при осторожном накаливании, а также окислением самого металла продолжительным нагреванием на воздухе. Окись ртути, добытая этими способами, отличается по цвету от полученной осаждением: она красная, тогда как последняя желтая. Однако разница в цвете зависит в данном случае только от степени раздробленности: при осаждении кипящих растворов получается уже оранжевый осадок, а при тщательном истирании желтеет и красная окись. При нагревании окись ртути темнеет, приобретая фиолетовый оттенок, при охлаждении же становится бледно-желтой. При возвращении к обыкновенной комнатной температуре первоначальный цвет снова восстанавливается. Это явление (передвижение полосы поглощения лучей в спектре с изменением температуры) показывают многие цветные вещества, напр.: хромкалиева соль, сурик, киноварь и др.

Кислородные соединения ртути должны быть отнесены к очень слабым основным окислам, так как ртутные соли часто склонны к гидролизу и осаждают из растворов трудно-растворимые основные соли, напр.: $Hg(SO_4)_2$, $Hg(OH)_2$, $Hg(NO_3)_2$, $Hg(OH)_2$ и пр.

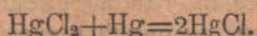
Соли ртути. Азотнокислые соли получают легко при растворении металла в азотной кислоте: разведенная кислота дает на холоде мер-

кур соль HgNO_3 , концентрированная же и при нагревании образует ртути-соль $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$.

Последняя при стоянии ее растворов над металлической ртутью превращается в первую. Обе соли растворимы, но склонны к образованию труднорастворимых основных солей.

Солянокислые соли резко различаются по своей растворимости: HgCl , или каломель, нерастворима, HgCl_2 , или сулема, растворима.

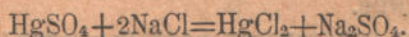
Каломель выпадает при встрече в растворах одновалентных ионов Hg^+ и Cl^- и может быть поэтому получена осаждением растворимых ртути-солей соляной кислотой или хлористым натрием. Каломель добывается также восстановлением сулемы металлической ртутью:



Тесную смесь этих веществ нагревают, образовавшаяся каломель возгоняется и, как нерастворимая, может быть затем отмыта от примешанной сулемы.

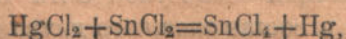
Каломель — бесцветное, возгоняющееся в кристаллах, нерастворимое вещество без вкуса и запаха. Плотность паров каломели отвечает формуле HgCl . Каломель несколько светочувствительна.

Сулема, HgCl_2 , возгоняется при нагревании тесной смеси серно-кислой ртути с хлористым натрием:

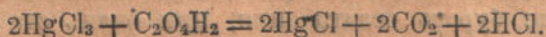


Сулема растворима в воде, спирте и эфире (в 100 ч. H_2O при $100^\circ - 54$ гр.), кристаллизуется бесцветными блестящими призмами, плавится при 287° и при 300 улетучивается. Плотность паров сулемы отвечает формуле HgCl_2 .

Растворы сулемы довольно легко восстанавливаются различными восстановителями до каломели или даже до металлической ртути. Так, хлористое олово реагирует, напр., следующим образом:



а щавелевая кислота действует по такому уравнению:

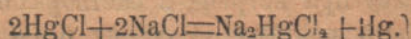


Последняя реакция идет с заметной скоростью лишь на свету, химическое действие которого может быть даже измерено по количеству освобожденного углекислого ангидрида.

Сулема — сильный яд и находит себе применение как энергично действующее антисептическое средство. С хлористоводородными солями щелочных металлов сулема образует сложные соли состава

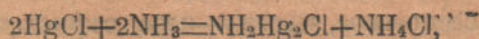
NaHgCl_3 и Na_2HgCl_4 . В растворах эти соли отщепляют сложные анионы HgCl_3^- и HgCl_4^{2-} и являются, следовательно, щелочными солями ртутно-хлористо-водородных кислот, H_2HgCl_4 и HHgCl_3 . Последняя получена и в свободном состоянии.

Соли этих кислот получают при действии крепких растворов поваренной соли на каломель. В последнем случае выделяется одновременно и металлическая ртуть:



Аммиак осаждает из растворов сулемы белый осадок состава NH_2HgCl ; это соединение можно рассматривать как хлористый аммоний, в котором два атома водорода замещены двувалентной ртутью.

При действии аммиака на каломель получается черное вещество, вероятно, аналогичное вышеприведенному составу $\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{Cl}$. Реакция не выражается, однако, вполне уравнением:



так как одновременно выделяется и свободная ртуть. По этой реакции каломель легко отличить от других нерастворимых хлористых металлов.

Обе хлористоводородные соли ртути находят себе значительное применение в медицине.

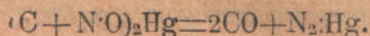
Из солей других галогеноводородных кислот (известны HgBr , HgJ , HgBr_2 и HgJ_2 , фтористых соединений неизвестно), упомянем еще об *иодистоводородной ртути-соли*, HgJ_2 . Эта соль выпадает от прибавления раствора иодистого калия к раствору сулемы в виде желтого осадка, который быстро переходит в красный. Изменение цвета связано в данном случае с переменной кристаллической формы. Желтая модификация устойчива при высокой температуре, красная при низкой; точка перехода лежит около 127° . В избытке иодистого калия HgJ_2 растворяется с образованием бесцветной соли K_2HgJ_4 . В этом соединении ртуть входит уж в состав сложного двувалентного аниона HgJ_4^{2-} . Щелочной раствор соли (щелочь в данном случае, конечно, не осаждает окиси ртути) употребляется как реактив на аммиак, который вызывает образование бурого осадка или, при очень слабых концентрациях, бурого окрашивания жидкости (нэсслеров реактив).

HgJ_2 получается и непосредственным соединением паров йода со ртутью.

Обе *сернокислые* ртути- и ртути-соли, Hg_2SO_4 и HgSO_4 , образуются при действии на металл нагретой серной кислоты. Последняя соль получается при избытке кислоты. Водю обе соли гидролизуются с образованием основных солей.

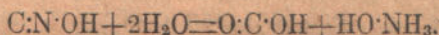
С серой ртуть образует только одно соединение HgS , известное, однако, в двух различных видоизменениях. При осаждении сероводородом получается черная аморфная *сернистая ртуть*, которая при стоянии переходит постепенно в красную кристаллическую. Последняя встречается в природе и известна под именем *киновари*.

В заключение упомянем еще о *гремучей ртути*. Под этим названием разумеют ртутную соль гремучей кислоты, имеющей такой состав $C:N\cdot OH$. Соль производится от двухвалентного металла и потому выразится формулой $Hg(O\cdot N\cdot C)_2$. Получают это соединение бурной реакцией спирта на раствор ртути в азотной кислоте. Гремучая ртуть— белое, кристаллическое, нерастворимое в воде, сильно эндотермическое вещество. Теплота его образования—62,9 Кал. В сухом состоянии оно взрывает от удара и нагревания (выше 163°) и отличается сильным разрушительным действием. При взрыве соль распадается по такому уравнению:



Разбавленные кислоты выделяют из гремучей ртути свободную кислоту, которая тотчас же распадается на гидросиламин и кислоту муравьиную.

Н

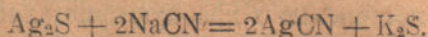


Свободная гремучая кислота очень летуча, обладает едким запахом и столь же ядовита, как синильная кислота.

Гремучая ртуть служит затравкой для других взрывчатых веществ (динамита). Известны и другие соли гремучей кислоты (фульминаты), так, напр., кадмиева $Cd(C\cdot N\cdot O)_2$, таллиева $Fe(C\cdot N\cdot O)$, медная $Cu(C\cdot N\cdot O)$.

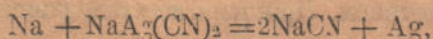
Серебро ($Ag=107,88$). Серебро встречается в природе в самородном состоянии, а также и в рудах, из которых следует отметить серебряный блеск (Ag_2S) и роговое серебро ($AgCl$). Часто содержат серебро и свинцовые руды, и выплавленный из них металл представляется иногда выгодным перерабатывать на серебро. Делается это таким образом. Чистый свинец затвердевает при более высокой температуре, чем сплав его с серебром. Поэтому, расплавив серебряноносный свинец, дают ему охладиться и вычерпывают образовавшиеся на поверхности кристаллы чистого свинца. Достаточно обогатив многократным повторением этой операции сплав серебром, по крайней мере, до 0,5%, подвергают металл окислительной плавке, при чем свинец сгорает на счет кислорода воздуха в окись, поглощаемую пористым подом печи, а серебро остается свободным.

Из рогового серебра металл выделяется железом, свинцом или ртутью, из серебряного блеска извлекается сначала цианистым натрием по такому уравнению:



Полученное цианистое серебро растворяется затем в избытке цианистого натрия и образует соль $\text{NaAg}(\text{CN})_2$ по уравнению: $2\text{AgCN} + 2\text{NaCN} = 2\text{NaAg}_2(\text{CN})_2$; из последней соли можно выделить уже серебро электролизом.

Катионом этой соли является Na ; серебро же входит в состав сложного аниона $\text{Ag}(\text{CN})_2'$; при электролизе поэтому на катоде осаждается сначала натрий, но он тотчас же реагирует с растворенной солью таким образом:



при чем и выделяется металлическое серебро.

Если анод будет взят серебряный, то анионы $\text{Ag}(\text{CN})_2'$, действуя, на него растворяющим образом, дадут AgCN , которое с избытком цианистого натрия вновь образует соль $\text{NaAg}(\text{CN})_2$. Эту соль при серебряном аноде можно с удобством употреблять для гальваностегии.

Внешний красивый вид серебра, его способность хорошо полироваться и вытягиваться, его большая стойкость на воздухе не только на холоду, но и при нагревании,—общеизвестны. Будучи весьма мягким, серебро в то же время достаточно прочно: двумиллиметровая серебряная проволока рвется лишь при нагрузке в 85 кило. В безвоздушном пространстве серебро плавится при 961° , в открытых сосудах, однако, уже при 955° , при чем оно поглощает кислород, который отдает затем при застывании (металл при этом разбрызгивается). При 2050° серебро перегоняется; плотность перегнанного металла 10,575. Из всех металлов серебро наилучший проводник электричества и тепла.

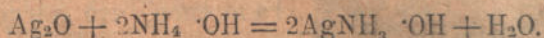
Разведенные кислоты, кроме азотной, не действуют на серебро, крепкая серная кислота растворяет его при нагревании с выделением SO_2 . Щелочи даже в расплавленном состоянии не действуют на серебро, галогены (Cl , Br , J) и сероводород реагируют с ним уже при обыкновенной температуре. Действием сероводорода обуславливается почернение серебра, употребляемого в домашнем обиходе (Ag_2S черного цвета).

Серебро может быть получено и в коллоидальном состоянии и образует тогда желтовато-серый гидрозол. При рассматривании этой бурой жидкости в ультрамикроскоп открывается интересная картина:

на черном фоне движутся сверкающие пурпурным и фиолетовым светом звездочки. Часть металла находится в таком гидрозоле, повидимому, в окисленном состоянии.

Серебро—одновалентный металл и образует бесцветные одновалентные катионы Ag. Сообразно этой валентности типы серебряных соединений таковы: Ag_2O , Ag_2S , Ag_2SO_4 , $AgCl$, Ag_2CO_3 и т. д.

Кислородные соединения серебра. При вливании щелочи в раствор серебряной соли образуется бурый осадок *оксида серебра*, Ag_2O , которая растворяется, однако, несколько (около 1 гр. в 3-х литрах) в воде, сообщая раствору сильные основные свойства. Содержащийся в таком растворе гидрат окиси серебра, $AgOH$, представляет, следовательно, сильное основание, что и подтверждается отсутствием гидролиза у серебряных солей. При нагревании окиси серебра она теряет кислород и оставляет металлическое серебро. В аммиаке окись серебра растворяется с образованием сложных катионов $AgNH_3$ по уравнению:



Черная *перекись*, AgO , образуется на серебряной пластинке под действием озона.

Самая обычная из растворимых серебряных солей — *азотнокислое серебро*, $AgNO_3$. Эта соль получается растворением металлического серебра в разведенной азотной кислоте и последующей кристаллизацией при упаривании раствора. Образующиеся при этом прозрачные кристаллы ромбической системы легко растворимы в воде (в 100 гр. при 0° 122 гр. соли) и спирте (в 100 гр. горячего спирта 25 гр. соли), плавятся при 200° , от действия света и в воздухе не изменяются, но при соприкосновении с органическими веществами восстанавливаются на свету в серебро и потому чернеют.

Азотнокислое серебро поступает в продажу и в сплавленном состоянии (палочками) и носит тогда название ляписа или адекого камня (*lapis infernalis*).

Тканями нашего тела азотнокислое серебро восстанавливается до металлического серебра как при наружном употреблении (прижигание), так и при внутреннем. В последнем случае при продолжительном употреблении наступает так называемая аргирия, т. е. черно-синяя окраска кожи. Азотнокислое серебро является исходным материалом для получения других серебряных соединений и служит также для наводки зеркал. Образование серебряного зеркала легко показать, если к раствору азотнокислого серебра, налитому в тщательно вымытую колбу, прибавить сначала немного щелочи, затем столько аммиака, чтобы полученный осадок вновь растворился, и, на-

конец, виноградного сахара в качестве восстановителя. Восстанавливающееся при слабом нагревании из раствора серебро оседает тогда на стенках колбы сплошным зеркальным слоем. Азотнокислое серебро изоморфно с азотнатриевой солью.

При кипячении растворов ляписа с металлическим серебром образуется *азотистосеребряная соль*, AgNO_2 . Из *солей галогеноводородных кислот* только фтористое серебро, AgF , легко растворимо в воде остальные нерастворимы и выпадают в виде творожистых осадков при встрече ионов серебра и соответственных галогенов. AgCl белого цвета, AgBr и AgI желтоватого. В растворах тиосернистого натрия, цианистого калия, а также в аммиаке эти соли растворимы, при чем хлористое и бромистое серебро растворяются в водном аммиаке,

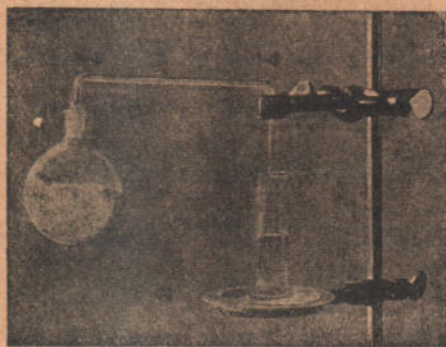


Рис. 71.

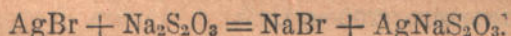
а иодистое—только в жидком безводном. На свету эти осадки темнеют. Реакция идет с отщеплением галогенов, что легко демонстрировать на хлористом серебре следующим образом.

В показанный на рисунке плоский (рис. 71) стеклянный сосуд, снабженный газоотводной капиллярной трубкой, помещают некоторое количество хлористого серебра и, опустив капилляр в раствор иодистого калия, выставляют сосуд на свет. По мере того, как хлористое серебро темнеет, из капилляра выделяется газ, вытесняющий из иодистого калия иод, который и обнаруживается по характерной реакции с крахмалом. Газ этот, очевидно, хлор. Если разложение хлористого серебра на свету вести в запаянном сосуде, то реакция через некоторое время останавливается, а в темноте идет назад. Мы имеем, следовательно, дело с обратимым процессом. Разложение происходит только под влиянием ультрафиолетовых, фиолетовых и синих лучей. Что касается до состава того чернофиолетового вещества, которое образуется из хлористого серебра на свету, то мнения здесь различны: одни считают его за полухлористое серебро, Ag_2Cl , другие—за твердый раствор металлического серебра в хлористом, или думают даже, что металлическое серебро просто адсорбировано на хлористом.

Наиболее светочувствительно бромистое серебро, наименее иодистое, хлористое занимает среднее место, ближе, однако, к бромистому.

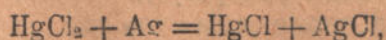
стому. Бромистое и хлористое серебро играют большую роль в *фотографии*. Фотографические пластинки содержат в своем чувствительном слое бромистое серебро и готовятся следующим образом. Водный раствор ляписа смешивается с таким же раствором бромистого аммония, содержащим еще некоторое количество желатины; образуется эмульсия мелкоразделенного бромистого серебра, после чего масса застывает. Ее промывают затем водой для удаления оставшегося бромистого и вновь образовавшегося азотнокислого аммония, оставляют некоторое время „созреть“, после чего бромистое серебро делается крупнозернистым и масса непрозрачной; наконец плавят и наливают тонким слоем на стекла или целлулоидные пленки.

После „экспозиции“ пластинки в фотографической камере, светочувствительный слой видимо совершенно не изменяется. Однако, он уже заключает в себе скрытое изображение, которое может быть „проявлено“ погружением пластинки в раствор проявителя (обыкновенно органический восстановитель: гидрохинон, пирогаллол, амидофенол и др.). Проявитель восстанавливает желтое бромистое серебро в черное металлическое, но лишь на тех местах, куда падал свет, и тем сильнее или слабее, чем сильнее или слабее было освещение. В результате получается обратное изображение или негатив, на котором наиболее темные места будут отвечать в действительности наиболее светлым и наоборот. При образовании скрытого изображения желатина играет, несомненно, большую роль, фиксируя отщепляемый бром. Прежде, чем выносить такой негатив на свет, необходимо еще его „фиксировать“, т.-е. удалить с него неразложившееся бромистое серебро. Это делается погружением пластинки в раствор тиосульфата натрия, которая реагирует с бромистым серебром по следующему уравнению:



Последняя сравнительно мало растворимая соль образует с избытком закрепителя легко растворимую соль состава $2\text{AgNaS}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, которая и смывается с негатива, в результате чего последний уже теряет всякую чувствительность к свету.

Если негатив вышел слаб, то его можно усилить, обработав сулемой, а затем аммиаком. При этом сначала происходит такая реакция:



а потом такая:



Смесь двух последних веществ совершенно черного и более густого цвета, чем удаленное с пластинки серебро, вследствие чего негатив и усиливается.

Если желают ослабить негатив, то извлекают из него часть серебра промыванием раствором цианистого калия. Для получения прямого изображения (позитива) под негатив подкладывают бумагу или стекло, покрытые светочувствительным слоем (обыкновенно состоящим из хлористого серебра в желатине или яичном белке) и выдерживают эту комбинацию на свету до получения отпечатка желаемой силы. Этот позитив необходимо, конечно, фиксировать так же, как это делают с негативом, но, предварительно, его погружают еще в раствор хлорного золота с целью придания снимку более приятного тона. Серебро позитива заменяется при этом золотом, которое в очень мелко разделенном состоянии, в каком оно здесь является, имеет чернофиолетовый цвет. Тщательное промывание снимков заканчивает фотографический процесс.

Мы уже упоминали, что обыкновенные бромосеребряные пластинки чувствительны только к наиболее преломляемым лучам спектра, начиная с синих. Поэтому снимки на таких пластинках не могут передать различия в оттенках между красными, желтыми и зелеными цветами, которые все выходят одинаково темными. Этого можно, однако, избежать, употребляя так называемые „ортохромные“ пластинки, получаемые из обыкновенных погружением их в растворы некоторых органических красящих веществ (эозин, эритрозин, цианин и др.). Краска, фиксируясь на пластинке, делает эту последнюю чувствительной и к лучам, поглощаемым краской.

В настоящее время имеются в продаже пластинки с равномерной чувствительностью ко всем лучам, начиная от ультракрасного (800 μ) и до ультрафиолетового (200 μ).

В заключение упомянем еще о *сернистом серебре*, Ag_2S , которое встречается в природе в виде серебряного блеска и может быть получено сплавлением серебра с серой или осаждением растворимой серебряной соли сероводородом. Это же вещество образуется на поверхности серебряных предметов под действием сероводорода воздуха или при соприкосновении с содержащими серу пищевыми веществами (яичный белок). Иногда налет сернистого серебра производят и искусственно (так называемое „оксидированное“ серебро).

Рассмотренные нами три элемента—медь, серебро и ртуть—проявляют между собою несомненное сходство. Все они настолько бла-

городны, что могут встречаться в природе в самородном состоянии, весьма легко выделяются в чистом виде из своих солей, а окислы их более или менее легко отдают свой кислород при нагревании. Медь и ртуть фигурируют как одно- и двухвалентные элементы, серебро почти всегда одновалентно. Хлористые соединения этих металлов типа Me_2Cl трудно растворимы в воде, бесцветны и светочувствительны. Гидраты окислов очень непостоянны, так что у серебра и ртути при обыкновенной температуре они вовсе не существуют, а у меди легко распадаются с выделением воды

Однако гидрат окиси серебра является сильным основанием в противоположность соответственным гидратам меди и ртути, и серебряные соли, будучи сильно ионизированными в растворах, не показывают никакого гидролиза и не образуют основных солей. Это сближает серебро со щелочными металлами, с солями которых некоторые серебряные соли изоморфны. Подобным же образом и медь обнаруживает некоторое сходство с магнием и железом, а ртуть—с кадмием.

Вот сопоставление некоторых постоянных для рассмотренных трех металлов.

	Ат. вес	Плот.	Т. пл.	Т. кип.
Cu	63,57	8,9	1083°	1500°
Ag	107,88	10,6	961°	2050°
Hg	200,6	13,59	— 38,7°	357°

Выше мы указывали, что рассмотренные нами три металла весьма легко выделяются в чистом виде из своих солей, и связывали это свойство с известной степенью „благородства“ данных металлов. Действительно, если мы опустим цинковую пластинку в раствор соли одного из названных элементов, то эти последние будут вытесняться из раствора, переходя из состояния иона в металлическое, а цинк будет одновременно растворяться, переходя из металлического состояния в ионизированное. Цинк, таким образом, обладает большим стремлением к переходу из металлического состояния в ионизированное чем медь, ртуть и серебро, и является менее благородным металлом, чем три последние. Однако и они неодинаково благородны. Это мы видим, напр., из того, что медь сама может вытеснять ртуть и серебро из их солей и обладает, следовательно, большим, чем эти металлы, стремлением к ионизации. Мы уже знаем, что, испытав таким образом различные металлы, мы можем в результате расположить их в ряд, в котором каждый член способен вытеснить все последующие

из их солей и сам, наоборот, будет вытесняем всеми предыдущими. Благородство металла тогда тем полнее, чем ниже он стоит в этом ряду и чем слабее его стремление к ионизации (электропроводство). Вот каким образом располагаются в этом смысле металлы:

Калий.
 Натрий.
 Магний.
 Алюминий
 Марганец.
 Цинк.
 Кадмий.
 Таллий.
 Железо.
 Кобальт.
 Никкель
 Олово.
 Свинец.
 Медь.
 Ртуть.
 Серебро.
 Палладий.
 Платина.
 Золото.

Высаждение одного металла другим идет само собой и сопровождается, следовательно, уменьшением свободной энергии, которая выделяется обыкновенно в виде тепла. Однако, возможно приспособить эту реакцию и для получения электрической энергии, что и имеет место в *гальванических элементах* типа Даниэля. Элемент Даниэля состоит, как известно, из двух металлов, цинка и меди, погруженных в растворы соответственных сернокислых солей, цинкового и медного купоросов; растворы эти для избежания быстрого смешивания разделены между собою пористой глиняной перегородкой.

При соединении цинка с медью металлическим проводником в элементе начинается реакция, выражающаяся тем, что цинк растворяется, а медь выделяется из раствора. Одновременно наблюдается электрический ток во внешнем проводнике от меди к цинку, внутри же элемента от цинка к меди. Происходящая в элементе реакция есть высаждение меди цинком и кратко она может быть выражена таким уравнением:



Ион меди, превращаясь в металл, теряет свой заряд, который приобретает цинк, переходя из металла в ион. Но так как первый и

второй процессы протекают в различных местах, то указанный обмен зарядами может осуществиться только путем передвижения электричества в виде тока.

Конечно, гальванические элементы могут быть скомбинированы из различных пар металлов: вместо цинка мы можем взять, напр., кадмий или железо, вместо меди—ртуть или серебро. В каждой паре металл, выше стоящий в приведенном нами ряду, будет играть роль катода. Предположим, что мы составили три гальванических пары, катодом во всех трех случаях является цинк, анодом же у первого элемента служит медь, у второго — ртуть, у третьего — серебро. При работе этих элементов цинк будет растворяться, и пусть наши пары проработали столько времени, что в каждой из них растворилось по грамм-эквиваленту цинка, т.-е. по $\frac{65,37}{2}$ гр. Спрашивается, одинаковое ли количество электрической энергии доставили за это время наши элементы.

Ответ на этот вопрос должен быть отрицательный.

В самом деле, при растворении одного грамм-эквивалента цинка освобождается, несомненно, одно и то же количество энергии, но при высаждении грамм-эквивалента меди, ртути и серебра поглощаются, конечно, различные количества энергии, ибо мы знаем, что серебро и ртуть легче восстанавливаются из своих солей, чем медь. Таким образом, при комбинации цинк-серебро должно получиться больше электрической энергии, чем в паре из цинка и меди.

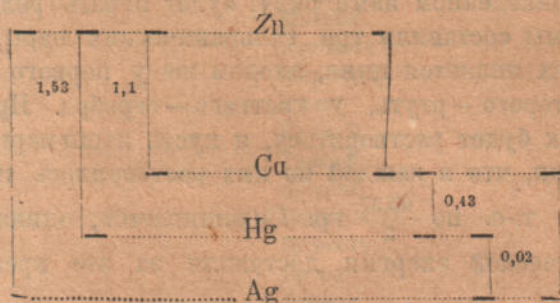
С другой стороны, мы знаем, что с эквивалентными количествами ионов передвигаются равные количества электричества. Во всех наших трех элементах за время их работы передвинулись, следовательно, одинаковые количества электричества. Таким образом, количества электричества одинаковые, а количества полученной электрической энергии различные. Но это мыслимо только в том случае, если не одинаков другой фактор энергии, т.-е. ее напряжение. И, действительно, непосредственное измерение напряжения в трех названных нами гальванических парах при помощи вольтметра показывает, что оно весьма различно, а именно:

Серебро-цинк . . .	1,54	вольт.
Ртуть-цинк . . .	1,52	„
Медь-цинк . . .	1,10	„

Этим напряжениям будет, следовательно, пропорциональна электрическая энергия, доставляемая каждым из элементов при растворении в нем одного грамм-эквивалента катода. Но так как полученная электри-

ческая энергия представляет в данном случае результат работы внутренней химической, свободной энергии, то найденные напряжения могут служить мерой и для этой последней.

Мы видим, что напряжения гальванических пар тем сильнее, чем далее отстоят друг от друга составляющие их металлы в вышеприведенном ряду:



Если мы измерим теперь напряжения в парах:

$$\text{Cu} - \text{Zn} = 1,10$$

$$\text{Hg} - \text{Cu} = 0,43$$

$$\text{Ag} - \text{Hg} = 0,02,$$

то заметим, что сумма всех трех равна напряжению Ag—Zn, сумма двух последних—напряжению Ag—Cu, сумма двух первых—напряжению Hg—Zn. Таким образом, если нам известны напряжения серебра, ртути и меди относительно цинка, то напряжения при комбинации первых трех между собою получатся прямо из разности найденных ранее величин.

Цинк выбран в данном случае, конечно, совершенно произвольно, и мы могли бы произвести наши измерения относительно какого-либо другого элемента. Найденные цифры во всяком случае характеризовали бы сравнительное стремление исследованных металлов к ионизации, и по величине их можно бы расположить металлы в ряд, тождественный с вышеприведенным.

XXVI.

Золото, платина и платиновые металлы.

Золото и его соединения. Извлечение и свойства золота. Хлорное золото и аури хлористо-водородная кислота. Гидрат окиси золота и ауранты. Окись золота. Платина и ее соединения. Свойства платины. Хлорная платина и платино-хлористо-водородная кислота. Окись платины, ее гидрат. Хлористая платина и платино-хлористо-водородная кислота. Закись платины и ее гидрат. Платиновые металлы: рутений, родий, палладий, осмий, иридий. Сооставление констант рассмотренных металлов.

В характере металлов золота и платины, к рассмотрению которых мы теперь обращаемся, совокупность свойств, обозначенная нами словом благородство, выражена наиболее ярко. Эти элементы обладают наименьшим стремлением к ионизации и помещаются поэтому в самом конце вышеприведенного ряда металлов. Сообразно этому они в высшей степени легко вытесняются из своих соединений в чистом виде, не соединяются непосредственно с кислородом ни при какой температуре и встречаются в природе в самородном состоянии.

Золото (Au—197,2). Золото в виде мелких зерен встречается в твердой кварцевой породе и в образовавшемся из нее путем раздробления золотоносном песке.

Такой песок можно обогатить промыванием быстро текущей водой, которая уносит удельно более легкие сравнительно с золотом частички кварца. Затем металл можно извлечь различными способами. Путем амальгамации золото извлекается ртутью и остается в свободном состоянии после отгонки последней. При помощи хлорной воды золото может быть переведено в хлористоводородную соль, раствор которой при простом фильтровании через древесный уголь высаждает на нем золото; после сжигания угля из полученной золы легко выплавить металлическое золото. Наконец цианистый калий в присутствии в здуха переводит золото в соль состава $\text{KAu}(\text{CN})_2$, которая разлагается электролизом с выделением благородного металла так же, как и аналогичная соль серебра.

Характерный желтый цвет и сильный блеск золота общеизвестны. Этот металл столь же мягок, как серебро, и в высшей степени вязок: может быть расплюсчен в тончайшие просвечивающие зеленым цветом листочки (толщиной 0,1 μ .) и вытянут в проволоку, 146 метров которой весят всего 6 сантимгр. Плавится золото при 1063° и, будучи нагрето выше точки плавления, заметно улетучивается с образованием желто-зеленого пара. При медленном остывании расплавленного золота оно кристаллизуется в кубах и октаэдрах. Плотность золота 19,32 (при $17,5^{\circ}$). Путем восстановления слабых растворов золотых солей, а также при электрическом распылении металла в воде, золото может быть получено в коллоидальном состоянии. Образующиеся при этом коллоидальные растворы красного и пурпурного цветов содержат золотые частички размерами 0,1—150 μ . В коллоидальном состоянии находится золото и в рубиновокрасном стекле и в так называемом кассиевом пурпуре, получаемом восстановлением золотой соли хлористым оловом. В последнем препарате золото растворено в оловянной кислоте. Из коллоидальных растворов электролиты высаждают золото в виде сине-черного порошка.

С кислородом золото непосредственно не соединяется. Кислоты соляная, серная и азотная на него не действуют, растворяет золото только царская водка благодаря содержанию в ней свободного хлора. Фтор, хлор и бром действуют на золото уже на холоду. Расплавленные щелочи и плавиковая кислота не влияют на золото.

Золото легко сплавляется с цинком, кадмием, ртутью, оловом, свинцом, медью, серебром. Практическое значение имеют сплавы с медью (красное золото) и серебром (желтое золото), к последнему для получения зеленоватого оттенка прибавляется еще иногда немного кадмия. Золотые монеты большинства культурных государств содержат 90% золота и 10% меди.

Золотые вещи в России изготовлялись обыкновенно 56-й пробы, т. е. содержат в фунте 56 золотников чистого золота.

Золото фигурирует как одно- и трехвалентный элемент, образуя соединения состава $AuCl_3$, $Au(OH)_3$, Au_2O_3 и $AuCl$, Au_2O , $Au(OH)$.

Наиболее важное соединение золота $AuCl_3$, хлорное золото; оно получается при действии хлора на золотой порошок при температуре 200° и представляет желтобурую расплывающуюся массу, растворимую с желтокрасным цветом в воде и спирте. Водный раствор показывает кислую реакцию и содержит кислоту H_2AuCl_4O , способную образовать серебряную соль состава Ag_2AuCl_4O . Таким образом, в этом растворе золото содержится преимущественно в виде сложных двувалентных анионов $AuCl_2O^-$.

Соединяясь с хлороводородом, хлорное золото дает аури-хлористоводородную кислоту состава HAuCl_4 . Соединение это образуется растворением золота в царской водке и при медленном упаривании раствора получается в длинных желтых игольчатых кристаллах с 4-мя мол. воды. Известны хорошо кристаллизующиеся соли этой кислоты со щелочными и щелочно-земельными металлами. Натриева соль ($\text{NaAuCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$) употребляется фотографами под именем „золотой соли“ для подцветки (виража) фотографических снимков. В растворах этих соединений золото опять-таки содержится в виде сложных анионов AuCl_4^- .

То же следует повторить и об упомянутой выше соли $\text{KAu}(\text{CN})_4$, диссоциирующей на ионы K и $\text{Au}(\text{CN})_4^-$; тогда как простой соли $\text{Au}(\text{CN})_3$ неизвестно.

Если добавить к этому, что хлористое золото, AuCl (получается нагреванием AuCl_3 в струе CO_2 до 185°), в воде нерастворимо, то можно сделать общее заключение о чрезвычайно малой склонности золота к образованию элементарных катионов.

Из растворов аури-хлористоводородной кислоты золото в высшей степени легко выделяется в свободном состоянии действием самых разнообразных восстановителей, как, напр., фосфора, фосфористой, сернистой и азотистой кислот, железа, меди и других металлов, железного купороса и многих органических веществ (формальдегида, спирта, щавелевой кислоты и пр.). Из растворов хлорного золота и аури-хлористоводородной кислоты едкие щелочи осаждают бурый гидрат окиси золота $\text{Au}(\text{OH})_3$, растворимый в избытке щелочи с образованием ауратов состава Me_2AuO_3 . Для едкого кали реакция протекает, следовательно, по такому уравнению:



Аурат калия получен и в кристаллическом виде.

Таким образом гидрат окиси золота обладает кислотными свойствами. Это обстоятельство в связи с вышеуказанной неспособностью золота к образованию элементарных катионов позволяет сделать заключение, что с чисто-химической точки зрения царь металлов проявляет весьма слабые металлические свойства. При нагревании гидрата окиси золота получается чернобурый нестойкий порошок окиси Au_2O_3 .

Платина ($\text{Pt} = 195,2$). Платина показывает несомненное сходство с золотом, обнаруживая, однако, иную валентность; этот благородный металл фигурирует как дву- и четырехвалентный, образуя соединения со слава PtO , PtCl_2 , $\text{Pt}(\text{OH})_2$ и PtO_2 , PtCl_4 , $\text{Pt}(\text{OH})_4$.

Подобно золоту платина обладает малой склонностью к образованию элементарных катионов и, наоборот, весьма охотно вступает в состав сложных анионов, как, напр., $PtCl_4^{2-}$, $PtCl_6^{4-}$, $Pt(CN)_4^{2-}$, $PtCl_4O^{2-}$ и др.

Платина встречается в природе в самородном состоянии (главные месторождения на Урале), но не в чистом виде, а в смеси с так называемыми платиновыми металлами, к которым относятся палладий, иридий, рутений, родий и осмий.

Платина представляет собой белый блестящий, обладающий приблизительно твердостью меди металл; точка плавления ее лежит при 1755° , плотность равна 21,48 (при 15°).

Платина хорошо куется и тянется, при белокашальном жаре куски ее могут свариваться.

На воздухе платина не изменяется и при сильнейшем жаре; кислоты соляная, азотная, серная и плавиковая на нее не действуют. В царской водке платина растворяется, но значительно труднее золота. Углекислые соли щелочных металлов можно безопасно плавить в платиновых тиглях, но расплавленные едкие щелочи действуют на платину (в особенности смесь едкого кали с селитрой). Точно так же нельзя прокаливать платиновые тигли в коптящем пламени, так как платина в этих условиях воспринимает углерод и становится хрупкой. Фосфор тоже реагирует с нагретой платиной.

Исключительная трудноплавкость платины и ее необыкновенная химическая прочность обуславливают значительное применение этого металла для тиглей, чашек, холодильников, электродов в лабораторной и заводской практике. Платина, употребляемая для этих целей, содержит обыкновенно некоторое количество иридия.

Надо вспомнить еще о сильном каталитическом действии, оказываемом платиной на некоторые реакции, протекающие между газообразными веществами. Действие это проявляется тем сильнее, чем больше развита поверхность платины, а потому металл этот в качестве катализатора и употребляется или в виде черного мелкого порошка (платиновая чернь) или в виде серой пористой массы (губчатая платина), которую получают иногда на каком-нибудь субстрате, на асбесте, на р. (платинированный асбест). Каталитическим действием на некоторые реакции (разложение перекиси водорода, напр.) обладает и коллоидальная платина, о получении которой была уже речь ранее.

Упомянулось также и о способности платины поглощать значительные количества водорода и в нагретом состоянии пропускать этот газ через себя. Заметим теперь, что поглощенный платиной водород может осаждать серебро из его солей, т.е. действует подобно сильно сжатому водороду.

Соединения платины. При растворении металла в царской водке образуется платино-хлористо-водородная кислота, H_2PtCl_6 , которая при упаривании раствора с большим избытком соляной кислоты может быть получена и в краснубурых кристаллах с 6-ю H_2O . С калием, аммонием, рубидием, цезием и серебром эта кислота образует трудно растворимые соли. Натриева соль ($\text{Na}_2\text{PtCl}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$) легко растворима. Растворы этой кислоты и солей ее содержат платину в виде сложных двухвалентных анионов состава PtCl_6^{--} .

При нагревании платино-хлористо-водородной кислоты в струе хлора до 360° получается хлорная платина PtCl_4 .

Растворяясь в воде, эта соль образует присоединением воды кислоту состава $\text{H}_2\text{PtCl}_4\text{O}$, которая может быть получена и в кристаллах с 4-мя мол. H_2O . Здесь мы опять имеем платину в виде сложного аниона $\text{PtCl}_4\text{O}^{--}$.

Если раствор хлорной платины нагреть со щелочью и прибавить затем уксусной кислоты, то выпадает краснубурый осадок гидрата окиси, $\text{Pt}(\text{OH})_2$, растворимый в щелочах с образованием платинатов производных от кислоты H_2PtO_3 .

Восстановлением таких платинатов формальдегидом легко получается платиновая чернь. Губчатая платина добывается прокаливанием аммонийной соли платино-хлористо-водородной кислоты. Осторожным нагреванием гидрата окиси платины получается ее черная окись, PtO_2 .

Кроме кислоты H_2PtCl_6 , известна еще платино-хлористо-водородная кислота состава H_2PtCl_4 ; она получается восстановлением предшествующей или растворением в соляной кислоте нерастворимой в воде хлористой платины, PtCl_2 , которую, в свою очередь, можно приготовить, пропуская хлор над нагретой до 300° губчатой платиной. Кристаллизующаяся в темнокрасных кристаллах калийная соль этой кислоты, K_2PtCl_4 , употребляется в фотографии для изготовления красивых платиновых отпечатков.

Из водных растворов этой соли щелочи осаждают черный, нерастворимый в щелочах гидрат закиси $\text{Pt}(\text{OH})_2$, переходящий при осторожном нагревании в серофиолетовую закись PtO . Окислы платины и гидраты их весьма легко отдают свой кислород и являются поэтому энергичными окислителями даже при обыкновенной температуре.

Упомянем еще в заключение о солях неизвестной в свободном состоянии платино-цианисто-водородной кислоты, $\text{H}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$. Соли эти очень хорошо кристаллизуются и красиво флюоресцируют. Калиева соль ($\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 + 3\text{H}_2\text{O}$) применяется для платинирования гальваническим способом, бариева ($\text{BaPt}(\text{CN})_4 + 4\text{H}_2\text{O}$) для изготовления экранов, светящихся под действием X-лучей и лучей, испускаемых радиоактивными веществами.

Мы уже упоминали ранее, что платина встречается в природе обычно в сопровождении нескольких сходных с ней редких элементов: иридия, осмия, палладия, родия и рутения, которые в силу этого обстоятельства и получили название платиновых металлов. Элементы эти можно разбить на две подгруппы таким образом:

- 1) рутений, родий, палладий,
- 2) осмий, иридий, платина.

Первая подгруппа объединяет более легкие металлы с удельными весами около 12 и с атомными весами:

$$\text{Ru} = 100,91, \quad \text{Rh} = 102,23, \quad \text{Pd} = 105,74.$$

Вторую подгруппу образуют более тяжелые металлы с плотностями около 22 и с атомными весами:

$$\text{Os} = 189,55, \quad \text{Ir} = 193,1, \quad \text{Pt} = 195,2.$$

Все эти металлы трудноплавки, но температура плавления в каждой подгруппе увеличивается с уменьшением веса пая, при чем элементы нижней строчки плавятся выше, чем над ними стоящие:

$$\begin{array}{lll} \text{Ru } 1950^\circ, & \text{Rh } 1920^\circ, & \text{Pd } 1550^\circ. \\ \text{Os } 2700^\circ, & \text{Ir } 2300^\circ, & \text{Pt } 1755^\circ. \end{array}$$

По отношению к кислотам средние элементы (родий и иридий) оказываются еще более стойкими, чем платина и золото; они не растворяются даже в царской водке. Зато палладий приближается уже к серебру, так как растворяется не только в царской водке, но и в азотной и в горячей серной кислотах. Отношение к кислороду у этих металлов также не одинаково: рутений и осмий довольно легко окисляются с образованием летучих окислов состава RuO_4 , OsO_4 , обладающих в газообразном состоянии нормальными плотностями, отвечающими приведенным формулам. У других платиновых металлов окислов такого типа неизвестно.

Палладий и иридий в мелкораздробленном состоянии также соединяются с кислородом, образуя распадающиеся при дальнейшем нагревании окислы PdO и IrO_2 .

Высшая валентность этих элементов падает в каждой подгруппе с возрастанием атомного веса; так для рутения и осмия она равна восьми, для родия и иридия—шести, для палладия и платины—четырем. Все эти элементы, подобно золоту и серебру, охотно образуют сложные анионы, вступая в соединение с хлором и цианом.

Платиновые металлы очень дороги, и стоимость их превышает цену платины иногда, как напр., для родия и рутения, в несколько раз.

Иридий, как уже упоминалось, применяется в сплавах с платиной, кроме того, окисел этого металла Ir_2O_5 идет так хорошо выдерживающая обжиг черная краска для фарфора и стекла.

Родий употребляется как примесь к позолоте на фарфоре для придания ей различных оттенков. Палладий служит иногда для наводки астрономических зеркал. Осмий применялся для ламп накаливания, но с успехом заменен в этой области еще более трудноплавким вольфрамом.

В заключение приводим сопоставление некоторых констант платиновых металлов с присоединением к ним еще золото и серебра. По своим свойствам и атомным весам золото занимает место позади платины во второй подгруппе, а серебро после палладия в конце первой подгруппы

	Плотн.	Т. плавл.	Валентность.
Рутений . Ru = 100,91	12,26	1950°	—, 2, 3, 4, 6, 7, 8.
Родий . . Rh = 102,23	12,6	1920°	—, —, 3, 4, 6.
Палладий.Pd = 105,74	11,9	1550°	— 2, 3, 4.
Серебро . Ag = 107,88	10,6	962°	1.
Осмий . . Os = 189,55	22,48	2700°	—, — 3, —, —, —, —, 8.
Иридий . . Ir = 193,1	22,42	2300°	—, 2, 3, 4, 6.
Платина . Pt = 195,2	21,48	1755°	—, 2, 3, 4.
Золото . . Au = 197,2	19,32	1063°	1, —, 3.

XXVII.

Благородные газы: гелий, неон, аргон, криптон, ксенон и нитон.

Мы только что занимались рассмотрением благородных металлов и уже ранее определяли благородство элемента, как малую охоту его к соединениям и способность легко выделяться из них в чистом виде. Идеально благородными элементами являются те газы, к рассмотрению которых мы теперь обращаемся. Эти элементы—гелий, неон, аргон, криптон, ксенон и нитон—совсем не вступают ни в какие соединения, не имеют поэтому никакого химического характера и сами по себе образуют отдельную группу элементов вполне индифферентных. Характеристика этих элементов основывается на изучении их физических свойств: плотности, точек перехода из одной фазы в другую, растворимости в разных жидкостях, светопреломляемости и, наконец, спектров. Линейные спектры их весьма характерны, и яркая желтая линия, принадлежащая гелию, была открыта еще в 1868 году Жансаном при спектроскопическом изучении хромосферы солнца, после чего Локьер и Франкланд высказали предположение, что на солнце находится неизвестный еще на земле легкий элемент, по плотности приближающийся к водороду; этот элемент тогда уже был назван гелием. На земле гелий был найден Рамсеем и Клеве в газах, выделяющихся при нагревании некоторых уран содержащих минералов, в особенности клевета. Из других благородных газов аргон был открыт в 1894 году Релеем и Рамсеем в воздухе, после чего Рамсей с своими сотрудниками при исследовании разных фракций жидкого воздуха открыл там криптон, неон и ксенон. Нитон—радиоактивный элемент; он выделяется из растворов, содержащих радиевы соли, и сначала получил от Резерфорда название эманации. Детально изучен этот элемент Рамсеем, который, убедившись в полном сходстве эманации с благородными газами, дал новому элементу имя нитона.

Так как все эти элементы ни в какие соединения не вступают, то нельзя непосредственно определить и их соединительные веса. Однако косвенным путем атомные веса их были найдены при помощи следующих соображений. Как известно, теплоемкость газа при постоянном давлении больше, чем при постоянном объеме. Отношение этих

теплоемкостей для идеального газа выводится равным $\frac{5}{3} = 1,667$.

Опыт показал, что близкие к этой величине отношения действительно получаются, но лишь для газов, молекулы которых одноатомны, для металлических паров напр. В то же время газы с более сложной молекулой показывают значительные отступления, которые становятся тем резче, чем из большего числа атомов составлена молекула данного газа. Вот, напр., несколько цифр.

Отношение теплоемкостей для ртути	1,666
„ калия	1,64
„ натрия	1,68
„ кадмия	1,67
„ кислорода	1,400
„ азота	1,402
„ двуокиси углерода	1,31
„ аммиака	1,30.

Изучение благородных газов обнаружило, что отношение теплоемкостей их таково же, как у одноатомных паров металлов, а именно от 1,64 до 1,68. Молекулы этих газов, следовательно, одноатомны, и молекулярные веса их, которые могли быть определены по плотности, являются в то же время и атомными весами. Вот сопоставление некоторых констант этих элементов, а также и содержание их в 1 куб. метре атмосферного воздуха.

	Атомный вес.	Температ. кипения.	Температ. плавления.	Плотность жидкости.	Содержание в одном куб. метре воздуха.
Гелий . .	He= 3,99	-268,5°	-272(?)	0,15	0,004 литра =0,00027 гр.
Неон . .	Ne= 20,2	-243°	-250°	1,24	0,012 „ =0,0134 гр.
Аргон .	Ar=39,88	-186,7°	-188°	1,212	9,4 =16,76 гр.
Криптон.	Kr=82,92	-151,7°	-169°	1,55	0,00005 „ =0,00019 гр.
Ксенон .	X =130,2	-150,9°	-140°	3,52	0,00001 „ =0,000035 гр.
Нитон .	Nt=222,4	—	-71°	5,7	— —

Как видно, в наибольшем количестве (около 1%) присутствует в воздухе аргон, все остальные благородные газы, вместе взятые, не составляют по объему и 0,002%.

Все эти элементы бесцветны, не обладают ни вкусом, ни запахом.

В одном литре воды растворяется при комнатной температуре около 14 куб. сант. гелия и 40 куб. сант. аргона.

Гелий, как уже упоминалось, получается из клевета при сплавлении тонко измельченного минерала с двуххромокалиевой солью. Этот элемент занимает по легкости второе место после водорода; показатель преломления гелия меньше, чем у всех других газов. Жидкий гелий обладает самыми низкими температурами кипения и критической (-268°). При помощи жидкого гелия, кипящего в пустоте, достигается самая низкая из доступных в настоящее время температур ($-271,5^{\circ}$).

О выделении гелия радиоактивными веществами будет речь в последней главе.

Первый элемент группы благородных газов, выделенный из воздуха, был аргон. При удалении из воздуха кислорода аргон, как вполне индифферентное вещество, оставался обыкновенно при азоте и, не влияя на химический характер последнего, увеличивал несколько его плотность. Эта подмеченная лордом Релей большая плотность атмосферного азота сравнительно с плотностью того же элемента, полученного из других источников, и навела на мысль о содержании в воздухе нового элемента, который и был затем выделен Рамсеем и Релеем. Аргон можно получить из воздуха, удаляя кислород и азот при помощи нагретых металлов кальция или магния или же связывая азот с кислородом по методу Кавендиша, который еще в 1785 году наблюдал, что весь атмосферный азот соединить с кислородом таким образом не удается: остается несвязанным около одного процента взятого объема воздуха.

Ксенон и криптон, как обладающие наиболее высокими точками кипения, скопляются в последних фракциях испаряющегося, жидкого воздуха. Неон и гелий, наоборот, составляют наиболее летучие примеси в сжиженном полученном из воздуха аргоне.

Периодический закон и естественная система элементов.

Периодический закон. Периоды, ряды, группы и подгруппы периодической таблицы. Постепенное изменение свойств элементов в таблице в вертикальном и горизонтальном направлении. Дополнение и исправление характеристики известных элементов и предсказание свойств новых элементов при помощи периодической системы. Недостатки периодической системы. Характерные x-лучи и атомные числа. Закон Мозеля.

При рассмотрении отдельных групп сходных между собою химических элементов мы каждый раз указывали на существование известной правильности в изменении свойств элементов в зависимости от возрастания величины их атомных весов. Эта правильность по отношению ко всей совокупности элементов была сформулирована в 1869 году

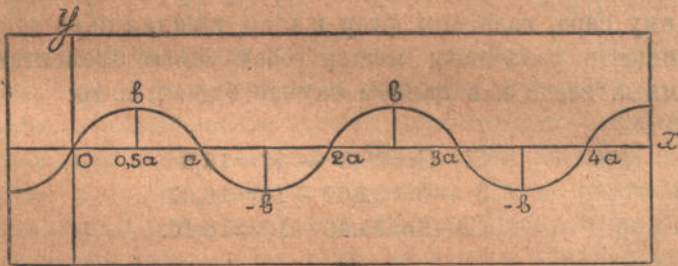


Рис. 72.

Д. И. Менделеевым в виде «периодического закона», положенного им затем в основу знаменитой периодической системы элементов.

Наглядный пример периодической зависимости одной величины от другой представляет волнообразная линия, известная под именем синусоиды (рис. 72).

Здесь при непрерывном возрастании абсциссы x ордината y получает значения, колеблющиеся между $+b$ и $-b$, при чем ординаты, отстоящие друг от друга на расстоянии 2α , имеют одинаковые величины. Прирост абсциссы, равный 2α , представляет, следовательно,

период, в течение которого ордината у получает все возможные величины между $+b$ и $-b$.

Периодическую повторяемость свойств элементов при увеличении их атомного веса подметить весьма легко. Стоит только написать элементы под-ряд по возрастающему весу их пая и отмсчать сходные элементы, обращая внимание на число разделяющих их простых веществ и на величину прироста атомного веса сходных элементов.

Вот последовательность шестнадцати элементов с весом пая, изменяющимся от 3,99 до 35,46:

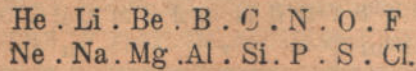
.	3,99	.	6,94	.	9,1	.	11	.	12	.	14,01	.	16	.	19	.	20,2	.	23	.	24,32	.	27,1	
.	He	.	Li	.	Be	.	B	.	C	.	N	.	O	.	F	.	Ne	.	Na	.	Mg	.	Al	
	1		2		3		4		5		6		7											

Если мы начнем с гелия (He=3,99), то увидим, что первый сходный с ним элемент группы благородных газов неон (Ne=20,2) отделен от гелия семью элементами, и атомный вес неона превышает атомный вес гелия на 16,11. Далее, отыскивая аналоги щелочного металла лития (Li=6,94), мы должны снова пропустить семь элементов, пока не дойдем до натрия, атомный вес которого (Na=23) опять-таки более атомного веса лития на 16,06. То же самое мы наблюдаем и для других элементов: углерод и подобный ему кремний, кислород и аналогичная ему сера, галогены фтор и хлор, каждая пара этих сходных простых веществ разделены между собою семью элементами, и приросты атомных весов и в данном случае близки к 16:

$$\begin{aligned} \text{Si} - \text{C} &= 28,3 - 12 = 16,3 \\ \text{S} - \text{O} &= 32,07 - 16 = 16,07 \\ \text{Cl} - \text{F} &= 35,46 - 19 = 16,46. \end{aligned}$$

Таким образом при возрастании веса пая приблизительно на 16 у девятого по порядку элемента мы встречаем уже повторение тех свойств, которые наблюдали у первого. Восемь элементов образуют, следовательно, период, в течение которого свойства простых веществ изменяются с возрастанием паявого веса определенным образом. При дальнейшем возрастании атомного веса наступает уже другой период, в котором изменение свойств элементов протекает аналогично тому, как оно шло в предшествующем периоде. Если мы подпишем один период под другим, то в вертикальных рядах расположатся сходные между собою элементы. Сделаем это для вышеприведенных 16-ти эле-

ментов, опять таки начиная с гелия, мы получим два периода и 8 групп, содержащих каждая по два сходных элемента:



Произведя такое распределение по периодам и группам, Менделеев и получил свою периодическую систему, которая и до сих пор осталась лучшим выражением периодической зависимости свойств элементов от величины их атомного веса.

Надо отметить тотчас же существенную разницу в характере этой зависимости от того геометрического примера, который приведен выше. Там при непрерывном возрастании абсциссы x на величину $2a$ ордината y получает все возможные значения, лежащие между $-b$ и $+b$, изменяясь непрерывно.

Иное наблюдается при периодическом изменении свойств элементов: здесь каждый период включает определенное число простых веществ, атомные веса и свойства которых изменяются скачками. Поэтому, если и можно говорить, что свойства элементов являются периодической функцией их атомного веса, то не следует забывать все-таки, что функция эта разрывная.

Присмотримся теперь внимательнее к менделеевской таблице.

Мы видим, что она состоит из 12-ти горизонтальных рядов и содержит 9 вертикальных групп, обозначенных цифрами:

О I II III IV V VI VII VIII.

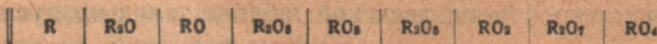
В первом ряду занимает место один водород, не вошедший ни в какой период. Второй и третий ряды отвечают двум выписанным нами ранее периодам, заключающим по восьми элементов; это—малые периоды, Вслед за ними идет большой период, состоящий из 18-ти элементов, расположенных в рядах четвертом и пятом. Далее опять такой же период, занимающий ряды шестой и седьмой. Восьмой ряд содержит мало элементов, девятый совсем пуст; десятый и одиннадцатый вновь образуют большой период, в котором, однако, много незанятых мест. В последнем, двенадцатом, ряду всего шесть элементов: литий, радий, актиний, торий, протактиний и уран.

Расположить элементы в таблицу оказалось, как видно, возможным, оставляя во многих местах пропуски, отвечающие неизвестным еще элементам. В первоначальной менделеевской таблице таких пропусков было еще больше: отсутствовали позже открытые элементы скандий, галлий, германий, радий, не было также и всех элементов нулевой группы. Недавно вошли в таблицу и радиоактивные элементы полоний, актиний и протактиний.

Периодическая система элементов Д. И. Менделеева.

Ряды.	ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ.											
	0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			
1	—	Водо-род. Н 1,088	—	—	—	—	—	—	—	—		
2	Гелий. He 3,99	Литий. Li 6,91	Бериллий. Be 9,1	Бор. B 11,0	Углерод. C 12,00	Азот. N 14,01	Кислород. O 16,00	Фтор. F 19,0				
3	Неон. Ne 20,2	Натрий. Na 23,00	Магний. Mg 24,32	Алюминий. Al 27,1	Кремний. Si 28,3	Фосфор. P 31,04	Сера. S 32,07	Хлор. Cl 35,46				
4	Аргон. Ar 39,98	Кальций. Ca 39,10	Цинк. Zn 65,37	Станций. Sc 45,1	Титан. Ti 48,1	Ванадий. V 51,0	Хром. Cr 52,0	Марганец. Mn 54,93	Железо. Fe 55,84	Кобальт. Co 58,97	Никель. Ni 58,68	Медь. (Cu)
5		Медь. Cu 63,57		Галлий. Ga 69,9	Германий. Ge 72,5	Мышьяк. As 74,96	Селен. Se 79,2	Бром. Br 79,92				
6	Бриллион. Kr 82,92	Рубидий. Rb 85,45	Стронций. Sr 87,63	Иттрий. Yt 88,7	Цирконий. Zr 90,6	Нобий. Nb 93,5	Молибден. Mo 96,0	—	Рутений. Ru 101,7	Родий. Rh 102,9	Палладий. Pd 106,7	(Ag)
7		Серебро. Ag 107,88	Кадмий. Cd 112,40	Индий. In 114,8	Олово. Sn 118,7	Сурьма. Sb 120,3	Теллур. Te 127,5	Иод. I 126,92				
8	Беснов. Xe 130,2	Цезий. Cs 132,81	Барий. Ba 137,37	Лантан. La 139,0	Церий. Ce 140,25	—	—	—	—	—	—	—
9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	—	—	—	Интербий. Yb 173,5	—	Тантал. Ta 181,5	Вольфрам. W 184,0	—	Осмий. Os 190,9	Иридий. Ir 193,1	Платина. Pt 195,2	(Au)
11		Золото. Au 197,1	Ртуть. Hg 200,6	Талий. Tl 204,0	Свянец. Pb 207,2	Висмут. Bi 208,0	Полоний. Po 230	—				
12	Нт 223	—	Радий. Ra 226	Активный. Ac 227	Торий. Th 232,15	Протактиний. Pa 230	Уран. U 238,2					

Высшие солеобразные окислы.



Высшие газообразные водородные соединения.



Прирост атомного веса сходных элементов в последовательных рядах не остается одинаковым. Так между третьим и вторым рядом он равен приблизительно 16-ти, но все же колеблется между 15,22 и 17,03; между четвертым и третьим колебания еще больше: от 15,75 до 19,96; между пятым и четвертым от 23,96 до 27,2. Два элемента последнего ряда превышают по атомному весу непосредственно над ними стоящие на 25,8 и 25,3.

Уже при беглом обзоре отдельных групп мы замечаем, что они действительно объединяют элементы, в более или менее глубоком сходстве которых мы уже успели убедиться при их изучении, и что валентность элементов возрастает при переходе от нижней группы к высшей, отвечая поставленному наверху номеру данной группы.

В виду переменной валентности большинства элементов необходимо заметить тотчас же, что за меру валентности в таблице принимается высший солеобразующий окисел в предположении, что в нем атомы кислорода обеими своими валентностями связаны с одним или двумя атомами данного элемента, как напр., это изображают следующие структурные формулы:

I	II	III	IV
Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2
$\text{Na} \cdot \text{O} \cdot \text{Na}$	$\text{Mg} : \text{O}$	$\text{O} : \text{Al} \cdot \text{O} \cdot \text{Al} : \text{O}$	$\text{O} : \text{Si} : \text{O}$
V	VI	VII	VIII
P_2O	SO_3	Cl_2O_7	OsO_4
		$\text{O} \quad \text{O}$	O
$\text{O} : \text{P} \cdot \text{O} \cdot \text{P} : \text{O}$	$\text{O} : \text{S} : \text{O}$	$\text{O} : \overset{\cdot\cdot}{\text{Cl}} \cdot \text{O} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{Cl}} : \text{O}$	$\text{O} : \overset{\cdot\cdot}{\text{Os}} : \text{O}$
$\ddot{\text{O}} \quad \ddot{\text{O}}$	$\ddot{\text{O}}$	$\ddot{\text{O}} \quad \ddot{\text{O}}$	$\ddot{\text{O}}$

Поэтому перекиси типа Na_2O_2 и BaO_2 не принимаются во внимание, так как с кислотами они образуют перекись водорода и построены, вероятно, так: $\text{Na} \cdot \text{O} \cdot \text{ONa}$ и $\begin{matrix} \cdot \text{Ba} \cdot \\ \text{O} - \text{O} \end{matrix}$

Общие формулы этих высших солеобразующих окислов помещены под каждой группой внизу таблицы.

O	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
R	R_2O	RO	R_2O_3	RO_2	R_2O_5	RO_3	R_2O_7	RO_4

В нулевой группе мы встречаем все так называемые благородные газы, отличающиеся, как известно, полной химической индифферентностью. Валентность их равна нулю, что и отмечено в названии группы.

В следующей I-ой группе объединены действительно сходные между собою одновалентные щелочные металлы:



Однако в той же группе помещены Cu, Ag и Au, которые, если и сходны в известной мере между собой, то уже, во всяком случае, резко отличаются от неблагородных щелочных металлов; да и формулы высших солеобразующих окислов меди и золота (CuO и Au_2O_3) не отвечают общей формуле первой группы. В виду этого Менделеев и указал на возможность помещения этих трех элементов еще в VIII-ой группе, где они и поставлены в скобках. Однако не мешает вспомнить, что все эти элементы могут фигурировать как одновалентные, при чем для серебра известен только один солеобразующий окисел Ag_2O , гидрат окиси серебра (существование его предполагается в водных растворах Ag_2O) является сильным основанием, а многие серебряные соли изоморфны с соответственными солями щелочных металлов. Во всяком случае, при рассмотрении элементов первой группы мы можем сделать два заключения: 1) не все входящие сюда элементы сходны между собою и 2) сходные элементы могут быть объединены в две подгруппы, в данном случае довольно резко отличающиеся одна от другой, а именно: щелочные металлы, Li, Na, K, Rb, Cs, и благородные металлы, Cu, Ag, Au. С этими двумя обстоятельствами в той или другой степени мы будем встречаться и при просмотре других групп. Первая подгруппа, как наиболее характерная для данной группы, может быть названа основной, вторая—побочной.

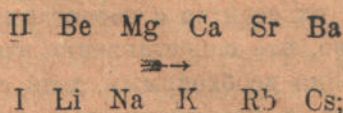
Во II-ой группе двувалентных элементов мы легко выделяем основную подгруппу весьма сходных между собою металлов Ca, Sr, Ba и Ra. Остальные элементы, металлы Be, Mg, Zn, Cd и Hg, образуют другую подгруппу, при чем обе подгруппы не различаются так резко, как в предшествующей группе. Бериллий и магний одинаково могли бы быть отнесены к основной подгруппе, зато ртуть мало подходит сюда по своим свойствам, так как она, вообще говоря, очень близка к меди и может фигурировать и как одновалентная.

Обращаясь к III-ей группе, мы встречаем там элементы, высшая валентность которых отвечает трем, а высший солеобразующий окисел—формуле R_2O_3 . В то время, как в предшествовавших группах мы имели дело только с металлами, третья группа начинается бором, веществом металлоидного характера, образующим гидрат $\text{B}(\text{OH})_3$ со слабыми кислотными свойствами. Принадлежащие сюда элементы также легко распадаются на две подгруппы: к первой относятся

	бор	алюминий	скандий	иттрий	лантан	иттербий
	B	Al	Sc	Yt	La	Yb;
ко второй:			Ga	In		Tl.
			галлий	индий		таллий

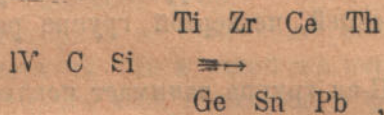
Алюминий, впрочем, мог бы быть включен и во вторую подгруппу. Мы уже упоминали, что гидрат $B(OH)_3$, —слабая борная кислота, $Al(OH)_3$ обладает одновременно и кислым и основным характером, в гидрате окисей скандия, $Sc(OH)_3$, и иттрия, $Y(OH)_3$, основной характер повышается, наконец, гидрат окиси лантана, $La(OH)_3$, сильное основание. Так как большая или меньшая основность гидрата служит нам указанием на более или менее ярко выраженный металлический характер элемента, то мы можем сказать, что в основной подгруппе третьей группы металлический характер элементов возрастает по направлению сверху вниз.

То же самое можно подметить и в основных подгруппах металлов двух предшествующих групп:



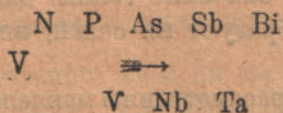
металлический характер возрастает от бериллия к барию и от лития к цезию, т.е. в направлении сверху вниз. В том же смысле и направлении меняется характер элементов и в остальных группах.

Так, следующая IV группа, содержащая четырехвалентные элементы, открывается металлоидами углеродом и кремнием и продолжается в двух подгруппах титаном, цирконом, церием, торием и германием, оловом и свинцом:



при чем металлический характер этих элементов возрастает сверху вниз.

Элементы V группы образуют высшие солеобразные окислы состава R_2O_5 . Основную подгруппу составляют здесь хорошо нам известные элементы: азот, фосфор, мышьяк, сурьма и висмут; побочную — ванадий, ниобий и тантал:



Металлические свойства постепенно нарастают сверху вниз, что особенно ясно видно на элементах главной подгруппы: гидраты окислов азота и фосфора — ясно выраженные кислоты, $Bi(OH)_3$ несомненное основание. То же самое наблюдается и в побочной группе, где металлический характер выражен вообще ярче, чем в основной.

У элементов VI-ой группы форма RO^3 высшего солеобразующего окисла отсутствует только у кислорода. В основную подгруппу входят элементы:

O S Se Te.

У селена и теллура появляются уже намеки на металлические свойства (электропроводность). В побочной подгруппе (хром, молибден, вольфрам, уран), в данном случае резко отличающейся от основной, металлический характер выражен вообще весьма ярко.

В основной подгруппе следующей VII-ой группы об'единены галогены F, Cl, Br и J. Сходство этих элементов между собою и постепенность в изменении их свойств с нарастанием атомного веса выражены столь несомненно, что сопоставление этих элементов в одной подгруппе кажется прямо необходимым, хотя солеобразующий окисел формулы R^2O_7 известен с несомненностью только для хлора. Фтор с кислородом вовсе не соединяется, окислов брома также не получено.

Побочная подгруппа представлена только одним марганцем, право которого на присутствие в VI-ой группе обуславливается существованием высшего окисла Ma_2O_7 . Вообще же говоря, это металл весьма сходный со стоящими по бокам его хромом и железом. Разница между подгруппами становится в этой группе, пожалуй, еще более резкой, чем в первой. В средней, четвертой группе различие это, наоборот, наиболее сглажено.

Последняя, VIII-ая группа занимает исключительное место в таблице. Она об'единяет железо, кобальт, никкель и платиновые металлы, при чем в отличие от всех других групп в одном горизонтальном ряду помещено по три довольно сходных между собой элемента. Несомненно, у многих из этих металлов есть общие признаки, и в изменении их других свойств можно усмотреть правильную зависимость от величины атомного веса. Однако высшая форма окисла RO_4 имеет пока реальное значение только для осмия и рутения, при чем оба эти окисла не образуют ни солей, ни кислых или основных гидратов.

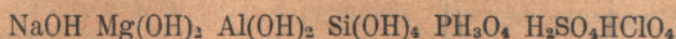
Обращаясь теперь к рассмотрению менделеевской таблицы по горизонтальным рядам, мы замечаем, что и в этом направлении свойства элементов изменяются правильно.

В I-ой группе мы встречаемся с наиболее ярко выраженными металлами; при передвижении слева направо металлический характер постепенно ослабевает, и вместо него появляется и столь же постепенно крепнет металлоидный, так что в VII-ой группе мы находим

уже наиболее яркие из металлоидов—галогены. Остановимся для примера на третьем ряду, составленном из следующих элементов:

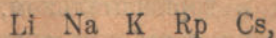
I	II	III	IV	V	VI	VII
3. Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl

Припомним характер гидратов высших окислов этих элементов:



мы видим, что NaOH весьма сильное основание, Mg(OH)₂ слабее, Al(OH)₃ обладает одновременно очень слабыми основными и кислотными свойствами, Si(OH)₄ слабая кремневая кислота, PH₃O₄ кислота средней силы, H₂SO₄ сильная, HClO₄ еще сильнее. Подобным же образом изменяется характер гидратов и в других рядах. С нарастанием атомного веса и валентности в горизонтальном направлении свойства элементов изменяются, следовательно, постепенно, но в обратном смысле, чем в вертикальных группах. Так как металлический характер крепнет в таблице по направлениям сверху вниз и справа налево, то наиболее типичный металл мы встретим в конце основной подгруппы первой группы,—это будет цезий. Наиболее энергичный элемент металлоидного характера должен занять противоположное место первого элемента основной подгруппы VII-ой группы,—там мы находим сильнейший из галогенов фтор.

До сих пор мы говорили об изменении валентности элементов и химического характера их. Но в такой же периодической зависимости от величины атомного веса находятся и физические свойства простых веществ. Так, еще в 1870 году Лотар Мейер формулировал такую зависимость для *атомных объемов* элементов, в твердом состоянии. Понятие об атомном объеме получается следующим образом. Если плотность d есть вес единицы объема, то величина обратная, $\frac{1}{d}$ будет объем единицы веса или емкость, помножив емкость на атомный вес, мы найдем объем грамм-атома или атомный объем $\frac{A}{d}$, получаемый, следовательно, делением атомного веса на плотность. Откладывая затем атомные веса по оси абсцисс, а атомные объемы по оси ординат, мы получили зигзагообразную кривую, самый вид которой наглядно указывает на периодичность изменения величины атомных объемов (рис. 73). На остриях зигзагов разместились, как видно, щелочные металлы



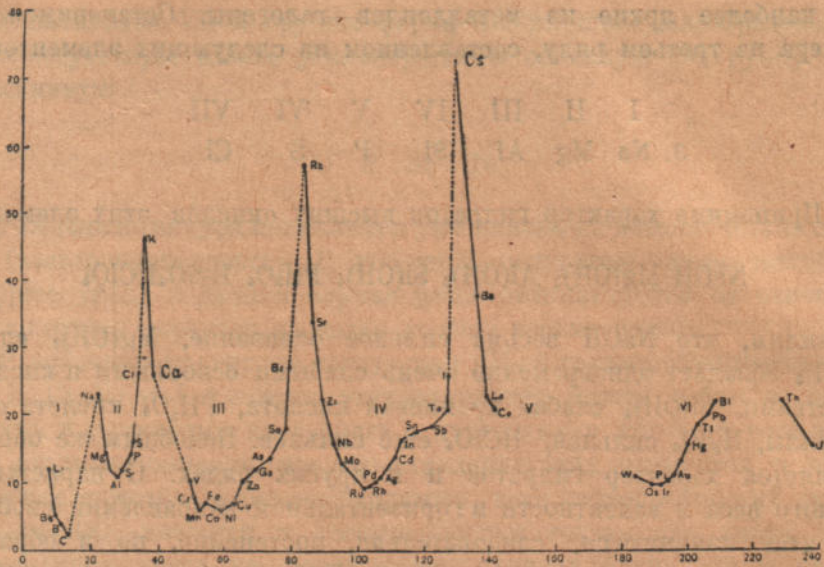


Рис. 73.

обладающие, следовательно, наибольшими атомными объемами. На склонах зигзагов мы встречаем затем с правой стороны металлы второй группы

Be Mg Ca Sr Ba,

с левой сначала галогены

Cl Br J, затем
S Se Te, потом
P As Sb.

Подобного же вида диаграммы получаются при графическом изображении в зависимости от атомного веса других физических свойств, напр. плавкости, летучести, сжимаемости от давления, расширяемости от нагревания и пр.

Отметим здесь для контраста, что сопоставление удельных теплоемкостей элементов с их атомными весами дает, согласно закону Дюлонга и Пти, правильную *неперидическую* кривую. Если по оси абсцисс отложить атомные веса элементов а по оси ординат — их удельные теплоемкости, то полученные точки довольно хорошо размещаются на равносторонней гиперболы.

Таким образом свойства элементов в таблице изменяются с известной правильностью как в горизонтальном, так и в вертикальном направлении. Место элемента в таблице определяется, следовательно,

его свойствами, и, наоборот, каждому месту отвечает определенная совокупность свойств. Если свойства элемента хорошо нам известны, то он обыкновенно без труда находит себе место в таблице; если эти свойства изучены недостаточно, то могут возникнуть колебания, и тогда сама периодическая система приходит на помощь.

В самом деле, поместив элемент на основании некоторых его свойств на какое-либо определенное место, мы тем самым приписываем ему необходимость иметь и другие свойства, которые данному месту отвечают. Подтвердит опыт наличие этих свойств, — место элемента укрепляется и может стать достоверным; обнаружатся, наоборот, иные несогласные с занимаемым местом признаки, — и для элемента придется искать другого места, проверив снова экспериментом и ранее известные его свойства. Так, первый элемент второй группы бериллий считался прежде большинством аналогом алюминия. Этот взгляд, предполагая бериллий трехвалентным, требовал от него атомного веса 13,7. С таким атомным весом элемент, как видно, нельзя поместить в таблицу. Другие считали бериллий наиболее сходным с магнием и предполагали его поэтому двухвалентным. Определение плотности пара хлористого бериллия дало для молекулярного веса этого соединения величину 80. Формула хлористого бериллия не может быть, следовательно, BeCl_3 , так как вес одного хлора в этой молекуле был уже выше 100° . Если же мы примем формулу BeCl_2 , то для атомного веса бериллия найдем величину $80 - 35,46 \times 2 = 9,08$. С таким атомным весом двухвалентный бериллий отлично помещается над магнием между литием и бором. Дальнейшие исследования вполне закрепили за бериллием это место.

Точно так же был исправлен атомный вес индия, считавшегося прежде двухвалентным, тогда как теперь он помещается в III-ей группе. С прежним весом пая (75,4) для индия не было места в таблице. Поставив этот элемент в III-ю группу, Менделеев определил его теплоемкость и нашел, по закону Дюлонга и Пти, для атомного веса индия величину $\text{In} = 113$, что вполне подходило к занимаемому этим элементом месту. Впоследствии обнаружилась способность индия давать квасцы $\text{In}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$, изоморфные с алюминиевыми; это подчеркивает аналогию двух названных элементов и вместе с другими свойствами индия укрепляет место последнего в таблице.

Если, помещая отчасти известный нам элемент на подходящее для него место, мы тем самым можем дополнить и исправить наши о нем сведения, то понятно, что и по одному только свободному месту возможно с большей или меньшей вероятностью предсказать свойства того неизвестного еще элемента, который по открытии своем на это

место вступит. Характеристика этого неизвестного элемента должна быть найдена, конечно, у окружающих его известных элементов, имея в виду, что свойства простых веществ в таблице изменяются по определенному закону.

Так поступил Менделеев, когда в 1871 году с большой точностью предсказал свойства тогда еще неизвестных элементов скандия (III. 4), галлия (III. 5.) и германия (IV. 5), описав их под названием экабора, экаалюминия и экасилиция. Свободные места этих элементов в таблице были и тогда уже густо окружены хорошо известными элементами, что и дало Менделееву возможность успешно разрешить поставленную задачу. Менделеев поступил в этом случае так, как поступил бы художник, дополняя своей фантазией стертые части лежащего перед ним правильного рисунка. Не надо забывать только, что художнику правильность рисунка уже дана. Менделеев же сам нашел ее там, где до него никто ее с такой ясностью не видел. В течение пятнадцати лет, протекших после предсказания Менделеева, все три названные им элемента были открыты, и, чтобы судить о точности совпадения действительных свойств с предполагаемыми, мы приведем здесь сопоставление их для германия, открытого в 1886 г. Клеменсом Винклером.

Свойства германия,		
предсказание Менделеевым		найденные Кл. Винклером
Es=72	←— атомный вес —→	Ge=72,5
5,5	удельный „	5,469
13	атомный об'ем	13,2
EsO ₂	формула окиси	GeO ₂
4,7	удельный вес окиси	4,703
EsCl ₄	формула хлорного соед.	GeCl ₄
около 90°	точка кипения его	86°
1,9	удельный вес его	1,887
Es(C ₂ H ₅) ₄	металлоорганическое соед.	Ge(C ₂ H ₅) ₄
160°	точка кипения его	160°
0,96	удельный вес „	несколько легче воды.

Совпадение, как видно, прямо поразительное и красноречивое всяких слов говорит за верность тех принципов, на которые опирался Менделеев при создании своей системы.

Периодическая таблица, являющаяся выражением естественной системы классификации элементов, не свободна, однако, и от некоторых недостатков. Так мы указывали уже и ранее, что в вертикальных группах отнюдь не всегда объединены действительно сходные элементы

и, наоборот, иногда весьма близкие по свойствам простые вещества расставлены по разным группам. Кроме того, характерная для данной группы форма высшего окисла отнюдь не наблюдается действительно у всех входящих в эту группу элементов. Наконец изолированное положение водорода в таблице и совершенно особое сравнительно с другими группами построение VIII группы также могут быть отнесены к несовершенствам таблицы. К этому следует еще добавить, что самый принцип расположения элементов по возрастающему атомному весу оказывается в некоторых местах нарушенным. Так элемент калий (K 39,1) должен бы стать перед аргоном (Ar 39,88), так же как иод (I 126,92) перед теллуром (Te 127,5). Однако, подобная перестановка, как видно, совершенно невозможна. Подобным же образом и никкель по его атомному весу (Ni 58,68) надо бы поставить впереди кобальта (Co 58,97). На эти отступления, разумеется, обращено большое внимание, и потому объяснить их неверным определением атомных весов не представляется возможным. Наконец целый ряд элементов, относящихся к группе редкоземельных металлов, вовсе не находят себе места в таблице. Элементы эти — празеодим, неодим, самарий, европий, гадолиний, тербий, диспрозий, голмий, эрбий, тулий, лютеций — по величине своих атомных весов, лежащих в пределах между 140 и 178, должны бы распределиться между церием (Ce 142,5) и танталом (Ta 181,5). Однако, свойства названных элементов столь близки между собою, что размещение их по разным удаленным одна от другой группам представляется совершенно невозможным. Некоторые считают допустимым распределение этих металлов в двух группах: III и IV, другие же только в одной IV. Очевидно, ни в том, ни в другом случае для этих элементов не найдется места в таблице. Толкования этого явления уже имеются, но пока лишь только толкования.

Заметим еще, что элементы второго ряда

Li Be C N O F,

„типические“, как их назвал Менделеев, в свойствах своих обыкновенно отклоняются от общих характерных признаков начинаемой каждым из них группы и часто приближаются к группе следующей. Так, щелочной металл литий образует трудно растворимую углекислую соль и легко растворимую двууглекислую, подобно щелочноземельным металлам. Сходство двувалентного бериллия с алюминием подавало даже повод считать первый металл трехвалентным. Бор в высшей степени сходен с кремнием. С другой стороны, фтор отличается от других галогенов, напр., тем, что образует сравнительно слабую фтороводородную

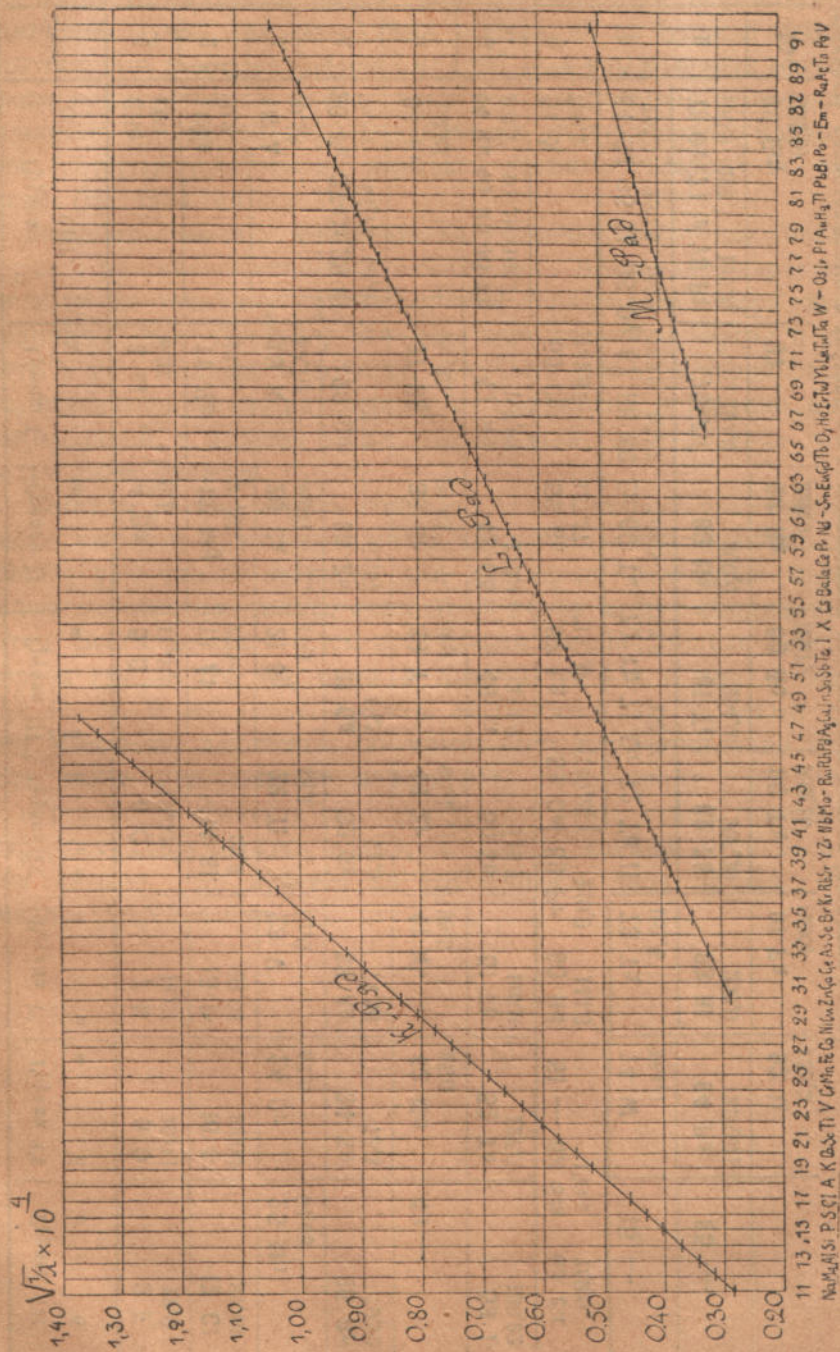
кислоту. Кислород не дает соединений, отвечающих высшей валентности VI группы. Азот образует неустойчивые эндотермичные соединения с кислородом и галогенами и т. д.

Как бы то ни было, но и при всех своих недостатках, периодическая таблица является и в настоящее время лучшим выражением естественной системы химических элементов. Самая возможность такой системы невольно наводит на мысль о родстве между элементами, об общности их происхождения и о превращаемости друг в друга. Возможность такого превращения и закономерности, по которым оно совершается, были обнаружены затем при разработке новейшего отдела химии, химии радиоактивных веществ.

Приведем здесь в заключение этой главы еще следующее. Менделеев постоянно указывал, что *место* элемента в таблице определяет его свойства, „главные количественные и качественные признаки“, в том числе и атомный вес. Мы видели, однако, что атомный вес не всегда отвечает месту элемента в системе: аргон и калий, иод и теллур, кобальт и никкель занимают прочие места в таблице не на основании своих атомных весов, а по совокупности других характерных признаков. В последнее время, благодаря замечательным исследованиям Лауэ, У. О и У. Л. Браггов ⁴⁾ и в особенности Мозеля, удалось найти для элементов новую константу, которая с большей правильностью, чем атомный вес, нарастает в зависимости от места элемента, от его порядкового номера, начиная от первого, водорода, и кончая девяносто вторым, ураном. Эта константа число колебаний так называемых характерных X-лучей, испускаемых данным элементом, примененным в рентгеновой трубке в качестве антикатада. Рентгеновы лучи имеют волнообразную природу и подобны световым лучам, но волны их, примерно, в 100 раз короче световых волн. Их можно, однако, разложить в спектры при помощи особого спектрометра. Сфотографировав такие спектры для многих взятых в качестве антикатада элементов, убедились из сравнения их, что каждый элемент при известных условиях испускает лучи определенной длины волны, характерной для данного элемента, откуда повелось и самое название таких X-лучей характерными.

Если теперь на прямой линии, разделенной на равные части, мы расположим в точках деления элементы один за другим в том порядке, как они следуют в периодической системе, оставляя в некоторых местах пропуски для неоткрытых еще элементов (таких пропусков между

⁴⁾ Книга Браггов (W. H. and W. L. Bragg) Рентгеновы лучи и строение кристаллов переведена на русский язык проф. Г. В. Вульфом. 1916.



Порядковый номер и рентгеновский спектр элементов.

I H
1,008

Период	Ряд	Группа VIII	Группа I	Группа II	Группа III	Группа IV	Группа V	Группа VI	Группа VII
I	1	2He 4,00	3Li 6,94	4Be 9,1	5B 11,0	6C 12,00	7N 14,01	8O 16,00	9F 19,0
	2	10Ne 20,2	11Na 23,00	12Mg 24,32	13Al 27,1	14Si 28,3	15P 31,04	16S 32,06	17Cl 35,46
II	3	18A 39,88	19K 39,10	20Ca 40,07	21Sc 45,1	22Ti 48,1	23V 51,0	24Cr 52,0	25Mn 54,93
	4	26Fe 55,84	27Co 58,97	28Ni 58,68	30Zn 65,37	31Ga 69,9	32Ge 72,5	33As 74,96	34Se 79,2
III	5	36Kr 82,92	37Rb 85,45	38Sr 87,63	39Y 88,7	40Zr 90,6	41Nb 93,5	42Mo 96,0	43—
	6	44Ru 101,7	45Rh 104,9	46Pd 106,7	47Ag 107,88	48Cd 112,4	49In 114,8	50Sn 118,7	51Sb 120,2
IV	7	54X 130,2	55Cs 132,81	56Ba 137,37	57La 139,0	58Ce 140,25	59Pr 140,9	60Nd 144,3	61—
	8	64Gd 157,2	65Tb 159,2	66Dy 162,5	67Ho 163,5	68Er 167,7	69Tm 168,5	70Yb 173,5	71Lu 175,0
V	9	76Os 190,9	77Ir 193,1	78Pt 195,2	79Au 197,2	80Hg 200,6	81Tl 204,0	82Pb 207,20	83Bi 208,0
	10	86Em (222,0)	87—	88Ra 226,0	89Ac (227)	90Th 232,15	91Pa (230)	92U 238,2	85—
VI	10								

Элементы, расположенные в таблице по возрастанию порядкового номера (атомного числа).
Ряды с цифрами элементов указаны порядковые номера, под ними — атомные веса.

первым—водородом и последним, девяносто вторым,—ураном сделано всего пять) и вычислим затем частоту колебаний соответственных характерных лучей для различных элементов, то будем в состоянии убедиться, что *корень квадратный из этой величины получает одинаковый прирост при переходе от одного элемента к следующему*. Эта величина изменяется, следовательно, в зависимости от порядкового номера элемента (который предложено называть атомным числом) по закону прямой. (см. табл. на стр. 371).

Каждому элементу, следовательно, отвечает некоторая константа, которая в противоположность атомному весу правильно нарастает на одну и ту же величину при повышении порядкового номера элемента на единицу. Замечательно, что соседние элементы, аргон и калий, теллур и иод, никкель и кобальт, получают при этом порядковые номера, отвечающие действительному их положению в таблице, а не их атомным весам, а именно: аргон ниже калия, теллур ниже иода и кобальт ниже никкеля.

Металлы редких земель получают также каждый свой отдельный номер и, следовательно, особое место. Число этих металлов, повидимому, не может уже сильно возрасти, так как среди известных металлов остался не занятым только один 61-ой номер между неодимом и самарием. Всего же среди элементов незанятых мест только пять. один в первой группе (№ 87), один в шестой (№ 61) и три в седьмой (№№ 43, 75 и 85) (табл. на стр. 372). Какой же реальный смысл имеет Мозелеева константа, как может быть иллюстрировано атомное число, какое истолкование можно дать постоянному приросту его при переходе от элемента к элементу,—все эти вопросы чрезвычайно интересуют современную науку, и общее мнение сложилось уже в том смысле, что ответов на эти вопросы надо искать, изучая строение самого атома.

Радиоактивные вещества.

Радиоактивность урана и тория. Открытие полония, радия и актиния. Радий. Лучи искусственные радием, их проникаемость и отношение к магнитному полю: α -лучи — положительные ионы гелия. β -лучи — отрицательные электроны. Электрически нейтральные γ -лучи. Источник энергии радия. Гипотеза Резерфорда и Содди о самопроизвольном распаде атомов. Эманация радия (питон) и ее радиоактивность. Продукты превращения эманации. Радии А, В, С, и др. Закон превращения радиоактивных элементов. Период полураспада и средняя продолжительность жизни. Происхождение радия. Иовий. Обнаружение радиоактивности элементов. Родословное древо радия. Полоний. Торий и его превращение. Мезоторий. Актиний и его превращение. Отношение радиоактивных элементов к остальным химическим элементам и к их периодической системе. Изотопия химических элементов. Строение атома. Произвольное разложение азота.

В 1895 году Рентген открыл новый сорт лучей, обладающих неизвестной до тех пор способностью проникать через непрозрачные для обыкновенного света тела. Эти рентгеновы X-лучи получались при электрических разрядах через сильно разреженные газы. Желая открыть новые источники таких лучей, Беккерель решил подвергнуть исследованию фосфоресцирующие вещества. Он положил с этой целью на плотно завернутую в черную бумагу фотографическую пластинку фосфоресцирующую соль элемента урана и по истечении нескольких дней, действительно, заметил, что пластинка затронута. Однако, это явление не имело никакой связи с фосфоресценцией, другие фосфоресцирующие вещества его не показывали, а различные урановые соединения обнаруживали постоянное и одинаковое действие как на свету, так и в темноте, и даже в том случае, если предварительно были выдержаны при полном отсутствии света в течение весьма долгого времени и, стало быть, утратили уже свою фосфоресценцию.

Почернение пластинки не являлось и действием какого-либо вещества, выделяемого урановым препаратом. В этом убеждались, подкладывая тонкие стеклянные и даже металлические листочки и наблюдая почернение пластинки и в таких случаях. Урановые соединения

испускают, следовательно, какие-то невидимые для глаза лучи, которые, проникая как через прозрачные, так и через непрозрачные для света тела, могут действовать на фотографическую пластинку. Оказалось, что эти же лучи могут заставлять светиться некоторые вещества (напр., бариеву соль платино-цианисто-водородной кислоты), а так же делать воздух проводником электричества, „ионизуя“ его подобно рентгеновым лучам и вызывая, напр., спадание разошедшихся золотых листочков заряженного электроскопа. По относительной скорости разряжения такого электроскопа можно судить и об относительной интенсивности наблюдаемой радиации. Так как подобные явления обнаруживают как самый элемент, так и все его соединения, при чем действие соединений пропорционально содержанию элемента урана, то мы имеем здесь, очевидно, дело с *элементарным* свойством урана, не исчезающим и в его соединениях, и присущим, следовательно, самому атому урана. Свойство это получило название *радиоактивности*. Исследования г-жи Кюри (1898) показали, что из остальных известных в то время элементов подобные же явления показывают еще только второй после урана по величине атомного веса элемент—торий. Вскоре, однако, г-жа Кюри и, теперь уже покойный, ее супруг заметили, что некоторые урановые руды, смоляная обманка из Иохимсталля в Богемии, напр., обнаруживают более сильную радиоактивность, чем сам уран. Объяснить это явление можно было только смелым предположением, которое и сделала г-жа Кюри, что в названной руде присутствует еще один или, может быть, несколько новых элементов, обладающих радиоактивностью в значительно большей степени, чем уран. Эта гипотеза повела к систематическому анализу руды, при одновременном исследовании всех получаемых осадков на радиоактивность, в результате чего удалось собрать три, обладающие радиоактивностью, осадка: один содержал барий, другой висмут и третий металлы редких земель. Так как все названные металлы в чистом виде не радиоактивны, то, очевидно, к соединениям их, содержащимся в осадках, были примешаны соединения неизвестных еще радиоактивных элементов, из которых первый является аналогом бария, второй—висмута, а третий близок по свойствам к металлам редких земель. Дальнейшие тщательные исследования привели супругов Кюри и к открытию первых двух радиоактивных элементов.

Аналог висмута получил от них название *полония* в честь родины г-жи Кюри (она — урожденная Пелька, Склодовска), аналог кальция был назван *радием*. Впоследствии Дебьерн открыл и третий радиоактивный элемент, относящийся к группе редких земель; он ближе всего по свойствам к лантану и получил название *актиния*.

Из этих трех элементов с химической стороны хорошо изучен один радий. Как уже и ранее упоминалось, элемент этот — близкий аналог бария. Соли обоих металлов изоморфны, и радиевы обыкновенно еще труднее растворимы, чем бариевы, на чем и основано разделение металлов путем продолжительной дробной кристаллизации их хлористыми или бромистоводородных солей. Металлический радий также чрезвычайно похож на барий, но соответственно своему большему атомному весу ($Ra = 226$)¹⁾ окисляется легче последнего. Радиевы соединения окрашивают пламя бунзеновой горелки в карминово-красный цвет.

Спектр радия вполне аналогичен спектрам других щелочно-земельных металлов и показывает характерные линии в зеленой, красной и ультрафиолетовой части. Наиболее резкая линия в последней области отвечает длине волны $\lambda = 381,47 \mu$ и бывает заметна даже при содержании 0,01% радия в бариевой соли.

Радий довольно распространен в природе: в ничтожных количествах он присутствует во многих минералах и минеральных водах. Постоянно содержат радий урановые руды, откуда радиевы соединения и добываются, при чем и отношение между ураном и радием оказывается в таких рудах в большинстве случаев постоянным; рассчитанное на чистые элементы оно таково: на тонну урана приходится всего 0,34 гр. радия. Понятно поэтому, какие большие затруднения представляет добывание радиевых препаратов, и не удивительна огромная их стоимость.

Наименьшее количество радия, которое может быть открыто, чрезвычайно мало, всего $\frac{1}{100.000.000}$ гр., но это может быть сделано не путем каких-либо химических методов, и даже не при помощи спектроскопа, а только благодаря радиоактивности радия, которой обуславливается весь огромный интерес этого элемента и к рассмотрению которой мы теперь и обращаемся.

Радий обнаруживает несравненно более сильную радиоактивность, чем уран, и представляет, следовательно, гораздо большее удобство для изучения этого явления. Радиевы препараты сами светятся в темноте, озонируют кислород, разлагают воду, разрушают органические краски и другие органические вещества. В 1903 г. было доказано выделение радием гелия. Лучи, испускаемые радием, весьма неодинаковой природы. По степени их проникаемости через различные вещества и, в особенности, по отношению к магнитному полю они могут быть подразделены на три категории, получившие названия α -, β - и γ -лучей.

¹⁾ По последним определениям Хёнигшмидта $Ra = 225,97$.

Если радиев препарат (0,03 гр. бромистого радия, напр.) мы поместим в открытой сверху свинцовой коробочке на горизонтальную плоскость, как показано на чертеже (рис. 76), и разовьем затем при помощи сильного электромагнита магнитное поле так, чтобы силовые линии его от северного полюса к южному шли сзади и в направлении перпендикулярном к плоскости чертежа, то α -лучи будут слегка загибаться вокруг силовых линий обратно часовой стрелке, β -лучи сильно изогнутся в направлении противоположном, а γ -лучи отнесутся к магнитному полю индифферентно. Таким образом α -лучи оказываются заряженными положительно, β -лучи отрицательно, γ -лучи не имеют заряда. α -лучи обладают наименьшей способностью проникновения, они задерживаются уже тоненькими листочками бумаги и затухают в воздухе на расстоянии немногих сантиметров. Способность проникновения у β -лучей гораздо сильнее, они беспрепятственно проходят через визитную карточку и через тонкие металлические листочки, но уже вполне задерживаются свинцовой пластинкой в миллиметр толщины. Наиболее легко проникают γ -лучи: они без труда проходят через довольно толстые металлические пластинки; слой свинца толщиной в 1,4 сант. уменьшает интенсивность этих радиевых лучей только на половину. Благодаря различию в характере радиевых лучей их можно отфильтровывать друг от друга через различные экраны, или отводить одни от других действием магнитного поля и, таким образом, изучать в отдельности. Фотографическое действие α -лучей чрезвычайно слабо, но ионизирующее влияние их огромно, зато β - и γ -лучи энергично действуют на фотографическую пластинку, но производят очень слабую ионизацию. Неодинаково отношение этих лучей и к различным фосфоресцирующим веществам: так к α -лучам оказывается наиболее чувствительным сернистый цинк, тогда как β - и γ -лучи наиболее энергично действуют на бариеву и другие соли платиноцианисто-водородной кислоты.

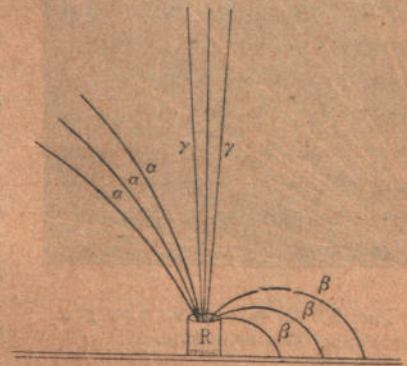


Рис. 75.

Наиболее важными и интересными являются α -лучи. Они имеют материальную природу и представляют собой поток заряженных положительных электричеством частиц, несущихся радиально со скоростью, варьирующей в пределах от 15000 до 20000 килом. в секунду. Из величины отклонения этих частиц в магнитном поле была определена их масса, которая оказалась равной атомному весу гелия, т. е.

Наиболее важными и интересными являются α -лучи. Они имеют материальную природу и представляют собой поток заряженных положительных электричеством частиц, несущихся радиально со скоростью, варьирующей в пределах от 15000 до 20000 килом. в секунду. Из величины отклонения этих частиц в магнитном поле была определена их масса, которая оказалась равной атомному весу гелия, т. е.

четырем. Падая на экран из сернистого цинка, α -лучи вызывают свечение последнего, слагающееся из целого ряда искр, высекаемых отдельными α -частицами. Можно сосчитать число этих искр (n) и, следовательно, падающих частиц в единицу времени. Определив общий заряд частиц E , находим затем заряд отдельной частицы равным $\frac{E}{n}$. Эта величина оказалась равной $2e$ (где e —положительный заряд, — несомый атомом водорода в виде иона ($e = 1,59 \times 10^{-19}$ кулон).



Рис. 76. Пути α -частиц в воздухе (по Вильсону).

Что α -частицы состоят действительно из гелия, было доказано следующим опытом. Радиоактивный препарат запаивался в стеклянную трубочку, настолько тонкостенную, что α -лучи могли проникать через нее, и эта трубочка вставлялась в другую. Через некоторое время можно было обнаружить гелий спектроскопически в наружной трубке, хотя, будучи помещен во внутреннюю, он оставался там заключенным и в наружную не проникал. Если заключающую радиоактивный препарат внутреннюю трубку обернуть свинцовым листочком, то гелий проникает в свинец, и при плавлении последнего в вакууме выделяется и обнаруживается спектроскопом. Таким образом, α -лучи представляют собой двувалентные ионы гелия.

У всех радиоактивных веществ, выделяющих α -лучи, частички последних имеют одинаковую массу, но различные начальные скорости. При падении скорости их движения до 2,7% скорости света α -лучи перестают ионизировать воздух. α -лучи поглощаются различными элементами пропорционально корню квадратному из атомного веса последних. Глубина, до которой могут проникнуть в таких средах α -лучи до приобретения ими критической скорости (2,7% скорости света), является характерной величиной и позволяет судить о начальной скорости данных лучей. В воздухе, при нормальных условиях, эта глубина колеблется в пределах от 8,6 до 2,6 см. В слюде наиболее быстрая α -частица проходит всего 0,4 мм. Пластинка алюминия толщиной в 0,06 мм. задерживает все α -лучи.¹⁾

¹⁾ Вильсону удалось сделать путь α -частицы в воздухе видимым (рис. 76.)

Принимая во внимание большую скорость α -частиц, понятно какое огромное количество энергии движения они в себе заключают. Энергия радия выливается, главным образом, α -лучами; β - и γ -лучи доставляют только несколько процентов общей энергии.

β -лучи также представляют из себя быстрый поток отдельных частичек, несущих отрицательные заряды, равные зарядам водородных ионов. Скорость этих частичек может достигать величины скорости света, но масса каждой из них только $\frac{1}{1830}$ массы атома водорода. Магнитным полем β -лучи чрезвычайно сильно отклоняются в сторону, противоположную той, куда слабо отгибаются α -лучи. Предполагают, что здесь мы имеем дело с атомами отрицательного электричества, получившими название электронов.

Третий сорт лучей, обозначаемый буквой γ , электрически нейтрален и сопровождает обыкновенно β -лучи так, что всякое изменение в последних тотчас же отражается и на γ -лучах. Взгляды на природу этих лучей установились не сразу. Некоторые считали их результатом вторичного электромагнитного возмущения эфира вследствие движения β -лучей, другие же видели и здесь поток отдельных частиц, „нейтронов“, парных соединений отрицательных электронов с неизвестными еще до сих пор положительными. В настоящее время определено выяснена волнообразная природа γ -лучей. Длина волны их около 10^{-9} см.

Аналоги всех этих лучей уже давно известны. Так, при пропускании электрического разряда через сильно эвакуированную стеклянную трубку от отрицательного полюса идут так называемые катодные лучи, вполне аналогичные β -лучам и отличающиеся только сравнительно меньшей скоростью. От анода исходят, так называемые, канальные лучи: они состоят из положительно заряженных атомов анодного металла (Na, Sr, Ca) и аналогичны α -лучам. Наконец, γ -лучи вполне сходны с рентгеновыми X-лучами.

Если мы заключим радий в толстостенный свинцовый сосуд, то все высылаемые им лучи будут поглощаться, и вся энергия их преобразуется в тепло. Количество тепла, выделяемое радием, весьма значительно: 1 гр. радия освобождает в час 0,13 К. Свежеприготовленные радиевы препараты развивают меньше энергии, но при хранении количество ее постепенно возрастает и, примерно, через месяц достигает вышеприведенной постоянной величины. До сих пор не удалось еще подметить никакого ослабления в энергии радия и никакими способами не можем мы повлиять на ее образование. Надо добавить также, что происхождение этой энергии не объясняется вполне испускаемыми радием лучами. Приходится допустить еще в радие другие

пока неизвестные процессы, энергия которых суммируется с энергией лучей.

Естественно возникает вопрос, откуда же берется вся эта, с таким постоянством выделяемая, энергия. По закону сохранения она должна возникнуть из какой-либо другой формы, и внимательное изучение вопроса показывает, что мы имеем здесь дело с химической энергией, хотя и совсем нового сорта.

В самом деле, прямыми опытами доказано, что радий выделяет гелий. Налицо имеется, следовательно, химическое явление превращения веществ. Однако как радий, так и гелий вполне определенные химические элементы, и если последний получается из первого, то закон сохранения элементов, с которым мы неизменно считались до сих пор, оказывается в данном случае нарушенным. Мы не имеем уже больше права отстаивать непревратимость элементов и можем говорить лишь о нашем неумении превращать их, тогда как сами они в некоторых случаях, сопровождаемых явлениями радиоактивности, несомненно превращаются друг в друга. Повлиять как-нибудь на это превращение, ускорить или замедлить его — мы опять-таки не в состоянии.

Химические превращения, с которыми мы встречались до сих пор, состояли, с точки зрения молекулярной и атомистической гипотезы, в распаде и образовании сложных молекул; атомы принимались неделимыми и неизменными. Раз мы встречаемся теперь с превращением элементов, то говорить о неизменности атомов уже не представляется возможным. Наоборот, для объяснения радиоактивных явлений вошла в употребление остроумная гипотеза Резерфорда и Содди о *самопроизвольном распаде* атомов, которая одна теперь в состоянии удовлетворительно объяснить поразительные факты этой интересной области.

Кроме вышеупомянутых обстоятельств, фактической основой для этой гипотезы служит еще следующее замечательное свойство радия. Если мы растворим радиевый препарат в воде и, выпарив растворитель, исследуем затем твердый остаток на радиоактивность, то убедимся, что она составляет лишь малую долю первоначальной: β - и γ -лучи исчезли почти совсем, α -лучи стали, примерно, вчетверо слабее. При хранении, однако, радиоактивность постепенно восстанавливается и о истечении месяца вновь достигает своей прежней величины. Как объяснить это явление?

Дело в том, что при растворении радиевой соли из нее выделяется радиоактивный газ, получивший от открывшего его Резерфорда название эманации, а позже, после более тщательного исследования, произведенного Рамсеем, названный последним нитоном. Эманация

выделяет в единицу времени втрое больше энергии, чем сам радий. Отсюда и падение радиоактивности радиевого препарата после удаления эманации. При хранении же эманация вновь накапливается в препарате, и первоначальная радиоактивность его восстанавливается.

Если оставить раствор радиевой соли стоять некоторое время, недели 3—4, в плотно закрытом сосуде, то можно заполучить из такого раствора эманацию в смеси с некоторым количеством образовавшегося вследствие разложения воды гремучего газа. После вспышки последнего эманацию можно сгустить в трубке, погруженной в жидкий воздух. В химическом отношении радиевая эманация (нитон) представляет собой вполне индифферентный газ группы аргона. Плотность его была определена, как при помощи измерения скорости истечения (Дебьерн), так и путем непосредственно взвешивания на особых кварцевых микровесах, с чувствительностью до миллионной доли миллиграмма (Грей и Рамсей), и найдена равной 111. Отсюда атомный вес нитона, полагая, что молекулы его, как и у всех других благородных газов, одноатомны, выводится — $Nt = 222$. Нитон заметно растворяется в воде (растворимость 0,3 при обыкновенной температуре и 0,12 при 80°) и гораздо сильнее во многих органических растворителях (в толуоле растворимость 11,7). Эманация сгущается в жидкость, кипящую при нормальном давлении при -65° . Она дает характерный спектр, аналогичный спектрам других благородных газов.

Итак, эманация есть радиоактивный элемент. При хранении она обнаруживает те же явления, как и другие радиоактивные вещества: испускает те же три сорта лучей, выделяет гелий и пр. Радиоактивность эманации, примерно, втрое сильнее, чем у радия, и потому ничтожнейшие следы ее могут быть легко открыты. Если набрать эманации в смеси с воздухом в стеклянную трубку с двумя кранами и поместить туда кусочки виллемита (силикат цинка), то можно наблюдать интенсивное свечение виллемита. Стоит продуть воздух через трубку,—эманация удаляется, и свет гаснет.

Можно перегнуть, таким образом, эманацию в другую дугообразную стеклянную трубку, погруженную в жидкий воздух, там эманация сгущается и не уносится уже током воздуха, что можно наблюдать, по

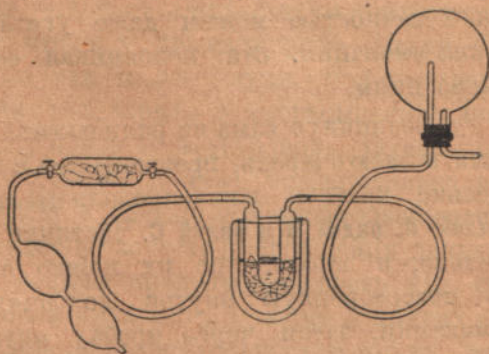


Рис. 77.

свечению положенного в эту трубку виллемита. Если вынем трубку из охлаждающей среды и продуем воздух, то свет тотчас же погаснет, а эманация перенесется далее, напр., в колбу, стенки которой покрыты тонким порошком сервистого цинка. Вступление эманации тотчас же даст о себе знать свечением этого препарата (рис. 77).

Однако радиоактивность эманации не остается постоянной, как у радия, а заметно уменьшается со временем: через 4 дня она падает до половины, через 8 дней до $\frac{1}{4}$, через 12 до $\frac{1}{8}$, через 16 до $\frac{1}{16}$ первоначальной величины и т. д., убывая в геометрической прогрессии при нарастании времени в арифметической. По истечении месяца практически она падает до нуля. Таким образом, мы встречаемся в данном случае с элементом, который подобно радю превращается в гелий, но исчезает на наших глазах, так что мы с большой точностью можем даже указать время, когда исчезает половина эманации. Эта половинная ее жизнеспособность равна 3,885 дням.

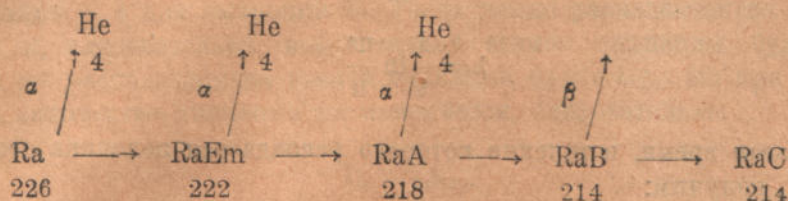
Возникнув сама из радиоактивного радия, радиоактивная эманация в свою очередь, превращается в другие радиоактивные вещества с весьма краткой жизнеспособностью, получившие название радий А, радий В и радий С. Частички этих веществ заряжены положительно, и образование их можно обнаружить следующим образом. В посеребренную внутри колбочку вводят некоторое количество эманации, затем через пробку опускают стальную иглу, которую соединяют с отрицательным полюсом в то время, как серебряная обкладка колбы соединена с положительным. На этой игле получается тогда при постепенном разложении эманации т. н. радиоактивный осадок, заключающий в себе вышеназванные элементы, радиоактивность которых мы можем затем изучать.

Эти элементы твердые и отличаются различной, вообще говоря, трудной летучестью: радий А улетучивается при 900° , радий В при 600° , радий С при 1100° ¹⁾, Радиоактивный осадок выделяет все три сорта лучей, при чем β - и γ -лучи доставляются радием С и, отчасти, радием В. Присутствием последних элементов обуславливается и выделение этих сильно проникающих лучей эманацией, так как свежая эманация испускает лишь α -лучи, β - и γ -лучи появляются только по мере накопления эманации и продуктов ее превращения.

Совокупность этих фактов может быть объяснена следующим образом. Радий претерпевает превращение: атом радия отщепляет в виде α -частицы атом гелия и образует атом эманации, атомный вес которой

¹⁾ Разделить эти элементы можно электролизом и другими приемами.

получается тогда равным $226 - 4 = 222$, что вполне согласно с прямыми определениями.



Эманация распадается в свою очередь: атом ее опять отщепляет атом гелия в виде α -частицы и образует атом радия А, атомный вес которого найдется, следовательно, вычитанием атомного веса гелия из 222, т.е. будет 218. С выделением α -частиц радий А переходит в радий В (т.е. вес 214). Этот элемент выделяет лишь β -лучи и переходит в радий С₁ (тот же атомный вес, что и у предыдущего). Радий С₁, наконец выделяет как α -частички, так и $\beta + \gamma$ -лучи. Каждый атом распадается мгновенно, происходит род взрыва с выбрасыванием движущихся с огромными скоростями ионов и электронов. Однако не все атомы распадаются сразу, а в каждый данный момент только некоторая часть их. Чем больше будет в данный момент процент распадающихся атомов, тем больше будет и скорость превращения данного радиоактивного вещества, и тем меньше продолжительность его существования. При изучении распада эманации, а также и других радиоактивных элементов с небольшой продолжительностью жизни, выяснилось, что закон этого сложного явления весьма прост, именно, при возрастании времени в арифметической прогрессии, количество распадающегося вещества сокращается в геометрической. Скорость превращения является, следовательно, в каждый данный момент пропорциональной оставшемуся еще неизменным количеству вещества и становится поэтому все меньше по мере убывания последнего. Процесс продолжается, теоретически рассуждая, бесконечно долго. Для характеристики его указывают обыкновенно то время, в течение которого разложится половина вещества. У эманации, как мы видели, это число равно 3,86 дня и может быть найдено непосредственно. Для разных радиоактивных элементов величина эта чрезвычайно различна и колеблется в пределах между тысячными долями секунды и тысячами миллионов лет.

Предположим, что у нас имеется n атомов радиоактивного вещества. Тогда число $-dn$ атомов, распавшихся в течение некоторого бесконечно малого времени dt , будет по вышеприведенному закону пропорционально n .

$$-dn = \lambda n dt$$

Предполагая, что при $t = 0$. n было $= n_0$, находим после интегрирования.

$$\lambda = \frac{1}{t} \ln \frac{n_0}{n}$$

Назвав время, в течение которого распадается половина атомов через T , получим:

$$T = \frac{1}{\lambda} \ln 2$$

T -е. так называемый период полураспада,— λ константа радиоактивности, постоянная и характерная для каждого радиоактивного вещества дробь, указывающая ту часть общего числа атомов, которая подлежит в данный момент распаду. Обратная величина $\frac{1}{\lambda}$ носит название средней длины жизни атома.

Отношение между величинами λ и T видно из последнего уравнения:

$$\frac{1}{\lambda} = 1,443 T. \text{ или } \lambda = \frac{0,693}{T}.$$

По вышеуказанному методу счета отдельных вспышек экрана можно найти число α -частиц, испускаемых одним гр. радия. Это число равно $3,72 \times 10^{10}$ в секунду. Зная число атомов в 1 гр. радия, мы найдем λ , и следовательно период полураспада $T = 1580$ лет (Гесс и Лауссон 1918).

В виду того, что мы никаким образом не можем повлиять на скорость распада данного элемента и что она не меняется даже и при вступлении данного элемента в химические соединения с другими, обе вышеприведенные величины представляют для каждого элемента важные константы, столь же характерные, как и их атомные веса.

Мы уже упоминали, что из раствора радиевой соли выделяется эманация. Количество ее постепенно возрастает в течение месяца, а затем становится постоянным. Это происходит потому, что наступает равновесие: в каждый данный момент образуется столько эманации из радия, сколько ее в тот же момент разлагается. Равновесие получается вполне определенное: на каждый грамм элементарного радия приходится 0,6 куб. миллиметра эманации, измеренной при нормальных условиях.

Предположим, что после наступления равновесия число атомов радия равно n , emanации n_1 . Константа радиоактивности пусть будет для радия λ , а для emanации λ_1 . Тогда число распадающихся атомов радия и, следовательно, возникающих атомов emanации будет λn , число же распадающихся атомов emanации будет $\lambda_1 n_1$. Но при равновесии количество emanации не изменяется, следовательно:

$$\lambda n = \lambda_1 n_1,$$

$$\text{откуда } \frac{n}{n_1} = \frac{\lambda_1}{\lambda} = \frac{T}{T_1}, \text{ т. е.}$$

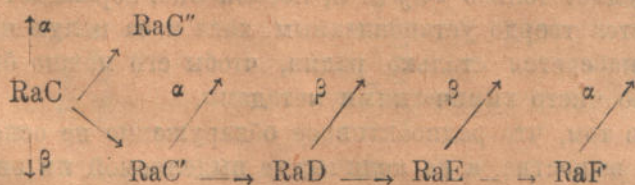
количества радия и emanации при установившемся равновесии относятся между собой прямо пропорционально средним длинам жизни их атомов, или периодам полураспада этих элементов.

Так как отношение $\frac{n}{n_1}$ для радия и emanации известно, а величина λ_1 для emanации может быть найдена из опыта (по определению $T = 3,85$ дня), то, несмотря на невозможность подметить пока убыль в радии, мы, тем не менее, можем вычислить для него среднюю продолжительность жизни атома $\left(\frac{1}{\lambda}\right)$ и, стало быть, период полураспада.

Средняя длина жизни для радия получается в 2289 лет, период его полураспада 1580 лет. Таким образом является понятным, почему не можем мы подметить ослаблений в энергии радия. Превращение этого элемента совершается столь медленно, что длина нашей жизни оказывается слишком короткой, чтобы его выследить, и это может быть сделано лишь на протяжении нескольких поколений.

Итак, радий, средняя длина жизни которого более двух тысяч лет, порождает emanацию, существующую в среднем всего 5,57 дней. Emanация превращается в радий А, вслед ему идут элементы радий В и радий С, все с очень краткой продолжительностью существования — в несколько минут.

Радий С₁ распадается на радий С₂ и радий С'; от последнего производятся уже более долговременные элементы радий D, E и F с периодами полураспада в 16 лет, 5 и 136 дней.



Для всех этих элементов наступает состояние равновесия, и раз оно наступило, и элементы присутствуют в количествах Q_1 Q_2 $Q_3 \dots Q_n$, а радиоактивные константы их λ_1 λ_2 λ_3 $\lambda_4 \dots \lambda_n$, то по закону распада

$$Q_1 \lambda_1 = Q_2 \lambda_2 = Q_3 \lambda_3 = \dots Q_n \lambda_n.$$

Для элементов с очень продолжительным существованием нам легче определить количество вещества (Q), для краткотечных элементов, наоборот, легко найти период их полураспада и, следовательно, λ . Для некоторых элементов (эманации, напр.) мы можем измерить то и другое. Понятно, что при помощи вышеприведенного соотношения, возможно тогда найти вычислением соответственные константы и для других элементов ряда, связанных общностью происхождения.

Итак радий, хотя и медленно, но все же исчезает. Естественно возникает вопрос, каким же образом сохранился он на земле, которая, во всяком случае, существует сотни миллионов лет. Единственное объяснение, какое может быть дано этому явлению, заключается в том, что по мере исчезновения радия он вновь образуется вследствие распада какого-либо другого элемента с несравненно большей продолжительностью жизни.

Постоянное присутствие радия в урановых рудах наводит на мысль, что родоначальником радия является уран. Отношение между количествами этих двух элементов в различных урановых рудах довольно постоянно, именно $\frac{U}{Ra} = 2,85 \times 10^6$. Припоминая, что период полураспада для радия $T_{Ra} = 1600$, получим таковой же для урана $T_u = 1600 \times 2,85 \times 10^6 = 5 \times 10^9$ лет. То же самое число получается и путем счета выходящих 1 гр. урана α -частиц.

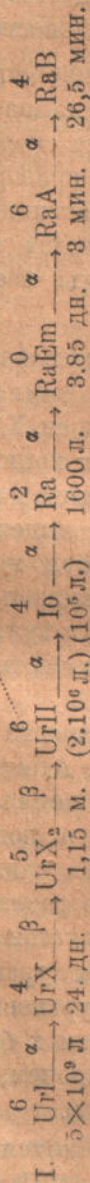
Таким образом возможность присутствия радия на земле становится вполне понятной. Действительное, хотя и не непосредственное, образование радия из урана было обнаружено Содди.

Предшественником радия является ионий, элемент, настолько сходный с торием, что не может быть отделен от него никакими способами. Ионий находится в урановых рудах, однако прямого образования этого элемента из урана не удалось констатировать. Объясняется это, вероятно, большой долговечностью иония ($T_{Io} = 100000$ л.). Ионий выделяет только α -лучи и, несомненно, порождает радий. Факт этот считается твердо установленным, хотя и за целую человеческую жизнь не наберется столько радия, чтобы его можно было открыть какими-либо чисто химическими методами.

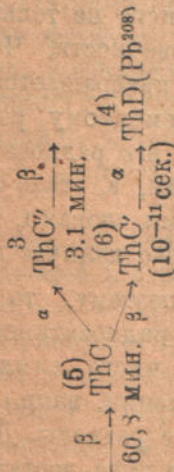
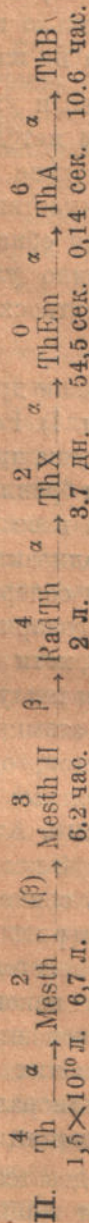
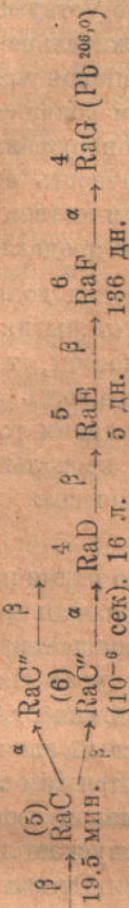
Дело в том, что радиоактивное обнаружение не основывается на количестве вещества, а на количестве выделяемой им энергии, а это

Радиоактивные превращения. Ряды урана (I), тория (II) и актиния (III). Цифры под названиями элементов указывают периоды полураспада. Над стрелками обозначен сорт выделяемых лучей (α , β). Цифры наверху указывают на группы периодической системы, куда относятся элементы.

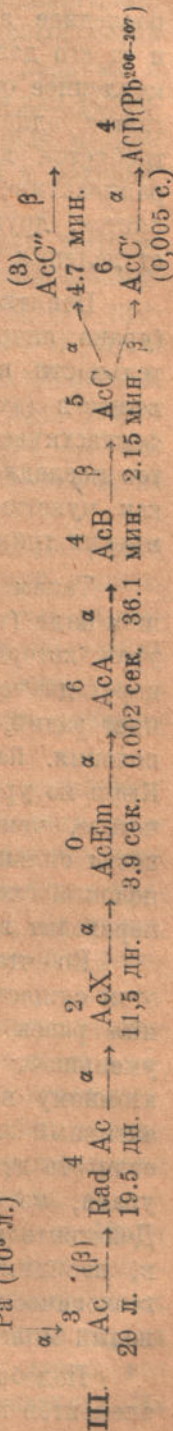
UY (25, ч.)



(3) 1,4 мин.



${}^5\text{Pa} (10^5 \text{ л.})$



последнее зависит не только от присутствующего веса вещества, но и от его долговечности. Чем продолжительнее жизнь элемента, чем медленнее он превращается, чем меньшая часть его атомов подвергается одновременному распаду, тем большее количество вещества требуется для его радиоактивного обнаружения и наоборот. Степень радиоактивности, а, стало-быть, и точность обнаружения не определяется, другими словами, только количеством вещества, но частным от деления этого количества на жизнеспособность.

Понятно поэтому, что, если уже для долговечнейших элементов (урана, напр.) радиоактивная метода открытия превышает в чувствительности все чисто химические способы, то для скоропреходящих веществ (эманации, напр.) чувствительность эта приобретает прямо фантастические размеры. Для обнаружения радиоактивности элементов последнего типа достаточно уже нескольких сотен атомов, тогда как чувствительнейшая спектроскопическая метода все же требует многих триллионов их.

Таким образом, родословное древо радия представляется в следующем виде (табл. стр. 387, ряд. I). Родоначальником фамилии является уран, который, выделяя α -лучи, превращается в уран X_1 . Последний, переходя через уран X_2 или брейв и уран II, дает ионий. За ионием идет радий, потом эманация и ее потомки от радия A до радия F или полония. Полоний первый радиоактивный элемент, выделенный г-жей Кюри из урановой руды. Он содержится там в гораздо меньшем количестве, чем радий, но благодаря малой своей жизнеспособности сильнее радиоактивен, хотя испускает лишь α -лучи. Химически полоний сходен с висмутом и теллуром. Отщепляя α -частичку, полоний переходит в RaC, имеющий атомный вес 206.

Во что же превращается, однако, радиоактивный полоний? Об этом существуют лишь вероятные предположения. Атомный вес полония равен по вычислению 210. Атом полония, отщепляя α -частичку, уменьшает свой вес на 4. Элемент, ближе всего подходящий по атомному весу к 206, есть свинец (Pb—207,1). Но свинец нерадиоактивный элемент и не претерпевает дальнейшего распада, и потому, если это действительно он является конечным продуктом превращения урана, то свинец должен накапливаться во всех урановых рудах. Действительно, свинец обыкновенно содержится в урановых минералах и, повидимому, тем в больших количествах, чем к более древней геологической формации минерал относится. Впрочем, найден урановый минерал и не содержащий свинца (аутунит).

Подобный же ряд последовательно превращающихся друг в друга элементов производится и от тория (Th—232,5) (ряд II).

Источником для получения этого элемента являются монацитовые россыпи, состоящие преимущественно из фосфорно-кислых солей редкоземельных металлов: церия, лантана, празеодима, неодима и тория. Благодаря тому, что ториевые соединения требуются для фабрикации ауэровых калильных сеток в чрезвычайно чистом виде, методы отделения этого металла от его спутников разработаны с большой тщательностью.

Из продуктов превращения тория (ряд II) большой интерес представляет его ближайший потомок мезоторий I, с периодом полураспада в 6,7 л. Элемент этот не радиоактивен, но продукт его превращения, очень недолговечный мезоторий II, испускает уже β - и γ -лучи и является родоначальником целого ряда скоропреходящих элементов, испускающих и α -лучи. Поэтому мезоторий I быстро приобретает радиоактивность, которая постепенно возрастает и через 4,6 лет достигает максимума; еще через 5,5 лет она уже ослабляется на половину.

В химическом отношении мезоторий I полнейший аналог радия и не может быть от него отделен. В виду того, что мезоторий является побочным продуктом при производстве ауэровых сеток, радиоактивные препараты из него, содержащие всегда радий, сравнительно недороги. Радиоактивность их сильнее, чем у чисто радиевых, и потому они с удобством могут применяться для изучения влияния радия и практического пользования этим влиянием.

Третий ряд (III на табл. стр. 387) очень скоротечных радиоактивных элементов производится от открытого Дебьерном актиния, элемента, еще мало изученного и в химическом отношении занимающего место среднее между лантаном и кальцием. Актиний содержится в урановой смоляной обманке и сам происходит, быть может, от урана, так что весь актиниевый ряд является лишь отдельной ветвью родословного древа радия.

Замечательно, что как в ториевом, так и в актиниевом ряду имеются также и эмазины со средней продолжительностью жизни всего в несколько секунд, но в остальном чрезвычайно сходные с радиевой эмазиной и в химическом отношении представляющие собой вполне индифферентные газы. Впрочем, приведенные три ряда представляют между собою несомненную аналогию и в других отношениях.

Итак, с тех пор, как благодаря открытиям Беккереля и Кюри началась новая интереснейшая глава химии о радиоактивных веществах, набралось уже сорок радиоэлементов, стройно расположенных по трем родословным древам урана, тория и актиния. Из этих сорока элементов два наиболее тяжелых, уран и торий, известны давно, все остальные явились в период изучения явлений радиоактивности. Из

последних опять *только два* были выделены химиками в чистом виде в весомых количествах: это—*радий* и его эманация или нитон. Еще один, *полоний*, удалось изолировать электрохимически, однако, лишь в форме невидимого и невесомого радиоактивного осадка на электроде. Остальные тридцать пять радиоэлементов никогда еще не были получены в чистом виде, и относительно громадного большинства их все более и более крепнет убеждение в невозможности их химического выделения. Неудивительно поэтому, что представителям классической химии, привыкшим считать вещество достаточно характеризованным только после того, как оно побывало в руках химика в надежно чистом виде и во всяком случае в весовом количестве, новая химия радиоактивных веществ и казалась сначала „химией призраков“.

Радиоэлементы преходящи. Возникая из одних элементов, они, постепенно исчезая, порождают другие; они живут, и жизнеспособность их чрезвычайно различна и колеблется в широких пределах между ничтожными долями секунды и целыми геологическими периодами в миллионы лет. Однако большей частью радиоэлементы *недолговечны*: только восемь из них живут дольше полония, период полураспада которого всего 136 дней; почти для половины известных радиоэлементов период этот не измеряется уже и днями, для пятнадцати и час оказывается мерой слишком долгой. Напомним еще, что согласно закону распада количества последовательно производных друг от друга радиоэлементов в естественных урановых и ториевых рудах пропорциональны длинам жизни этих элементов. Другими словами: чем долговечнее элемент, тем в большем количестве он и встречается в природе, и наоборот. Так в урановой смоляной обманке на целую тонну (1000 кило) урана приходится всего 0,14 гр. радия и не более 0,000075 гр. полония согласно отношению периодов полураспада этих элементов: 5.000.000.000 лет для урана, 1.600 лет для радия и 136 дней для полония. В каких же ничтожных количествах должны встречаться в природе элементы, долговечность которых измеряется минутами или даже долями секунды! При этих обстоятельствах становится понятным, что выделение в чистом виде и исследование по обычным методам химии веществ столь редких и столь эфемерных не представляется возможным, и характеристика таких элементов поневоле должна осуществляться иначе. В значительной степени она основывается на качественном и количественном изучении испускаемых ими лучей.

Однако не одни только скоротечные элементы недоступны прямому химическому исследованию в *чистом* виде, а также некоторые из весьма долговечных радиоэлементов, заведомо присутствующих в значительных количествах в естественных рудах. Обусловливается это весьма распространенным в радиохимии явлением: *радиоактивные эле-*

менты часто настолько сходны между собою или с другими нерадиоактивными элементами, что совершенно не могут быть химически разделены. Приведем некоторые примеры. Урановые руды, содержащие радий с его предками и потомками, обычно заключают в себе и торий. При химической разработке таких руд вместе с торием отделяется и ближайший предок радия ионий, вследствие чего торий обнаруживает в данном случае огромную активность, примерно в сто тысяч раз большую, чем у обычного тория, полученного из монацита. Принимая во внимание большую долговечность иония (средняя жизнеспособность не менее 100000 лет), есть полное основание предполагать значительное количество иония в тории, добытом из урановых руд. Однако разделить эти элементы невозможно. Над этой задачей трудились несколько специалистов-аналитиков (в том числе Ауэр фон Вельсбах и Марквалльд), но, несмотря на применение различных методов осаждения, дробной кристаллизации солей, дробной возгонки ацетил-ацетатов, не только не удалось добиться разделения названных элементов, но даже относительного обогащения какой-либо ториевой фракции ионием, что при помощи чувствительной актинометрической методы могло бы легко быть замечено. При том и спектр тория, несмотря на заведомо значительное содержание в исследуемом препарате иония, все время оставался нормальным, не обнаруживая никаких новых линий. Еще подробнее изучен случай, касающийся радия D и свинца. При выделении последнего из урановых руд он всегда получается активным. Активность эта может быть устранена, но через некоторое время восстанавливается снова, при чем константы и характер радиации таковы, что заставляют предполагать присутствие элементов радия E и радия F. Последние элементы возникают из радия D, собственная радиоактивность которого не обнаруживается при помощи электроскопа. Таким образом радиоактивный свинец из урановой руды всегда содержит радий D элементы им порождаемые. Но последние могут быть удалены, тогда как радий D неотделим от свинца. Оставаясь там, он непрерывно возрождает скоротечные радиоэлементы Ra E и Ra F и таким образом восстанавливает временно утраченную радиоактивность препарата. Однако выделить радий D или хотя бы только аккумулировать его в какой-либо фракции свинца решительно не удается, несмотря на использование всевозможных методов. Кроме обычных осадений, кристаллизации и перегонки употреблялись еще и способы, основанные на применении адсорбции, диффузии, диализа и электролиза как водных растворов, так и жидких сплавов (Панет и Гевеси 1913). Однако в совершенно свободном от свинца виде Ra D может быть получен из Ra Em. То же самое наблюдалось для радия и мезотория, хотя каждый из них и может быть получен свободным от другого; но раз эти эле-

менты взяты в смеси, то разделить их уже не удается. Аналогичные явления имеют место для *радиотория* и *тория*, для *урана X* и *тория*, а также и в других случаях.

Таким образом, мы встречаемся здесь с явлением совершенно новым. Элементы, различные не только по радиоактивности, но и по величине атомных весов, проявляют между собою столь полное химическое сходство, что химик не в силах воздействовать каким-либо способом на один из них, если они взяты в смеси друг с другом. При этом и спектры этих элементов тождественны. Для нового явления был предложен и новый термин: *изотопия*. Торий и полоний, следовательно, изотопны, точно так же, как радий D и свинец. С большим сходством и трудностью отделения элементов встречались, конечно, и ранее, напр., в группе металлов редких земель. Однако изотопия нечто совсем иное. Точное количественное разделение металлов редких земель, действительно, очень трудная задача, но приблизительное разделение их может быть выполнено довольно легко. При изотопных же элементах мы не в силах даже повлиять как-нибудь на относительный состав смеси и не можем поэтому *сделать и первого шага в направлении количественного разделения изотопов*.

Понятие об изотопии явилось таким образом в результате признания экспериментальной невозможности отделения некоторых элементов друг от друга. К тому же понятию подошли еще и с другой стороны, изучая генеалогию радиоэлементов и стараясь разместить их в периодической таблице. Но каким же образом возможно такое размещение, как возможна вообще химическая характеристика элементов, с одной стороны, столь эфемерных, что они существуют лишь несколько мгновений, а с другой—совсем недоступных выделению в чистом виде?... Однако такая характеристика, действительно, дана, и радио-элементы заняли свои места в таблице. Если уже несколько лет тому назад Содди писал в своей „Химии радиоэлементов“: „За некоторыми исключениями свойства радиоэлементов и отношение их к известным условиям по меньшей мере столь же определенны, как и у обычных химических элементов“, то совсем недавно другой видный радиохимик-экспериментатор прямо говорит: „Велики достигнутые успехи, и теперь можно сказать, что химический характер каждого радиоэлемента нам вполне ясен“. Как же это могло осуществиться? Во-первых, сама изотопия, а также и простое химическое сходство нового радиоэлемента с другим, уже хорошо известным элементом, являются надежными определителями химического характера вещества. Еще в самую первую пору радиохимических исследований, когда супруги Кюри, производя систематический анализ радиоактивной урановой руды, постепенно собрали три сильно радиоактивные осадка, содержащие первый—

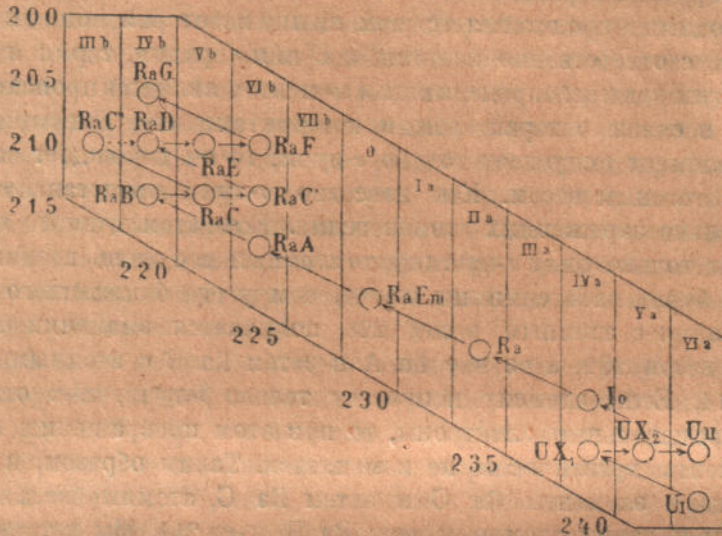
барий, второй—висмут и третий—металлы редких земель, тогда еще было сделано предположение, что осадки эти содержат три новых радиоэлемента: радий, подобный барию, полоний, сходный с висмутом, и актиний, близкий по свойствам к металлам редких земель. Позднейшие исследования, как известно, вполне подтвердили этот прогноз, и только для полония пришлось внести небольшую поправку: он хотя и сходен с висмутом, но еще более сходен с теллуром. Сообразно этому новые элементы радий, актиний и полоний и заняли место во второй, третьей и шестой группах периодической системы. Тем более естественным, вернее необходимым представляется помещение мезотория, пония и радия D в группах соответственно изотопных с ними радия, тория и свинца.

Другим важным определяющим моментом является происхождение элемента в связи с характером и константами его радиации. Если данный элемент испускает только α -лучи, то он порождает элемент с меньшим атомным весом. Как известно, α -лучи представляют поток положительно заряженных атомов гелия. Если атом данного элемента отщепляет только одну α -частицу, то атомный вес вновь возникающего элемента будет на 4 единицы легче, чем у его ближайшего предка. Так из радия с атомным весом 226 получается эманация (нитон) с атомным весом 222, а из нее Ra A и затем Ra B с атомными весами 218 и 214. Если элемент испускает только β -лучи, т. е. отщепляет лишь отрицательные электроны, то при этом превращении атомный вес элемента практически не изменяется. Таким образом, из радия B возникают элементы Ra C и затем Ra C, атомные веса которых одинаковы и равны атомному весу Ra B, т. е. 214. Мы встречаемся в таких случаях с элементами, различными по свойствам и относящимися к разным группам периодической системы и в то же время наделенными одинаковыми атомными весами.

Если, наконец, элемент отщепляет одновременно одну α - и одну β -частицу, то из него получаются сразу два новых элемента: один (в результате первого процесса) с атомным весом на четыре меньшим, другой с неизменным атомным весом. Так, Ra C=214 образует одновременно Ra C''=210 и Ra C'=214.

При изучении химического характера последовательно возникающих один из другого радиоэлементов была подмечена весьма важная закономерность в изменении химических свойств элементов и в размещении их вследствие этого в периодической системе; эта закономерность была формулирована Содди и Фаянсом как „правило сдвига“ следующим образом. *При α -превращении, при отщеплении одного атома гелия, вновь образующийся элемент помещается через одну группу влево от своего ближайшего предка, при β -превращении новый элемент становится направо в соседней группе того же ряда.* Правило остается в

силе и при одновременном отщеплении α - и β -частиц. Раз подобная закономерность уловлена, она сама является уже серьезным подспорьем при установке химического характера элемента, ибо указывает ему определенное место в таблице, с которым неразрывно связан и комплекс известных химических свойств. Наличие этих свойств может быть затем во многих случаях проверена экспериментально. Правило сдвига помогло даже открытию одного радиоэлемента, именно бревия,



Фиг. 78. Таблица, иллюстрирующая „правило сдвига“ Содди и Фаянса на семействе радиоактивных элементов. Урано-радиево семейство в периодической системе Менделеева.

существование которого было на основании этого правила предсказано Рёсселем, Фаянсом и Содди. Брeвий (до его открытия названный уран X₂) получается из элемента четвертой группы урана X₁ с атомным весом 234 отщеплением одной β -частицы и, в свою очередь, отщепляя одну β -частицу, переходит в элемент шестой группы урана II. Таким образом место брeвию в таблице отводится по правилу сдвига в пятой группе в последнем ряду между торием и ураном. Такой элемент, действительно, был открыт Фаянсом и Гёрингом, и хотя он чрезвычайно скоротечен и существование его может быть обнаружено лишь по радиоактивности, однако экспериментальные исследования целого ряда лиц (Фаянса и Гёринга, Гана и Мейтнера, Флекка) подтверждают, что место высшего гомолога тантала отведено ему правильно.

Таким образом, так или иначе удастся определить химический характер радиоэлементов и разместить их в периодической таблице. Однако здесь возникают новые затруднения. Если мы констатировали изотопию данного радиоэлемента с другим каким-либо элементом, т. е. признали полное их химическое тождество, то мы должны и поставить эти элементы на одно и то же место в таблице. Но атомные веса их различны, а мы привыкли располагать элементы в таблице последовательно по возрастающему атомному весу, и нарушения этого порядка в некоторых местах системы (аргон и калий, йод и теллур) склонны были рассматривать как исключения. Чему же должны мы в данном случае отдать предпочтение, общему ли химическому характеру, или атомному весу?

К необходимости помещать на одно и то же место системы несколько различных по атомным весам элементов приводит и точное следование правилу сдвига. В самом деле, три последовательных превращения, из которых одно сопровождается испусканием α -частицы, а два другие β -частиц, в каком бы порядке эти превращения ни совершались, по правилу сдвига неминуемо приводят к тому, что четвертый элемент возвратится на место первого с сокращенным, однако, на 4 атомным весом. В результате последовательного применения правого сдвига ко всем радиоэлементам является таким образом во многих случаях скопление нескольких элементов на одном месте таблицы. Химический характер этих элементов должен быть, разумеется, тождествен, однако атомные веса их различны. Мы приходим здесь, следовательно, опять к формулированному уже ранее понятию об изотопии.

Но какие же имеются еще *экспериментальные подтверждения* явления изотопии? Химическую тождественность изотопов мы, действительно, наблюдаем, т. к. не в состоянии разделить эти элементы. Но точно ли они различны между собою по атомным весам? Ведь для громадного большинства радиоэлементов веса эти вычисляются только на основании закона распада и прямому определению недоступны. Имеются ли, действительно, какие-либо опытные доказательства различия изотопов по атомному весу, а не только по радиоактивности, что, пожалуй, можно бы и не считать за элементарное различие в химическом смысле?

Представим себе, что мы имеем смесь двух изотопов. Во всех отношениях такая смесь будет проявлять себя как один элемент. Однако экспериментально найденный атомный вес такого элемента должен, конечно, лежать между атомными весами изотопов и будет изменяться в зависимости от изменения отношения последних в смеси. Исследования, сделанные в этом направлении Ричардсом и Лембертом

Гёнигшмидом и Горовичем, Морисом Кюри и др., дали весьма убедительные результаты.

Чистый торий, получаемый из монацита, имеет атомный вес 232,1. Торий изотопен с ионием, для которого по закону распада атомный вес вычисляется 230. Если торий добывать из урановой руды, то он получается в изотопной смеси с ионием, что обнаруживается, как уже говорилось, по радиоактивности в 100000 раз более сильной, чем у чистого тория, и по свечению в темноте безводного бромистого соединения, столь же интенсивному, как у бромистого радия. При большой жизнеспособности иония (не менее 100000 лет) и очень малом относительном содержании тория в урановой руде, добытый из нее „чистый“ торий содержит около 20% иония. Присутствие такого количества более легкого элемента должно заметно отразиться на атомном весе этого препарата. Прямое определение дает, действительно, величину 231,5 вместо 232,1 для чистого тория из монацита (Гёнигшмид и Горович 1916). Еще более интересен случай, касающийся радия G и свинца. Радий G—самый младший потомок радия, последний член уранового ряда; по теории распада атомный вес для него получается 206. Радий G изотопен со свинцом, атомный вес которого 207,2. Урановые руды обычно содержат свинец, который при выделении получается всегда в смеси с своим более легким изотопом Ra G. Присутствие последнего сейчас же отражается на атомном весе металла, который по прямым определениям получается от 206,4 до 206,7. Очень чистая кристаллическая урановая руда, содержащая по анализу до 95% свинца, дает, однако, металл с атомным весом 206, т. е. таким, какого требует теория распада для RaG. Вероятно этот „свинец“ и есть чистый радий G (Гёнигшмидт и Горович 1915), которому Фаянс дает поэтому название радио-свинца с символом Pb^{206} .

Таким образом из этих фактов приходится сделать тот вывод, что аналитически один и тот же элемент может иметь в зависимости от своего происхождения различный атомный вес. Как ни поразителен этот факт, но вопрос о возможности его неоднократно выдвигался и ранее, еще до появления понятия об изотопии, напр., Ричардсом при его известных исследованиях над определением атомных весов элементов. Изотопия приводит и к другим интересным выводам. Тот же Ричардс недавно (1916) показал, что удельные веса изотопов находятся в одинаковом отношении с их атомными весами, другими словами: атомные объемы изотопов равны и равные объемы содержат одинаковое число изотопных атомов. Сравнительное определение атомных весов изотопов может быть сделано, следовательно, по их удельным весам. Этим соотношением воспользовался Содди для определения атомного веса свинца, полученного из ториевых минералов. Атомный вес этот

оказался вследствие примеси более тяжелых изотопов выше, чем у обыкновенного свинца: 207,6 вместо 207,2 (Содди и Гимэн 1914). Впоследствии для свинца, полученного из более чистых (почти свободных от урана) ториевых руд, Гёнигшмид нашел атомн. вес 207,9, что уже весьма близко подходит к атомному весу конечного элемента ториева ряда Th D=208, который может быть назван торисвинцом. Таким образом обыкновенный свинец с атомным весом $Pb = 207,2$ представляет, вероятно, постоянную смесь двух изотопов с атомными весами 206 и 208. То же самое было показано П. И. Томсоном и позднее более точно Ф. В. Астоном для неона. Этот благородный газ с атомным весом $Ne = 20,2$ состоит из двух изотопов с атомными весами 20 и 22. В обыкновенном хлоре мы имеем также смесь двух изотопов, атомные веса которых 35 и 37. Подобное же явление имеет повидимому место и для ртути. Изотопия, следовательно, свойственна и нерадиоактивным элементам. Одинаковость атомных объемов изотопов ведет и к равной молярной растворимости изотопных солей, которая была констатирована Фаянсом и Лембертом (1916). Насыщенные растворы изотопных солей будут, следовательно, эквимолекулярны. Этим соотношением также можно воспользоваться для косвенного определения атомных весов. Весьма интересны также опыты, показывающие полнейшее тождество изотопов в электрохимическом отношении. Измерялся электродный потенциал элемента относительно раствора его изотопа. При этом оказалось, что величина этого потенциала совершенно та же, как и относительно раствора собственных ионов элемента (Гевеси и Панет 1915 и 1916). Таким образом изотопы, кроме различия в радиоактивности обнаруживают только разницу в атомных и удельных весах. На последнем различии возможно, может быть, обосновать и *механический* метод разделения изотопной смеси при помощи диффузии или центрифугирования. Пока опыты в этом направлении, по заявлению Гёнигшмида, не дали еще положительных результатов.

Обнаружение радиоэлементов по радиоактивности отличается, как упоминалось, большой чувствительностью, которая становится тем выше, чем короче продолжительность жизни элемента. Этим обстоятельством воспользовались для применения в некоторых случаях радиоэлементов в качестве *индикаторов* на их нерадиоактивные изотопы. В самом деле, состав изотопной смеси не может быть изменен, и потому, если, экспериментируя с такой смесью, мы констатируем где-либо присутствие атомов радиоактивной составной части, то там же будут находиться и атомы ее изотопов. Так определяли растворимость практически нерастворимых солей, хромовокислого свинца, напр. Гевеси 1915). К этой соли прибавили электроскопически опре-

деленное количество изотопного со свинцом радия D и приготовили затем насыщенный раствор. После выпаривания нескольких кубических сантиметров такого раствора получался едва видимый, но несомненный остаток, по активности которого можно было, однако, вычислить, сколько заключалось в нем хромово-свинцовой соли, и таким образом найти растворимость последней. Хорошим индикатором для данного случая оказался и торий В. Подобным же образом измерялась и скорость обмена атомами между твердой и жидкой фазами, а также и скорость диффузии атомов свинца в его расплавленную хлористоводородную соль (Гевеси 1916).

„После открытия изотопов,— говорит один из видных радиохимиков,— и окончательного распределения радиоэлементов в периодической системе по правилу сдвига, химический характер всех сорока радиоэлементов является вполне установленным“. Однако эти сорок хорошо характеризованных элементов занимают всего *десять* определенных мест таблицы. На многих местах ее наблюдается, следовательно, скопление элементов по нескольку. Так, напр., в четвертой группе одиннадцатого ряда на месте, издавна занимаемом *свинцом*, помещаются кроме него еще *семь* элементов (RaG, AcD, ThD, RaD, AcB, ThB RaB) с различными атомными весами, изменяющимися от 206 до 214 (см. таблицу, стр. 376). Полоний разделяет свое место с шестью другими элементами, торий — с четырьмя, радий — с тремя и т. д. Кроме различия в атомных весах элементы эти характеризуются и различной радиоактивностью, но элементы, сгруппированные на одном месте таблицы, изотопны и образуют химически неразделимые смеси.

Можно ли, однако, при таких условиях считать все эти вещества за самостоятельные химические элементы? Ведь настоящий химический элемент характеризовался до сих пор своей неразделимостью, а в таком случае каждая изотопная смесь может быть названа элементом, и больше того: такие элементы, притом различного атомного веса, мы можем в произвольном числе „синтезировать“, смешивая доступные нам в свободном состоянии изотопы в разных комбинациях и весовых отношениях. Понятие об элементах, простых, неразложимых веществах, из сравнительно небольшого числа которых состоят все другие сложные вещества, таким образом, совершенно расплывается. Не правильнее ли будет по-прежнему считать, что одно место периодической системы может занимать только один химический элемент, изотопы же его рассматривать только как *разновидности* данного элемента? Ведь с разновидностями элементов мы встречались и ранее (аллотропия), ведь в характеристику элемента и ранее входили *одною* не *все свойства* носящих имя этого элемента веществ, а лишь известный характерный

комплекс общих их свойств, находящихся между собою в определенной закономерной связи. В этот комплекс входил, правда, всегда и постоянный атомный вес. При аллотропии мы встречались с такими видоизменениями элементов, которые, различаясь в некоторых отношениях по химическим свойствам, обладали тем не менее одинаковым атомным весом. Радиохимия познакомила нас с другими разновидностями элементов, которые при совершенно тождественном химическом характере различаются по атомным весам, а также и с самостоятельными элементами различного химического характера, наделенными в то же время одинаковыми атомными весами. (Таковы радиоэлементы, получающиеся в результате β -превращения, напр. RaB , RaC и RaC' , имеющие один и тот же атомный вес 214 и тем не менее относящиеся к трем различным группам периодической системы: IV, V, VI). Таким образом, атомный вес перестает играть роль решающей константы при определении места элемента в периодической системе, да, строго говоря, он не имел безусловно решающего значения и ранее. Мы указывали, что в некоторых случаях помещение элемента сообразно всему его химическому характеру достигалось лишь вопреки указаниям атомного веса; так сделано оно для аргона и калия, теллура и иода, кобальта и никкеля. Распределение элементов редких земель соответственно их атомным весам оставалось и до последнего времени неразрешенной задачей. Мы указывали также на другую новую константу, которая с большей правильностью, чем атомный вес, нарастает в зависимости от порядка последовательного расположения элементов в системе. Эта константа — частота колебаний характеристических x -лучей, испускаемых элементом (стр. 359).

Изотопные элементы получают один порядковый номер, ибо вышеупомянутая константа для них одинакова. Как видно, и эти новые соображения располагают к тому, чтобы считать изотопы только разновидностями одного и того же элемента.

В результате отношения между простым веществом, элементом, и разновидностями элемента могли быть до сих пор резюмированы следующим образом. Простое вещество это то, которого мы не можем разложить или синтезировать; оно может быть элементом или разновидностью элемента. Элементы характеризуются самостоятельным атомным числом и особым спектром¹⁾. Разновидности одного и того же элемента имеют одинаковое атомное число и общий спектр. Разновид-

¹⁾ Спектры изотопов, однако, не вполне тождественны: общее строение их одинаково и длины волн отдельных линий практически те же, но ничтожная разница в последних как будто все же имеется.

ности бывают аллотропные, когда, различаясь в некоторых отношениях, они обладают одинаковым атомным весом, и изотопные, когда при полном химическом сходстве они различны по атомным весам. Смесь аллотропных разновидностей может быть разделена, смесь изотопов нет. Аллотропные разновидности можно произвольно и непосредственно превращать друг в друга, изотопные разновидности непревратимы для нас одна в другую, да и сами они непосредственно друг в друга не превращаются, а только, переходя через другие элементы, притом непременно в направлении сокращения атомного веса, с выделением известных лучей и отщеплением гелия. Элементы мы тоже не могли до сих пор превращать друг в друга, а если они превращаются самопроизвольно, то непременно с испусканием известных лучей, притом с сокращением атомного веса или же без его изменения. Элемент представляет собой совокупность определенных свойств, которая только при полном отсутствии разновидностей целиком воплощается в данном простом веществе. При наличии этих разновидностей элементом называется совокупность свойств, общая всем разновидностям.

Итак, 40 радиоэлементов разбиты на 10 групп. Половина этих групп включает в себя давно уже известные металлы: талий, свинец, висмут, торий и уран; радиоэлементы, изотопные с этими металлами, будут, следовательно, их разновидностями. Во главе остальных пяти групп стоят элементы: полоний, нитон, радий, активий и протактиний; это, действительно, новые элементы, которые подарила нам радиохимия. Для каждого из них известны и разновидности. Число элементов, таким образом, не столь уже велико: в общей сложности их теперь 87.

Что касается теоретического объяснения явлений изотопии и правила сдвига, то оно основывается на изучении строения самого атома. Согласно остроумной гипотезе Резерфорда и Бора, атом, считавшийся прежде чем-то абсолютно простым, построен довольно сложно: он состоит из положительно заряженного массивного ядра, вокруг которого вращаются отрицательные электроны. Объем ядра сравнительно с объемом всего атома очень мал: радиус ядра составляет только 10^{-12} ст., тогда как расстояние от ядра до внешних электронов в 10.000 раз больше. Положительный заряд ядра является результатом алгебраической суммы положительных и отрицательных зарядов в нем заключенных и равняется по величине порядковому номеру элемента. От числа и расположения внешних электронов зависят химические свойства и спектр элемента, от массы и строения ядра — атомный вес и радиоактивные свойства.

Когда при α -распаде атом элемента теряет одну положительно заряженную частицу гелия, то атомный вес элемента уменьшается

на 4, а положительный заряд его ядра на 2. Таким образом порядковый номер вновь возникающего элемента будет на 2 меньше, чем у его ближайшего предка, и должен будет занять место в том же ряду периодической системы через одну группу влево. В случае отщепления одной отрицательной β -частицы, положительный заряд ядра возрастет на 1, и вновь образовавшийся элемент займет соседнее справа место около породившего его элемента. Таким образом объясняется правило сдвига. Если теперь последовательно произойдут одно α -превращение и два β -превращения, то заряд ядра, потеряв два положительных и два отрицательных элементарных заряда, остается тот же. От этого заряда зависит число и расположение внешних электронов, которое следовательно останется также без изменения. От последнего же числа и расположения зависят химические свойства и спектр элемента, они также не изменятся, другими словами, вновь возникший элемент будет изотопом своего отделенного тремя превращениями предшественника. Таким образом изотония элементов объясняется одинаковостью зарядов их атомных ядер.

Нельзя не привести здесь следующих замечательных пророческих слов Н. А. Морозова, написанных им в Шлиссельбургской крепости по крайней мере за *десять лет* до появления понятия об изотопии: „... теория указывает не только на возможность синтезирования обычных атомов окружающей нас природы, но и на их способность появляться с несколькими модификацияx, отличающихся друг от друга в известных пределах своим весом при тех же самых химических свойствах...“¹⁾

Итак, химические элементы, считавшиеся прежде неразложимыми и непревратимыми друг в друга, могут, оказывается, последовательно превращаться и разлагаться, отщепляя гелий и электроны. При этом освобождаются огромные количества энергии; открылся, следовательно, новый источник ее необычайной силы: один только пай радия выделяет при своем самопроизвольном разложении столько тепла, сколько могут дать 40.000.000 паев водорода при образовании воды. Превращаемость элементов выдвинула вопрос о продолжительности их существования, которую во многих случаях оказалось возможным измерить.

Радиоактивные элементы вне своей радиоактивности ничем другим от обыкновенных элементов не отличаются, и радиоактивность их проявляется тем слабее, чем более они долговечны; в то же время, чем более они долговечны, тем менее редки. Эти соображения позволяют нам распространить выводы, найденные при изучении радио-

¹⁾ Н. А. Морозов. Периодические системы строения вещества, стр. 396.

активных элементов, и на все элементы вообще. Допуская превращаемость их, мы, естественно, принуждены относить те простые вещества, у которых не могли подметить радиоактивности, к наиболее долговечным. Период жизни даже редчайших среди них должен измеряться тысячами миллионов лет, для наиболее обыкновенных он будет исчисляться уже миллиардами.

Элементарные атомы, считавшиеся прежде простыми, неделимыми и постоянными, оказываются теперь весьма сложными, подверженными распаду и переходящими; они таят в себе огромный запас энергии, которая освобождается при мгновенном распаде атома, как при взрыве снаряда. Обнаружив эту изменчивость элементов, мы, тем не менее, до самого последнего времени не могли как-либо влиять на нее. Она протекает самопроизвольно, не поддаваясь никаким нашим воздействиям. Мы не могли и вызывать ее по нашему желанию. Убедившись в возможности трансмутации и узнав даже закон, по которому она совершается, мы, тем не менее, пока ни в одном случае не успели осуществить ее сами. Опыты Рамсея в этом направлении не получили подтверждения, и для нашей воли элементы попрежнему оставались непревратимыми и атомы неделимыми.

В настоящее время мы, однако, уже имеем факты, указывающие на возможность произвольного расщепления атомов элементов. В 1919 г. Резерфорду удалось разбить атом азота. Осуществилось это под действием α -частиц, обладающих огромным запасом энергии. Бомбардируя атомы азота α -частицы попадают и в его ядро и тогда, оказывается, выбивают оттуда Н-частицы, т. е. водородные ионы. Вследствие указанного выше строения атомов (по модели Резерфорда и Бора) число удачных попаданий α -частиц мало, и потому для расщепления одного атома азота требуется их около 100.000. Однако, все-таки орудие, которым можно разбивать столь упорно сопротивлявшиеся до сих пор всяким нашим воздействиям элементарные атомы, найдено. Орудие это в руках гениального мастера, и можно быть уверенным, что дальнейшие работы в указанном направлении скоро принесут нам новые интересные результаты, от которых будет зависеть решение многих коренных вопросов химии.

Радио-элементы в периодической системе.

Р а д и о - э л е м е н т ы в п е

Атомные веса.	0	(VIII)	I		II		III	
			a	b	a	b	a	b
197			Au					
200					Hg			
204							Tl	
206								
(206)								β Ac C'' 4,76 m
207								
208								β Th C'' 3,20 m
210								β Ra C'' 1,32 m
(210)								
212								
214								
(214)								
216								
218								
(218)	α Ac Em	3,92 s						
220	α Th Em	54,5 s						
222	α Ra Em	3,85 d						
(222)					α Ac X	11,2 d		
224					α Th X	3,64 d		
226					α Ra	1580 a		
(226)								β Ac 20 a
228					(β) Ms Th ₁	6,7 a		β Ms Th ₂ 6,2 h
230								
(230)								
232								
234								
(234)								
238								

a=год, d=день, h=час, m=минута, s=секунда. Цифры рядом с символами элементов При α превращения происходит сдвиг через одну группу влево, и атомный вес уменьшается на ный вес остается неизменным. Поставленные в скобки атомные веса Pa и UY и членов ряда

р и о д и ч е с к о й с и с т е м е .

IV		V		VI		VII		Атомные веса.
a	b	a	b	a	b	a	b	
								197
								200
								204
								206
								(206)
								207
								203
								210
								(210)
								212
								214
								(214)
								216
								218
								(218)
								220
								222
								(222)
								224
								226
								(226)
								228
								230
								(230)
								232
								234
								238

дают их периоды, буквы α и β указывают на характер превращения, которому подлежат элементы. четыре единицы, при β -превращении происходит сдвиг в следующую группу направо, но атом-актиния—гипотетичны.

Именной указатель.

- Авогадро. 65. 66.
Агрикола. 25.
Альберт Великий. 23.
Ампер. 117.
Аристотель. 22.
Аррениус. 164.
Астон. 397.
Ауэр фон Вельсбах. 391.
Балар. 105. 112.
Бекетов. 54.
Беккерель. 374. 389.
Бекман. 78.
Ван Беммелен. 245.
Берцелиус. 103.
Бертола. 31.
Бертло. 41, 110, 125, 129, 232, 234.
Бернулли, Д. 67.
Бессель. 30.
Бессемер. 307.
Бехер. 25, 37.
Биркеланд. 191.
Блэк. 25.
Боденштейн. 130.
Бойль. 24, 28, 39, 42, 67, 110, 190.
Болцман. 67.
Бор. 400.
Бранд. 196.
Брагг. 370.
Броун. 68.
Бунзен. 53, 238.
Бутлеров. 226.
Бэкон. 23.
Ваге. 51, 114, 132.
Валлаш. 221.
Василий Валентин. 182.
Ван дер Вальс. 67.
Вальден, П. 66.
Вант-Гофф. 48, 75, 78, 156.
Ван Гельмонт. 24.
Велер. 225.
Велекинд. 247.
Вильсон. 378.
Вильштеттер. 226.
Винклер. Кл. 246.
Вольте. 174. 231.
Вольф, М. 92.
Вуд. 213.
Гай. 394.
Гей-Люссак. 39, 59, 67, 104, 112.
Гельмгольц. 127.
Гевеси. 391, 397.
Генри. 40, 99, 99, 110, 115, 137.
Генишмид. 376, 396.
Герар. 66.
Геринг. 394.
Гесс. 124.
Гиббс. 85.
Глаубер. 265.
Гольдшмидт. 238.
Горович. 396.
Грэгем. 245.
Грей. 28. 66. 381.
Гульдберг. 51, 114, 132.
Даниэль. 49.
Дальтон. 32, 64, 49, 166.
Деберн. 374, 389.
Джонс. 249.
Дизель. 239.
Дикон. 95.
Друммонд. 49.
Дьюар. 54, 219.
Дэви. 104, 112, 117, 240, 257.
Дюлонг. 79. 179.
Жансан.
Жоли. 91.
Ипатьев. 54. 231.
Кавендиш. 25, 37, 190.
Кипп. 46.
Кирхгоф. 258.
Клаузиус. 67.
Кольрауш. 84. 170.
Коэн. 127.
Куртуа. 112.
Курциус. 226, 182.
Кюри. 375, 389.
Лауэ. 370.
Лавуазье. 23, 25, 37, 46, 50, 104.
Ландольт. 28, 66.
Лаусеон. 384.
Леблан. 267.
Лемберт. 397.
Лешателье. 131, 189.
Либавий. 24. 138.
Локьер. 354.
Ломоносов. 25, 29.
Лоссен. 182.
Лекок де Буабодран. 294.
Лангер. 326.
Липович. 213.
Лулл Раймунд. 23.
Майо. 38.
Максвелл. 67.
Марквальд. 391.
Марш. 207.
Массне. 249.
Мейер, Виктор. 70.
Мейер, Лотар. 365.
Мейтнер. 394.
Менделеев. 79, 117, 246.
Мозелей. 370, 373.
Монд. 326.
Морозов. 401.
Мор. 311.
Муассан. 118, 221, 247, 258.
Нерст. 130.
Ньютон. 30.

Панет. 391, 397.
Палисси. 24.
Парадельс. 24.
Перрен. 69.
Пикте. 54.
Пристлей. 25, 28, 36.
Пру. 37.
Пти. 79.
Пфеффер. 74.
Рамсей. 28, 66, 249, 381.
Рау. 78.
Резерфорд. 380, 400, 402.
Релей. 554.
Рентген. 374.
Рессель. 394.
Рихтер. 103.
Ричардс. 396.
Розе. 213.
Рот. 221.
Сабатье. 249.
Селебье. 226.
Сен-Клер Девилль. 88.
Сивертс. 53.
Смолуховский. 69.
Содди. 380, 386, 392, 394, 397.
Сольва. 268.
Сталь. 25, 37.
Тайлор. 249.
Тимирязев. 226, 91.
Томас. 308.
Томсон. 392.

Траубе. 74.
Тэнар. 94, 104.
Уитстон. 163.
Уатерстон. 67.
Фалес. 22.
Фарадэй. 157.
Фаянс. 394, 397, 130.
Фишер, Ф. 92.
Флекк. 394.
Франкланд. 354.
Франк. 130.
Франц. 226.
Хабер. 165.
Хейдвейлер. 84.
Швейлер. 330.
Шёнбейн. 44.
Шлиппе. 212.
Шорыгин. 94.
Шток. 249, 251.
Штейнер. 230.
Штэлер. 251.
Шэле. 23, 25, 26.
Юнгфлейш. 110.
Юриш. 53.
Эйде. 191.
Эйлер. 29.
Эльберт. 251.
Эпнедокл. 22.
Эренхафт. 68.
Этвёс фон. 30.

Предметный указатель.

- Абсолютная теплота образования. 129.
 Адсорбция. 218.
 Азотид. 181.
 Азот. 172.
 Азотистый бор. 251.
 Азотистая кислота. 192.
 Азотисто-серебряная соль. 340.
 Азотный ангидрид. 187.
 Азотная кислота. 182.
 Азотнокислый висмут. 214.
 Азотнокислые соли щелочноземельных металлов. 277.
 Азотнокислая ртуть. 334.
 Азотнокислое серебро или ляпис. 340.
 Аккумуляторы. 302.
 Аллотропия. 26, 134.
 Алкалиметрия. 101.
 Алмаз. 220.
 Аллюминаты. 290.
 Алюминий. 287.
 Алюминотермия. 288.
 Алхимия. 23.
 Амальгамы. 259.
 Аммиак. 175.
 Аммонийные соли. 178.
 Аммоний. 178.
 Ангидриды. 189.
 Антихлор. 147.
 Аппарат Кипша. 46.
 Аргон. 354.
 Атомистическая гипотеза. 64.
 Атомного веса определения. 70.
 Атомные веса. 80.
 Атомная теплоемкость. 79.
 Атомный объем. 365.
 Аурагы. 349.
 Аури хлористо-водородная кислота. 349.
 Ацетилен. 234.
 Ацетилениды. 235.
 Ацидметрия. 101.
 Баня водяная. 85.
 Барий. 271.
 Беление. 43, 98.
 Бензол. 235.
 Бериллий. 281.
 Берлинская лазурь. 314.
 Бертолетова соль. 107.
 Биологические науки. 11.
 Благородные газы. 354.
 Благородство элементов. 255, 343.
 Бор. 247.
 Бернофтористоводородная кислота. 249.
 Борные кислоты. 248.
 Борный ангидрид. 247.
 Бороводороды. 249.
 Бригавский металл. 297.
 Бромноватистая кислота. 112.
 Бромноватая кислота. 112.
 Бромистый радий. 276.
 Бромистое серебро. 340.
 Бромоводород. 111.
 Бром. 109.
 Бронзы. 297, 329.
 Броуново движение. 68.
 Бюретка. 102.
 Бузенова горелка. 238.
 Бура. 248.
 Валентность. 81, 159.
 Висмут. 212.
 Вода. 83.
 Водородистые щелочно-земельные металлы. 273.
 Водородистые щелочные металлы. 260.
 Водород. 45.
 Водяной газ. 229.
 Водяная баня. 85.
 Возгонка. 113.
 Воздух атмосферный. 174.
 Восстановление водородом. 49.
 Газовая бюретка. 198.
 Газовые законы. 39, 62.
 Газомер. 35.
 Галлий. 294.
 Галогены. 116, 119.
 Гальванические элементы. 344.
 Гашеная известь. 275.
 Гелий. 354.
 Гемоглобин. 38.
 Генераторный газ. 229.
 Германий. 246.
 Гидразин. 180.
 Гидрат закиси железа. 310.
 " " марганца. 317.
 " " платины. 349.
 " " меди. 318.
 Гидраты закисей никеля и кобальта. 325.
 Гидрат закиси хрома. 323.
 Гидраты окислов. 88.
 Гидрат окиси алюминия. 290.
 " " висмута. 213.
 " " железа. 310.
 " " золота. 349.
 " " магния. 284.
 " " марганца. 317.
 " " меди. 330.

- Гидрат окиси олова. 297.
 " " свинца. 301.
 " " платины. 351.
 " " хрома. 323.
 " " цинка. 284.
 " окисей щелочных металлов. 262.
 " перекиси марганца. 317.
 Гидролиз. 170.
 Гидроксиламин. 181.
 Гидросернистая кислота. 147.
 Гипосульфит. 146.
 Глауберова соль. 265.
 Глины. 292.
 Горение в воздухе. 36, 38.
 Грамм молекула. 68.
 Графит. 220.
 Гремучая ртуть. 337.
 Гремучий газ. 47.
 Двуокись азота 188.
 " кремния или кремнезем. 243.
 " серы. 139.
 " углерода. 221.
 " хлора. 104, 107.
 Двуххромовая кислота. 310, 322.
 Двуххлористое олово. 298.
 Делительная воронка. 111.
 Двалпз. 244.
 Диссоциация воды. 86, 123.
 " двуокиси углерода. 223.
 " иодоводорода. 114.
 " окиси углерода. 228.
 " углекислого кальция. 273.
 Двцнан. 240.
 Доменная печь. 307.
 Дыхание. 38.
 Едкий калий. 262.
 " натр. 262.
 Желтая кровяная соль. 313.
 Железо. 305.
 Железная кислота. 315.
 Железные руды. 306.
 Железо - цианисто водородная кислота.
 314.
 Жесткость воды. 278.
 Жидкий водород. 54.
 Жидкий воздух. 175.
 Задачи химии. 13.
 Закись азота. 194.
 " железа. 309.
 " марганца. 316.
 " меди. 330.
 Запись никкеля и кобальта. 324.
 Закись олова. 297.
 " ртути. 334.
 " хрома. 321.
 Захрвание растворов. 77.
 Золото. 347.
 Изатрохимия. 24.
 Известь едкая. 274.
 Изотонические растворы. 73.
 Изотопия. 27, 392.
 Инфузорная земля. 243.
 Индий. 294.
 Иодистая ртуть. 336.
 Иодистый азот. 179.
 Иодная кислота. 116.
 Иодноватая кислота. 116, 140.
 Иодоводород. 113.
 Иодометрия. 147.
 Иод. 112.
 Ионий. 386.
 Ионы. 157.
 Иридий. 352.
 Кадмий. 281.
 Калий. 257.
 Каломель. 335.
 Калориметрическая бомба. 111.
 Калория. 110.
 Кальций. 256.
 Карбамид или мочевина. 224.
 Карбаминовая кислота. 225.
 Карбиды. 235.
 Карбид кремния или карборунд. 246.
 " марганца. 320.
 Карбиды щелочно-земельных металлов 279.
 Катализ. 48, 92, 111, 114, 142.
 Квасцы аммониево-калиевы. 280.
 Кинетическая теория газов. 67.
 Кипение растворов. 77.
 Кислая соль. 137.
 Кислородные соединения серы. 139.
 " " хлора. 104.
 Кислород. 33.
 Кислоты. 100.
 Кобальт. 324.
 Коллоидальные растворы. 18, 19, 68.
 Константа диссоциации. 166.
 Коэффициенты химических уравнений 181.
 Кратных отношений закон. 31.
 Кран Давнеля. 49.
 Красная кровяная соль. 314.
 Кремний. 242.
 Кремневые водороды. 242.
 Кремневая кислота. 244.
 Кремнезем. 243.
 Кремнекислый алюминий. 292.
 Кремнефтористоводородная кислота. 245.
 Криоскоп. 78.
 Криптон. 354.
 Круговорот углерода в природе. 225.
 Ксенон. 354.
 Лампа Дэви. 239.
 Латунь. 329.
 Литий. 257.
 Лучи радия. 377.
 Магний. 281.
 Магнитная окись. 306.
 Марша прибор. 207.
 Маски респирационные. 99.
 Массового действия закон. 51, 114, 132.
 Массы сохранения закон. 28.
 Марганцовая кислота. 318.
 Марганцевый ангидрид. 319.
 Марганцевистая кислота. 317.
 Марганец. 316.
 Мезоторий. 304.
 Метатическая природа водорода. 51.

- Ртуть. 338.
 Рубидий. 257.
 Рутений. 352.
 Свинец. 299.
 Свободная энергия. 127.
 Светильный газ. 236.
 Селен. 161.
 Селитра калиева. 269.
 Селитры. 182. 269.
 Серебро. 337.
 Сера. 133.
 Серная кислота. 142.
 Сернистая кислота. 139.
 Сернистый алюминий. 292.
 Сернистое железо. 313.
 Сернистая медь. 331.
 Сернистые металлы. 138.
 Сернистые никкель и кобальт. 327.
 Сернистое олово. 299.
 Сернистое серебро. 342.
 Сернистые соединения сурьмы. 212.
 " " фосфора. 206.
 Сернокислый алюминий. 292.
 Сернокислое железо. 312.
 Сернокислый калий. 265.
 Сернокислый кальций или гипс. 276.
 " " магний. 285.
 Сернокислая медь. 331.
 Сернокислый натрий или глауберова соль. 265.
 Сернистая ртуть или киноварь. 337.
 Серновислая ртуть. 336.
 Сернокислый цинк. 285.
 Сероводородные соли магния, цинка и кадмия. 286.
 Сероводородные соли щелочных металлов. 270.
 Сероводородные соли щелочно-земельных металлов. 280.
 Сероуглерод. 230.
 Сероводород. 136.
 Сила кислот и оснований. 165.
 Синильная кислота или циановодород. 240.
 Скорость движения ионов. 163. 168.
 Скорость распространения взрыва. 238.
 " " реакции. 47, 52, 141.
 " " истечения газов. 53.
 Смещение. 16.
 Сода. 267.
 Соединения железа с оксидом углерода. 315.
 Соединительный вес. 59.
 Соляная кислота. 100.
 Соли марганца. 321.
 Соли никкеля и кобальта. 325.
 " " ртути. 335.
 " " хрома. 323.
 Соль Шлиссера. 212.
 Спектральный анализ. 260.
 Сплавы висмута. 213.
 Средняя жизнеспособность элементов. 384.
 Станнаты. 297.
 Сталь. 308.
 Стекло. 280.
 Степень диссоциации. 162.
 Строение атома. 400.
 Стронций. 271.
 Структурные формулы. 148.
 Сулема. 335.
 Сухая перегонка. 179.
 Сульфурилхлорид. 150.
 Сурьмянистый водород. 210.
 Сурьмяные кислоты. 211.
 Сурьма. 210.
 Таллий. 294.
 Теллур. 152.
 Теплота нейтрализации. 167.
 Тепловой эффект. 125.
 Теплота образования. 125.
 Термит. 288.
 Термохимические уравнения. 122.
 Тиндалево явление. 18.
 Тиномышьяковый ангидрид. 209.
 Тинозные кислоты. 148.
 Тиносерная кислота. 146.
 Титан. 246.
 Титрование. 102.
 Томпак. 329.
 Торий. 303, 388.
 Точка перехода. 128.
 Трехокись серы. 142.
 Трехсернистый мышьяк. 209.
 Треххлористый мышьяк. 208.
 " " фосфор. 201.
 Трехокись хрома или хромовый ангидрид. 321.
 Турбулева синь. 314.
 Углероды. 231.
 Углерод. 216.
 Углекислое железо. 306.
 Углекислый калий или поташ. 267.
 Углекислый кальций. 277.
 Углекислый магний. 285.
 Углекислая медь. 332.
 Углекислый натрий или сода. 267.
 Углекислый свинец. 302.
 " " цинк. 285.
 Уголь аморфный. 217.
 Угольная кислота. 221.
 Фаз правило. 85, 274.
 Фазы. 51.
 Фарадея законы. 150, 157, 161.
 Физические явления. 12.
 Фильрование. 17.
 Физические науки. 11.
 Физиологический раствор. 75.
 Флогистон. 37.
 Формулы химические. 60.
 Формула Герара. 66.
 Фосген. 224.
 Фосфор. 196.
 Фосфористая кислота. 205.
 Фосфористые водороды. 199.
 Фосфорные кислоты. 203.
 Фосфорный ангидрид. 202.
 Фотография. 341.
 Фтористый алюминий. 292.
 " " кремний. 245.

- Фтористое серебро. 340.
Фтороводород. 118.
Фтор. 117.
Хамелеон минеральный. 318.
Характерные лучи. 370.
Химическая промышленность. 15.
Химическое разложение. 19.
" соединение. 16.
Химические явления. 12, 13.
Хлористый азот. 179.
" алюминий. 291.
" бор. 249.
" висмут. 214.
Хлористое железо. 311.
Хлористый кальций. 276.
Хлористая кислота. 107.
Хлористый кобальт. 326.
" магний. 285.
Хлористая медь. 331.
" сера. 150.
Хлористое серебро. 340.
Хлористые соединения сурьмы. 211.
Хлористый натрий или поваренная соль. 263.
Хлористая платина. 351.
Хлористый радий. 376.
" свинец. 302.
" цинк. 285.
Хлориды вода. 86, 88, 96.
" кислота. 108.
" медь. 319, 331.
Хлорная платина. 351.
Хлорноватая кислота. 106.
Хлорноватистая кислота. 105.
Хлорное железо. 311.
" золото. 349.
Хлороводород. 99.
Хлорокись висмута. 214.
" фосфора. 201.
Хлоропроизводные метана. 232.
- Хлорсульфоновая кислота. 149.
Хлор. 95.
Хромовая кислота. 321.
Хром. 320.
Царская водка. 186.
Цезий. 257.
Цементит. 308.
Циановодород. 241.
Циановая кислота. 241.
Цинк. 281.
Циркон. 246.
Черный порох. 270.
Четырехокись азота. 188.
Четыреххлористый кремний. 245.
Четыреххлористое олово. 299.
Чилийская селитра. 183.
Чугун. 307.
Швейцеров реактив. 330.
Щелочно-земельные металлы. 271.
Щелочные металлы. 257.
Эквивалент химический. 81.
Экзотермические вещества. 48.
Экссигнатор. 85, 145.
Электролиз. 157.
Электролитическая диссоциация. 155.
Электрониты. 157.
Электроны. 159.
Электропроводность. 163.
Электросродство. 255.
Элементы алхимиков. 23.
" Аристотеля. 22.
" химические. 21, 22, 25.
Эманация радия. 380.
Эндотермические вещества. 43, 123.
Энергия радия. 379.
Энергии сохранения законов. 43.
Энергия химическая. 43, 121, 127.
Этан. 232.
Этилен. 233.

