АКАДЕМИЯ НАУК СССР

Д. И. МЕНДЕЛЕЕВ

СОЧИНЕНИЯ

XIII

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
Ленинград—Москва
1949

D Mendelsohn

РЕДКОЛЛЕГИЯ:

Академики: В. Г. Хлопин (председатель), С. И. Вольфкович, И. В. Гребенщиков, В. С. Немчинов

Члены-корреспонденты АН СССР: Т. П. Кравец, А. А. Максимов, С. Э. Фриш

Канд. хим. наук Е. Д. Волова

Редактор тома: академик В. Г. ХЛОПИН

ОСНОВЫ ХИМИИ

Часть I

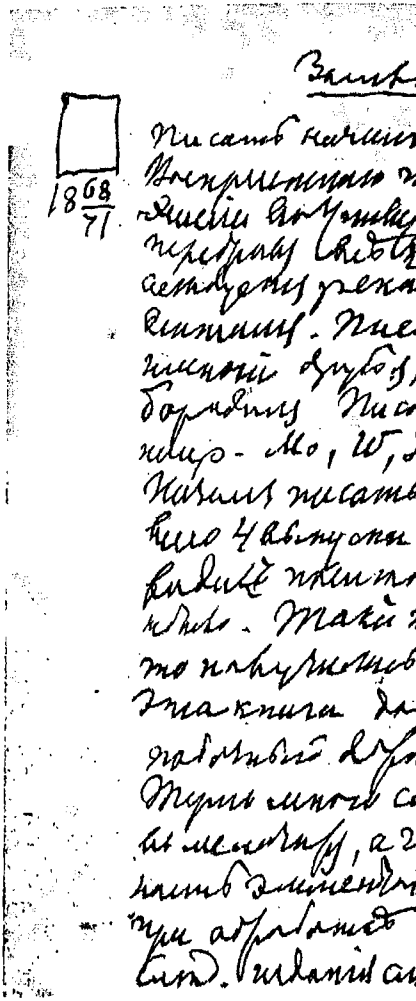
ОТ РЕДАКЦИИ

«Основы химии» Д. И. Менделеева — это исторически первое современное руководство по неорганической химии, материал в котором был систематизирован и расположен в соответствии с периодическим законом химических элементов — этим гениальным творением Дмитрия Ивановича Менделеева. Известно, что именно поставленная задача написать общедоступное изложение основ химии явилась для Д. И. Менделеева мощным толчком в поисках естественной системы элементов, закончившихся созданием периодического закона. Настоящее издание «Основ химии» является перепечаткой не переиздававшегося до сих пор ни разу первого издания этой книги, начатой автором в 1868 г. и оконченной в 1871 г. Это первое издание представляет для нас особый интерес еще и потому, что его написание и опубликование производилось частично еще в то время, когда сам периодический закон еще только формировался в сознании Д. И. Менделеева.

В первом издании «Основ химии» помещен целый ряд вклейных листов, на которых автор делал пометки и дополнения, которые следовало принять во внимание или использовать при подготовке книги к следующему изданию; на этих листах автором записывались и отдельные мысли, которые следовало бы экспериментально проверить.

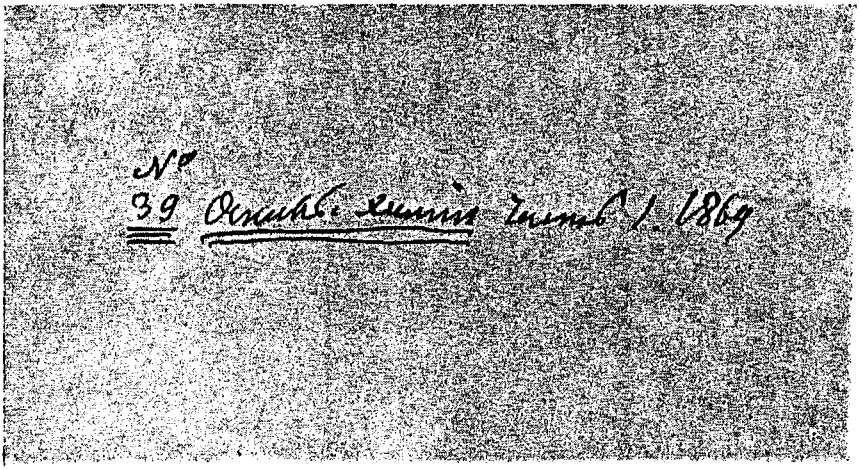
При настоящем переиздании первого издания «Основ химии» мы сохранили все эти вклейные листы с пометками и дополнениями автора, только поместили их все в конце книги, и кроме того, так как почерк Д. И. Менделеева мало разбор-

чив, то все заметки автора по просьбе редакционной Коллегии дешифрованы его дочерью М. Д. Менделеевой и помещаются нами в дешифрованном виде, а в подлиннике дано только несколько вклейных листов с пометками Д. И. Менделеева, которые воспроизведены с подлинника фотометодом.



Заметки

Писать начал, когда стал после Воскресенского читать неорганическую химию в университете и когда, перебрав все книги, не нашел, что следует рекомендовать студентам. Писать заставляли и многие друзья, напр[имер] Флоринский, Бородин. Писавши, изучил многое, напр[имер] Mo, W, Ti, Ur — редкие металлы. Начал писать в 1868 г. Вышло всего 4 выпуска, и когда (1871) выходил последний — первого уже не было. Так как издавал сам, то получились средства, а потом эта книга дала мне главный побочный доход новыми изданиями. Тут много самостоятельного в мелочах, а главное — периодичность элементов, найденная именно при обработке «Основ химии».



№
39. «Основы химии», часть I, 1869.

ОСНОВЫ
ХИМІИ

Д. Менделѣева,

ПРОФЕССОРА И. СПБ. УНИВЕРСИТЕТА.

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ,

съ 1 5 1-мъ политипажемъ.

С.-ПЕТЕРБУРГЪ.
1869.

Г-н Никитин стенографически записал со слов автора почти всю первую часть этого сочинения.

Большинство рисунков резал г-н Удгоф.

Корректуру держали г-да Дитлов, Богданович и Пестреченко.

ТИПОГРАФИЯ ТОВАРИЩЕСТВА «ОБЩЕСТВЕННАЯ ПОЛЬЗА»
по Мойке, у Круглого рынка, № 5.

ПРЕДИСЛОВИЕ

В предлагаемом сочинении две цели. Первая — **познакомить** публику и учащихся с **основными** данными и **выводами химии в общедоступном научном изложении,** указать на значение этих выводов для понимания как природы вещества и явлений, вокруг нас совершающихся, так и тех применений, какие получила химия в сельском хозяйстве, технике и других прикладных знаниях. Эти отношения к философии и жизни придают нашей науке легкую усвояемость и определяют ее общественное значение. Но знание выводов без сведения о способах их достижения может легко вести к заблуждению не только в философской, но и в практической стороне наук, потому что тогда неизбежно необходимо придавать абсолютное значение тому, что нередко относительно и временно. В науке о природе нет аксиом, с помощью которых облегчается изложение таких наук, как геометрия. В ней все истины добыты путем упорного труда и всесторонних попыток наведения. Вот эта-то сторона предмета и заставила меня к вышеназванной цели присовокупить другую, более специальную: **изложить** вместе с выводами **описание способов** их добычи, **ввести** в одно систематическое целое **возможно большее число данных,** не вдаваясь, однако, в крайность полных сборников науки. Сопоставляя теорию с практикой, прошедшее науки с ее будущим, не отдаваясь безотчетно ни одному самому привлекательному убеждению, я стремился развить в читателе ту способность самостоятельного суждения о научных предметах, которая составляет единственный залог и правильного пользования выводами науки и возможности содействовать ее дальнейшему развитию.

Сочинение напечатано **двумя шрифтами** с тою целью, чтобы начинающий мог ознакомиться сперва с важнейшими данными и законами, напечатанными более крупным шрифтом, а потом уже с подробностями, которые без того могли бы затемнить картину целого. В конце каждой главы приведены выводы, чтобы облегчить обзор прочитанного.

В первой главе помещено несколько важнейших для химика сведений из физики, но я не мог здесь войти в необходимые подробности, а потому прошу смотреть на эту часть моего труда, как на простой перечень выводов, подробное ознакомление с которыми читатель может получить в сочинениях по физике; из них для начинающих рекомендую физику Краевича, а для дальнейшего знакомства — курс Петрушевского.

В дальнейших своих успехах химия, по моему мнению, должна многое позаимствовать от физико-химических исследований и даже принять некоторые методы физики, например те, которые употребляются в ней при рассмотрении основных свойств газов и явлений теплоты. По этим причинам я старался познакомить читателей в разных местах своего труда с некоторыми мало еще распространенными сведениями физики. Но и в этом отношении, сообразно главной своей задаче, я не мог вдаваться в подробности и желал только обратить внимание читателя на предметы, по моему мнению, имеющие важное значение.

Прямые применения знаний к сознательному обладанию природою составляют силу и залог дальнейшего развития наук. Оттого-то нашли место в моем сочинении практические применения химических знаний к общежитию, заводскому делу, сельскому хозяйству, к объяснению явлений жизни организмов и самой земли и т. п. Везде, где было возможно, я старался связать теоретический интерес с чисто практическим.

Этими объяснениями определяется уже многое в общем плане и в частностях предлагаемого труда. Сверх того, я стремился приурочить каждое обобщение к ряду частных фактов, чтобы тем придать оживление выводам и лишить последние голословного значения, какое приобретают законы наук, когда они излагаются догматически.

Ограниченное значение, какое, по моему мнению, имеют некоторые из существующих химических гипотез (например гипотеза об атомности элементов; глава 16, а также стр. 650, 698 и др.), не позволяет мне поставить их, как того желают ныне многие, на первом плане всего изложения и подчинить временному их интересу тот общий строй направления химии, какой мне было желательно передать.

Ввиду этого и те обобщения и гипотезы, которые отчасти или вполне принадлежат лично мне,[1] я старался поставить на

---

[1] Например о химической энергии (в части I, глава 2, и части II), о неразрывной связи определенных химических соединений с такими неопределенными, как растворы, изоморфные смеси и т. п. (I—4 и II), об обратных реакциях (I и II), гипотеза о пределе химических соединений (I—16 и II),

соответственных местах, не стремясь придать им вид законченности, а выставляя их только как попытки, стоящие в связи с общим направлением, какое, по моему мнению, имеет в настоящее время наша наука. В этом направлении недостает нам пока еще одного общего, связующего начала: знания, относящиеся к количественной стороне химических превращений, далеко опередили изучение качественных отношений; те и другие представляются ныне разделенными; их связь, ясная в некоторых частных случаях, и должна, мне кажется, составить ту нить, руководство которой выведет химиков из лабиринта современного, уже значительного, но еще довольно одностороннего запаса данных.

Система распределения элементов по группам и взаимная их связь по величине атомных весов, принятых мною в этом сочинении, выражены в таблице, помещенной на обороте этого листка. Основные данные, служившие для составления этой системы, сообщены мною в мартовском заседании Русского химического общества, учрежденного при С.-Петербургском университете, и развиты во второй части моего сочинения.

Разделение издания на две части сделано ввиду одного удобства употребления книги: обе части, в сущности, составляют одно целое.

Д. Менделеев.

СПб., 1869 г., март.

гипотеза о причине закона четности паев (I—16), обобщения, относящиеся до образования нитрилов (I—18), до теплоемкости и других физических свойств (II), гипотеза о строении кремнеземистых соединений (II), система элементов (II) и т. п.

ОПЫТ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ,
ОСНОВАННОЙ НА ИХ АТОМНОМ ВЕСЕ И ХИМИЧЕСКОМ СХОДСТВЕ

			Ti = 50	Zr = 90	? = 180
			V = 51	Nb = 94	Ta = 182
			Cr = 52	Mo = 96	W = 186
			Mn = 55	Rh = 104.4	Pt = 197.4
			Fe = 56	Ru = 104.4	Ir = 198
			Ni = CO = 59	Pl = 106.6	Os = 199
H = 1			Cu = 63.4	Ag = 108	Hg = 200
	Be = 9.4	Mg = 24	Zn = 65.2	Cd = 112	
	B = 11	Al = 27.4	? = 68	Ur = 116	Au = 197?
	C = 12	Si = 28	? = 70	Sn = 118	
	N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122	Bi = 210?
	O = 16	S = 32	Se = 79.4	Te = 128?	
	F = 19	Cl = 35.5	Br = 80	J = 127	
Li = 7	Na = 23	K = 39	Rb = 85.4	Cs = 133	Tl = 204
		Ca = 40	Sr = 87.6	Ba = 137	Pb = 207
		? = 45	Ce = 92		
		?Er = 56	La = 94		
		?Yt = 60	Di = 95		
		?In = 75.6	Th = 118?		

ОСНОВЫ ХИМИИ

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

Первая глава

ВЕЩЕСТВА И ЯВЛЕНИЯ, ИЗУЧАЕМЫЕ ХИМИЕЮ

Все замечаемое нами мы ясно различаем или как вещество, или как явление. Вещество занимает пространство и имеет вес, а явление есть то, что происходит во времени. Каждое вещество оказывает разнообразные явления, и нет ни одного явления, совершающегося без вещества. Разнообразие веществ и явлений не может ускользнуть от внимания каждого. Открывать законность, т. е. простоту и правильность в этом разнообразии, значит изучать природу.

Это изучение составляет предмет естественных наук. Химия как одна из них занимается *некоторыми* веществами и явлениями. В этой главе мы увидим, какие именно из них входят в область химии, и притом подготовимся к пониманию основных законов, найденных этою наукою.

Рассматривая и исследуя разными способами предметы, встречаемые в природе и производимые искусством, легко заметить, что одни из них однородны во всех своих частях, а другие состоят из смеси нескольких однородных веществ. Легче всего это заметить на телах твердых. Металлы, употребляемые в практике (например золото, железо, медь), большею частью должны отличаться однородностью, иначе они становятся хрупкими и негодными для многих изделий. Однородное вещество представляет во всех своих частях одинаковые свойства. Раздробивши однородное тело на мелкие части, получим кусочки, сходные между собою по всем свойствам, хотя различные по форме. Стекло, хорошие сорты сахара, мрамора, соли и т. п. представляют примеры однородных твердых тел. Но примеры неоднородных

тел гораздо обыкновеннее в природе и искусстве. Так, бóльшая часть камней не однородна. В порфирах часто видны вкрапленные в темной массе более светлые куски минерала, называемого полевым шпатом. В обыкновенном красно-буром граните можно отличить большие куски полевого шпата, смешанные с темным полупрозрачным кварцем и гибкими пластинками слюды. Рассматривая песок, легко можно видеть, что не все его кусочки одинаковы по виду и свойствам: одни прозрачны, другие тусклы, одни бесцветны, другие красно-бурого цвета, следовательно песок не однороден. Растения и животные также не представляют однородности. Так, листья составлены из кожицы, жилок, мякоти, соков и зеленого красящего вещества. Это можно ясно видеть, рассматривая под микроскопом тонкую пластинку, вырезанную из листа. Дерево также не однородно. Из неоднородных произведений искусства можно привести в пример порох, который делают, смешивая в известной пропорции серу, селитру и уголь. На первый взгляд эта смесь кажется веществом однородным, но способ приготовления, рассмотрение под микроскопом и другие свойства показывают, что составные части пороха только механически в нем смешаны между собою. Многие из жидкостей также не однородны, как о том можно судить с помощью микроскопа. Капля крови представляется под микроскопом в виде бесцветной жидкости, в которой плавают красные крупинки, незаметные для простого глаза по своей малой величине. Эти-то крупинки и придают крови свойственный ей цвет. Молоко есть также прозрачная жидкость, в которой плавают микроскопические капельки масла, всплывающие наверх, когда молоко оставляют спокойно стоять; оттого получаются сливки. Когда сбивают масло, то соединяют отдельные капельки масла в одну массу. Впрочем, бóльшая часть жидкостей однородна, например вода, ртуть, спирт, вино, масло. Бывают, впрочем, случаи неоднородности и этих жидкостей. Так, вода и вино могут быть мутными, содержать подмесь плавающих в них тел. Если здесь говорится об однородности воды, то имеется в виду вода, лишенная этих подмешанных в нее тел. Воздух в своей массе также не однороден: на высотах он реже, чем внизу; в нем плавают многие водяные пузырьки, или капельки, скопляющиеся в туманы, облака и тучи; в нем носится множество микроскопически мелкой пыли, которая имеет не менее важное значение в экономии природы, чем облака. Эта пыль содержит семена и яички той плесени, которая покрывает гниющие тела.

Из всякого неоднородного тела можно извлечь те однородные вещества, из которых оно составлено. Так, из порфира, разбивши

его на кусочки, можно отобрать полевой шпат. Так, из золотых россыпей извлекают золото, отмывая подмесь песка и глины; золото, гораздо более тяжелое, чем песок и глина, не уносится далеко струею воды, тогда как песок и глина легко увлекаются ее потоком. Жир, вырезанный из-под кожи животных, представляет неоднородную массу, состоящую из животной ткани, пропитанной салом. Жир расплавляют, чтобы выделить сало, потому что только оно одно и плавится, а животная ткань остается нерасплавленною и легко отделяется. Из мутной, неоднородной воды получают чистую воду, процеживая ее чрез пористые камни. Итак, разнообразными способами можно получить великое множество однородных веществ.

Химия занимается только однородными телами, встречающимися в природе или извлекаемыми из неоднородных веществ природы и искусства. Различные смеси, находимые в природе, составляют предмет других естественных наук: геогнозии, ботаники, зоологии, анатомии и др. Исследование неоднородных тел, употребляемых в искусствах, составляет один из предметов технологии. Химия же изучает, описывает свойства и располагает в известной системе все однородные вещества. В этом отношении химия сходна с описательными естественными науками. Подобно тому как ботаник поступает относительно растений, так химик поступает с однородными телами. Соприкасаясь весьма тесно с многими другими естественными науками, химия иногда описывает и неоднородные вещества, например воздух, крахмал и прочее, но при этом всегда или имеется в виду исследование только тех однородных веществ, которые в них входят, а не разбор фактов, относящихся до самой смеси, до вещества неоднородного, рассматриваемого как целое, или же неоднородное тело рассматривается подобно другим однородным телам, когда составных частей его не удалось отделить.

Тела однородные различаются между собою по количеству и качеству вещества, из которого они состоят.

Количество вещества обыкновенно определяется его весом. Исследуя различные тела, химик должен постоянно обращать внимание на их количество, а потому важнейший прибор, необходимый при химических исследованиях, составляют весы. Конечно, количество материи может измеряться не только весом, но и объемом, что мы видим и в практике, но объемные измерения далеко уступают весовым в точности и определительности уже по тому одному, что объем всякого тела меняется и от давления, и от температуры. Потому-то о количестве материи скорее и проще всего судят по ее весу. Так как количества веществ, употребляемых для научных исследований, обыкновенно очень незначительны,[1] а при малых количествах

[1] При точных исследованиях обыкновенно берется малое количество вещества потому, что чрез это сокращается время исследования, и притом

только самые чувствительные **весы** могут дать точное показание, то для химических исследований употребляются обыкновенно небольшие, но весьма чувствительные весы. Такие весы обыкновенно и называются химическими весами. Известно, что в весах должно отличать три главных качества: чувствительность, верность и постоянство. Известно, кроме того, что на неверных весах можно взвесить верно, употребляя способ двойного взвешивания,[1] притом неверность весов можно исправить, сделавши одинаковыми вес и длину обоих плеч коромысла; а потому качества, которые необходимо должны принадлежать химическим весам, суть их постоянство и их чувствительность.[2] Чувствительность весов состоит в том, что при малой перемене веса стрелка весов значительно отклоняется в сторону. Так, обыкновенные химические весы чувствительны до 1 мг, т. е. до $^1/_{4000}$ доли золотника. Это значит, что, взвесивши на химических весах какое-нибудь тело и прибавивши на одну из сторон 1 мг, мы можем ясно видеть эту прибавку в весе по отклонению стрелки, а потому каждое взвешивание будет верно, если весы хорошо установлены или если употреблено двойное взвешивание, до 1 мг.[3] Но весы прежде всего должны быть постоянны, т. е. при многократном повторении взвешивания должны давать всегда одно показание в пределе

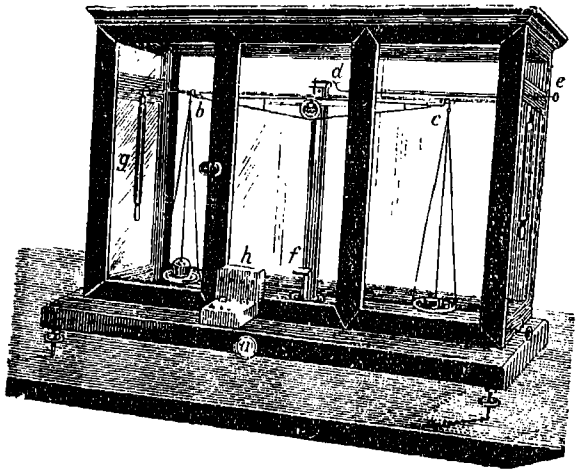
чувствительные весы для больших количеств очень дороги, и, кроме того, часто весьма трудно получить вполне однородное вещество в больших массах.

[1] Этот способ (данный Борда) состоит, как известно, в том, что на одну чашку весов кладут взвешиваемое тело, а на другую какое-нибудь вещество, пока весы не придут в равновесие. Тогда снимают взвешиваемое тело и на место его кладутся гирьки до тех пор, пока они не уравновесят груз, лежащий на другой чашке. При большей части химических взвешиваний, когда весы имеют одинаковые длины плеч, не приходится прибегать к этому способу, потому что вес тела определяется чрез разность двух взвешиваний и ошибка от неравенства веса чашек тем уничтожается. Берут сосуд с телом и находят его вес. Положим, он равен a и больше действительного на x, так что действительный вес сосуда и тела равен $a-x$. Тогда вынимают тело и взвешивают пустой сосуд, поставивши его на ту же чашку, на которой стоял он и при первом взвешивании. Положим, вес сосуда найден равным b. Очевидно, что истинный вес сосуда равен $b-x$, а истинный вес тела равен $(a-x)-(b-x)$ или равен $a-x-b+x=a-b$, т. е. равен разности обоих взвешиваний. Таким образом чрез вычитание двух взвешиваний уничтожаются некоторые ошибки от неверности весов.

[2] Чтобы узнать, верны ли весы, достаточно взять какое-либо тело и уравновесить его гирьками, а потом переменить места гирек и тела, заменив одно другим. Если равновесие при этом изменится, то весы неверны, что может зависеть от неравной длины обоих плеч или от неравенства их веса. Если при переложении равновесие не нарушится, то весы верны.

[3] Чувствительность весов зависит от нескольких причин. При прочих равных условиях весы тем чувствительнее, чем длиннее плечи коромысла и чем меньший вес имеют они, чем ближе центр тяжести лежит под точкою опоры, чем меньше трение ножей, на которые опираются весы и чашки, т. е. чем они острее и тверже, и, наконец, от того, чем длиннее указательная стрелка. Все эти условия стараются по возможности соединить в химических весах. При самых точных взвешиваниях не должно забывать (особенно когда взвешиваются легкие тела, например газы и пары) делать поправку на взвешивание в воздухе. О ней будет сказано впоследствии.

чувствительности весов. Непостоянство может происходить от гибкости плечей, от нагрузки таким весом, при котором коромысло гнется, от непараллельности ножей, на которых лежат коромысло и чашки, от неодинаковости положения частей при разных взвешиваниях и от многих других причин. Степень чувствительности и степень постоянства взвешиваний должны быть наблюдателю известны, когда он хочет с весами сделать исследование.



Фиг. 1. Химические весы в [1/10] против натуральной величины. *a* — кнопка, поворачивая которую, останавливают качания коромысла *b*; *ed* — проволока, движущаяся в оправе и служащая для перемещения сантиграммового крючка, назначаемого для определения долей сантиграмма, смотря по положению крючка на коромысле, которое для этой цели разделено по своей длине на части. *f* — пластинка с делениями, на которой легко наблюдаются качания коромысла, потому что стрелка, прикрепленная к нему, движется (не касаясь) по этой пластинке. *g* — термометр, который необходимо иметь при весах для определения температуры воздуха в ящике весов. *h* — ящик с разновесками.

Те величины, которые находятся в пределе возможных ошибок, не должно принимать в расчет. Так, например, если весы чувствительны до 1/10 мг, а постоянны до 1 мг, то каждое взвешивание может быть считаемо точным только до миллиграмма, а доли его нельзя принимать в расчет. Вес определяется в химии, как и во всех точных науках, граммами, т. е. новым французским весом, введенным во времена первой французской республики. Этот вес имеет ту выгоду, что лишен произвола и выражается десятичными цифрами. Исходным пунктом для его отыскания служило измерение длины земного меридиана. Одна сорокамиллионная доля этой длины принята

была как единица для измерения длины. Она называется метром (mètre), т. е. мерою или единицею меры. Метр немного больше трех с четвертью русских футов, т. е. немногим меньше полсажени (а именно = 0.4687 сажени). Метр делится на 10 частей, называемых дециметрами, на 100 частей, называемых сантиметрами, и на 1000 частей, называемых миллиметрами, т. е. тысячными долями метра. Если свесим кубический сантиметр воды (взявши воду при ее наибольшей плотности, т. е. при 4° Ц,[1] то получим *грамм*, или единицу французского веса. Грамм делится, как и метр, на дециграммы (= 0.1 г), сантиграммы (= 0.01 г) и миллиграммы (=0.001). 1000 г составляют килограмм, или *кило*. Килограмм равен 2.442 русского фунта, а русский фунт равен 409.52 г. Вес тела обыкновенно выражается граммами. Так, например, пишут, что взято 2.735 г, т. е. 2 г, 7 дг, 3 сг и 5 мг. При химических весах обыкновенно находятся уже граммовые гирьки, или разновески, на каждой из которых и надписан вес в граммах.

Фиг. 2. Линейка в 100 мм или 10 см в настоящую величину.

Первую и нередко важнейшую манипуляцию при каждом химическом исследовании должно составлять **взвешивание.** При употреблении грубых весов, когда требуется знать только приблизительное количество взятого или полученного тела, взвешивание не требует каких-либо особых предосторожностей. Нужно только всегда начинать с больших гирь и, если гиря велика для равновесия, заменять ее следующею, меньшею, если же мала, то класть следующую, не снимая ту, которая положена, — без этого взвешивание может быть продолжительно. При грубом взвешивании часто очень удобно *тарировать* сосуд, в котором производится взвешивание, например склянку с жидкостью. Тарировать, значит положить на одну чашку вес, равный весу сосуда, назначенного для вмещения взвешиваемого предмета. Ставят, например, склянку на одну чашку, а на другую кладут столько дроби, чтобы весы стали в равновесие. Тогда вместе с дробью кладут тот вес, который хотят взять, а в склянку вливают жидкость до равновесия. Для грубых взвешиваний удобнее всего весы с чашками наверху, или так называемые роберваловские весы.

Но когда требуется взвешивание малого количества вещества или вообще точное взвешивание, тогда необходимо принимать все предосторожности для удаления возможных погрешностей. Необходимо устранить колебания [от движения] воздуха, потому химические весы становятся в колпак со стеклянными стенками, как видно на рисунке (фиг. 1). Необходимо очень осторожно обращаться с весами при нагрузке и разгрузке чашек, иначе от могущих произойти толчков ножи иступятся и чувствительность весов изменится; потому-то все химические весы имеют приспособление для *арретирования*, т. е. остановки или закрепления коромысла, что и производится при накладке и съемке груза и предмета. На фиг. 1, внизу посредине, видна кнопка *a*, служащая для движения вилки, поддерживающей коромысло. Когда

[1] Температуры при химических, как и при других научных исследованиях, обозначаются по термометру Цельзия, или стоградусному, т. е. такому, при котором пространство между точкой таяния льда и точкою кипения воды разделено на 100 частей, или градусов.

повернуть кнопку, — вилка закрепляет коромысло и не дает ему качаться; тогда снимают или накладывают что-либо на чашки. Затем кнопку повертывают обратно, вилка опускается, и коромысло становится свободным. Опускание должно производить очень осторожно, чтобы не было сообщено коромыслу сотрясений или толчков. Лучше, если и чашки имеют свое арретирование, как это и делается у многих точных весов.

Привожу правила, которых должно держаться при точных взвешиваниях, столь необходимых для химических исследований. Эти правила относятся к одиночному взвешиванию, т. е. дают число точное, в пределе чувствительности и постоянства весов, когда длины и веса обоих плеч одинаковы. Если они различны, то нужно двойное взвешивание, которого подробности ясны будут из приемов одиночного взвешивания.

1. Необходимо привыкнуть класть гири на одну чашку, а предмет на другую, потому что иначе, при нахождении веса чрез разность, не будет чрез вычитание уничтожена погрешность в весе чашек.

2. Находя вес чрез разность двух взвешиваний, нет нужды заботиться о равновесии пустых весов, если длина обоих плеч коромысла одинакова, в чем необходимо предварительно удостовериться, приведя сперва пустые весы в равновесие, потом положив на чашки равные грузы и переменяя их. Такую проверку длины плеч необходимо повторять, потому что она может измениться со временем.

3. Разновески необходимо класть в порядке, как сказано выше, при грубом взвешивании. Например, если требуется взвесить предмет, имеющий вес 5.683 г, то кладут 10 г — много, снимают, кладут 5; мало — кладут 2— много, снимают 2, кладут 1 г — много, снимают его, прибавляют 0.5 г — мало, прибавляют 0.2 — много, его снимают, прибавляют 0.1 — мало, прибавляют 0.05 — мало, прибавляют 0.02 — мало, прибавляют 0.02 — много, эту гирю снимают, кладут 0.01 — мало, кладут 0.005 — много, снимают ее, кладут 0.002 — мало, прибавляют 0.002 — много, снимают, кладут 0.001 — равновесие. Короче сделать этого нельзя, когда вес совершенно не известен. При этом надо каждый раз арретировать и ждать показаний стрелки, а потому всякое точное взвешивание требует не мало времени.

4. Для сокращения взвешиваний полезно иметь разделенное на части коромысло и употреблять для нахождения миллиграммов крючок, повешенный на коромысло и имеющий вес, равный сантиграмму. Находясь на $^1/_{10}$ длины плеча от средины коромысла, крючок этот показывает $^1/_{10}$ сантиграмма, т. е. 1 мг. Этот способ, однако, не может дать совершенно точного результата, потому что при нем перемещается положение центра тяжести коромысла и т. п. Однако он значительно помогает быстроте взвешивания. Для движения крючка по коромыслу обыкновенно приделывается особая ручка сбоку весов (фиг. 1, *de*).

5. Весы должны быть установлены прочно, на колеблющейся подставке они будут давать погрешности. Лучше всего подставку укреплять на каменном столбе, врытом глубоко в землю, или на капитальной стене здания. Весы всегда должны быть сохраняемы в запертом ящике и в комнате с сухим и чистым воздухом, чтобы устранить пыль, ржавчину и проч., что делает весы мало чувствительными. Обычай запирать дверцы и арретировать коромысло при конце работы весов должен обратиться в привычку химика.

6. Так же осторожно, если еще не более, должно обращаться с разновесками. Их должно сперва выверить по взаимному отношению веса и по весу одной из единиц веса; не должно при этом полагаться ни на какого механика, а самому рядом определений, конечно продолжительных, но простых, определить существующую в разновесе неверность и принимать

ее во внимание. Точные и проверенные разновески составляют такое условие возможности химических работ, что приобретение их должно составлять первую цель при начале исследования. С неверными весами еще можно сделать верное взвешивание, но без проверенных разновесок невозможно. Никогда не должно брать разновески руками — разновес от этого ржавеет и меняется в весе. Для этой цели в ящике с разновесами всегда имеются щипцы или вилки. Лучше, если они имеют костяные концы, потому что металлические концы могут царапать гирьки.

7. Отвешивание всегда лучше производить в соответственном цели сосуде — стеклянном, платиновом, фарфоровом и т. п., потому что тогда вес найдется по разности и еще потому, что чашки весов не будут портиться от прикосновения с разными телами. Сосуд должен быть по возможности не гигроскопический, иначе вес его может изменяться от втягивания влажности. Гигроскопические и летучие тела необходимо взвешивать всегда в закрытом сосуде, лучше в сосуде с плотною пробкою, чтобы не притянулась влага воздуха или не улетело части вещества.

8. Нагретые предметы никогда не должно взвешивать, потому что около них существует тяга воздуха, изменяющая вес, и они теряют в весе менее, чем по охлаждении, потому что погружены в воздух более легкий. Пред взвешиванием всякий предмет должен принять температуру воздуха, имеющегося в шкафу весов.

9. При взвешивании можно пренебречь некоторыми погрешностями, если требуется грубый результат, но нужно знать степень возможных погрешностей и результат считать точным в пределе этих погрешностей. Например, зная, что взвешиваемый предмет занимает объем 10 см³, и не делая поправки на взвешивание в воздухе, нельзя уже ручаться за точность, бо́льшую 0.0004, потому что воздух, даже комнатный, нередко меняет температуру на 10° Ц, а при этом вес 10 см³ его изменяется на 0.0004, а следовательно и вес одного предмета может претерпеть это изменение.

10. Когда требуются точные данные о весе тела, особенно же когда объем взвешиваемого тела велик, то необходимо исправлять вес, найденный при взвешивании в воздухе, на потерю, испытываемую каждым телом от того, что оно плавает в воздухе. Не распространяясь об этом предмете,[1] даю формулу, показывающую эту поправку приблизительно, однако с точностью, достаточною для большей части исследований:

$$P = p\left[0.9998 + \frac{0.0012 - 0.000005\ (t-10) + 0.000002\ (H-740)}{a}\right],$$

где P означает истинный или исправленный вес; p — найденный вес, при употреблении латунных гирек; a—вес (в граммах) 1 см³ взвешиваемого предмета; t — температура по Цельзию воздуха во время взвешивания и H — давление барометра. Очевидно, что поправка будет тем больше, чем меньше плотность взвешиваемого предмета, а потому при взвешивании газов поправка будет наибольшая, а при взвешивании тел, имеющих плотность гирек, поправка равна нулю, т. е. счет гирек даст прямо истинный вес предмета. Для устранения погрешностей взвешивания нередко употребляется сле-

[1] Желающие найдут все необходимые подробности, относящиеся до поправки взвешивания газов и жидкостей, в следующих книгах: «Аналитическая химия», изданная под редакцией *Менделеева*, Количественный анализ, выпуск второй, 1866 г. и *Д. Менделеева* «О соединении спирта с водою». 1865. СПб.

дующий точный и простой способ. Приготовляют два сосуда совершенно одинакового наружного объема. В одном сосуде воздух выкачивают насосом и его запирают. Тогда в другой сосуд кладут столько тяжести, чтобы оба сосуда имели одинаковый вес. После того второй сосуд запирают или запаивают. Оба сосуда тогда будут при изменении веса воздуха всегда в равновесии, потому что вытесняют равные объемы воздуха. Теперь, если требуется взвесить что-либо, то первый сосуд отпирают, в него помещают предмет и вновь из него выкачивают воздух. Прибыль в весе покажет истинный вес вложенного предмета. Впрочем, необходимо помнить, что гири также теряют часть своего веса в воздухе.

Укажем теперь **качественные признаки**, которыми однородные тела характеризуются или отличаются, останавливаясь только на важнейших признаках физических.

Однородные тела являются в трех состояниях: твердом, жидком и газообразном. Во всех этих трех состояниях тела одинаково притягиваются к земле, т. е. при переходе из одного состояния в другое тела ничего не теряют в весе, количество вещества не уменьшается и не увеличивается. Так как свойства тел в различных состояниях играют весьма важную роль при всех химических исследованиях, то мы сделаем здесь краткий их обзор, в объеме, необходимом для нашей цели. Более подробное исследование об этом предмете составляет, как известно, предмет механики и физики.

Важнейшее свойство **твердых** тел состоит в том, что они сохраняют свою форму и представляют более или менее значительное сопротивление всякий раз, когда какие-нибудь силы стараются изменить эту форму. Нужно известное напряжение силы, чтобы отделить одну часть твердого тела от другой. Это показывает уже, что частицы твердого тела взаимно удерживаются внутреннею силою, называемой **сцеплением**. Эта сила есть особый вид силы притяжения. Она действует только на незаметно малых расстояниях (такие силы называются частичными). В самом деле, имея два куска твердого тела, нельзя заставить их образовать одно сплошное тело, прикладывая один кусок к другому. Это зависит от того, что при этом между кусками остается еще весьма большое расстояние сравнительно с тем, при котором начинается действие силы сцепления. Уменьшая это расстояние, мы можем достигнуть такого сближения поверхностей обоих кусков, что сила сцепления начинает оказывать свое действие. По этой причине трудно оторвать друг от друга два полированные стекла, сложенные вместе. Сковывая два куска железа, сближают их поверхности и заставляют действовать силу сцепления. Сцепление частиц у различных твердых тел весьма различно, что можно испытать многими способами, так, например, разрывом или разломом одинаковых полос, сделанных из разных веществ. По той же причине различные тела представляют неодинаковую твердость, т. е. неодинаковое сопротивление разрезыванию. Очевидно, что более твердое тело может резать и чертить более мягкое; этим способом обыкновенно испытывается твердость каменистых веществ. Так, алмаз оставляет черту на стекле и всех других камнях, значит, он имеет наибольшую твердость. Всякому известно, что сталь тверже железа, железо тверже свинца и олова, и т. д. Сцепление частиц большей части твердых тел не одинаково в различных направлениях, что можно видеть, например, из того, что твердость многих тел с различных сторон не одинакова. Слюда может служить лучшим примером различия степени сцепления по разным направлениям: куски ее делятся на тонкие и гибкие пластинки. Это значит, что частицы слюды имеют значительное сцепление по направлению пластинок, а по направлению, перпендикулярному к ним, сцепление слюдяных частиц гораздо меньше. Большинство твердых тел представляет подобное же явле-

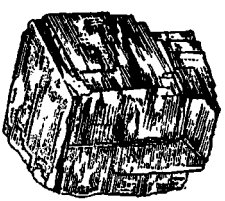
ние, хотя и не столь ясно. Делимость твердых тел на отдельные части, ограниченные параллельными плоскостями, столь ясно замечаемая в слюде, называется спайностью, или листопрохождением.

Раскалывая чугун, сахар, мрамор и тому подобные твердые тела, легко заметить, что поверхность кусков представляет множество мелких и перепутанных блестящих пластиночек, которые, в сущности, зависят от той же причины, от которой происходит делимость слюды на большие пластинки. Вещества, имеющие неодинаковое сцепление по разным направлениям, называются кристаллическими. Однако не все твердые тела имеют кристаллическое сложение и тогда, когда не представляют видимых следов кристаллличности, носят название *аморфных* (бесформенных) тел. Тела, способные к образованию кристаллических форм, называются кристаллоидами. Такие тела при особых условиях могут являться *кристаллами*, т. е. в виде тел, ограниченных правильными плоскостями, наклоненными друг к другу под известными углами. Для незнакомого с этим делом такие кристаллы кажутся как бы нарочно отшлифованными. В гористых странах часто встречаются между камнями кристаллы различных веществ; кристаллы граната и горного хрусталя известны почти всем; последние имеют обыкновенно вид прозрачных шестисторонних призм или столбиков, оканчивающихся шестисторонними пирамидами. Образование кристаллов зависит от той же неравномерности сцепления частиц по разным направлениям, от которой происходит и спайность. Это можно доказать тем, что плоскости спайности иногда совпадают (т. е. параллельны), но всегда находятся в определенном наклонении (например перпендикулярны) с некоторыми плоскостями, ограничивающими кристаллы. Так, например, есть в природе вещество, называющееся известковым шпатом, кристаллы которого обладают ясною спайностью, так что, раскалывая известковый шпат, мы всегда получим кусочки, ограниченные плоскостями. Эти кусочки имеют вид ромбоедров; изображение одного такого куска представлено здесь. Рядом помещено изображение шестигранной призмы, из которой могут быть чрез отколы получены ромбоедры исландского шпата, что и показывает отношение формы кристалла к форме тех отдельностей, какие могут из него получиться.

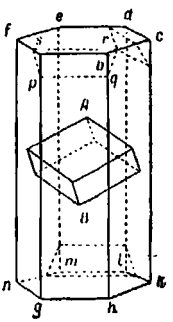
Фиг. 3. Друза (собрание или щетка) естественных кристаллов горного хрусталя в $^1/_4$ противу натуральной величины.

Образование кристаллов можно произвести искусственно несколькими способами. Во всяком случае необходимо, чтобы частицы твердого тела пред образованием кристаллов могли свободно двигаться и располагаться по направлениям, сообразным их взаимному притяжению. Потому кристаллы легче всего образуются при переходе тела из жидкого состояния в твердое (известно, что частицы жидкостей легко подвижны). Кристаллы вырастают при этом тем правильнее и достигают тем большей величины, чем медленнее совершается этот переход, т. е. чем медленнее они образуются. Обыкновенно различают три способа получения кристаллов: сплавлением, растворением и возгонкою. Чтобы произвести кристаллизацию чрез сплавление, твердое тело нагревают до тех пор, пока оно сделается

вполне жидким, и тогда дают ему медленно охлаждаться. При этом образуется первоначально твердая кора на поверхности жидкости и на боках сосуда. Верхнюю кору пробивают и остаток незастывшей массы выливают из сосуда. Когда все остынет, замечают, что на стенках и дне сосуда образовались кристаллы. Таким образом можно получить из расплавленной серы кристаллы, имеющие вид косых призм. Точно так же можно получить кристаллы особого металла, называемого висмутом, и многих других тел. Такой способ образования кристаллов может быть повторялся и в природе. Многие факты заставляют думать, что земля была первоначально в расплавленном состоянии, а потом застыла, и несомненно, что многие каменные породы образовались чрез застывание расплавленных веществ, вышедших из земли подобно лаве. Поэтому условия для кристаллизации путем сплавления могли повторяться. Впрочем, второй способ



Фиг. 4. Кусок известкового (исландского) шпата, отбитый из массы, чтобы видеть листопрохождение.



Фиг. 5. Образование ромбоедра из призмы исландского шпата. Листопрохождение параллельно трем верхним ребрам *ab*, *cd* и *ef* или нижним *ml*, *kh* и *ng*. Углы, образованные плоскостями листопрохождения с гранями призмы, везде одинаковы. Проводя параллельные плоскости или делая отколы, получим ромбоедр *AB*.

кристаллизации — растворением — и в природе, и в искусствах употребляется гораздо чаще. В своем месте мы будем подробнее говорить о законах растворимости, а теперь напомним только всем известный факт, что многие твердые тела расплываются или растворяются в воде и других жидкостях, подобно тому, как сахар и соль растворяются в воде. Должно заметить, что данное количество воды может растворить в себе только известное количество различных веществ и это количество, могущее содержаться в растворе, изменяется с температурою воды. Обыкновенно, чем теплее вода или другая жидкость, тем больше может она растворить твердого вещества. На этом основан один из обыкновенных способов кристаллизации растворимых веществ. Берут горячий насыщенный раствор тела[1] и его медленно охлаждают. При этом часть твер-

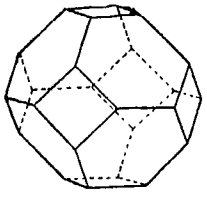
[1] Насыщенным раствором называют такой, в котором больше не растворяется уже взятого твердого тела.

дого тела должна выделиться из раствора, потому что холодный насыщенный раствор не может содержать в себе столь много твердого вещества, как горячий. При этом выделении твердое тело обыкновенно образует бо́льшие или меньшие кристаллы. Этим способом получаются кристаллы весьма многих тел. Так, например, кристаллизуют селитру. Если охлаждение происходит медленно и спокойно, то получаются большие кристаллы селитры, если же охлаждение идет быстро и жидкость перемешивается, то образуются мелкие кристаллики селитры. Точно так сахарный раствор, быстро охлаждаемый, выделяет мелкие кристаллики сахара. Таков сахар в виде голов. Если же сахарный раствор охлаждается весьма медленно и только постепенно, а не вдруг переходит из раствора в твердое состояние, то образуются большие правильные кристаллы сахара, известные всем под названием леденца. Кристаллизацию из растворов часто ведут другим способом, а именно: чрез медленное выпаривание воды или другой растворяющей жидкости. Для этого раствор ставят в теплое место, чтобы жидкость могла испаряться. Когда чрез это испарение количество жидкости уменьшится и оставшаяся не может содержать в растворе всего количества твердого тела, тогда часть его выделяется из раствора и образует кристаллы. Так, например, получаются кубические кристаллы поваренной соли. Этим способом можно получить из многих растворов отличные кристаллы. Требуется только совершенный покой жидкости, отсутствие пыли и других мелких частиц, постоянство температуры и медленность испарения. Особенно хорошие кристаллы дают следующие вещества из водных растворов: квасцы (кубы, октаедры), сегнетова соль, лимонная кислота, (фиолетового цвета) серноникелевая соль, (синего цвета) медный купорос, сахар, соль Гмелина (красное синькали), кислая хромово-калиевая соль (красный хромник) и др. Оба способа кристаллизации из растворов часто повторяются в природе. Так, например, в соленых озерах юго-восточной России в летние жары испаряется столь много воды, что соль выделяется в виде кристаллов, которые известны под названием самосадочной соли. Кристаллизация возгонкою происходит при переходе в твердое состояние; так, водяные пары, находящиеся в атмосфере, под влиянием зимних холодов образуют из себя кристаллики снега. Оставивши камфору в склянке, замечают со временем, что в верхних частях ее появляются кристаллики. Это зависит от того, что камфора весьма летуча. Пары ее скопляются в верхних частях склянки и там осаждаются в виде кристалликов. Точно так возгоняется иод, нафталин и множество других тел; в природе и поныне происходят явления этого рода. Так, около вулканов нередко замечаются кристаллы возгнанной серы.

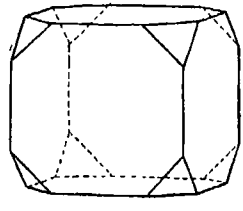
Исследование кристаллических форм привело к их классификации и к открытию нескольких законов, изучение которых составляет предмет кристаллографии. Необходимо заметить здесь, что в каждом кристалле есть известного рода симметрия. Всякой кристаллической плоскости соответствует другая, ей параллельная, иногда малозаметная или даже не развитая (гемиедрия), если, например, кристалл прирос к какому-либо другому телу; но всегда в полно образованном кристаллическом теле такая параллельная плоскость существует для всякой площадки. Две параллельные плоскости каждого кристалла рассматриваются как одна плоскость. Они всегда физически однородны. Оттого восьмигранник, составленный как бы из двух четырехгранных пирамид, рассматривается в кристаллографии как пирамида. Те плоскости кристаллов, которые пересекаются в ребрах, между собою параллельных, взятые вместе, составляют пояс кристалла (*зону*). В кристаллах существует всегда несколько поясов. Каждому поясу соответствует ось, выражающая направление ребер. Для опреде-

ления кристалла необходимо определить пояса, в которых находится каждая плоскость, углы наклонения плоскостей, входящих в каждый пояс, и наклонение поясных осей. Такое исследование кристаллов производится посредством гониометров, преимущественно отражательных, описываемых в физике. Когда произведено изучение поясов, то можно уже геометрически определить кристаллическую форму.

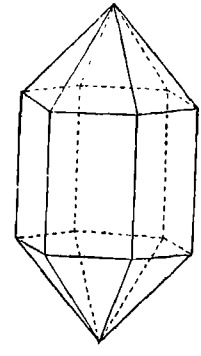
Те кристаллические формы, в которых все плоскости однородны, носят название простых. Таковы, например, куб, пирамида, призма и т. п. Если на кристалле находятся разнородные площадки, то такая форма называется комбинациею. Так, например, на фиг. 6 и 7 изображены комбинации куба с октаедром или пирамидою. Форма кристалла всегда бывает замкнутая, т. е. со всех сторон ограниченная, потому призматическая форма, по сво-



Фиг. 6. Комбинация октаедра с кубом. Преобладает первый. Квасцы, плавиковый шпат, закись меди и др.



Фиг. 7. Куб с октаедром Преобладает куб. Те же тела, как и [на] фиг. 6.



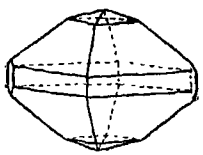
Фиг. 8. Геометрическая форма кристаллов горного хрусталя. Гексагональной системы призма и пирамида.

ему существу бесконечная, открытая, одна не является, а всегда в комбинации или с конечною площадкою, или с пирамидою, как видно на фиг. 8, изображающей кристаллы горного хрусталя. Являются иногда так называемые волокнистые кристаллы, т. е. призмы тонкие и длинные, концы которых наблюдать нельзя. Таков, например, асбест, или горный лен, каменистое волокнистое вещество, отличающееся шелковистым блеском, гибкостью и сходством с растительными волокнами, отчего и получил он свое название.

Каждую комбинацию форм можно разбить на несколько простых форм, и мы будем далее говорить только о простых формах. Простейшая кристаллическая форма состоит из двух параллельных плоскостей. Это есть *пинакоид*. Эта форма открытая и потому являющаяся только в комбинациях. Затем следует форма *призмы* с различным числом граней. Призмы бывают или с четырехгранным сечением, или с шестигранным, или с удвоенным числом граней. В четырехгранных призмах площади или наклонены под прямыми или под косыми углами. В сечении тогда получится ромб, а потому такие призмы называются ромбическими. Если призма замыкается пинакоидом, перпендикулярным к оси призмы, то призма называется квадратною или ромбическою; если же положение пинакоида наклонно к оси призмы, то призма называется *косою*. Из замкнутых простых форм должно заметить форму *гексоида*, или шестигранника. Если его грани взаимно перпендикулярны, то это есть *куб*; если же они наклонны, то *ромбоедр*-

Затем следует форма *октаедра*, или восьмигранника, образованного четырьмя плоскостями, составляющими пирамиду. Различают прямые и косые пирамиды, или октаедры, смотря по тому, перпендикулярна ли ось пирамиды к ее основанию или наклонна, а между прямыми пирамидами отличают правильную, когда основанием пирамиды служит квадрат с диагоналями, вдвое бо́льшими, чем высота пирамиды. Квадратною пирамидою называют такую прямую пирамиду, в которой полудиагонали основания равны между собою, но не равны с высотою пирамиды, остальные же прямые формы пирамиды называются ромбическими.

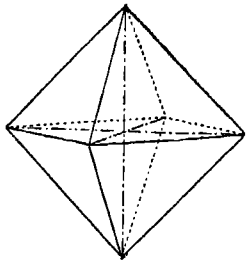
Из этого поверхностного обзора простейших форм, а особенно же из взаимного их отношения, очевидно, что таких форм безграничное количество. Но каждому телу свойственны только определенные кристаллические формы и комбинации. Притом в комбинацию между собою входят не все возможные формы, а только некоторые. Так, в комбинацию с кубом никогда не вступает косая пирамида, а из пирамид только правильный октаедр, как и видно на изображенных кристаллах кварцов. Это дает возможность разделить все простые кристаллические формы на системы. Простые формы одной системы являются во взаимной комбинации, и нередко данное тело является в разных комбинациях, но принадлежащих к одной системе. Так, алмаз является в весьма разнообразных формах и комбинациях правильной кристаллической системы. Формы, относящиеся к каждой системе, имеют много общего, известную степень однообразия в симметрии и могут быть произведены друг от друга чрез простое геометрическое построение. Так, из ромбической пирамиды можно произвести такую же призму, представляя, что высота первой сделалась бесконечно большою относительно размеров основания. Оттого-то на ромбическом октаедре ромбическая призма является в виде площадок, притупляющих основные ребра октаедра, как видно на фиг. 9. Сверх того, необходимо заметить, что при комбинации призмы с пирамидою они имеют всегда общую ось, а при комбинации нескольких пирамид между собою оси их находятся всегда в простом соизмеримом между собою отношении. На фиг. 9 изображена комбинация двух пирамид. Площадки большие принадлежат так называемой главной пирамиде, наиболее развитой. Если ее вертикальную ось назовем чрез a, то площадки пирамиды, видной на концах, получатся, если мы вообразим себе, что при том же основании ось главной пирамиды сократилась в три раза, т. е. ось этой пирамиды будет $\frac{a}{3}$.



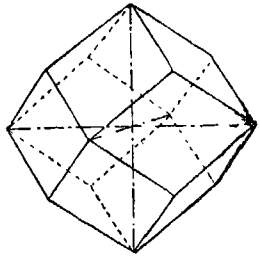
Фиг. 9. Ромбической системы комбинация призмы, вертикального пинакоида и двух пирамид: главной (большие площадки) и такой, у которой вертикальная ось равна $^1/_3$ оси первой пирамиды. Форма безводной сернонатровой соли. Угол пирамиды в горизонтальном ребре 123°43′.

Разнообразные законности, определяющие кристаллические формы тел, допускают их точное изучение, позволяют прилагать к ним геометрические соображения и составляют, вследствие всего этого, одну из лучших, наиболее совершенно развитых страниц естествознания. Правильность, прелесть и законченность кристаллических образований привлекают к себе весьма многих точных исследователей, посвящающих себя исключительно этому делу. Их трудами кристаллография и выработалась как весьма точная наука. Изучение оптических, электрических, магнитных и термических свойств кристаллов оказало великую помощь этому изучению и дало

возможность проникнуть еще глубже в понимание сущности кристаллического образования тел, хотя и до сих пор еще не могла выработаться в этом отношении теория, дающая возможность предугадывать все особенности кристаллообразовательной способности тел. Не входя в дальнейшие подробности, укажем здесь, что, на основании степени симметрии и наклонности кристаллических осей друг к другу, кристаллические формы делятся

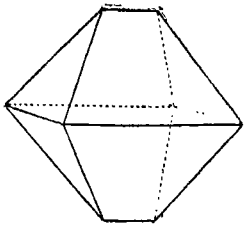


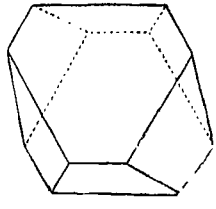
Фиг. 10. Правильный октаедр, или восьмигранник.



Фиг. 11. Гранатоедр, или двенадцатигранник, правильной системы.

на несколько систем. В телах правильной системы существует симметрия наиболее полная; в телах этих можно провести три перпендикулярные плоскости равной симметрии. К формам правильной системы относятся октаедр, куб, гранатоедр, тетраедр, или четырехгранник, и тому подобные формы. Геометрическое изображение некоторых из этих форм представляю здесь на рисунках. Нужно заметить, что действительные кристаллы редко

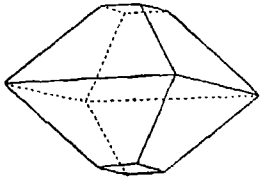




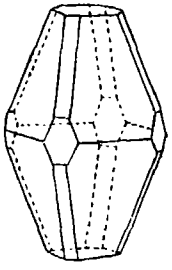
Фиг. 12 и 13. Октаедры квасцов с неодинаково развитыми плоскостями.

представляют столь правильные геометрические формы, какие изображены на приложенных рисунках; так, например, квасцы, кристаллизующиеся октаедрами, редко имеют равные плоскости треугольников, как видно на фиг. 12 и 13, изображающих обыкновенные формы квасцов. Но при всех подобных изменениях грани одной и той же формы остаются физически однородными, а углы между плоскостями, ограничивающими кристалл, остаются одинаковыми. Так, например, угол между двумя соседними плоскостями в правильном октаедре равен $109°28^1/_4'$. В каждом кристалле квасцов заметно то же самое, как показали точнейшие наблюдения. Итак, при определении кристаллической формы нужно обращать внимание не столько на внешний вид кристалла, сколько на углы, под которыми

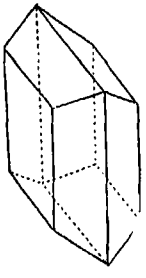
наклонены соседние плоскости, и на пояса, в которых располагаются площади. Чтобы дать примеры тел правильной системы, заметим, что поваренная соль, плавиковый шпат кристаллизуются кубами, квасцы октаэдрами, а гранат гранатоэдрами. Если правильный октаэдр считать представителем форм правильной системы, то удлиненный или укороченный восьмигранник (квадратный октаэдр) нужно считать представителем второй, или квадратной системы. Изображение октаэдра этой системы с конечною плоскостью представлено на фиг. 14. По этой фигуре видно, что в телах квадратной системы уже нет той полной симметрии, как в телах правильной системы, и потому вершинные углы не равны боковым. Оси этой системы взаимно перпендикулярны, две равны между собою, по-



Фиг. 14. Квадратная пирамида в комбинации с горизонтальным пинакоидом (конечною площадкою).



Фиг. 15. Серноникелевая соль; ромбическая система. Комбинация пирамиды (углы между плоскостями в горизонтальных ребрах 139°17′), пирамиды второго рода, призмы второго рода и горизонтального пинакоида.



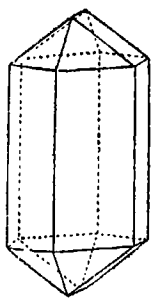
Фиг. 16. Геометрическая форма кристаллов углебариговой соли; ромбическая система. Комбинация вертикального пинакоида, вертикальной и горизонтальной призм.

третья ось не одинакова с ними. Уменьшая число симметричных плоскостей и углов последовательно, получим кристаллические системы, называемые: ромбическою, одно-, дву- и триклиномерными. В триклиномерной системе симметрия существует только между двумя диаметрально противоположными частями кристалла; все оси неравны и все наклонены не под прямыми углами. На прилагаемых чертежах изображены комбинации некоторых форм, свойственные этим системам.

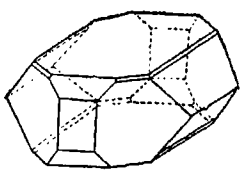
Кроме названных пяти систем форм, существует еще одна, не имеющая октаэдрической основной формы и называемая гексагональною, или ромбоэдрическою системою. Шестигранная пирамида, шестигранная призма и ромбоэдр составляют примеры форм этой системы.[1] Кварц, снег и исландский шпат — примеры (фиг. 5, 8, 19 и 20).

[1] Учение о кристаллических формах составляет особую, весьма выработанную и весьма поучительную для натуралиста науку. Здесь только намек на нее.

Способность кристаллизоваться принадлежит, однако, далеко не всем твердым телам. Есть большое число таких тел, которые всегда получаются вовсе без всяких следов кристаллического строения. Такие тела называются *коллоидами*, т. е. подобными клею, потому что клей (colla) принадлежит к числу их. Разламывая коллоиды на куски, мы замечаем в них полное отсутствие спайности, т. е. пластинчатого сложения. Излом таких тел подобен излому кусков клея и стекла. Он носит название раковистого излома. К коллоидам относятся все почти вещества, из которых состоят твердые части тела животных и растений; по этой-то причине, по крайней мере отчасти, растения и животные имеют столь разнообразные формы, не имеющие ничего сходного с кристаллическими формами большинства минеральных тел. В организмах, т. е. в животных и растениях, коллоидальные твердые тела, обыкновенно пропитанные водою, принимают формы созершенно особые: клеток, зернышек, волокон, слизистых бесформенных масс и тому подобные, созершенно отличные от форм, принимаемых кристаллическими телами. Когда коллоиды выделяются из растворов или из расплавленного состояния, то они представляют однообразный вид той жидкости, из которой образовались. Лучшим примером этого может служить стекло. Коллоиды отличаются от кристаллоидов не только отсутствием кристаллических форм, но и многими другими свойствами, позволяющими ясно различать оба эти рода твердых тел, как это показал, в недавнее время, английский ученый Грем (Graham). Все почти коллоиды способны при тех или других условиях переходить в состояние растворимое и не растворимое в воде. Лучшим примером тому может служить яичный белок (альбумин, или белковина) в сыром растворимом виде и в виде крутых яиц, т. е. так называемый свернувшийся белок, в воде не растворимый. Большинство коллоидов при этом переходе в нерастворимый вид или состояние или обратно, если это совершается в присутствии воды, принимают студенистый вид, который известен каждому по свойствам крахмального клейстера, застывшего клея, желе и студени. Действительно, рыбий или даже простой столярный (шубный) клей, размоченный в холодной воде, разбухает в студень, не растворимую в воде. Если ее нагреть, то она расплывается, растворяется тогда в воде, но после остывания снова делается студенью, не растворимою в воде. Одно из свойств коллоидов, позволяющее отделять их от кристаллоидов, состоит в том, что первые очень медленно проникают чрез перепонки, тогда как вторые проникают быстро. Чтобы убедиться в этом, берут цилиндр, открытый с двух сторон, и нижнюю часть его обтягивают пузырем, родовой перепонкой (amnion), растительным пергаментом (неклееною бумагою, обработанною в течение 2—3 минут холодною смесью купоросного масла с $^1/_2$ объемом воды и потом промытою) или дру-

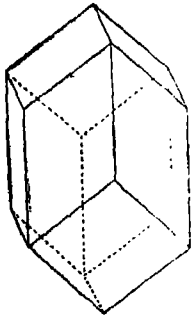


Фиг. 17. Геометрическое изображение кристаллов солей серной кислоты, образованных металлами магнием, цинком и никелем. Ромбическая система. Комбинация пирамиды, вертикальной и горизонтальной призм и вертикального пинакоида.



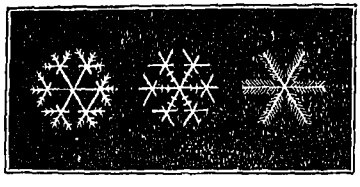
Фиг. 18. Кристаллическая форма винной кислоты; одноклиномерная система. Комбинация горизонтальных пинакоида и призмы, вертикальной призмы и других форм.

гим перепончатым[1] телом. Обвязать необходимо плотно и следить, чтобы никаких отверстий не осталось. Такой сосуд с перепончатой оболочкой называется *диализатором*, а употребление его для разделения коллоидов от кристаллоидов — *диализом*. В диализатор наливают водный раствор кристаллоида или коллоида или их смесь и опускают диализатор в сосуд с водою так, чтобы перепонка снизу была покрыта водою. Тогда в течение некоторого времени кристаллоиды переходят в воду, проникают перепонку, а коллоиды если и совершают этот переход, то несравненно медленнее. Конечно, до тех пор переходит кристаллоид в воду, пока содержание его в воде не будет одно и то же по обе стороны перепонки. Заменяя внешнюю воду новою, можно выделить из диализатора новое количество кристаллоида. В то время когда тела этого рода совершенно пройдут чрез перепонку, коллоиды почти совершенно все остаются в диализаторе, а потому диализом можно разделить тела двух родов, находящиеся вместе в растворе. Без всякого сомнения, диализ (эндосмос и экзосмос) совершается и во всяком организме, потому что ткани и оболочки клеток растений и животных имеют именно свойство производить диализ. Так, корешки или мочки растений должны всасывать из почвенных растворов некоторые вещества быстрее, чем другие. Поступая в растения, эти вещества должны двигаться в них уже по тому одному, что листья растений испаряют воду, а потому из корней эти почвенные вещества распространяются и в другие части всего растения. Изучение свойств коллоидальных тел и явлений проникновения их чрез перепонки должно многое уяснять в отношении к явлениям, происходящим в организмах.



Фиг. 19. Комбинация шестигранной призмы с ромбоэдром. Форма природного соединения сернистой сурьмы с сернистым серебром.

При изучении твердых тел обращают внимание на способность их образовать кристаллы и определяют спайность, кристаллические формы, в которых являются тела, комбинации их, углы и способность давать сростки определенного вида, потому что это суть одни из важнейших признаков, служащих для отличия однородных тел друг от друга. Способность образовать ясные кристаллы служит уже одним из признаков однородности вещества. Посредством кристаллизации можно отделить кристаллоиды от подмеси коллоидов и часто два кристаллических тела друг от друга. Другим важнейшим признаком, служащим для отличия однородных тел друг от друга, служит удельный вес, т. е. вес одной кубической меры (например одного кубического сантиметра или кубического дюйма) данного вещества, потому что в этом отношении тела представляют весьма большое разнообразие. Для выражения удельного веса в науке обыкновенно служит вес в граммах, который свойствен одному кубическому сантиметру вещества. Если говорят, что золото имеет удельный вес 19.5, то это значит,



Фиг. 20. Увеличенные изображения снежинок, или сростков ледяных кристаллов.

[1] Все такие тела представляют коллоиды в нерастворимом виде.

что один кубический сантиметр золота весит 19.5 грамма. В физике даются способы точного определения удельного веса; теперь же заметим только, что удельный вес может служить средством для определения объема. Так, если дано A граммов вещества, имеющего удельный вес B, то объем этого вещества равен $\frac{A}{B}$ кубических сантиметров, потому что объем во столько раз больше одного кубического сантиметра, во сколько раз вес (A) больше веса одного кубического сантиметра (B) того же самого вещества. Зная, например, что удельный вес железа 7.8, мы легко узнаем, какой объем занимают 56 г железа. Разделяя 56 на 7.8, получаем число 7.18, которое выражает число кубических сантиметров, занимаемых 56 г железа. Вес воды в граммах выражает ее объем при 4° Ц, потому что один кубический сантиметр воды при 4° весит 1 г. Должно при этом всегда принимать во внимание температуру как самого вещества, которого плотность определяют, так и воды, к которой обыкновенно относят определения плотностей. Если желают найти удельный вес, т. е. вес одного кубического сантиметра, то для сравнения необходимо брать воду (вес ее при том же объеме, как и для взятого тела) при ее наибольшей плотности. Собственно говоря, при каждом показании удельного веса должно знать, к какой температуре он отнесен, но часто этого не делают. Обыкновенно в этом случае принимается, что удельный вес определен при обыкновенной температуре, а именно при 15° Ц. Если говорится, что удельный вес железа 7.8, то это должно значить, что изъясненный объем железа при 15° Ц весит в 7.8 [раза] более, чем тот же объем воды, взятой при 4° Ц. Впрочем, изменение удельного веса твердых тел с температурою весьма незначительно. Так, например, 1000 объемов стекла, взятые при 0°, при 100° занимают 1002.7 объема. Замечательно, что существуют твердые тела, при нагревании не расширяющиеся, а сжимающиеся, как, например, иодистая ртуть.

Третьим точным признаком для отличия однородных твердых тел служит обыкновенно температура плавления. Известно, что каждому телу свойственна своя постоянная температура плавления, а потому, сличая эти температуры, можно судить отчасти о сходстве и различии тел. Так, лед плавится при 0°, стеарин (или так называемая в химии стеариновая кислота), из которого делают стеариновые свечи, при 70°, сера при 112°, олово при 230°, свинец при 320° и т. д. Если не делают точных определений температуры плавления, то обыкновенно различают, по крайней мере, тела, плавящиеся при обыкновенной температуре, например кристаллическая уксусная кислота (плавится около +17°); тела весьма легкоплавкие, когда они тают при температуре не выше 100°, например, воск; тела легкоплавкие, плавящиеся легко и в значительных массах в слабом жаре, например на пламени спирта и свечи. Сюда относятся, например, сахар, селитра, олово и т. п. Наконец тугоплавкими называются такие тела, которые переходят в жидкое состояние только при сильном жаре, достигаемом в самодувных печах или горнах. Таковы сталь, золото, медь, стекло, обыкновенная глина и т. п. Огнепостоянными веществами называются такие, которые и в сильнейшем жаре печей не плавятся и не изменяются. Таковы, например, чистая глина, из которой приготовляют фарфор и огнепостоянные кирпичи для кладки печей, в которых температура очень высока; сюда же относится металл платина, из которого приготовляют тигли, или сосуды для прокаливания при высоких температурах, что весьма часто бывает необходимо при химических исследованиях. Но и многие из этих веществ удается плавить, употребляя или действие сильного гальванического тока, или действие жара, получаемого при условиях, в технике не встречающихся.

Совокупность других внешних физических свойств (вид, цвет, блеск,

прозрачность и т. п.) часто служит для отличия твердых тел друг от друга с первого взгляда и для характеристики целых их групп. Так, например, группе металлов свойствен особый, так называемый металлический блеск и непрозрачность, солям свойствен особый вид, обыкновенно называемый соляным видом. Взглянувши на ряд солей, например на поваренную соль, селитру, нашатырь, железный купорос, горькую соль и т. п., легко составить себе понятие об этой совокупности внешних свойств, характеризующих соли. Впрочем, подобные признаки далеко не отличаются точностью (потому что многие из них нельзя до сих пор измерять) и часто могут вводить в заблуждение, потому что малейшие подмеси или механические изменения часто вполне изменяют внешний вид. Так, металлические свойства сурьмы и многих других металлов исчезают, когда они превращены в порошок. Так, цвет и блеск часто изменяются весьма значительно от одной перемены сложения. Например, известная красная краска киноварь в сплошных кусках имеет каштановый цвет и прозрачность; хромистосвинцовая соль, приготовленная из раствора, имеет, смотря по температуре, яркий красный и оранжевый цвет и в этом виде составляет краску, очень часто употребляемую; в сплавленном виде это есть тело, похожее на металл по блеску; цвет ее серовато-бурый; истолченное же после того в порошок то же тело имеет коричневый цвет. Еще значительнее перемена в цвете от подмесей иногда ничтожных. Таким образом цвет твердых тел принадлежит к разряду шатких, несущественных признаков, тем не менее, однако, важных, потому что этот признак сразу бросается в глаза при первом знакомстве с телом. Таким образом изучение совокупности многих внешних признаков, служа руководством для первого суждения о теле, не имеет (по крайней мере до сих пор) научной строгости, и потому оно не должно служить основанием для классификации.

Точные опыты показали, что взаимное сцепление частиц каждого тела при нагревании уменьшается. Это будет весьма понятно, если мы примем, что нагревание состоит в известной напряженности колебания частиц взятого тела, а подобное предположение вытекает из изучения явлений теплоты, особенно же из исследования связи между световыми, теплотными и механическими явлениями. При увеличении напряжения колебаний связь частиц, очевидно, должна уменьшаться. Это уменьшение, наконец, доходит до того, что твердое тело превращается **в жидкость.** Взаимное притяжение жидких частиц во все стороны одинаково, что доказывается тем, что жидкость, изъятая от действия тяжести, принимает форму шара, или капли, как показывают, между прочим, известные опыты Плато. Другое отличительное свойство жидкостей состоит в том, что части их, вследствие малейшего усилия, легко переменяют свое положение, т. е. они не имеют твердости. Оттого-то земля, когда она была в расплавленном состоянии, приняла форму сплющенной капли, сжавшейся по оси вращения вследствие действия центробежной силы. По [причине] той же легкой подвижности жидкость под влиянием притяжения к земле принимает форму сосуда, в котором налита. Но из того, что частицы жидкости легко движутся друг около друга, не должно заключать, что для их отрыва не должно употребить никакой силы. Для разрыва столба жидкости нужно употребить известное усилие, как и для разрыва столба твердого тела, что показывает существование сцепления жидких частиц между собою. Следующий опыт доказывает это. Привесим к одной чашке весов пластинку и, уравновесив ее гирьками, положим ее на поверхность жидкостей. Тогда нужна будет некоторая сила, некоторый вес, чтобы оторвать пластинку от жидкости. Эту силу можно определить, постепенно накладывая на другую чашку весов тяжесть, пока не произойдет разрыва. Многие думают, что при этом сила тратится для

отрыва жидкости от твердого тела, для преодоления притяжения между пластинкою и твердым телом, но это несправедливо, потому что после отрыва на пластинке остается слой жидкости, и притом, заменяя стеклянную пластинку разными другими, равными ей по величине плоскости, заметим, что вес, нужный для отрыва, остается тот же самый, потому что разрывается столб жидкости равной толщины. Если бы при этом опыте преодолевалось притяжение жидкости к твердому телу, то очевидно, что для разных твердых тел притяжение было бы различно. Напротив того, сила, нужная для разрыва, изменяется (при пластинке данной величины) только при изменении жидкости, что и показывает, что жидкости имеют различное сцепление. Опыты показали, что из всех жидкостей вода имеет наибольшее сцепление частиц. Оттого-то вода поднимается в капиллярной (волосной или имеющей малое отверстие) трубке выше всех других жидкостей. Известно, что в капиллярной трубке жидкости, смачивающие стенки трубки, поднимаются до известной высоты. Это зависит от следующей причины. Вообразим себе внутренние стенки тонкой трубочки смоченными водою. Это смачивание зависит от притяжения между жидкостями и стенками трубки. Смачивающий слой незаметно мал, что зависит от того, что смачивание происходит вследствие частичной силы, а частичные силы действуют только на незаметное расстояние. Каждая частица, смачивающая стенки трубочки, притягивает к себе другие частицы жидкости и заставляет их подыматься. Это поднятие продолжается до тех пор, пока сумма сил всех действующих частиц (а действует только верхний ряд прилипших к стенкам частиц) не будет уравновешена тяжестью поднятого столба жидкости. Из развития этого предположения ясно вытекает следствие, что высоты жидкости обратно пропорциональны диаметру трубки, что и подтверждают точные измерения, которые показали, что с уменьшением диаметра трубки увеличивается высота жидкости. Итак, опыты с разрывом жидкого столба и с капиллярными трубками дают понятие о величине сцепления жидкостей. Эти опыты ясно показывают, что сцепление жидких частиц меньше сцепления твердых частиц. Вследствие подвижности жидких частиц происходит то, что давление, оказанное на какую-нибудь часть жидкости, передается во все стороны. Одним из общих свойств жидкостей должно тоже считать их весьма малую сжимаемость от давления, чем они отличаются от газов.

Признаками, по которым обыкновенно отличают жидкости друг от друга, служат их удельный вес, определяемый весьма легко многими способами, их расширение при нагревании, их температура затвердевания, т. е. температура перехода в твердое состояние, и температура кипения. Удельный вес жидкости определяется весьма легко, и потому очень часто пользуются этим способом для того, чтобы определить природу жидкостей, их качество, а иногда и количественное содержание некоторых веществ в жидкостях. Удельный вес жидкостей определяют нередко ареометрами, или волчками, из которых наиболее употребимый ареометр принадлежит Боме. Он устроен из стекла и имеет шейку, разделенную на градусы таким образом, что в воде прибор погружается до 0°, а в жидкости, содержащей 15 по весу процентов соли, он погружается до 15-го деления. Пространство между этими двумя точками и разделено на равные части, называемые градусами Боме. Для жидкостей более легких, чем вода, устраивается другой ареометр Боме: нуль поставлен при начале стержня, тотчас за резервуаром. Здесь нуль определяют, погружая ареометр в раствор 10 частей поваренной соли в 90 частях воды. Погружая этот прибор в воду, отмечают 10-е деление; пространство же между 0 и 10 делится на равные градусы, которые и продолжаются вверх. Ареометры Боме устраиваются для тем-

пературы 12° Ц. Употребляют чаще ареометр для тяжелых жидкостей; для легких жидкостей употребляют нередко спиртомеры, или волчки, назначенные для определения крепости спиртовых жидкостей, содержащих смешение спирта, более легкого, чем вода, с самою водою. Прилагаемая таблица показывает отношение между градусами Боме, удельным весом и показаниями спиртомера.

Показание ареометра Боме для жидкостей более тяжелых при 12° Ц [в градусах]	Уд. вес жидкости, принимая воду при этой температуре за 1	Показание ареометра Боме для легких жидкостей при 12° Ц [в градусах]	Соответственный уд. вес при 12° Ц	Показания спиртомера Траллеса при 15°.5 Ц [в градусах]	Соответственный уд. вес, принимая воду при 15°.5 Ц за 1
0	1.00	10	1.00	0	1.000
10	1.07	15	0.97	10	0.987
20	1.16	20	0.93	20	0.976
30	1.26	25	0.90	30	0.966
40	1.38	30	0.87	40	0.952
50	1.52	35	0.85	50	0.934
60	1.71	40	0.82	60	0.913
70	1.94	45	0.80	70	0.890
		50	0.78	80	0.864
				90	0.834
				100	0.795

Употребление ареометров Боме в практике так уже укоренилось, что в настоящее время трудно скоро истребить его. Это зависит от той причины, что определение посредством ареометров производится чрезвычайно быстро и удобно; но можно было бы, конечно, иметь вместо ареометров с делениями столь произвольными, как на приборе Боме, приборы с делениями, отвечающими удельным весам или удельным объемам, т. е. объемам равных весов. Имеются, конечно, ареометры и такого рода, но они еще мало распространены. Ареометрическое определение не может быть доведено до полной точности, потому что многие причины имеют влияние на показания ареометра. Точные определения удельных весов жидкостей представляют не мало затруднений и требуют весьма тщательных взвешиваний и многочисленных поправок. Сущность приемов при таких точных определениях состоит в том, что берут сосуд известного объема и определяют его емкость, или число кубических сантиметров, помещающихся в нем до известной черты, а потом определяют вес данной жидкости, вмещающейся в этом объеме. Разделяя эту последнюю величину на первую, узнаем вес одного объема жидкости, что и составляет ее удельный вес. Но так как объем сосуда и вес вмещающейся в нем жидкости изменяются с температурою, то нужно принимать всегда во внимание эту последнюю и, говоря об удельном весе, упоминать, при какой температуре было сделано определение. Относительный вес жидкости при данной температуре показывает отношение между весами равных объемов данной жидкости и воды. Он отличается от удельного веса при всех температурах, кроме температуры наибольшей плотности воды, потому что вес одной кубической меры воды меняется

так же с температурою, как и всех других жидкостей. Для того чтобы определить объем сосуда, а следовательно жидкости, вмещающейся в нем, употребляется способ взвешивания пустого сосуда и наполненного водою, при данной температуре. Найденный вес необходимо исправить на взвешивание в воздухе и потом поправить, зная удельный вес воды при температуре наблюдения. Объем всегда будет равняться весу, деленному на вес одного объема данной жидкости, и потому объем сосуда равняется весу помещающейся в нем воды, деленному на удельный вес воды при температуре наблюдения. Этот способ прилагается не только к определению объема сосуда, назначаемого для определения удельных весов, но также и во всех тех случаях, где требуется определить емкость прибора до известной, резко на нем назначенной черты. Для этого, впрочем, нередко употребляется ртуть, которая представляет в этом отношении то удобство, что ее удельный вес весьма высок, следовательно, при равной степени точности взвешивания посредством нее определяется более точный объем, и, сверх того, она не смачивает стенок и может быть вылита из прибора весьма удобно. Определение емкости посредством жидкости называется калибрированием приборов. Очевидно из сказанного, что для калибрирования необходимо знать удельные веса ртути и воды при обыкновенных температурах с большою точностью, и потому на прилагаемой таблице даны эти удельные веса. Удельный вес в этом случае показывает или вес одного кубического сантиметра в граммах, или вес одного литра в килограммах.

Температура в °Ц	Уд. вес воды, или вес 1 см³ в граммах	Уд. объем воды или 1, деленная на уд. вес	Уд. вес ртути	Объем ртути, принимая объем при 0° за 1
0	0.99987	1.00013	13.5959	1.00000
10	0.99973	1.00027	13.5716	1.00179
20	0.99818	1.00181	13.5473	1.00359
30	0.99567	1.00434	13.5230	1.00539

Самые легчайшие жидкости в два раза легче воды, самая тяжелейшая из жидкостей — ртуть — почти в 14 раз тяжелее воды. Между этими пределами, как видно весьма широкими, изменяются удельные веса жидкостей и могут, значит, служить для их характеристики.

Другим характерным признаком для жидкостей служит их коэффициент расширения с температурою, т. е. изменение единицы объема при нагревании на 1° Ц. Коэффициент расширения для каждой жидкости не постоянен, т. е. при различных температурах изменяется. Так, например, при 10°, коэффициент расширения воды равен 0.00008, а при 90° — 0.00072. Для некоторых жидкостей, впрочем, он довольно постоянен. Так, например, при 0° коэффициент расширения ртути равен 0.000179, а при 100° он равен 0.000181. Многие жидкости расширяются несравненно сильнее ртути и воды, и нередко жидкости, имеющие весьма близкие удельные веса, расширяются весьма неодинаково с температурой, так что коэффициент расширения может служить для характеристики жидкости. В этом отношении сделаны довольно многочисленные наблюдения. Их обыкновенно выражают таким образом, что объем при 0° принимают за единицу и определяют объем жидкости при различных температурах. Это выражается нередко эмпирическою формулою, содержащею несколько постоян-

ных коэффициентов, характеристических для жидкостей. Такие формулы имеют вид

$$V = 1 + at + bt^2 + ct^3 + \ldots$$

где t означает температуру жидкости. Так, например, для расширения спирта служит выражение

$$V = 1 + 0.001041\,t + 0.00000078\,t^2 + 0.0000000176\,t^3.$$

По этой формуле можно, например, вычислить, что при температуре 30° объем спирта будет равен 1.0342, а потому если удельный вес при 0° равен 0.8062, то при 30° он равен 0.7810. Коэффициент расширения, т. е. изменение объема на 1°, найдется из формулы, употребляемой для выражения расширения, следующим образом:

$$K = a + 2bt + 3ct^2 + \ldots$$

Если бы коэффициент расширения был постоянен, то тогда он не зависел бы от температуры. Должно заметить, что коэффициент расширения жидкостей весьма значительно меняется; он даже иногда становится отрицательным, как, например, для воды при температурах ниже 4°, т. е. с повышением температуры здесь объем уменьшается, а не увеличивается. Для некоторых маслянистых жидкостей он возрастает до значительной величины с температурою; вообще же коэффициент расширения увеличивается при нагревании. Между коэффициентом расширения и коэффициентом сжатия жидкостей от давления существует некоторая связь.

Далее, для характеристики жидкостей может служить температура, при которой они переходят в твердое состояние, или температура затвердевания; ее определяют непосредственно, погружая термометр в застывающую жидкость. В этом отношении жидкости весьма различаются между собой. Так, вода застывает, как известно, при 0°, ртуть при—40°; некоторые летучие масла не застывают при температурах столь низких, какие только могли получить. Есть жидкости, которые застывают очень легко или при температурах сравнительно весьма высоких, так, например, некоторые виды жирных масел. Необходимо заметить, что температуру застывания нередко отличают от температуры плавления, хотя в сущности они тождественны; это зависит от того, что при превращении в твердое состояние жидкость не сразу переходит в него, а только мало-по-малу, потому что отделяет при переходе в твердое состояние некоторое количество тепла, или так называемую скрытую теплоту, которая не позволяет жидкости сразу переходить в твердый вид. Известно притом, что воду и многие другие жидкости можно охладить гораздо ниже температуры застывания, если охлаждение производить постепенно, и тогда при сотрясении или прибавлении кристаллика затвердевшей жидкости вся масса быстро застывает.

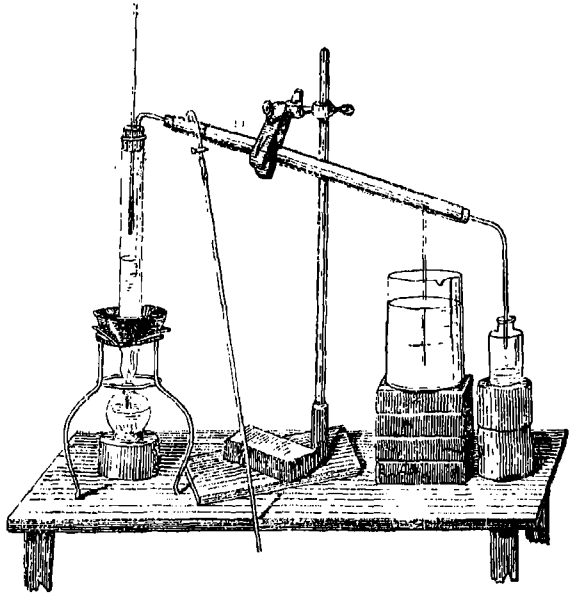
Но самым важным признаком для жидкостей служит их летучесть, потому что этим признаком не только пользуются для характеристики жидкостей, но и для разделения их друг от друга. В этом отношении жидкие, как и твердые, тела разделяются на летучие и нелетучие. Первые испаряются при обыкновенной температуре, вторые не оказывают давления пара при обыкновенной температуре и при нагревании испаряются только разве при температурах весьма высоких. Конечно, это разделение жидкостей не резко и представляет только степень изменения летучести. Масло может сохраняться неопределенно долгое время, не улетучиваясь; напротив того, вода, как известно каждому, высыхает или испаряется даже при обыкновенной температуре и даже при низких температурах.

Испарение совершается с поверхности и зависит от способности смешения паров с газами, их окружающими. Полагают, что испарение зависит от того, что на поверхности жидкости частицы ее, находящиеся в движении (*колебательном от теплоты*), отделяются от массы жидкости, не встречая в этом направлении препятствия. Очевидно из этого, что испарение будет совершаться тем скорее, чем больше поверхность жидкости. Оттого в плоском сосуде оно скорее идет, чем в узком; летучая жидкость, налитая на поверхность твердого тела, улетучивается весьма скоро. В ограниченном пространстве испарение прекращается, когда пространство будет наполнено парами жидкости. Каждой летучей жидкости свойственно выделять определенное количество пара в данный объем при известной температуре воздуха. Замечательно, что это количество не меняется с заменою воздуха другим газообразным телом и даже тогда, когда испарение происходит в безвоздушном пространстве. Количество пара, выделяемого жидкостью и наполняющего данное пространство, зависит только от температуры, от природы жидкости и от величины пространства. Чем больше оно, тем больше, очевидно, и вмещается в него паров. По причинам, объясненным здесь, будет понятно, отчего летучая жидкость не испаряется в закрытом сосуде, отчего испарение увеличивается при движении воздуха и т. п.

Выделяемый жидкостью пар по своей упругости оказывает давление, изменяющееся с температурою. Если пар наполняет (насыщает) пространство и давление увеличится, например механически, то часть пара превращается в жидкость. С повышением температуры давление насыщенных паров увеличивается и доходит, наконец,до величины обыкновенного атмосферного давления и тогда жидкость закипает, т. е. образуются внутри жидкости пузырьки пара, *способные преодолевать* сопротивление слоя жидкости, находящегося над ними, и тогда распространяющиеся в атмосферу. Если при этом пары будут не в состоянии рассеиваться в пространство, то кипение, как и всякое испарение, прекращается, но если пар может смешиваться с беспредельным количеством газа,то тогда оно продолжается до конца. Условились считать за нормальное атмосферное давление то, которое выражается в барометре высотою ртути в 760 мм. Поэтому температурою кипения жидкости должно считать такую температуру, при которой давление ее пара равно давлению столба ртути в 760 мм высоты (измеренному при 0°), или (так как удельный вес ртути равен 13.59 при 0°) около 1033 г на поверхность одного квадратного сантиметра, или около 16 фунтов на квадратный дюйм. Температуру кипения необходимо определять в парах, потому что тогда она не зависит ни от природы стенок сосуда, ни от механических подмесей, которые находятся в кипящей жидкости. При таком определении необходимо также знать давление атмосферы, определяемое посредством барометра, потому что с изменением давления температура паров, судя по предыдущему, изменяется. Так, например, для воды температура кипения меняется с давлением следующим образом:

При температуре в °Ц	Давление водяного пара в мм ртути
0	4.6
50	92.0
98	707.3
99	733.2
100	760.0
101	787.6
130	2030.0

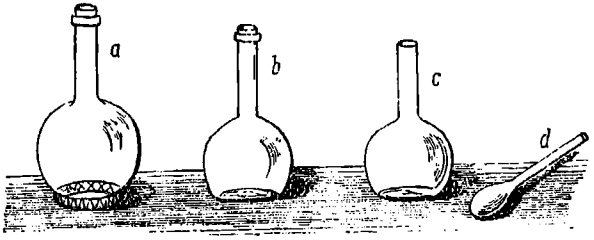
Прилагаемый рисунок показывает прибор, с которым можно производить довольно просто определение температуры кипения данной жидкости. Термометр вставлен в пар, и, когда жидкость закипит, его температура покажет температуру кипения. Кипение жидкостей служит нередко для их очищения, например для отделения летучих жидкостей от нелетучих подмесей или для разделения жидкостей, представляющих неодинаковую температуру кипения. Такое разделение производят в большом



Фиг. 21. Определение температуры кипения. В стеклянную трубку, стоящую в чашке и нагреваемую лампой, налита жидкость, кипящая не высоко. В парах ее термометр. Пары сгущаются в холодильнике и собираются в баночку. Размер различный, около $^1/_5$.

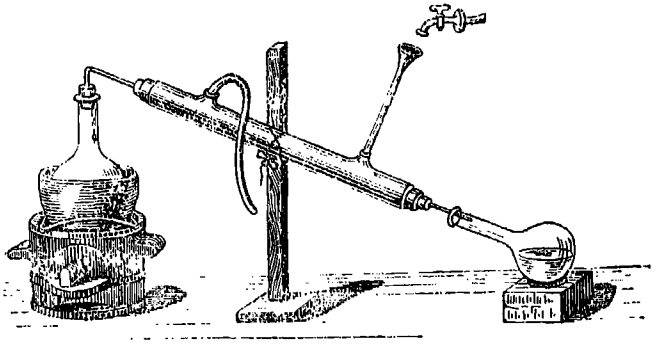
виде в огромных металлических аппаратах, а в лабораториях для этого употребляют обыкновенно сосуды, сделанные из тонкого и равномерного стекла и представляющие ту выгоду, что все явления внутри такого сосуда весьма легко наблюдаются. Приборы эти устраиваются, как показывают прилагаемые рисунки. Например, если перегонка производится в колбе, то в горло колбы вставляется плотно мятая пробка, в которой делаются два отверстия. В одно из них вправлен термометр, а в другое вставляется стеклянная трубка, наверху изгибающаяся и входящая в холодильник. Холодильник служит для того, чтобы образовавшиеся пары жидкости снова сгустить и превратить в капельное состояние. Устройство холодильников весьма разнообразно. На рисунке (фиг. 23) изображен медный холодильник, в который вставлена стеклянная трубка. Для

охлаждения употребляют обыкновенно воду, которая притекает снизу в пространство между наружною широкою трубкою и тою внутреннею



Фиг. 22. Стеклянные колбы, употребляемые для химических исследований, для нагревания и перегонок жидкостей. Они бывают с круглым *(a)* или плоским (*b* и *c)* дном, во всяком же случае делаются из тонкого стекла, иначе при нагревании трескаются. Нагревать необходимо их на огне, не дающем копоти, иначе закопченые легко лопаются и плохо нагреваются.

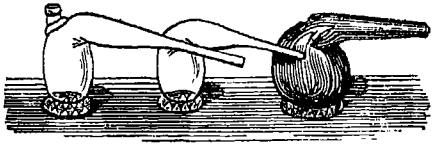
трубкою, по которой идет пар. Вода, служащая для охлаждения, в этом пространстве между трубками нагревается и нагретая выходит из верхней части холодильника, как видно на рисунке. В технике большею частью



Фиг. 23. Перегонка жидкости в стеклянной колбе, которая вставлена в котелок с песком или маслом, чтобы нагревание было равномерно. В горло колбы вставлена пробка, чрез которую проходит трубка, идущая в холодильник. Перегоняемая и охлаждаемая жидкость собирается в колбу, служащую приемником.

употребляют холодильники, устроенные в виде змеевика, т. е. изогнутые спирально металлические трубки, погруженные в чан с водою. Когда пары жидкости разъедают пробку или легко сгущаются из парообразного состо-

яния в твердое, тогда нет возможности употреблять вышеописанный стеклянный холодильник и тогда перегонку производят в ретортах, как показывает фиг. 25. Реторта представляет вытянутое горло, которое вставляется в колбу, а эта последняя охлаждается или снегом, или струею воды, как показано на рисунке. В изображенном снаряде горло реторты вставлено в отверстие колбы, обливаемой водою. В колбе сгущаются пары, и потому она служит здесь холодильником. Во всяком случае, при перегонке должно стремиться, чтобы в холодильнике все пары превратились в жидкость, и потому, смотря по степени летучести жидкости, нужно употреблять охлаждение более или менее сильное. Если смешать две жидкости, имеющие весьма неодинаковую температуру кипения, то их можно разделить посредством перегонки. Такой способ перегонки называется франкционированною, или дробною перегонкою.

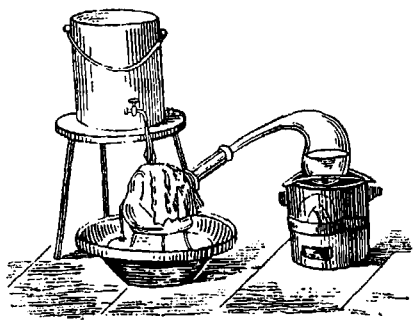


Фиг. 24. Реторты, употребляемые для перегонок. Первая — тубулатная, т. е. с горлышком в верхней части, вторая — простая. Горлышко назначено для вливания жидкостей, для вставки пробки с термометром и для проведения в реторту газа в случае надобности. Вытянутое горло реторты или прямо вставляется в приемник, как на фиг. 25, или на него надевается конус, входящий в приемник, как на фиг. 26, или его сообщают со стеклянной или резиновой трубкой, когда в реторте приготовляют газ.

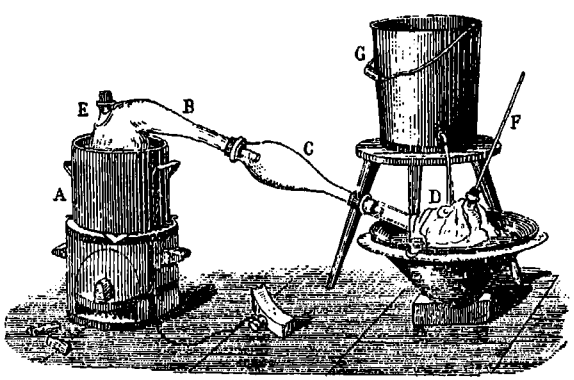
По отношению к температуре кипения жидкости очень сильно различаются между собою. Так, эфир (входящий вместе со спиртом в состав общеизвестных гофманских капель) кипит при 35°, винный спирт при 78°, вода при 100°, скипидар при 160°, ртуть при 360°, по Цельзию.

Совокупность многих других свойств жидкостей служит также нередко для их различия. Сюда относятся цвет, способность преломлять лучи света, бо́льшая или меньшая способность смачивать твердые тела, подвижность, запах и т. п. признаки. Некоторые из них уже изучены довольно полно; но в этом кратком обзоре отличительных признаков мы не имеем возможности остановиться на подробностях этого предмета. Должно, однако заметить, что характеризовать жидкость нередко весьма трудно, потому что множество жидкостей представляет большое сходство в своих признаках, и только точное исследование в этом случае может указать степень различия подобных жидкостей. Нередко для характеристики свойств жидкости употребляют слова: «подвижная», «маслянистая» и «сиропообразная» жидкости. Жидкости первого рода легко переливаются тонкою струею, быстро вытекают из отверстий, представляют меньшее сопротивление движущемуся в них телу, по сравнению с жидкостями двух других родов. Таковы, например, керосин, вода, спирт и проч. Маслянистые жидкости льются толстою струею и медленнее вытекают, чем предыдущие. Так, деревянное масло в 20 раз медленнее вытекает, чем вода, из сосуда определенной емкости и определенного отверстия. Примеры сиропообразных жидкостей, еще менее подвижных, также известны каждому из раствора клея, жидкого меда, касторового масла и т. п. Они дают очень толстую струю, когда льются чрез край, и представляют значительное сопротивление движущемуся в них телу.

Газообразное и парообразное состояния тела определяются отсутствием сцепления между частицами вещества. Они стремятся удалиться друг от друга при переходе в этот вид; только действие посторонних сил, а не внутренних, свойственных самим частицам газа, заставляет их удерживаться в известном месте. Так, атмосфера не удаляется от земли только потому, что притягивается ее массою, иначе она рассеялась бы в пространстве. Эта способность газов и паров зависит, по всей вероятности, от того, что частицы газа поглощают много тепла, приходят в состояние быстрого движения и взаимное тяготение их не может уже получить перевеса над быстро движущимися частями. Выражаясь обыкновенным языком, в массе газа сила отталкивания получила перевес над силою притяжения, частицы удалились друг от друга и находятся вне сферы притяжения. Действительно, водяной пар при 100° и при обыкновенном атмосферном давлении занимает



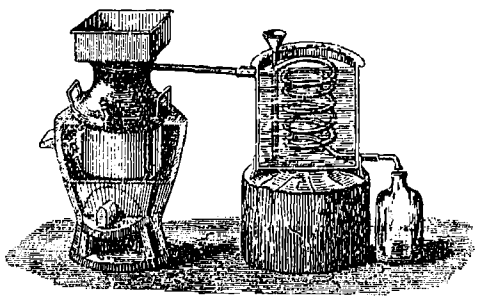
Фиг. 25. Перегонка в нетубулатной реторте, горло которой вставлено прямо в приемник, охлаждаемый струей воды.



Фиг. 26. Перегонка в тубулатной реторте *B*, поставленной в котелок (ванну) *A* с песком, маслом и т. п. На горло реторты надет конус *C*, плотно входящий в приемник *D*, тубулус которого соединен с трубкой, назначенной для отвода газа и выхода воздуха.

в 1600 раз больший объем, чем та вода, из которой он получился. Удаление частиц от отсутствия между ними сцепления придает парам и газам свойство расширяться, если на эти вещества не действует ка-

кая-либо сила, влияющая на расстоянии. Внутренние силы в них таковы, что частицы стремятся удалиться друг от друга и распространиться до совершенной редкости в пространстве. Если газ изъять от действия тяжести, то он занимает бесконечно большой объем. Это состояние тел есть, так сказать, конечное, в котором тело не имеет никакой внешней формы, не только кристаллической или шарообразной, но и никакой другой. Если газ и пар в наших опытах и условиях сохраняют известный объем, то это зависит только от того, что они находятся постоянно под влиянием земного притяжения и давления других частиц газа. Обе эти силы действуют на расстоянии. Изъятые от действия тяжести газы наблюдаемы быть не могут, потому что рассеиваются беспредельно; но подчиненные действию тяжести или какой-либо другой силы газы представляют все свойства жидкостей, кроме внутреннего сцепления; оттого газы характеризуются подвижностью своих частей, передачею давления во все стороны, если оно произведено будет в каком бы то ни было направлении, одним словом, представляют все свойства жидкостей. Чтобы объяснить себе отношение газов и паров к другим состояниям тел, должно допустить, что частицы газов, удаленные значительно своими центрами друг от друга, постоянно движутся, отталкиваясь между собою; только встречая преграду для такого движения, преграду, состоящую из твердого или жидкого вещества, газы могут быть сохраняемы; оттого газы и пары необходимо держать в совершенно закрытом пространстве; всякое малое отверстие достаточно для того, чтобы газ чрез него прошел и распространился в пространстве. Эта способность газов выходить из отверстий и распространяться в других газах или в пространстве, наполненном паром, называется диффузиею газов. Быстрота диффузии для разных газов весьма различна, но она находится в тесной связи с плотностью газа, т. е. с весом одной кубической меры газа; газ в четыре раза более легкий, чем какой-либо другой, в два раза скорее противу него вытекает чрез отверстие. Это выражается таким законом: *удельные веса газов относятся между собою, как квадраты времен, потребных для истечения* (из тонких отверстий) *равных объемов газов*. Это закон приближенный, но имеющий немалое применение в разных случаях. Пример: из тонкого отверстия



Фиг. 27. Металлическая (медная) реторта, или куб для перегонки воды, спирта и тому подобных жидкостей. Наверху куба (над шлемом) укреплен ящик, могущий служить для нагревания чего-либо. Пары из куба и шлема проходят в змеевик (обыкновенно оловянный), погруженный в чан с водою. В этот чан чрез воронку, идущую до дна, вливается холодная вода, охлаждающая змеевик, а нагретая вода из чана вытекает чрез трубку (справа), находящуюся вверху чана. Делается это так во всех холодильниках потому: 1) что горячая вода легче холодной, 2) что пары встречают сперва горячую воду, потом холодную, и вследствие того воды для охлаждения расходуется меньше.

воздух истек в 102.7 секунды, а углекислый газ в 127.2 секунды (при том же давлении и объеме), квадраты времен истечения относятся как 1 : 1.53, а отношение плотностей = 1 : 1.52.

Если соединить посредством небольшого отверстия два шара, наполненные газами неодинаковой плотности, то в первый момент соединения легчайший газ будет проникать в первый, и потому, если давление до начала опыта было в обоих шарах одинаково, то по истечении некоторого времени оно будет увеличиваться в том шаре, в котором был газ более плотный, а в другом будет уменьшаться. Но такое распределение давления газов при самом же начале изменяется. От увеличения давления в одном из шаров будет увеличиваться вытекание из него газа, потому что это вытекание зависит не от одной плотности газа, но и от давления, под которым он находится, т. е. от степени сжатия, которой подвержен газ. Очевидно из этого, что увеличение давления нельзя будет наблюдать. Газы передают давление во все стороны, а потому при сообщении сосудов должны иметь одинаковые давления. Но если между газами поставить пористую перегородку (например немуравленный глиняный сосуд, гипсовую пластинку и т. п.), то чрез ее поры будет происходить диффузия, сообразная плотностям; а давление не может быстро уравниваться, и потому в сосуде, в котором был плотный газ, будет давление увеличиваться, а в том, где был легкий газ, — уменьшаться. Газ, употребляемый для освещения, легче воздуха (отчего и употребляется для наполнения аэростатов, или шаров, плавающих в воздухе), а потому его присутствие в воздухе (очень опасное по взрыву и пожару, могущему произойти от этой причины) может быть открыто диффузиею. Устраивают воронку, горло которой плотно (герметически) покрывают пластинкою из обожженной пористой глины, т. е. из той массы, из какой делаются обыкновенные цветочные горшки. Такое закрытое отверстие воронки обращают кверху, а горлышко изгибают, направляя также кверху, в изгиб же его наливают жидкости, например ртути. Лишь только в воздухе будет находиться светильный газ, он проникнет чрез поры пластинки и увеличит давление газа в воронке. От этого уровень жидкости в открытом колене повысится и может дать знать (например посредством гальванического звонка) о присутствии в воздухе легкого газа. Явление накопления газа в воронке и увеличения в ней давления должно понимать так: воздух в воронке и воздух вне ее постоянно движутся и проскакивают чрез пористую крышку. Пока плотности внутреннего и наружного воздуха одни и те же, количества частиц, проникающих с обеих сторон, в данное время одни и те же. Но лишь только наружный воздух сделается легче внутреннего (например от подмеси светильного газа), то снаружи внутрь будет проникать в данное время больше частиц, чем обратно, а потому в воронке будет увеличиваться давление. Очевидно, что мало-помалу плотности опять уравняются и тогда опять количество проскакивающих частиц будет одно и то же и давления внутри и вне прибора уравновесятся.

Так как при истечении из более или менее широких отверстий давления могут быстро уравниваться, то времена истечений не столь ясно связаны с плотностями газов, как при истечении чрез тонкие отверстия. При этих последних нередко принимает значительное участие трение, изменяющее результат. Оттого при истечении газов чрез капиллярную трубку времена истечений не вполне пропорциональны квадратным корням из плотностей. Только при употреблении тонких отверстий в тонкой пластинке или уже незаметных пор становится очевидным ясное соотношение времен истечения и плотностей, выраженное в вышеприведенном законе. Так как газы разной плотности могут быть отчасти разделены диффузиею чрез пористые поверхности, то этим пользуются иногда для разделения

газов, содержащихся вместе. Газы, так сказать, просеиваются чрез пористые тела, как твердые тела чрез сито или как жидкости чрез коллоидальную ткань.

Газовое давление, судя по высказанному о свойстве газов, есть число газовых частиц, ударяющихся об преграду, препятствующую расширению газа, и потому чем больше плотность газа, т. е. чем больше (при прочих равных условиях) частиц его находится в данном пространстве, тем больше давление, оказываемое газом, и потому газ, сжатый в два раза, оказывает вдвое большее давление. Это и есть первый основной закон газов, именно так называемый закон Мариотта, который состоит в том, что *упругость газа увеличивается пропорционально сжатию*, или обратно: *объем газа увеличивается и уменьшается обратно пропорционально давлению*. Точнейшие исследования показали, однако, что и этот закон хотя близок к истине, но не абсолютно точен. Однако он по своей простоте и общности очень важен. Но поступательное движение, свойственное частицам газов и паров, изменяется весьма неодинаково для разных газов с изменением плотности, а потому разные газы при различной плотности могут оказывать одно и то же давление и, следовательно, при одном давлении представляют различную плотность. Давление, под которым находится газ на поверхности земли, равно, как известно, давлению ртутного столба в барометре. Считая удельный вес ртути в 13.59 и зная, что среднее атмосферное давление равно давлению ртутного столба, высотою в 760 мм, мы можем легко вычислить то давление, которое оказывает газ, например, на поверхность одного квадратного сантиметра. Столб ртути, давящий на поверхность одного квадратного сантиметра и имеющий высоту 76 см, весит $760 \cdot 13.59 = 1033$ г; а потому давление газов в обыкновенном их состоянии на один квадратный сантиметр равно 1033 г. Чтобы узнать давление, под которым находится какой-либо запертый газ, нужно знать, во-первых, атмосферное давление, показываемое барометром, и потом то давление, под которым газ находится в сосуде, т. е. разность давления газа в сосуде и атмосферного давления. Эту последнюю разность определяют, заключая (или сообщая только, потому что давление газа во все стороны распространяется равномерно) газ в трубке, погруженной в сосуд с жидкостью; если давление газа внутри прибора будет больше атмосферного, то уровень жидкости в трубке будет ниже, чем уровень в сосуде, открытом и находящемся только под давлением атмосферы; при давлении меньшем, чем атмосферное, уровень жидкости в трубке будет выше, чем в сосуде, и потому разность уровней покажет величину разности давления, выраженную столбом жидкости. Если запирающая жидкость будет ртуть, то, прибавляя или отнимая от высоты ртути в барометре высоту жидкости в трубке, можно легко узнать то давление, под которым находится газ в приборе. Если же запирающая жидкость будет вода, то, чтобы узнать величину ртутного столба, соответствующего высоте воды, нужно разделить последнюю на плотность ртути по отношению к воде. Всегда, когда работают с газами и когда измеряют их объемы, необходимо принимать во внимание то давление, под которым находится газ, и чтобы судить о том, какой же объем занял бы газ, если бы был подвержен обыкновенному среднему атмосферному давлению, нужно, судя по правилу Мариотта, помножить наблюдаемый объем на то давление, под которым находится газ, и разделить это произведение на 760, потому что $V : v = h : H$, где V означает наблюдаемый объем газа под давлением H, а v означает объем того же газа под давлением нормальным h или 760 мм. Из этой пропорции видно, что $v = \frac{V H}{h}$. Обыкновенно сравнивают объемы газов только тогда, когда они находятся под одинаковыми давлениями,

и потому всегда, когда производят такие сравнения, нужно наблюдать и давление, под которым находится газ, и делать перевод объема к объему под обыкновенным давлением. Так, например, если газ находится в стеклянной трубке, запертой сверху и опрокинутой в воду так, что часть воды будет находиться в самой трубке, и разность уровней воды в сосуде и в трубке будет равна N мм, то газ, заключенный в трубке, будет находиться под давлением атмосферы, назовем его H (высота барометра, исправленная на температуру ртути), без того давления, которое свойственно столбу воды, имеющему высоту N; значит, газ будет находиться под давлением $H - \frac{N}{13.5}$. Чтобы узнать, какой объем займет газ под нормальным давлением в 760 мм, нужно найденный объем помножить на $H - \frac{N}{13.5}$ и разделить на 760. Например: если нашли, что объем газа, при давлении атмосферном в 753.0 мм, при высоте воды 72.3 мм равен 45.6 см³, требуется узнать объем газа под давлением в 760 мм (при той же температуре). Этот объем будет $45.6 \cdot \frac{753.0-5.4}{760} = 44.85$. Нормальное давление принимается в 760 мм, конечно, условно; но это такое условие, которого обыкновенно держатся во всех научных исследованиях. Должно заметить при этом, что высота в 760 мм означает высоту, свойственную барометру, если бы температура ртути была 0°; если же температура ртути будет выше, то эта же высота будет отвечать меньшему давлению, потому что, чрез нагревание, ртуть расширяется и становится легче, а потому нужно непременно приводить наблюдаемую высоту ртути к такой, которую бы она занимала при 0°. Положим, что имеем высоту ртути H при температуре $t°$, то при температуре 0° высота ртутного столба будет $\frac{N}{(1 + 0.00018\ t)}$; потому-то и должно различать в строгих исследованиях кажущееся давление, наблюдаемое в барометре, от истинного, вычисляемого по кажущемуся давлению и температуре ртути. Если мы впоследствии будем говорить когда-нибудь о давлении газа, то всегда будем предполагать, что это давление приведено к давлению ртутного столба при температуре 0°.

Газы характеризуются весьма большим и однообразным расширением от повышения температуры. Увеличение одного объема газа с повышением температуры на один градус Цельзия называется коэффициентом расширения газа. Коэффициент расширения для газов если не совершенно тождественен, то весьма мало изменяется и с температурою, и с переменою свойств газа. Все газы приблизительно на один градус расширяются на 0.00366; следовательно, один объем газа, измеренный при температуре $t°$, будет занимать при температуре T объем $1 + 0.00366\ (T - t)$.[1] Единица, деленная на 0.00366, равна почти 273, а потому 273 объема газа, измеренные при 0°, увеличиваются на один объем на каждый градус Цельзия; поэтому при +273° объем газа увеличивается в два раза, а при —273° он должен был бы уменьшиться до 0, если бы закон расширения был совершенно точен. Оттого-то температура —273° и называется абсолютным нулем. Объем газа, равный v при 0°, будет занимать при температуре $t°$ объем

---

[1] Точнее этот объем равен $\frac{1 + kT}{1 + kt}$, где k есть коэффициент расширения; но, сокращая и пренебрегая малыми разностями, получим $1 + k\ (T - t)$.

$v(1 + 0.00366t)$, или $v \cdot \frac{273 + t}{273}$. Правило относительно изменения объемов с температурою носит название закона Гей-Люссака, потому что этот французский исследователь открыл правильность в расширении газов. Но ни закон Гей-Люссака, ни закон Мариотта, в сущности, не совершенно точны. Как коэффициент расширения, так и изменение объемов с давлением не подчиняются вполне двум вышеозначенным законам; но отступления столь незначительны, что в большинстве исследований, совершаемых с газами и парами, возможно пренебречь замечаемыми отступлениями от этих законов, не отступая далеко от истины. Но, конечно, в самых точнейших исследованиях и эти небольшие отступления должно принимать во внимание. Если предполагается, что *правила* Мариотта и Гей-Люссака справедливы, то газ называется совершенным. По мере повышения температуры и уменьшения давления газы приближаются к совершенному состоянию. Совершенное состояние газа выражается следующим условием:

$$H \cdot V = M \cdot (273 + T),$$

где H выражает давление; V — объем; T — температуру и M — постоянную величину, характерную для каждого газа (и зависящую от основных свойств его частиц). Этот закон выражает, что $\frac{H \cdot V}{273 + t}$ или $\frac{H \cdot V \cdot k}{1 + kt}$ есть постоянная величина (где k есть коэффициент расширения). Для нахождения этого закона возьмем данное количество газа, измерим его объем V при T и H и потом объем v при t и h. По законам вышеприведенным

$$V : v = \frac{h}{1 + kt} : \frac{H}{1 + kt},$$

откуда находим, что

$$\frac{V \cdot H}{1 + kT} = \frac{v \cdot h}{1 + kt},$$

или же

$$\frac{V \cdot H}{273 + T} = \frac{v \cdot h}{273 + t}.$$

Так как при всех возможных значениях v, h и t равенство будет существовать, то вторую часть можно признать постоянною и равною M, что и выражено в формуле. Точнее (но не вполне) эта формула выражается так:

$$\frac{H \cdot (V + a)}{1 + bH} = M(273 + T).$$

Значение коэффициентов a, b и M изменяется с природою газа, например для водорода $a = 0.029$, $b = 0.000000296$ и $M = 421.04$.

Руководствуясь соединением двух вышеназванных правил, всегда есть возможность, на основании наблюденной температуры газа и того давления, под которым он находится, узнать объем, который займет газ при 0° и 760 мм давления; если чрез v означим объем газа при температуре $t°$ и при давлении h, то объем V_0 газа при 0° и 760 мм давления будет

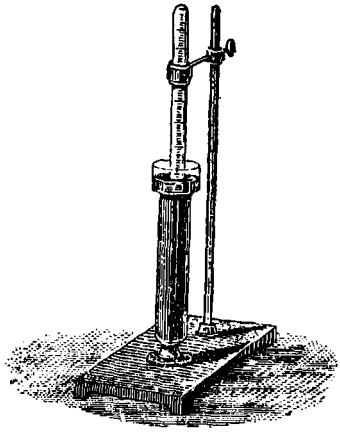
$$V_0 = \frac{V \cdot h}{(1 + 0.00366t)\,760}, \text{ или } \frac{V \cdot h \cdot 273}{(273 + t)760}, \text{ или } \frac{V \cdot h}{273 + t} \cdot 0.36.$$

Обыкновенно к этим условиям 0° и 760 мм относят все измерения газов, для того чтобы возможно было их сравнивать между собою. Если дан объем V° при 0° и 760 мм, то при t° и h мм объем будет $\frac{V_0(273+t)}{h \cdot 0.36}$. Должно заметить, что газы затруднительно взвешивать, потому что они легки; требуется много предосторожностей и весьма большая тщательность, для того чтобы производить прямое взвешивание их, а потому при исследовании газов их обыкновенно не взвешивают, как твердые и жидкие тела, а измеряют их объемы и измеренные объемы сравнивают, переводя на объемы при 0° и 760 мм давления. Для того чтобы измерять объемы газов, употребляются цилиндры, деленные на кубические сантиметры или же деленные по высоте на линейные миллиметры. В этом последнем случае для каждой трубки предварительно определяют объем, соответствующий миллиметрическому делению трубки.[1] Выгода употребления приборов с миллиметрическими делениями состоит в том, что они дают возможность прямо наблюдать разность давления газа, заключенного в трубке, с атмосферным, судя по разности высот жидкости в трубке и в сосуде, в котором она поставлена, или в так называемой ванне. Для манипуляции с газами такие трубки наполняют предварительно соответственной жидкостью, например водою или ртутью, потом свободный конец трубки запирают или стеклянною пластинкою, когда отверстие трубки широко и пришлифовано, или просто пальцем, если трубка узкая, и перевертывают запертую трубку, погружая запертый конец ее в сосуд с жидкостью, или в так называемую ванну; тогда открывают пластинку или палец, и жидкость остается в трубке, если высота ее не будет больше барометрической. В этом положении, изображенном на фигурах, вводят в трубку газ, который по своей легкости занимает верхнюю ее часть. Тогда возможно измерять объем газа и узнать давление, под которым он находится. Оставляя трубку с газом при обыкновенной температуре некоторое время и замечая, что объем газа не изменяется, можно судить, что газ принял температуру окружающего воздуха. Если же желают иметь газ определенной температуры, то окружают трубку другою и в пространство между стенками обеих трубок наливают воду, температуру которой газ и принимает, а потому, определяя температуру воды, можно знать и температуру газа, находящегося в приборе. Чтобы судить об объеме газа, находящегося в трубке, необходимо иметь трубки с делениями на меры кубической вместимости. Обыкновенно деления на всех таких сосудах относят к кубическим сантиметрам и их долям, что и узнают, вливая в трубку жидкость и определяя ее объем по ее весу и плотности. Для определения давления необходимо иметь на стенках трубки, кроме того, деления миллиметрические, чтобы можно было определить высоту жидкости в трубке и чрез то исправить барометрическую высоту. Лучше всего, когда оба рода делений начерчены на трубке, но должно предпочитать деления миллиметрические, потому что деления по емкости во всяком случае должно проверить по весу жидкости, а потому и можно составить табличку (для каждого отдельного прибора) соотношений миллиметрических делений с делениями по емкости.

Чтобы судить по объемному количеству газа о его весе, необходимо знать вес одной кубической меры газа; обыкновенно, впрочем, дается не вес

[1] Соотношения между делениями (т. е. длинами) трубок и их объемами (емкостями) называют калиброванием. Желающие знать подробности этого вопроса могут найти их в Аналитической химии, издаваемой мною, в количественном анализе (вып. 2-й, С.-Петербург, 1866 г.) и во многих физических исследованиях.

одной кубической меры газа, а его плотность, т. е. отношение между весами данной кубической меры газа и воздуха. Так, например, если говорят, что газ, употребляемый для освещения, имеет плотность 0.6, то это значит, что равные объемы воздуха и светильного газа, измеренные при одинаковых давлениях и при одной и той же температуре, относятся между собою как 1 : 0.6, или как 10 : 6. Определение плотности газа основывается на прямом взвешивании данного объема газа, но оно сопряжено с такого рода подробностями, которых нет возможности здесь изложить, а потому желающие могут отыскать необходимые данные в сочинении, указанном внизу стр. 47. Если газ имеет плотность a, то вес одного кубического сантиметра этого газа может быть узнан, помножая эту плотность на вес одного кубического сантиметра воздуха при той же температуре и том же давлении. Обыкновенно плотности и вес одного кубического сантиметра воздуха даются при температуре 0° и давлении 760 мм; правда, что плотности газов не изменяются с температурою, потому что газы расширяются так же, как и воздух, но это только приблизительно; в сущности же все-таки маленькие изменения в плотности газа происходят с температурою, а иногда эти изменения с температурою, как мы увидим впоследствии, бывают значительны. Вес одного кубического сантиметра воздуха при 0° и 760 мм равен 0.001293 г, при температуре $t°$ и давлении h он равен



Фиг. 28. Цилиндр, деленный по емкости, заключающий газ и помещенный открытым концом в стакан с ртутью, что служит для сохранения газа в закрытом со всех сторон пространстве.

$$\frac{0.001293\,h}{(1+0.003665\,t)\,760}.$$

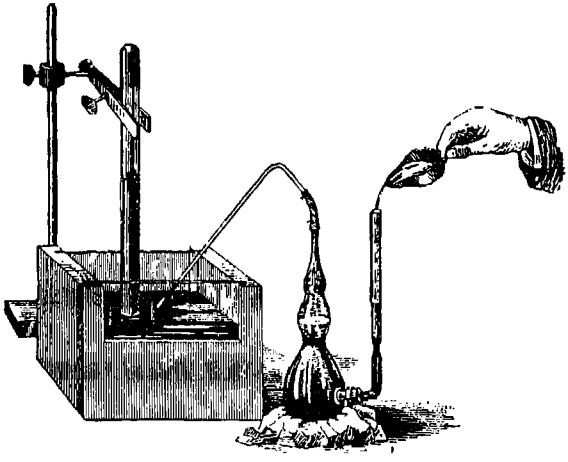
На основании этого легко узнать вес одного кубического сантиметра газа при какой угодно температуре и давлении; например, если плотность светильного газа равна 0.6, то при температуре 20° и при давлении 800 мм вес одного кубического сантиметра этого газа выразится чрез

$$0.6\,\frac{(0.001293)\,800}{(1+0.003665\cdot 20)\,760}.$$

Чтобы для выражения плотностей газов не иметь величин меньших единицы, полезно избрать для сравнения газ наименее плотный. Такой газ есть водород. Он около в 14 $^1/_2$ раз легче воздуха. Один кубический сантиметр его при 0° и 760 мм весит 0.0000896 г, или литр — 0.0896 г. Такой выбор имеет много преимуществ. Важнее всего то, что воздух изменяется в разных обстоятельствах в своей плотности, а водород неизменен. Если дана плотность по отношению к воздуху, то легко найти ее по отношению к водороду, стоит только разделить на 14.44 или помножить на 0.06927.

Газы характеризуются не только своею плотностью, от которой зависят многие свойства газов (например, как видели выше, быстрота смешения

и прохождения чрез тонкие отверстия, также многие теплотные, световые и другие отношения), но и многими другими особенностями. Самая существенная из этих особенностей состоит в том, что многие газы, а вероятно и все, при усиленном давлении и пониженной температуре превращаются в жидкость. Правда, что некоторые газы до сих пор не удалось превратить в жидкость, несмотря на значительное давление и сильное понижение температуры, употребленные для этого. Газы последнего рода называются постоянными газами; воздух может служить их примером. Другие газы,



Фиг. 29. Способ перевода газа в цилиндр со ртутью, погруженный, как на фиг. 28, открытым концом в ртуть, налитую в ящик с двумя стеклянными стенками. Направо виден прибор, содержащий газ. Верхний конец его снабжен трубочкой, идущей под колокол. Дно сосуда снабжено восходящей трубкой. Если в нее наливать ртуть, то давление газа в приборе увеличится и он чрез газопроводную трубку перейдет в цилиндр и займет место в верхней его части, где его можно измерить.

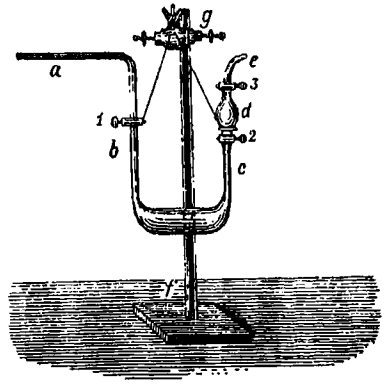
напротив того, более или менее легко превращаются в жидкости. Температура, при которой под обыкновенным давлением газ превращается в жидкость, для разных газов весьма неодинакова. Газами называют вообще такие тела, которых температура превращения в жидкость лежит гораздо ниже обыкновенной температуры. Такие газы, которых температура сгущения в жидкость есть температура обыкновенная или выше ее, называются парами. Между парами и газами нет никакого различия, кроме температуры сгущения в жидкость. Около этой температуры газообразные и парообразные тела имеют особые свойства и уже не следуют столь точно, как вдали от этих температур, правилам Гей-Люссака и Мариотта и потому представляют в своих свойствах некоторые особенности. Здесь нужно прежде всего различать пары насыщающие и не насыщающие пространство, т. е. перегретые и разреженные. Всякая летучая жидкость выделяет

из себя пар или газ в воздух или в безвоздушное пространство; но в ограниченное пространство воздуха или газа может вмещаться при данной температуре только определенное количество пара, потому что при увеличении количества пара, вмещающегося в пространстве, увеличивается и давление его, следовательно, часть пара и может, чрез увеличение давления, превращаться в жидкость, и потому всем летучим жидкостям при каждой температуре свойственно определенное давление паров. Это есть наибольшее давление, которого может достигнуть пар жидкости при определенной температуре; при высшем давлении и той же температуре пар уже превращается в жидкость; следовательно, при данной температуре давление не может достигнуть больше известной наибольшей величины. Температура кипения есть именно та температура, при которой давление паров жидкости равно атмосферному; при температурах низших кипения давление паров менее атмосферного, а при температурах высших оно более атмосферного; так, например, температура кипения воды 100° Ц, т. е. при этой температуре при нормальном давлении в 760 мм вода кипит, или давление водяного пара при этой температуре равно 760 мм; при температуре 90° оно равно только 525.450 мм; при температуре 50° — 91.982 мм; при 0° — 4.600; при 120°6 оно равно 2 атмосферам $= 2 \cdot 760 = 1520$ мм; при 152°2 $= 5 \cdot 760 = 3800$ мм.

Но пар и газ могут при данной температуре и не насыщать пространства, если будут иметь меньшее давление, чем то наибольшее давление паров, какое свойственно жидкости при этой температуре. Тогда пар будет разреженный, т. е. при малом увеличении давления нисколько жидкости не образуется из пара и, следовательно, пар будет представлять свойства газа. Если пар, полученный из кипящей жидкости, мы подвергнем дальнейшему нагреванию, то пар также не будет насыщать пространства и также не будет выделять жидкости при первом увеличении давления или при малом понижении температуры, а потому будет представлять также свойство газа; а потому, собственно говоря, паром можно называть газ или пар, насыщающий пространство; газы же или пары, не насыщающие пространства, имеют свойство газов изменяться в объеме от давления и температуры; пар же, насыщающий пространство, при охлаждении или увеличении давления выделяет из себя жидкость. Когда при увеличении давления без изменения температуры выделяется жидкость, давление не изменяется, а при понижении температуры, если часть пара превратится в жидкость, давление уменьшается. Таким образом, говоря о газах, нужно не забывать той связи, какая существует между газообразным, парообразным и жидким состоянием. Для различных газообразных тел это соотношение весьма неодинаково и характеристично. Постоянным газом называется такой, который не удалось до сих пор превратить в жидкость или сгустить никаким давлением и никаким понижением температуры. Должно полагать, что всякий газ и пар при повышении температуры и уменьшении давления должен становиться совершенным (см. стр. 46); при некоторой степени давления и температуры изменение его свойств должно сделаться таким, что к нему в точности будут прилагаться законы Гей-Люссака и Мариотта; но таких идеальных газов, или вполне совершенных, подчиняющихся в точности этим законам, до сих пор мы не знаем, должны их воображать, когда составляем представление о газе.

Из сказанного выше ясно следует, что для сгущения газа в жидкость иногда достаточно одного охлаждения. Таков, например, сернистый газ, образующийся при горении серы и представляющий всем известный характерный запах, распространяющийся при горении серы. Достаточно охладить его до —11°, чтобы он превратился в жидкость, которая кипит

при —10° Ц. В таких случаях сгущение газа производится очень легко. Стоит газ пропускать чрез трубку, помещенную в охладительную смесь, имеющую надлежащую низкую температуру, чтобы сгустить газ в жидкость. Заметим здесь, что открытие легкой способности некоторых газов переходить в жидкости было предугадано, потому что при низких температурах изменение объемов для них происходило быстрее, чем для других газов. Для других газов недостаточно одного охлаждения для превращения в жидкость, по крайней мере тех низких температур, которые легко получаются при содействии охладительных смесей, например смеси льда с солью и т. п. В этих случаях для сгущения газа в жидкость стремятся единовременно понизить температуру и увеличить давление. Первое тем необходимее, что при сгущении газов отделяется теплота, а потому прибор, служащий для увеличения давления или для сжимания газов, нагревается. Охлаждение производят, окружая льдом сосуд, в котором сжимают газ. Этот последний сосуд должен быть массивен и сделан из весьма вязкого материала, например железа, меди и т. п., а не из хрупкого, как, например, чугун, стекло и т. п., потому что при сжатии газа давление его увеличивается, тонкий и хрупкий сосуд может разорваться. В такой сосуд, снабженный металлическим клапаном,[1] позволяющим газу входить, а не выходить из прибора, накачивают нагнетательным насосом газ. Тогда, когда давление повысится до наибольшего возможного, соответствующего данной температуре и взятому газу, этот последний переходит в жидкость. На фигуре изображен рисунок прибора, служащего для такого сгущения. Когда в сосуде накопится достаточно жидкости, его отнимают от насоса, и тогда, отворив кран, каким снабжен сосуд, назначенный для сжатия, можно выпустить образовавшуюся жидкость. Раз сгущенный в жидкость, газ удерживает это состояние довольно долго потому, во-первых, что для обратного перехода в газ такой жидкости нужно поглотить тепло, а окружающая среда может дать его ограниченное количество, а во-вторых, потому, что чрез испарение образовавшейся жидкости температура ее самой и окружающего пространства быстро понижается и чрез то давление паров уменьшается. Это понижение температуры происходит еще быстрее, если



Фиг. 30. Прибор для сгущения сернистого газа. Чрез трубочку *a* вводят этот газ, отворив краны. Часть *bc* погружают в смесь снега и поваренной соли. В ней сгустится сернистый газ в жидкость. Тогда, закрыв краны *1* и *2*, можно сохранять сгущенную жидкость и при обыкновенной температуре. Если требуется отлить часть ее, то кран *3* затворяют, отворяют *2*, прибор наклоняют, жидкость вольется в часть *d*; затворяют кран *2*, и тогда можно чрез кран *3* и носок *e* вылить жидкость из части *d*.

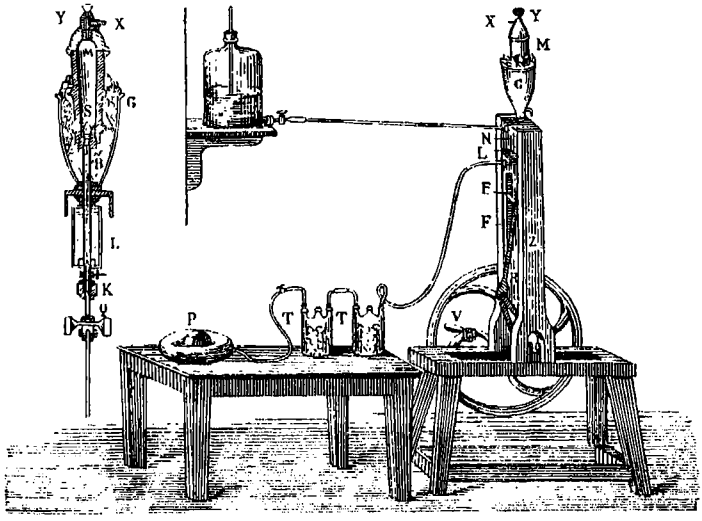
[1] Кожаный, каучуковый и т. п. клапаны могут загораться и изменяться от повышения температуры, происходящего чрез сжатие газа, особенно если сгущаемый газ поддерживает горение.

выливать сгущенный газ тонкою струею (чтобы увеличить быстроту испарения и понизить чрез то температуру) или перенести жидкость под колокол воздушного насоса. При этом иногда остальная (не испарившаяся) часть жидкости переходит в твердый вид, в котором сохраняется еще лучше. Так сгущают многие газы, особенно же часто углекислый газ, образующийся при горении угля, и закись азота. Посредством этих сгущенных газов можно получить весьма низкие температуры, соответствующие низким температурам кипения и плавления сгущенных газов. Углекислый газ сгущается, если объем его сдавить при 0° в 36 раз, т. е. при давлении в 36 ат при 0°. Это значит, что в сгущенном виде углекислый газ при 0° может иметь давление пара, равное 36 ат или 36·760, т. е. 27 360 мм ртутного столба. Это значит также, что углекислый газ при 0° при каком угодно сжатии не может иметь давление более 36 ат.

Кроме отношения к переходу в жидкость и плотности, газы характеризуются своими отношениями к нашим органам, т. е. цветом, запахом, вкусом и т. д.; но эти признаки, так называемые органолептические, как и для твердых и жидких тел, не могут быть подведены под систему, могут составлять только, так сказать, внешние признаки, не подлежащие мере и весу, а потому неточные.

Парообразное состояние в виде насыщенного пара представляет как бы переход от жидкого к газообразному, как коллоидальное, мягкое и порошкообразное состояния представляют переход от твердого состояния к жидкому. В этом отношении особенно поучительно то, что при известной температуре всякая летучая жидкость, несмотря на малый объем пространства, переходит вполне и вдруг в пар. Если обыкновенный эфир (входящий в гофманские капли) влить в тонкую стеклянную трубку (с толстыми стенками, потому что давление внутри будет большое) и, запаяв последнюю, нагреть до 180°, то, несмотря на малость пространства, весь эфир перейдет в пар. Для каждой жидкости есть своя такая температура. Так, для воды эта температура будет около 600°, для спирта 250°, для хлористого кремния равна 230°. Я называю такие температуры абсолютными температурами перехода в пар. При них никакое давление не в состоянии перевести пар в жидкость. Весьма характерно, что эти абсолютные температуры соответствуют тем температурам, при которых сцепление жидких частиц уничтожается (оно уменьшается при нагревании) и при которых по этой причине они не поднимаются в капиллярных трубках, как показали иссле ования Каньяр Латура, Вольфа и мои. Отсюда ясно, что газ и пар есть жидкость без сцепления и что пар есть переходная форма от жидкой к газообразной. Если мы различаем три состояния тел, то этим хотим обозначить главнейшие превращения в основных свойствах. Состояний, если угодно, много, но типических три. Состояние тела и признаки, его характеризующие, в каждом состоянии составляют первую и самую существенную характеристику для каждого однородного тела. Если тело переходит во все три состояния при разных условиях температуры и давления, то характеристика тела облегчается, понятие об нем расширяется, и такие однородные тела приобретают для нас тем важнейшее значение, что число их сравнительно не очень велико. Должно заметить, что изучение таких тел, которые переходят во все состояния, облегчается чрез возможность по произволу менять состояние тела и потому такие тела исследованы во всех отношениях гораздо более, чем те из тел, которые до сих пор не удалось иметь иначе, как в одном только состоянии. Вода, переходящая в твердый лед, снег и в газообразный пар, представляет лучший пример из всех обыкновенных тел того разряда их, для которого известны все три состояния. Железо, медь известны только в твердом и

жидком виде, некоторые маслянистые вещества только в жидком виде, воздух только в газообразном, и эти последние менее известны нам во многих отношениях, чем те, которые легко меняют свое состояние; в особенности же затруднительно изучение таких тел, которые не переходят в газообразное состояние. Пары и газы характеризуются простотою своих



Фиг. 31. Прибор для получения жидкой закиси азота или углекислоты. Справа мешок *P*, сделанный из каучука, его наполняют газом. Он будет выходить из мешка от давления гири, на него положенной. Газ проводят чрез сосуды *TT* для высушивания; далее газ входит по трубке в насос *B* (виден в разрезе верхней части прибора, изображенном налево). Поршень нагнетательного насоса двигается шатуном *R* и рукояткою с маховиком *V*. Из-под поршня при его движении вверх газ вталкивается в железный сосуд *M*, где и сгущается. Клапан *S* позволяет газу входить, но не выходить из этого сосуда. Для охлаждения сосуд и насос окружены воронкой *d* со льдом и водою, добавляемою из сосуда, видного слева. Когда газ сгустится, что узнается по прибыли веса пустого сосуда, сосуд *M* отвинчивают от насоса, и сгущенную жидкость можно выливать, опрокинув сосуд и открывая винтовой кран *Y*. Тогда жидкость выливается чрез трубочку *X*.

отношений к различным деятелям, так сказать, простотою в распределении частей, предельным физическим состоянием вещества и потому составляют такую форму его, в которой легче всего отыскивается простота отношений и закономерность их. Мы увидим впоследствии, что в химическом отношении исследованы наиболее те вещества, которые способны переходить в газ или пар; об них наши сведения всего яснее, и для них

удалось отыскать законы и простые отношения, которые при всем усилии исследователей не могли еще быть отысканы по сих пор для тел твердых и жидких.

Сделавши эти замечания об характеристике однородных тел, составляющих предмет изучения химии, перейдем к рассмотрению явлений, изучаемых этою наукою.

Явления, замечаемые нами, происходят от взаимнодействия двух или нескольких тел друг на друга или одной части тела на другую. Результат каждого явления состоит в изменении места или некоторых свойств тел. Смотря потому, как велико это изменение свойств, различают физические и механические явления от химических. Первые из них производят изменения или только в форме и взаимном положении тел, или только придают телам некоторые новые свойства. Вещество тела при всех этих явлениях остается то же самое, новых тел при этом не происходит. Примером таких явлений могут служить механические движения, например падение тел, раздробление; сюда же относятся нагревание, переход из одного состояния в другое, намагничивание и т. п. Химические явления всегда сопровождаются полным изменением природы тел; вследствие этих явлений происходят новые тела, как мы это увидим тотчас из примеров. Впрочем, сделаем еще одно замечание, весьма важное для понимания сущности химических явлений. Между явлениями, происходящими от взаимнодействия тел, есть целый ряд таких явлений, которые обнаруживаются только при непосредственном прикосновении тел друг к другу. Такие явления называются частичными. Их нужно ясно отличать от тех, при которых тела действуют друг на друга издали, на заметном для нас расстоянии. Примером частичных явлений могут служить прилипание, просачивание, передача тепла, образование гальванического тока и т. п. Чтобы понять характеристику частичных явлений, должно показать примеры явлений, происходящих на расстоянии. Сколь бы ни было удалено тело от земли, оно ею притягивается, падает на нее, правильнее сказать: оба притягиваются друг к другу. На далеком расстоянии форма и размеры тела не имеют влияния на это притяжение; скорость и направление движения, зависящего от притяжения такого рода, зависят только от расстояния и массы притягивающихся тел. Астрономические явления — распределение светил в пространстве, движение земли и планет около солнца и другие — объясняются во многих своих частях чрез знакомство с немногими законами, управляющими притяжением тел на далеком расстоянии. При уменьшении расстояния притягивающихся тел их форма, распределение массы тела в частях, самое свойство

притягивающихся тел оказывают уже влияние на ускорение, возбуждаемое таким притяжением. При самом близком прикосновении эти отношения оказывают еще большее влияние. Таковы и есть молекулярные явления, происходящие при расстояниях, незаметных для глаза. Здесь влияние всей массы тела более или менее ограничено, масса тела удалена, и только прикасающиеся ее части оказывают взаимнодействие. Расстояния здесь бесконечно малы, и потому явления притяжения иные.

Все химические явления принадлежат к **частичным** явлениям, т. е. они обнаруживаются только при непосредственном прикосновении взаимнодействующих тел. Итак, химические явления суть такие частичные явления, при которых самое вещество тел изменяется. Это определение мы поясним несколькими примерами.

1. Ржавление железа и других металлов есть явление, известное каждому. Ржавчина уже не есть железо, она отличается от него всеми своими свойствами. Железо вязко, ковко, блестяще, серого цвета, а ржавчина хрупка, не блестит, имеет красно-бурый цвет. Из одного тела здесь произошло другое, новое. Но не из одного железа произошла ржавчина, потому что она тяжелее его; следовательно, железо превратилось в ржавчину оттого, что оно нечто поглотило в себя. Простые опыты могут показать, что ржавчина образуется на железе только во влажном воздухе. Ни в безвоздушном пространстве, ни в сухом воздухе, равно как и во многих газах, железо не ржавеет. Из этого уже можно заключать, что ржавчина содержит в себе, кроме железа, часть влажного воздуха; но она не есть смесь железа с влажным воздухом, она есть новое тело, происшедшее чрез прикосновение влажного воздуха и железа.

Из сказанного видно, что ржавление железа есть явление химическое. Явления, сходные с этим, весьма часто повторяются перед нашими глазами. Так, например, на меди от прикосновения кислых веществ и воздуха образуется зеленое вещество. Если ртуть долго нагревать при 300° на воздухе, то она мало-помалу ржавеет, образуя яркокрасный порошок, называемый красною ртутною окисью. Это явление во многом сходно с образованием железной ржавчины. В приведенных примерах из двух (с одной стороны, влажного воздуха, а с другой, металлов) или нескольких тел, чрез их взаимнодействие, происходит новое тело.

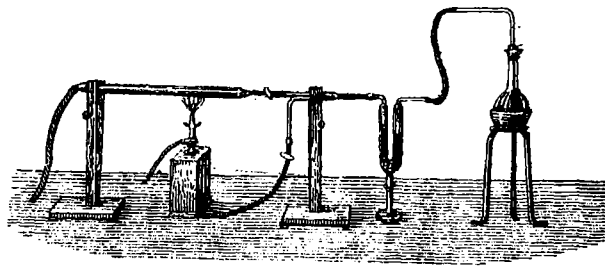
2. Горение пороха есть химическое явление, происходящее с большою быстротою, тогда как вышеприведенные явления совершаются медленно. При горении пороха, как и при большей части быстрых химических процессов, замечается отделение

теплоты и притом столь сильное, что происходит накаливание, а оттого и свет. Порох делают, смешивая уголь, серу и селитру. Это суть тела твердые. Лишь только порох зажжен, происходит полное их превращение, составные части действуют друг на друга, и чрез это происходят тела новые, на них совершенно не похожие, а именно газы и пороховой дым. Эти вещества способны занимать (при обыкновенном атмосферном давлении) огромный объем, сравнительно с тем, какой занимала твердая смесь, из которой они произошли. Таким образом газы, происшедшие от горения пороха, быстро образуясь, вытесняют воздух, сотрясают его, отчего зависит звук, замечаемый при выстреле. Давление образующихся газов может достигать значительной величины и потому может служить для взрыва мин, стрельбы снарядами и т. п.

3. Чтобы показать на опыте пример быстрого химического превращения, возьмем склянку, наполненную зеленовато-желтым удушливым газом, называемым хлором. В эту склянку мы пустим кусок особого белого и мягкого металла, называемого содием, или натрием. Чтобы произошло химическое явление между обоими из этих тел, зажжем содий на воздухе. Для этого положим кусочек его на железную ложечку и, накалив его, опустим в склянку с хлором. Лишь только накаленный содий будет внесен в хлор, то начинается исчезание обоих веществ, уменьшается и хлор, и содий, а вместо них появляется новое бесцветное вещество, что сопровождается весьма значительным отделением теплоты и света. Происшедшее новое вещество есть не что иное, как обыкновенная поваренная соль. Следовательно, ее можно составить из хлора и содия, подобно тому как из ртути и части воздуха возможно произвести красную ртутную окись. Такие химические процессы, при которых из двух или нескольких тел происходит одно, называются соединениями, а происходящий продукт называется сложным телом. Прилагаемая фиг. 32 показывает другое расположение того же опыта. В трубку, видную налево, положен кусок металла содия (или натрия). Чрез нее пропускают газообразный хлор, приготовляемый в колбе, видной справа. При нагревании содия он загорается в струе хлора и горит очень ярким пламенем.

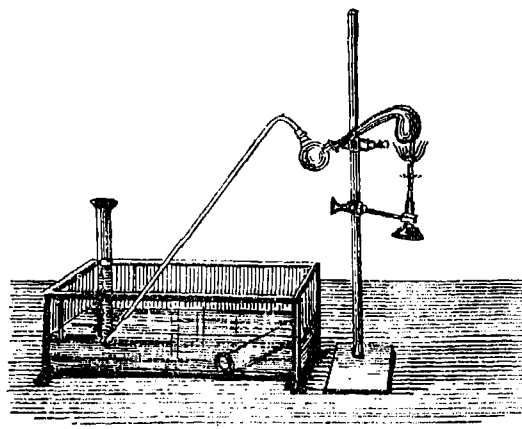
4. Произведем теперь другой опыт, как бы противоположный предыдущему, а именно из одного тела получим два. Такого рода химические превращения называются разложениями. Возьмем красную ртутную окись и разложим ее на ртуть и особый газ, называемый кислородом. Для этого возьмем стеклянный сосуд, называемый ретортою, наполним его красною ртутною окисью и станем нагревать, а чтоб собрать газы, соединим длин-

ное горлышко реторты с шариком и трубочкою, которую видно на прилагаемом рисунке (фиг. 33). Такая трубочка называется



Фиг. 32. Прибор для показания горения натрия в хлоре. Направо колба для добывания хлора. Из нее хлор по трубке идет в сушительную трубку, наполненную пемзою, смоченною купоросным маслом. Оттуда газ проводится или в трубку с нагретым натрием, или в тягу. Последнее необходимо при начале отделения хлора, когда в приборе еще остается воздух. Для успеха опыта необходимо, чтобы ток хлорного газа был быстрый.

газопроводною. Если мы погрузим конец этой трубочки в воду, то увидим, что отделяющийся из реторты газ будет проходить



Фиг. 33. Прибор для разложения красной ртутной окиси. Его состав описан в тексте.

чрез воду в виде пузырьков. Чтобы собрать эти пузырьки, поступают следующим образом. Берут сосуд (обыкновенно цилиндр,

как видно на нашей фигуре), наполненный до самого верху водою, и, заткнув отверстие, чтобы вода не вылилась, опрокидывают его и опускают отверстие его в воду. Тогда открывают запертое отверстие цилиндра. Он останется при этом наполненным водою, хотя вода в нем и будет стоять выше, чем в окружающем сосуде, что зависит от давления воздуха на воду. Воздух давит на поверхность воды в широком сосуде и мешает выливаться воде из цилиндра. Открытое отверстие такого цилиндра ставят над концом газоотводной трубки, и пузырьки, выходящие из него, будут попадать в цилиндр. Так можно собирать газы. Итак, реторту с красною ртутною окисью накаливают. При этом нагревании сперва расширяется воздух, содержащийся в реторте, и выходит чрез газоотводную трубку в виде пузырьков. Этот воздух не собирают. По мере того как красная ртутная окись накаливается, из нее выделяется газ, ясно отличающийся по своим свойствам от воздуха. Этот газ собирают вышеописанным способом. Когда в цилиндре накопится достаточное количество этого газа, можно ясно показать, что это не воздух, а особый газ, отличающийся способностью сильно поддерживать горение. Чтобы показать это, закроем отверстие цилиндра под водою и, вынув цилиндр, опрокинем его и опустим в него тлеющую лучинку. Известно, что тлеющая лучина сама собою гаснет в воздухе, а в том газе, который отделяется из красной ртутной окиси, она сама собою загорается, что и показывает способность этого газа сильно поддерживать горение и дает возможность отличать этот газ от воздуха. Этот газ называется кислородом. При накаливании красной ртутной окиси замечается, кроме образования кислорода, появление металлической ртути, которая при накаливании превращается в пар и осаждается на холодных частях реторты (и в шарике, укрепленном между ретортою и газопроводною трубкою) в виде зеркального слоя или в виде капелек. Итак, из красной ртутной окиси при накаливании получаются два тела: ртуть и кислород. Здесь из одного тела произошло два новых. Такие-то химические превращения и называются разложениями.

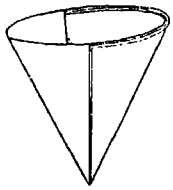
5. Подобное разложение производится часто в больших размерах для технических целей. Так, например, чрез накаливание разлагают дерево для получения светильного газа, смолы, угля и т. п. Такое разложение называется сухою перегонкою, потому что при этом разложении перегоняются пары многих летучих жидкостей. Этих жидкостей не содержалось в дереве, они происходят только вследствие химического превращения, которое испытывает дерево при своем разложении. Сухую перегонку дерева производят обыкновенно в железных или чугунных

или глиняных закрытых сосудах, называемых ретортами, по подобию с малыми стеклянными приборами, употребляемыми в лабораториях. Сходство здесь то, что прибор служит в том и другом случае для разогревания, для выделения летучего тела и не сообщается с воздухом иначе, как чрез то отверстие (горло или шейка реторты), чрез которое выходят образующиеся пары или газы. Большие чугунные или железные, вмазанные в печь реторты наполняют деревом и накаливают. Дерево разлагается и выделяет из себя пары и газы. Эти продукты охлаждаются, отчего пары превращаются в жидкое состояние. В результате получается уголь, остающийся в реторте, водянистая и смолистая жидкость, получающаяся через охлаждение паров, и, наконец, газы. Такое разложение можно произвести в том самом приборе, в каком мы производили разложение красной ртутной окиси, положивши вместо этой последней куски дерева. Газ, получающийся при разложении дерева, отличается и от воздуха и от кислорода — он не поддерживает горения, но сам горит и сходен с тем газом, который употребляется для освещения.

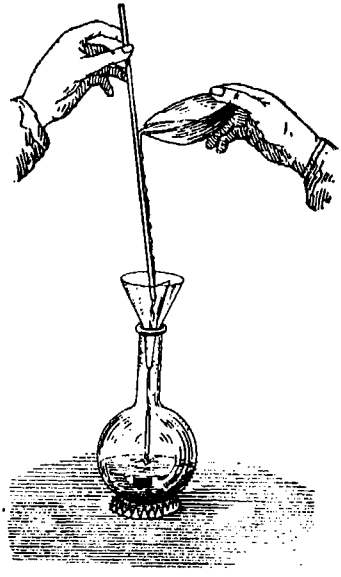
На первый взгляд сухая перегонка может показаться сходною с обыкновенною перегонкою, потому что при обеих образуются пары, необходимо нагревание и т. д.; но в том-то и состоит различие физических процессов от химических, что при первых (простая перегонка) тело только изменяет свое состояние, а при вторых (сухая перегонка) получаются новые тела. Так, здесь получились из дерева уголь, жидкость и газы. Само собою разумеется, что дерево не есть простая смесь этих веществ.

6. Чтобы показать еще одним опытом пример химических превращений, возьмем поваренную соль и лапис, которым, как известно, прижигают раны. Оба эти вещества растворяются в воде. Возьмем прозрачные растворы каждого из этих веществ и смешаем их между собою. При этом смешении тотчас заметим образование твердого белого вещества, которое садится на дно сосуда и не способно растворяться в воде. Это вещество, выделившееся из раствора, легко отделить от раствора процеживанием. Для этого берут в лабораториях стеклянную воронку и в нее кладут кружок неклееной бумаги, сложенный крестна-крест и расправленный в воронке. Чтобы эта бумага плотно лежала в воронке и не пропиталась осадком, ее смачивают водою и тогда вливают мутную жидкость, полученную смешением растворов лаписа и поваренной соли. Тогда чрез бумагу (цедилку, фильтру) пройдет прозрачный раствор, а на бумаге останется висевший в жидкости и мутивший ее порошок. Этот

порошок можно высушить, и он оказывается совершенно другим веществом, чем взятые для первоначального раствора. Это видно из того, что в воде он совершенно не растворяется. Выпаривая же



Фиг. 34. Кружок, вырезанный из неклееной или пропускной бумаги и сложенный в четыре раза, для погружения в воронку, служащую для процеживания.



Фиг. 35. Способ процеживания, т. е. для отделения твердых порошковатых тел от жидкости, с ними смешанной. Из чашки (стакана и других сосудов) мутную жидкость вливают в воронку, в которую положен кружок пропускной бумаги, изображенный на фиг. 34. Порошок остается на бумаге или цедилке, а жидкость пройдет чрез бумагу. Чтобы при вливании не было брызг и капель, льют по стеклянной палочке.

жидкость, которая останется после образования этого белого вещества, заметим, что она содержит в себе новое тело, отличающееся и от поваренной соли и от лаписа, но подобно им растворимое в воде. Итак, здесь было взято два вещества, растворимые в воде, — лапис и поваренная соль, а чрез химическое их взаимнодействие произошло два новых тела, одно нерастворимое в воде и другое, остающееся в растворе. Такие химические превращения, при которых из двух или нескольких тел получаются два новых, называются двойными разложениями.

Из всего сказанного выше можно извлечь следующее определение химии: она есть естественная наука, описывающая однородные тела, исследующая те частичные явления, при которых эти тела претерпевают превращения в новые однородные тела, и как наука точная она при изучении тел и явлений стремится во всех случаях ко всем телам и явлениям приложить меру и вес, узнать точные численные законы, управляющие

разнообразием изучаемых ею предметов. Конечно, химия, как и всякая наука, не останавливается только на частностях, а стремится отыскать истинное сходство и различие в наблюдаемых ею телах и явлениях, строит потом систему их, отыскивает более и более общие законы, которым подчинены наблюдаемые ею частные случаи, и составляет, наконец, гипотезы и теории для объяснения найденных законов и обобщений и чрез это настолько завладевает предметом, что предугадывает существование новых явлений и тел, в чем и находит, проверяя предугаданное опытом, опору в правильном ходе своего развития. Пока нет этих обобщений и законов, не может быть и обладания предметом, нет еще науки в истинном ее смысле. Следующую главу мы посвящаем тем двум самым общим законам химии, которые дают основание нашей науке. Один из них уже давно приложен ко всем частям науки, другой по своей новости еще мало успел оказать влияния на всю совокупность химических сведений.

Литературное указание. Краткость предлагаемого сочинения заставляет меня очень сжато излагать некоторые важные для химика сведения. Для дополнения их, в особенности же для лиц, посвящающих себя более подробному изучению химии, считаю полезным рекомендовать знакомство с некоторыми русскими и иностранными сочинениями. Указать полную литературу предметов я не имею в виду, а желаю для некоторых важнейших отраслей химии указать на оригинальные сочинения в тех случаях, когда предмет изложен кратко, а по своему существу обширен. Важнейшие сочинения, могущие познакомить со свойствами и способами исследования газов, по нашему мнению, суть:

Regnault (член Академии наук в Париже) публиковал в XXI и XXVI томах Mémoires de l'Académie des Sciences de France (1847 и 1862) свои исследования о расширении, сжатии, давлении и теплоемкости многих газов и паров, о скрытой теплоте, теплоемкости, расширении и других свойствах многих жидкостей, что служит основою многих современных знаний.

Bunsen (профессор Гейдельбергского университета). «Gasometrische Methoden». Braunschweig, 1857. В этом сочинении изложены с полнотою и ясностью многие приемы собирания, анализа и поглощения газов, помещены и исследования о диффузии и истечении газов и т. п.

Graham (начальник монетного двора в Лондоне) во многих статьях, помещенных в прекрасном английском журнале Philosophical Magazine (преимущественно в статье (4), том XXVI, 1863, перевод в немецких Poggendorff's Annalen, CXX и французских Annales de Chimie et de Physique, 4, I, представил основные исследования о диффузии газов. Его статьи служат основою многим новейшим исследованиям этого рода. Тому же исследователю наука обязана введением определенного понятия о коллоидальном состоянии твердых тел.

Для изучения свойств жидкостей, кроме сочинения Реньо, считаю полезным указать на:

Н. Корр (геттингенский, ныне гейдельбергский профессор) произвел исследование об расширении жидкостей от нагревания и о температурах

их кипения, которые помещены в Annalen der Chemie und Pharmacie за 1847, 1855 и 1856 гг.

Pierre почти единовременно с Коппом занимался тем же предметом. Его работа помещена в Annales de Chimie et de Physique, 3-я серия, томы 19, 20 и 21.

Д. Менделеев сделал исследование о сцеплении жидкостей, помещенное подробнее всего в Химическом журнале, издававшемся гг. Соколовым и Энгельгардтом при Горном журнале 1860 г.

Для изучения кристаллографии полезно взять сперва *Квеншедт*. «Начальные основания минералогии», перевод Пузыревского 1868 г.

Корр. «Einleitung in die Krystallographie». Verlag von Vieweg, а для более полного знакомства: *Кокшаров*, лекции [по] минералогии, СПб., 1863 и *Naumann*. «Anfangsgründe der Kystallographie».

В сочинении *Rammelsberg'a*, Handbuch der krystallographischen Chemie, желающие найдут собрание данных, относящихся до кристаллических форм химических соединений, а в минералогических руководствах описание кристаллических форм ископаемых. В этом отношении сочинение нашего академика *Кокшарова* «Материалы для минералогии России» содержит полнейшее описание форм многих русских минералов.

Выводы. Вещества разделяются на однородные и смешанные. Химия занимается однородными телами.

Количество тел определяется их весом. Для химических исследований обыкновенно берут немного вещества и взвешивание производят с большою точностью.

Твердые тела разделяются на кристаллоиды и коллоиды. В кристаллоидах сцепление по разным направлениям неодинаково, отчего зависят спайность и кристаллизация. Кристаллы получаются чрез возгонку, сплавление и из растворов чрез охлаждение и испарение.

В кристаллах существует симметрия, пояса, постоянство углов между плоскостями и простое отношение изменяющихся осей.

Кристаллические формы различают: простые и комбинации, открытые и замкнутые, а также по системам: правильные, квадратные, ромбические, одноклиномерные, триклиномерные и гексагональные.

Коллоиды медленно просачиваются чрез перепонки, они образуют ткань растений и животных.

Сцепление жидкостей однообразно во все стороны. От него зависят явление поднятия жидкостей в волосных трубках и скрытое тепло испарения.

Плотность жидкостей изменяется с температурою весьма неодинаково. Она измеряется часто ареометром Боме.

Жидкости различают по их летучести, температуре кипения и затвердения, по давлению паров, подвижности и другим признакам, менее изученным.

Газы не обладают сцеплением, а во всех других общих признаках сходны с жидкостями.

Газы смешиваются во всех пропорциях. Время их истечения из тонких отверстий пропорционально квадратным корням их весов.

Объем газа почти обратно пропорционален давлению — закон Мариотта. Коэффициент расширения газов для всех температур и газов почти один и тот же, $^1/_{273}$, или 0. 003665, — закон Гей-Люссака. Объем газа определяется весом, плотностью, давлением и температурою. Объемы эти сравнивают при 0° и 760 мм давления ртутного столба.

Газ есть пар, не насыщающий пространства. Многие газы охлаждением и сжатием превращаются в жидкости, испарением коих получаются низкие температуры.

Газы отличают по их плотности, способности сжиматься в жидкость и по другим признакам, менее изученным. Плотность газа относят к водороду, который в $14^1/_2$ раз легче воздуха.

Химия занимается такими частичными (т. е. происходящими на незаметном расстоянии) явлениями, которые влекут за собою изменение в самом качестве вещества или его составе.

Химические явления суть соединения, разложения и двойные разложения.

Вторая глава

ПЕРВЫЕ ЗАКОНЫ ХИМИИ. О ВЕЧНОСТИ ВЕЩЕСТВА, ПРОСТЫХ ТЕЛАХ И ХИМИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ

Под впечатлением замечаемых нами явлений легко можно составить себе понятие о том, что вещество будто бы творится и пропадает,[1] потому что мы видим, например, как сгорают целые массы дерева и от них остается только малое количество угля и пепла, видим, что из зерна, вес которого весьма незначителен, мало-помалу вырастает большое дерево. В одном случае вещество, повидимому, пропадает, в другом творится. Это и множество других подобных явлений могут дать поверхностному наблюдателю ложный вывод, потому что упускается из виду образование или поглощение газов, невидимых для глаза. Когда горит дерево, с ним происходит химическое превращение в газообразные продукты, уходящие в виде дыма. Материя дерева не пропадает, она, вследствие химического процесса, только превращается в газообразную. Весьма простые опыты могут подтвердить это. Собирая дым, можно заметить, что он содержит газы, вполне отличающиеся от воздуха, газы, не способные поддерживать ни горения, ни дыхания. Эти газы можно взвесить и тогда увидеть, что они имеют даже бóльший вес, чем вес взятого дерева. Это увеличение веса зависит от того, что при горении составные части дерева соединяются с частью воздуха. При горении пороха вещество его не пропадает, а только превращается в пороховые газы и дым. Точно так же при росте дерева зерно не само из себя увеличивается в массе, оно растет только потому, что поглощает газы воздуха, а своими корнями из земли

[1] Нужно делать ясное различие между общим понятием о веществе или материи, и частным понятием об *определенном каким-нибудь теле*, однородном или неоднородном. Тело есть как бы временная форма, в которой является вещество. Тела творятся и пропадают, а вещество вечно.

всасывает воду вместе с веществами, в ней растворенными. Из этих поглощенных газов и жидкостей образуются сложными химическими процессами соки растения и твердые тела, придающие форму растению. Растение есть только прибор для химического превращения газов и жидкостей в твердые тела. Чтобы это доказать, достаточно немногих опытов: на почве, не содержащей влажности, и в газе, не содержащем составных частей воздуха, растение не только не увеличивается, но и умирает, т. е. прибор не действует и от бездействия портится. Наблюдая множество других явлений, мы можем заметить постоянство материи. Если влажные предметы сохнут, уменьшаются в весе, если вода испаряется, то мы знаем, что она опять возвращается из атмосферы в виде дождя, росы и снега. Если вода всасывается в землю, то она и там не навечно исчезает, а, скопившись где-нибудь под землей, вытекает из нее в виде ключей. Таким образом вещество только претерпевает различные физические и химические превращения, но не пропадает и не творится. Оно остается на земле в том же количестве, в каком было прежде, словом, вещество для нас вечно. Эта простая и первая истина весьма трудно досталась изучению, но лишь только она была уяснена, она стала быстро распространяться и теперь кажется нам столь естественною и простою, как многие истины, дознанные веками. Существование закона вечности материи подозревали уже, кажется, ученые XVII столетия, но они не могли еще ясно доказать его, да и не стремились к этому. Точные опыты, из которых был постигнут этот простой закон, сделаны были в последней половине прошлого столетия основателем современной химии, французским главным фермером и академиком Лавуазье.* Многочисленные исследования этого ученого были произведены с помощью весов — единственного прибора, по которому нам возможно судить о количестве вещества.

Взвешивая каждый раз все вещества и приборы, употребленные для опыта, и взвешивая потом вещества, получающиеся после химических превращений, Лавуазье нашел, что сумма веса происшедших тел каждый раз равна сумме веса взятых тел или, другими словами, что материя вечна. Это последнее выражение, конечно, заключает в себе гипотезу, но посредством его мы желаем только краткою фразою заменить следующий длинный период: при всех наших опытах и во всех изученных явлениях природы ни разу не удалось заметить, чтобы вес

* [Когда Л. И. Менделеев писал «Основы химии», ему не были известны работы М. В. Ломоносова, выполненные за 40 лет до указанных выше работ А. Лавуазье, в которых М. В. Ломоносов уже установил тот же закон «вечности» или «сохранения вещества». (*Прим. Ред.*)].

происшедших веществ был больше или меньше (насколько позволяет нам точность взвешивания) веса взятых тел, а так как вес пропорционален количеству вещества, то из вышесказанного следует, что ни разу не удалось заметить исчезания вещества или появления нового его количества. На следующих страницах мы приведем некоторые из тех опытов, которые сделал Лавуазье в этом отношении, а теперь укажем на ту важность, которую имеет закон вечности материи при исследовании химических превращений. Указанный закон придает особую точность всем химическим исследованиям, потому что на основании его химик составляет уравнение для каждого замечаемого им явления. Если чрез A, B, C и т. д. означим вес взятых тел, а чрез M, N, O и т. д. вес происходящих тел, то составится равенство:

$$A+B+C+\ldots=M+N+O+\ldots$$

А потому, если вес одного из действующих или происходящих тел не известен, то из уравнения можно найти этот неизвестный вес. Прилагая закон вечности материи, химик всегда может проверить точность своих исследований, а потому может не упустить из виду ни одного из действующих и происходящих тел. Сделавши подобное упущение, исследователь тотчас заметит это, потому что тогда сумма веса взятых тел не будет равна сумме веса происшедших тел. Все почти успехи химии в конце прошлого и в этом столетиях непоколебимо основались на законе вечности вещества. Приступая к изучению химии, нужно вполне освоиться с тою простою истиною, которая выражается этим законом.

Узнавши вышеуказанный закон и припомнив известные вам случаи химических превращений, вы невольно спросите: существует ли граница для разнородных химических превращений или же они безграничны, т. е. можно ли из данного вещества получить равное ему количество всякого другого вещества? Другими словами, существует ли вечное, неокончающееся превращение одной материи во все другие или же круг этих превращений ограничен? Это есть второй существенный вопрос химии, вопрос о качестве вещества, вопрос, очевидно, более сложный, чем вопрос о количестве. Простой взгляд на дело не может решить этого вопроса. В самом деле, видя, как из воздуха и элементов почвы образуются разнообразные вещества растений, видя, как из растений получаются разнообразные масла и газы, как железо превращают в синие краски, например в берлинскую лазурь и т. п., можно подумать, что нет конца качественным изменениям веществ. С другой стороны, ежедневный опыт привел к сознанию того, что из камня нельзя сделать питательного вещества, из меди золота и т. п. Итак, положительного ответа

нужно ждать от науки. Вопрос этот решался в разные времена различно. Наиболее распространенное в этом отношении мнение утверждало, что все видимое состоит из четырех стихий: воздуха, воды, земли и огня. Оно ведет свое начало еще из Азии, оттуда оно перешло к грекам и с особенною полнотою изложено было Эмпедоклом, жившим за 450 лет до р. х. Принимая столь немного элементов, легко было придти к заключению о том, что область химических превращений если не бесконечна, то по крайней мере чрезвычайно обширна. Такое мнение не было выводом из точных исследований, а было создано только воображением философов. Оно имело, повидимому, в основании ясное разделение тел на газы (как воздух), жидкости (как вода) и твердые тела (как земля). Арабские ученые, кажется, первые стали опытным путем идти к разрешению вышепредложенного вопроса. Чрез Испанию они внесли в Европу любовь к исследованиям вопросов подобного рода, и с того времени является много адептов этой науки, считавшейся богопротивною и таинственною и называемой алхимиею. Алхимики, не имея еще ни одного строгого и точного закона как исходного пункта для своих исследований, весьма различно решали вопрос о превращениях тел. Важная заслуга их времени состоит в том, что они делали множество опытов, изучали явления, открыли многие новые превращения тел и долгим путем опытов старались придти к решению основного вопроса химии. Всем известно, как они решали этот основной вопрос. Их воззрение, кажется, может быть выражено положительным признанием бесконечного превращения вещества, потому что они отыскивали философский камень, способный все превращать в золото и алмазы и могущий молодить старое тело. Подобное решение вопроса, как известно, отвергнуто было впоследствии, но не должно думать, что мнение алхимиков, подобно мнению старых философов, вытекало только из воображения. Напротив того, первые химические опыты должны были привести к подобному мнению: истина, столь общая, как та, которую здесь искали, дается путем весьма долгого изучения. Алхимики видели, что из железной руды целым рядом химических превращений получают железо. Они брали блестящий металлический камень (называемый свинцовым блеском) и получали из него свинец. Они видели, что из одного металлического тела, непригодного к употреблению, получается другое металлическое вещество, более тягучее и ценное, употребляющееся в практике. Далее они брали этот же свинец и из него получали серебро, еще более ценное. Из этого они и могли заключить, что целым рядом превращений можно облагородить металлы, т. е. получить более и более драгоценные

из них. Получивши из свинца серебро, они стремились только к получению из него золота. Ошибка их исследования состояла в том, что они не мерили и не весили. Взвешивая, они узнали бы, что вес свинца гораздо меньше веса свинцового блеска, а вес серебра ничтожен с весом употребленного свинца. Путь, которому они следовали в изучении, никогда не может привести к большому успеху, потому что они поступали ощупью, делали разные смешения, накаливания и т. п. Они не поставили себе простых и ясных вопросов, разрешив которые, могли бы идти далее. Оттого они не успели открыть ни одного точного закона и их имена почти забыты в науке. Попутно при разных смешениях, прокаливаниях, растворениях и прочих процессах, изученных ими, они многое заметили и тем положили первый прочный залог изучения химических явлений. Особенно много изучили они превращений, свойственных металлам, и долго оттого химия сосредоточивалась над изучением металлических веществ.

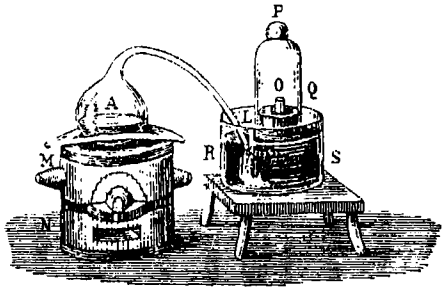
Изучая многочисленные химические явления, алхимики часто пользовались двумя химическими превращениями, одно из которых называется ныне восстановлением, а другое окислением. Ржавление металлов и вообще переход их из металлического состояния в землистое называется окислением, а обратное получение металла из землистого вещества называется восстановлением. Весьма многие металлы окисляются чрез одно накаливание на воздухе и вновь восстановляются чрез накаливание с углем, например железо, свинец и олово. В земле иногда находят такие окисленные металлы. Это суть одни из видов металлических руд. Из такой руды, как из ржавчины или окалины (металлического окисла, происходящего при накаливании), при накаливании с углем и получают металлы, например олово, железо, медь. Эти явления были изучены алхимиками. После было доказано, что все земли и камни суть такие же металлические ржавчины, или окислы, и их соединения. Итак, известно было два превращения: окисление металлов и восстановление полученных окислов обратно в металлы. Объяснение этих двух химических явлений послужило поводом к открытию важнейших химических законов. Первую гипотезу для объяснения их дали Бехер и особенно Сталь, врач прусского короля, в Fundamenta chemiae (1723). По его мнению, все тела состоят из воспламеняющегося вещества, называемого флогистоном (materia aut principium ignis non ipse ignis), и из другого элемента, имеющего особые свойства для каждого тела. Чем более способно тело к окислению или горению, тем оно богаче флогистоном. Уголь содержит его весьма много. При окислении и горении выделяется флогистон, а при восстановлении он поглощается

или входит в соединение. Уголь восстановляет землистые вещества именно потому, что он богат флогистоном, он отдает им часть своего флогистона. Итак, металлы суть тела сложные, состоящие из флогистона и землистого вещества, или окисла (извести, как говорили в то время, ржавчины, окалины). Гипотеза Сталя отличается весьма большою простотою и потому, между прочим, нашла себе множество поклонников. Правда, что Сталю был известен факт, прямо опровергавший его гипотезу. Известно было уже, что при окислении металлы увеличиваются в весе, а по предположению Сталя они должны были бы уменьшаться тогда в весе, потому что при окислении выделяется флогистон. Вот что говорит об этом Сталь: «Мне хорошо известно, что при окислении (превращении в известь) металлы увеличиваются в весе. Это не только не опровергает моей теории, но, напротив, поддерживает ее, потому что флогистон легче воздуха и, соединяясь с телом, стремится поднять его, уменьшает его вес; следовательно, тело, потерявшее флогистон, должно быть тяжелее». Это мнение, как видно, основано на неясном понимании свойств газов, на представлении, будто газ не имеет веса и не притягивается землею. Этого, однако, опять не следует осудить. Чтобы понять с ясностью свойства газов, надо было много усилий ума и опыта.

В середине прошлого столетия все почти химики держались мнения Сталя, а потом долго длилась борьба последователей этого учения с учениками Лавуазье. Лавуазье с помощью весов доказал, что все газы имеют свой вес, что каждое окисление и горение сопровождается увеличением веса насчет воздуха. Он принял поэтому естественное мнение, что тяжелейшее тело более сложно, чем легчайшее. Вот знаменитый опыт,[1] сделанный Лавуазье в 1774 г. и положивший несомненное основание мнению, противоположному учению Сталя. Лавуазье налил в стеклянную реторту *A* (фиг. 36) 4 унца чистой ртути. Горло реторты изгибалось, как показано на фигуре, и было погружено в сосуд *RS*, также наполненный ртутью. Выдающийся конец *O* реторты был покрыт стеклянным колоколом *PQ*. Перед опытом был определен вес всей взятой ртути и весь объем воздуха, оставшегося в приборе, т. е. в верхних частях реторты и под колоколом. Здесь именно было весьма важно определить объем воздуха, чтобы узнать, какую играет он роль при окислении ртути: по мнению Сталя, при окислении ртути флогистон выделяется в воздух, а по мнению Лавуазье, ртуть, окисляясь, поглощает часть воздуха; следовательно, должно было узнать,

[1] [Аналогичный опыт был проделан М. В. Ломоносовым еще в 1756 г., что не было известно Д. И. Менделееву. (*Прим. Ред.*)].

увеличивается или уменьшается количество воздуха при окислении металла. Потому-то и важно было измерить объем воздуха до и после опыта. Чтобы достигнуть этого измерения, нужно было знать всю емкость реторты, объем влитой в нее ртути, объем колокола до той черты, до которой находился в ней воздух и также температуру и давление воздуха во время его измерения. Совокупляя все эти данные, можно было бы узнать, каков объем воздуха, помещавшегося в приборе и разобщенного от остального воздуха. Приготовив таким образом прибор, Лавуазье нагревал в течение 12 дней реторту с ртутью до температуры, близкой к кипению этой последней. При этом ртуть покрылась множеством красных чешуек, т. е. окислилась, или превратилась в землю (известь). По истечении 12 дней прибор был охлажден, и тогда можно было заметить, что объем воздуха во время опыта уменьшился, что и послужило к опровержению мнения немецкого ученого. Из 50 кубических дюймов взятого воздуха осталось только 42. Опыт Лавуазье привел еще к другим, более важным заключениям. Первое из них было то, что вес взятого воздуха уменьшился настолько, насколько увеличился вес ртути при окислении, т. е. часть воздуха не уничтожилась, а только соединилась со ртутью. Эта часть воздуха может быть вновь выделена из красной окиси ртути и имеет, как мы видели (глава I), другие свойства, чем воздух. Ее назвал окислородом. Та же часть воздуха, которая осталась в приборе и не соединилась со ртутью, вовсе не способна поддерживать ни окисления металлов, ни горения, ни дыхания, так что зажженная лучина тотчас гаснет при погружении в газ, оставшийся в колоколе, она гаснет так в оставшемся газе, как при погружении в воду, — пишет Лавуазье в своем мемуаре. Этот газ называют азотом. Итак, воздух не есть простое тело, а состоит из двух газов — кислорода и азота; следовательно, мнение о том, что воздух есть элементарное вещество, несправедливо. При горении и окислении металлов поглощается кислород воздуха. Земли, происходящие чрез окисление металлов, суть



Фиг. 36. Прибор Лавуазье, служивший для определения состава воздуха и причины увеличения в весе металлов при прокаливании.

тела, составленные из кислорода и металлов. Смешавши кислород с азотом, вновь получим такой же воздух, какой имели прежде. Этим было несомненно доказано существование тел сложных. Прямым опытом было доказано также, что при восстановлении окисла углем кислород, заключающийся в окисле, переходит к углю и дает тот самый газ, который получается при горении угля в воздухе. Следовательно, и этот газ есть также тело сложное, составленное из угля и кислорода, как окислы из металлов и кислорода. Многочисленные примеры составления и разложения тел утверждают нас в том, что большинство тел, с которыми приходится иметь дело, суть тела сложные, составленные из нескольких других тел. Накаливая мел, мы получаем известь и тот углекислый газ, который происходит при горении угля. Приводя в прикосновение известь с этим газом при обыкновенной температуре, вновь получаем мел, следовательно мел есть тело сложное; но и те вещества, из которых его можно получить, также не суть вещества простые, потому что углекислый газ образуется чрез соединение угля с кислородом, а известь происходит чрез окисление особого металла, называемого кальцием. Раздробляя таким образом тела на их составные части, мы доходим, наконец, до таких тел, которые уже никакими способами не можем разделить на два или несколько тел. Мы можем только заставить такие тела соединяться между собою или действовать на сложные тела. Такие тела, которые не могли быть ни составлены из чего-либо, ни разложены на какие-либо другие вещества, такие тела называются простыми. Итак, все однородные тела могут быть разделены на простые и сложные. Это понятие введено в науку и удерживается в ней со времен того же Лавуазье. Число таких простых тел весьма невелико, сравнительно с числом образуемых ими сложных тел. В настоящее время известно менее 70 простых тел. Некоторые из них весьма редко встречаются в природе или находятся в незначительном количестве. Число же простых тел, с соединениями которых мы обыкновенно обращаемся в общежитии, весьма невелико. Металлы, уголь, кислород и азот могут служить примерами простых тел, описание которых помещено в следующих главах. Прежде чем идти далее, укажем те практические правила, которые вытекают из принятого разделения тел на простые и сложные. Совокупность их и составляет понятие о простых телах.

1. Простые тела не способны превращаться друг в друга, по крайней мере до сих пор не замечено ни одного случая подобного превращения, а потому в настоящее время невозможно превратить один металл в другой. Этим, впрочем, не отвер-

гается возможность подобного превращения. На основании некоторых соображений, с которыми мы познакомимся впоследствии, можно даже допустить возможность подобного превращения, но до сих пор нет ни одного факта, который бы сколько-нибудь оправдывал подобную мысль.

2. Количество каждого простого тела при всех химических превращениях остается постоянным, что можно вывести как следствие из закона вечности вещества и из того правила, которое высказано в предыдущих строках. Следовательно, уравнение (стр. 66) для выражения количества тел, вступающих в химические превращения, приобретает новое еще более важное значение. Если мы знаем количество простых тел, находящихся в действующих хотя бы и сложных телах, если из этих тел путем химического изменения произойдет ряд новых сложных, то в них может содержаться только то же самое количество каждого из простых тел, какое было в действующих телах. Вся сущность химического превращения сводится на изучение того, с чем и как соединено каждое простое тело до и после превращения. Чтобы иметь возможность посредством уравнений выражать различные химические превращения, условились обозначать каждое простое тело одною или двумя начальными буквами латинского наименования простых тел. Так, например, чрез O обозначают кислород, который называется по латыни Oxygenium; чрез N обозначают азот, Nitrogenium; Hg — ртуть, Hydrargyrum; чрез Fe — железо, Ferrum, и т. д. для каждого простого тела, как видно будет из таблицы, приведенной далее. Сложное тело обозначают, ставя вместе те буквы, которыми обозначаются простые тела, из которых оно состоит. Например, чрез HgO обозначают красную ртутную окись, что и показывает, что она составлена из кислорода и ртути. Мы увидим дальше, что знаку каждого простого тела соответствует известное его количество, называемое паем, так что химическая формула означает не только качество простых тел, из которых состоит сложное тело, но и количественное содержание каждого простого тела. Всякий химический процесс может быть выражен уравнением, составленным из формул, соответствующих тем телам, которые действуют и происходят. Весовое количество простых тел в каждом химическом уравнении должно быть равно в обеих частях уравнения, потому что никакое простое тело ни вновь не образуется, ни пропадает при химических превращениях. Если, например, в действующих телах не содержалось кислорода, а на них действовало столько воздуха, что в нем заключалось n частей кислорода, то в происходящих телах опять будет содержаться не больше и не меньше как n же частей кислорода. Этот кислород

может остаться отчасти в несоединенном состоянии (свободный, как говорят), отчасти же может взойти в состав сложных тел или же весь взойдет в соединение, но во всяком случае, если его было до превращения 10 г, то и после него останется 10 г. Очевидно, что, имея дело с газом, нужно устранить в исследованиях подобного рода всякую возможность газу, происходящему при превращении, уходить или смешиваться с воздухом, т. е, должно производить исследование в сосуде, закрытом со всех сторон.

3. Вышеуказанными правилами ясно ограничивается представление об химических превращениях; из тел данного качества можно получить не все возможные тела, а только такие, которые содержат те же самые простые тела. Более подробное изучение покажет нам, какие именно взаимные соединения способны образовать простые тела, чем еще более ограничится понятие об разнообразии химических превращений. Но и при этом ограничении все-таки число могущих образоваться разнообразных соединений бесконечно велико. Изучению и описанию подчинено только сравнительно ограниченное число возможных соединений. Каждый, приступающий к работам, легко может открыть новые, еще не полученные тела, хотя многие из таких вновь получаемых тел и предугадываются наукой. Она состоит, однако, не в одном описании всего разнообразия могущих образоваться соединений, а в постижении того однообразия, которое кроется в этом множестве сложных тел; ее цель — понять те законы, которые управляют их образованием и свойствами. Идеалом химии после открытия простых тел стало определение свойств сложных тел на основании определения количества и качества простых тел, в них входящих, изучение самих простых тел, определение того, какие и с какими свойствами сложные тела могут быть образованы каждым простым телом.

Если мы утверждаем, что такое-то простое тело входит в состав данного сложного тела, если мы говорим, например, что в красной ртутной окиси заключается кислород, то мы этим не хотим сказать, что кислород как газообразное вещество заключается в нашем сложном теле, но мы только желаем выразить те превращения, к которым способна красная ртутная окись, т. е. хотим сказать, что из красной ртутной окиси можно получить кислород и что она может отдавать его различным другим телам, словом — хотим выразить только те превращения, к каким способна окись ртути. Выражаясь кратко, мы можем сказать, что состав сложного тела есть выражение тех превращений, к которым оно способно. В этом отношении полезно сделать ясное различие между понятием о простом теле как об *отдельном* однородном *веществе* и о нем же как об *веществен-*

ной, но незаметной *части* сложного тела. В красной ртутной окиси содержится два простых тела, или, как говорят химики, два **радикала**: ртуть и кислород. Разлагая это сложное тело, мы получим два простых тела: ртуть и кислород. Оттого и говорят, что она из них состоит; но не ртуть как металл и не кислород в своем газообразном виде содержатся в красной ртутной окиси, в ней содержится только вещество этих простых тел, как в водяном паре содержится только вещество льда, но не самый лед, или как в хлебе содержится вещество зерна, но не самое зерно. О существовании простого тела можно сделать представление, не зная самого простого тела, а изучив только его соединения и зная, что они дают во всевозможных обстоятельствах вещества, не тождественные с другими нам известными соединениями тел. Таков, например, фтор. Его в отдельности не знали, а между тем его должны были признать за простое тело, потому что известны соединения [его] с другими простыми, уже отделенными телами и еще потому, что определено различие этих соединений от всех других сходственных сложных тел. Чтобы еще яснее уразуметь различие понятий о простом теле и радикале, необходимо заметить, что сложные тела так же соединяются между собою, как и простые тела, так же отделяют при этом теплоту, образуют новые, еще сложнейшие соединения. Из этих новых соединений нередко первоначальное сложное тело может быть извлечено совершенно теми же способами, какими и простые тела извлекаются из своих соответственных соединений. Часто такие сложные тела вступают в соединения совершенно такого же рода, какие дают некоторые простые тела. Иногда образованные сложными радикалами соединения совершенно сходны с теми, какие дают радикалы простые или более простые. Примеров на все это много.[1] Приведем здесь один. Всякий знает квасцы. Они содержат воду и простые тела: серу, алюминий,

[1] Так называемый болотный газ, состоящий из углерода и водорода, действует на хлор совершенно так же, как и простое газообразное тело водород. Оба они в темноте не действуют, действие на рассеянном свете солнца совершается мало-помалу, а при прямом солнечном свете или при накаливании быстро; оба в результате дают газы, если взять равные объемы хлора и водорода или болотного газа. Сложное тело, состоящее из водорода и кислорода и называемое перекисью водорода, во множестве случаев действует сходственно с простым телом хлором. С ним же сходственно сложное тело, состоящее из азота и углерода, называемое синеродом или цианом. Как простые тела заменяют при двойных разложениях друг друга, так нередко перекись водорода заменяется хлором или синеродом. Сложное тело, называемое какодилом, содержащее углерод, водород и мышьяк, соединяется с различными простыми телами совершенно так, как с ними соединяются многие простые металлы; и, что всего важнее, образованные соединения сходственны для радикалов того и другого рода.

или глиний, кислород и калий. Это прозрачное вещество растворимо в воде, а из растворов легко выделяется в форме октаэдров. В этом виде квасцы и находятся в продаже. Кроме обыкновенных, или поташных (получаемых при посредстве поташа), квасцов, известны еще аммиачные квасцы (получаемые при содействии аммиака). Те и другие чрезвычайно между собою сходны не только по виду, вкусу, практическому употреблению (для протравы при окраске тканей), но даже и по форме кристаллов. В составе их также большое сходство. Аммиачные квасцы также содержат воду, серу, алюминий и кислород, но калия в них нет нисколько, а вместо него находится сложный радикал, состоящий из азота и водорода — двух газообразных тел, совокупность которых в этом (и целом ряде других) случаев заступает простое металлическое вещество — калий. Этот сложный радикал, заменяющий калий, называют аммонием. Существование сложных радикалов, образующих такие же соединения, как и простые радикалы (или простые тела), упрощает во многих отношениях изучение сложных тел, позволяя видеть в весьма сложных соединениях те же признаки, свойства и превращения, как и в соединениях, свойственных простым телам. С другой стороны, рождается возможность думать, что и сами простые тела могут быть со временем разложены. Последнее предположение, однако, никак нельзя принимать вполне достоверным в настоящее время, как о том будет сказано впоследствии. Из сличения свойств и превращений сложных и простых тел видно, что последние различаются друг от друга часто более, чем от некоторых простых тел. Физическая природа тех и других одна и та же, а потому нельзя обозначить каких-либо общих свойств, принадлежащих одним простым телам. Если и можно что-либо извлечь из сличения свойств простых и сложных тел, то это только то, что между сложными телами нет ни одного, имеющего вполне всю совокупность металлических свойств и вид, свойственные металлам. Только простые тела, хотя и не все, имеют блеск, непрозрачность, ковкость, большую тепло- и электропроводность, какие свойственны металлам и их взаимным междусоединениям, называемым сплавами. Но далеко не все простые тела суть металлы, примеры которых знает всякий из общежития. Простые тела, не имеющие физических признаков, свойственных металлам, называют металлоидами. Различать металлы и металлоиды, однако, не всегда удобно, резкой границы здесь нет. Так, графит, простое тело, входящее в карандаши, имеет блеск и другие свойства металлов, а уголь и алмаз, составляющие то же самое простое тело, как и графит, не имеют ни одного из металлических свойств. В рез-

ких примерах оба разряда простых тел ясно различаются, а во многих частных случаях различие не резко, а потому и не может служить основою для точного деления простых тел на две группы. Оттого-то в дальнейшем изложении мы и не станем столь строго разделять эти два рода простых тел, как то делают иногда. Одно и то же простое тело может иметь металлический вид и может являться в состоянии неметаллическом.

Во всяком случае понятие о простых телах составляет основу химических знаний, и если мы приводим здесь с самого начала список простых тел, то этим хотим обозначить состояние современных сведений об этом предмете. Всего известно с полнотою или достоверностью по сих пор 63 простых тела, но многие из них столь редко встречаются в природе и были получены в таких малых количествах, что сведения о них весьма малы. В природе преобладает весьма малое число простых тел. Изучение этих последних совершеннее, чем других, уже потому, что опыты и наблюдения над ними могли производиться большим числом исследователей. При каждом простом теле мы обозначаем его свойства в свободном виде, нахождение в природе и знак, употребляемый в химии для его обозначения и производимый от начальных букв латинского названия тел. Жирным шрифтом напечатаны названия тех простых тел, которые почти всюду распространены на поверхности земли, составляют главный материал видимых тел. Курсивом обозначены такие, которые в отдельном или соединенном виде встречаются в общежитии, хотя и не распространены всюду или встречаются малыми количествами. Простым шрифтом означены редкие, но хорошо исследованные простые тела, а мелким (нонпарелью) редкие и мало исследованные.

Некоторые простые тела, как видно из этой таблицы, находятся почти всюду. Их присутствие доказано даже на отдаленных от нас светилах посредством исследования их света. Это убеждает в том, что та форма вещества, которая проявляется на земле в виде простых тел, что эта форма имеет далекое распространение во вселенной.

Таковы простые тела. В природе, однако, немного готовых простых тел, многие из них легко соединяются с теми, которые всюду распространены, особенно с хлором, серою и кислородом, оттого и являются они в этом соединенном виде.

Способность каждого простого тела соединяться с теми или другими простыми телами и образовать с ними прочные сложные тела составляет основной характер каждого простого тела. Конечно, существуют некоторые группы простых тел, сходственных по способности к известным соединениям, но невозможно с уверенностью все тела разделять на такие группы,

Химический знак простого тела	Названия простых тел, их синонимы и латинские имена для некоторых	Вид в свободном или отдельном состоянии при обыкновенных температуре и давлении	Главнейшие места распространения в природе
Ag	*Серебро*, Argentum	Белый металл, всем известный	В жилах гор в свободном виде и в соединении с серой, со свинцом и серой, с медью и серой и др.
Al	**Алюминий**, или глиний, Aluminium	Белый легкий металл	В большом количестве входит в состав земной коры; в соединении с кислородом (глинозем) в глине, содержащей, кроме глинозема, кремнезем и воду
As	*Мышьяк*, арсеник, Arsenicum	Серый металл	В соединении с серою, железом, кобальтом, преимущественно в жилах гор, соединение его с кислородом (белый мышьяк) составляет известное ядовитое вещество
Au	*Золото*, Aurum	Желтый металл	В свободном виде в жилах и рыхлых породах, называемых россыпями
B	*Бор*	Твердое тело неметаллическое, подобно C	В воде некоторых озер в виде буры (соединение с кислородом и натрием); в каменной соли в виде сложного тела борацита; из трещин около вулканов с парами воды; в соединении с кислородом
Ba	*Барий*	Металл почти белый, легкий	В виде породы, преимущественно тяжелого шпата, содержащего кроме того, кислород и серу, в жилах гор
Be	Бериллий, или глиций	Белый легкий металл	Редкий, соединенный с кислородом, кремне- и глиноземом в минерале берилле
Bi	*Висмут*, Bismutum	Красновато-серый металл	В жилах гор в свободном состоянии встречается довольно редко
Br	*Бром*	Темнобурая прозрачная жидкость, летучая	В соединении с K и Na в морской воде, каменной соли и некоторых источниках, встречается в малых количествах

Химический знак простого тела	Названия простых тел, их синонимы и латинские имена для некоторых	Вид в свободном или отдельном состоянии при обыкновенных температуре и давлении	Главнейшие места распространения в природе
C	**Углерод,** Carbonum	Уголь, графит и алмаз; его видоизменения	В соединении с H, O и N в растениях и животных; в земле в виде каменных углей и в соединении с Ca и O в известняках; в атмосфере в соединении с O в виде углекислого газа
Ca	**Кальций,** Calcium	Легкий желтоватый металл	В каменистых породах всегда в соединении с O, кремнеземом, C и O и др.; в золе растений; в костях. C кислородом образует известь
Ce	Церий, Cerium	Металл?	Редкий минерал церит содержит соединения кислорода с кремнием, лантаном и дидимом
Cd	Кадмий, Cadmium	Белый металл	Вместе с цинком, но в незначительном количестве
Cl	**Хлор,** Chlor	Газ зеленовато-желтый	В морской и всякой соленой воде в соединениях с Na в виде поваренной соли
Co	*Кобальт,* Cobaltum	Серый металл	Соединение его с кислородом, As и S в виде руд в жилах, редко
Cr	*Хром,* Chromum	Серый металл	Соединение его с кислородом и железом в горных породах, не часто
Cs	Цезий, Caesium	Серый металл	Вместе с K, Na и Li в соленых источниках, очень мало
Cu	*Медь,* Cuprum	Красный металл	В породах отдельно и в соединении с O, также с Fe и S. Местами в значительных количествах
Di	Дидим	Металл?	Вместе с церием, но еще меньше, чем церия
Er	Ербий	Металл?	Очень редко в соединении с кислородом в редких минералах, вместе с итрием
F	*Фтор*	Газ, бесцветный?	В соединении с Ca в виде плавикового шпата в жилах гор

Химический знак простого тела	Названия простых тел, их синонимы и латинские имена для некоторых	Вид в свободном или отдельном состоянии при обыкновенных температуре и давлении	Главнейшие места распространения в природе
Fe	**Железо,** Ferrum	Серый металл	Всегда в соединениях с O, с S, C и O и др. почти всюду, хотя немного, иногда же целыми массами
H	**Водород,** Hydrogenium	Бесцветный газ	Вода содержит $^1/_9$ его по весу; в виде воды и соединений в горных породах. Растения и животные содержат его в виде воды и в соединении с C, O и N
Hg	*Ртуть*, Hydrargyrum, Mercurium	Жидкий белый металл	Не часто, но иногда в довольно значительных количествах в свободном виде и соединенный с S в горных породах
J	*Иод*	Серое полуметаллическое тело	В соединении с K и Na в морской воде и золе водорослей
In	Индий	Серый металл	Редко в соединении с S вместе с цинковыми рудами
Ir	Иридий	Белый тяжелый металл	Вместе с палладием и другими сопутствует платину
K	**Калий,** или потассий	Серый легкий металл	Всегда в соединении с O и др. в каменистых породах, в золе растений, в поташе. Всюду, но обыкновенно немного
La	Лантан	Металл?	Вместе с церием и дидимом, очень мало
Li	Литий	Самый легкий металл	Всегда в соединениях с O и др. в некоторых минералах, мало, но часто
Mg	**Магний**	Серый легкий металл	Всегда в соединении с кислородом и другими веществами в морской воде, во многих каменистых породах и растениях
Mn	*Марганец*	Черный металл	Сопровождает Fe, Mg и Ca всюду почти, но в малом количестве. Иногда массами в соединении с кислородом как минерал

Химический знак простого тела	Названия простых тел, их синонимы и латинские имена для некоторых	Вид в свободном или отдельном состоянии при обыкновенных температуре и давлении	Главнейшие места распространения в природе
Mo	Молибден	Белый металл	Редко встречается в рудниках, в соединении с серою и со свинцом и кислородом
N	**Азот,** Nitrogenium	Бесцветный газ	Воздух содержит почти $^4/_5$ этого газа. Соединенный с C, H и O в растениях и животных
Na	**Натрий,** или содий	Серый легкий металл	В соединении с Cl в соли, в морской воде, с O и другими веществами в камнях, всюду
Nb	Ниобий	Металл?	Редкий металл, встречается с танталом в виде кислородного соединения
Ni	*Никель*	Серый металл	Вместе с кобальтом, O, As, S в горных породах, редко
O	**Кислород,** Oxygenium	Бесцветный газ	В воде $^8/_9$, в воздухе 1/5, в земной коре с металлами и другими телами около $^1/_2$, в животных и растениях, всюду и в значительных количествах в соединениях, свободный в воздухе
Os	Осмий	Черный металл	Сопутствует иридий и платину
P	**Фосфор,** Phosphorum	Неметаллическое вещество	В растениях и животных; в почве, иногда массами, но никогда не свободный, в соединении с O, Ca и др.
Pb	*Свинец,* Plumbum	Серый тяжелый металл	Иногда массами, обыкновенно в соединении с S в жилах гор
Pd	Палладий	Серый металл	Встречается вместе с платиной, иридием в металлическом виде
Pt	*Платина*	Тяжелый серый металл	Редко в породах и россыпях в свободном виде
Rb	Рубидий	Серый легкий металл	Вместе с Cs
Rh	Родий	Серый металл	Спутник платины
Ru	Рутений	Серый металл	Спутник платины

Химический знак простого тела	Названия простых тел, их синонимы и латинские имена для некоторых	Вид в свободном или отдельном состоянии при обыкновенных температуре и давлении	Главнейшие места распространения в природе
S	**Сера,** Sulphur	Желтое неметаллическое вещество	В земле около вулканов свободная, в других местах соединенная с металлами, O и др., также в растениях и животных
Sb	*Сурьма*, антимоний, Stibium	Серый металл	Не часто, обыкновенно в соединении с S в горных породах
Se	Селен	Полуметаллическое вещество	Сопровождает серу около вулканов и в других случаях, мало
Si	**Кремний,** или силиций, Silicium	Полуметаллическое темносерое вещество, сходно с углеродом	В земле всюду, в камнях и проч., всегда в соединении с кислородом, образуя кремнезем, соединенный часто с другими веществами, а иногда кремнезем отдельный, например кварц, горный хрусталь и др.
Sn	*Олово*, Stannum	Белый металл	Не часто, в жилах, соединенное с кислородом
Sr	*Стронций*	Желтый металл	Подобно Ba в соединении с O и S или O и C, особенно около вулканов в землистых веществах
Ta	Тантал	Металл?	Сходен по нахождению с титаном, но еще реже
Te	Теллур	Металл, сходный с Se	Редко в рудах, свободный и соединенный
Ti	Титан	Черный металл	Иногда встречается в горных породах, всегда в соединении с кислородом, иногда и вместе с другими окислами металлов, особенно железа
Th	Торий	Металл?	Редкий минерал торит, сходен с цирконом
Tl	Таллий	Тяжелый белый мягкий металл	Находится в малом количестве в железном колчедане. Очень редкий металл
Ur	Уран	Серый тяжелый металл?	Редкий металл. В природе в соединении с кислородом и др. в рудах

Химический знак простого тела	Названия простых тел, их синонимы и латинские имена для некоторых	Вид в свободном или отдельном состоянии при обыкновенных температуре и давлении	Главнейшие места распространения в природе
Va	Ванадий	Серый металл?	Редкий. Соединенный с кислородом и свинцом в некоторых рудниках. Сопровождает иногда железо
Wo	Вольфрам, или волчец, или тунгстен	Серый металл	Довольно редкий, соединенный с кислородом и железом в рудах
Y	Итрий	Металл?	В весьма редких минералах и мало, соединенный с кислородом, кремнеземом и др. вместе с Er
Zn.	*Цинк*, или шпиаутер	Серый металл	Не часто, но иногда в значительных количествах, соединенный с S, также с O и др. в горных породах
Zr	Цирконий	Металл?	Редкий металл, в жилах, в соединении с кислородом и кремнеземом, образует минерал циркон

потому что некоторые из них по своим склонностям к соединениям должны относиться к разным группам. Так, например, сера соединяется легко и с металлами, и с кислородом, и с хлором, и с углеродом и образует прочные тела. Фосфор сходен с нею по способности соединяться с кислородом и хлором, но с металлами и углеродом или не соединяется, или дает непрочные соединения, чем сходен со многими металлами, как сурьма, олово. То же относится и до сложных тел. Нужно изучать склонность каждого тела к образованию тех или других соединений. Однако между сложными телами, как и между простыми, можно различать такие, которые легко вступают в разнообразные химические превращения, образуют многие прочные соединения, от тех, которые вступают в немногие соединения, отличаются малою способностью к образованию новых, более сложных тел. Эти последние не обладают энергиею, свойственною первым. Этот запас силы к образованию новых сложных тел после нескольких совершившихся соединений, наконец, уменьшается, расходуется до того, что получаются не энергические сложные тела, но они иногда могут соединиться с энергическим простым или сложным

телом и вновь дать сложнейшие тела, обладающие способностью к химическим соединениям. Так, например, азот (как и хлор) не соединяется или трудно соединяется с кислородом; первые степени соединения не способны или мало способны образовать сложнейшие тела, но присоединяется еще кислород, и происходят вещества, способные ко многим новым превращениям. Здесь действует уже, очевидно, энергия, кислороду свойственная. Из простых тел золоту, платине и азоту присуща малая энергия, калию, хлору, кислороду — весьма значительная степень. Но и энергия проявляется не на все тела. Тела, между собою сходные по физическим свойствам и по способности к соединениям, хотя бы и обладали большою энергиею, или не образуют взаимных соединений, или дают непрочные. Так, металлы, взаимно соединяясь, мало изменяют свои свойства, образуют разве однородную массу, почти не изменив свойств, как два газа смешиваются между собою во всех отношениях, а иногда и вовсе не способны соединяться. Примеры таких взаимных соединений металлов всякому известны из общежития. Всякий знает предметы, приготовляемые из соединения олова со свинцом и серебра с медью. Так точно и многие сложные тела соединяются в однородную массу, обладая сходством в свойствах. Так, масла растворяются друг в друге, вода растворяет спирт, многие жидкости и многие солеобразные вещества. В таких соединениях сходственных тел остается вся почти свойственная им энергия к образованию тех или других превращений. Тела, не сходственные между собою, если вступают в соединения, то образуют вещества с измененной энергиею. Так, калий и сера горят на воздухе, если будут накалены, но если они взаимно соединяются, то происходящее сложное тело не воспламеняется, не горит на воздухе, как его отдельные составные части. Часть энергии калия и серы как бы выделилась при их взаимном соединении.

Если к общим свойствам тел причисляют непроницаемость, делимость, притяжение к земле и т. п., то к ним же должно причислить и то, что все тела заключают в себе запас тепла и запас **химической энергии.** Физика доказывает, что в каждом теле есть свойственный ему запас тепла. Расход тепла при нагревании, выделение его при охлаждении составляют прибыль и убыль этого запаса. Это объясняют тем, что признают частицы тел в состоянии движения. Напряженность этого движения и есть запас тепла. Эта напряженность может увеличиваться и уменьшаться, но представить себе состояние покоя нельзя, изучая физические явления. Таков и запас химической энергии, свойственный телам. Его можно рассматривать, как мы постараемся развить впоследствии, как особый вид движения, подобно

теплоте. Этот запас увеличивается и уменьшается при образовании новых тел, но не уничтожается совершенно ни при каких соединениях. Как при переходе из одного состояния в другое поглощается или выделяется часть запаса теплоты, так при соединениях, разложениях и всяких химических процессах происходит изменение в запасе химической энергии.

Итак, совокупление понятий о вечности материи и понятия о простых телах дает возможность положить твердую основу всех химических знаний. Пока не были эти два понятия введены в нашу науку, ее сведения были отрывочны и не представляли никакой стройности. С тех пор как Лавуазье указал их в науке, успехи химии сделались весьма быстрыми. Оттого-то Лавуазье и должно считать основателем химии как науки. Вышеприведенные понятия определяют в общих чертах возможные качественные и количественные изменения материи. Чтобы составить представление о ходе химических явлений, необходимо еще характеризовать природу той силы, которая производит химические явления. Эту силу называют **сродством,** или химическим сродством. Сила эта подобна всякой притягательной силе. Она определяет совокупление разнородных веществ в одно целое, новое вещество. Химические явления определяются существованием взаимного притяжения разнородных веществ, подобно тому как падение тел определяется притяжением их к земле. Сложность химических процессов зависит от того, что существуют силы, действующие, подобно сродству тел, на бесконечно малое расстояние, но определяющие другое распределение материальных частиц. Такова, например, сила сцепления, связывающая однородные части тела между собою, такова также упругость, свойственная газам, препятствующая им присоединяться к твердым телам. Можно представить это таким образом, что данная материя притягивается и к соседним однородным частям и к соседним разнородным и, смотря по тому, какое из притяжений берет верх, наступает химический процесс или его не совершается. Явление разложения можно себе объяснить таким образом, что притяжение однородных частей берет верх над притяжением разнородных и соединение разрушается на отдельные свои составные части. Те роды химических явлений, в которых из двух тел являются два новых тела, могут зависеть или от того, что сродство вновь образующихся тел значительнее, чем первоначально бывших, или от того, что притяжение однородных частиц происходящих тел больше, чем действовавших, или, наконец, от совокупности того и другого рода влияний. Эти представления о природе химических процессов имеют, однако, в себе весьма много мечтательного, неясного, произвольного, вызываются общечеловеческой практикой везде отыскивать борьбу и ее причины. Можно излагать всю химию, нисколько не касаясь понятия о мере сродства разнородных элементов. Для всякого измерения необходима единица, посредством которой можно было бы производить измерения, а относительно измерения силы сродства мы не имеем такой единицы. Одно только и есть построение, которое дает возможность, по крайней мере до некоторой степени, судить о мере сродства. Оно основывается на измерении физических явлений, сопровождающих химические. Когда два тела соединяются, то замечается при этом всегда или отделение, или поглощение тепла. Если при соединении происходит отделение тепла, то при разложении существует совершенно одинаковое поглощение тепла. Когда, например, два газа дают жидкое соединение, то при этом отделение тепла происходит от двух по крайней мере причин. Оттого, во-первых, что газообразные тела перешли

в жидкое состояние, а при этом переходе, как известно, отделяется тепло. Во-вторых, отделение тепла зависит от того, что два разнородные тела образуют одно сложное, подобно тому как при сжатии газа выделяется тепло или подобно тому как падающее тело, встречая остановку в своем падении, развивает теплоту, как ядро, встречая препятствие и останавливаясь в своем полете, разогревается. Таким образом по количеству тепла, развивающегося при соединении, можно до некоторой степени судить о той быстроте, с которою соединяющиеся частицы друг к другу падали, стремились к взаимному соединению. Основной закон сил должен прилагаться, очевидно, и здесь. Этот основной **закон,** развиваемый с подробностью в физике, состоит в **вечности сил** или движения. Как материя не творится и не пропадает, так точно и никакая сила не творится и не пропадает. Если она проявляется, то это зависит от того, что первоначально она имела, так сказать, невидимую, молекулярную форму. Движение, свойственное малейшим частицам тела, и есть то состояние напряженности и теплоты, которое им свойственно. Переход из видимого механического движения в невидимое частичное движение, называемое теплотою, определяется совершенно точным соотношением. То количество тепла, которое в состоянии нагреть 1 кг воды на 1° Ц., в состоянии, превратившись в механическую силу, поднять 424 кг на высоту 1 м. Развивается ли теплота или развивается механическое движение, во всяком случае совершается известная работа. Если механическое движение прекращается, оно не пропадает, а превращается в какую-либо другую форму движения, например в теплоту, по закону постоянства сил. Что при химических процессах непременно должно существовать движение, определяемое силою сродства, это несомненно уже из одного того, что различные вещества, бывшие до химического соединения, превращаются в однородное целое; следовательно, передвижение в частицах неизбежно должно было существовать. Это передвижение должно остановиться, лишь тела соединятся, а прекратившееся движение принимает другую форму, становится теплом, и потому количество теплоты определяет меру быстроты движения и энергию, с которою тела соединяются между собою. При образовании сложных тел всегда должно существовать отделение тепла, но вместе с тем существуют и причины поглощения тепла. Эти причины состоят в перемене физического состояния вещества (например, когда твердое тело, чрез соединение с жидкостью, становится жидким или когда твердое тело переходит в газ) и в тех механических передвижениях, какие сопровождают химические процессы (так, например, если произошло, и без перемены состояния, расширение объемов, значит и механическая работа). Таким образом в результате получается или отделение тепла, или его поглощение, когда разнородные тела соединяются в одно целое. Очевидно, что при распадении сложного тела должно существовать прямо противоположное явление, т. е. должно поглощаться тепло, если при соединении оно отделялось. Откуда же спрашивается, является эта теплота или это движение, коли существует закон вечности сил? Отчего, если горит уголь, развивается теплота? Откуда берет она свое начало? Очевидно, из тех веществ, которые действуют; значит, в угле и воздухе, насчет которых совершается явление, заключалось это тепло, т. е. угольные частицы и частицы воздуха находились в состоянии движения, имеющего другую форму, чем тот род движения, который определяет температуру тела. Этот-то род движения, свойственный каждому телу и определяющий возможность его соединения с другими телами, и составляет характеристику энергии, свойственной каждому телу. Подобно тому как каждому телу свойственно известное содержание тепла, т. е. известное количество движения, которым обладают его части, так точно каждому

веществу свойственно и известное количество движения, определяющее его способности к образованию химических соединений. Этот вид движения превращается в теплоту, когда происходит химическое соединение, а теплота превращается в этот вид движения, когда происходит химическое разложение, совершенно подобно тому, как посредством теплоты можно получить механическое движение и, обратно, посредством механического движения можно получить явление теплоты. Очевидно, что количество этого движения или химическая энергия сложного тела будет меньше, чем отдельных его составных частей, если при образовании такого сложного тела произошло выделение тепла, превращение части химической энергии в теплотный вид движения. Простое тепло в этом смысле будет *вещество, обладающее значительным* количеством этой энергии. Это будет по отношению к соединениям того же простого тела такое состояние материи, как газ по отношению к жидкости и к твердому телу. В газе заключается больше теплоты. Для того чтобы получить из твердого или жидкого тела газообразную форму, нужно придать к ним некоторое количество тепла. Так точно, чтобы получить из сложного тела некоторое количество простых тел, нужно придать к этим последним некоторое количество тепла. Необходимо, говоря точнее, сообщить известного рода движение, которое превратится при разложении в химическую энергию, которою снабжено каждое простое тело. Оттого будет понятным, что, снабдивши сложное тело известным количеством движения, можно разрушить его на составные части, как мы увидим это далее, доказывая, что тепло разрушает сложные тела. По этой самой причине действием гальванического тока или вообще электричества можно произвести разложение сложных тел, как увидим доказательство тому вскоре. По той же самой причине и световые колебания могут иногда разрушать сложные тела, а иногда и механические силы могут содействовать этому разрушению. Нередко, впрочем, количество усилия, потребного для разрушения, не пропорционально количеству происходящего от того эффекта. Достаточно одного прикосновения искры, чтобы воспламенить большую массу пороха. Это зависит от того, что одновременно совершаются во многих случаях процессы противоположные, теплоту развивающие и теплоту поглощающие. Может существовать непрочное равновесие, *которое достаточно нарушить*, и большая масса, в равновесии находившаяся, станет вся приходить в изменение. Одна частица пороха, зажженная искрою, сама сгорая, служит зажигающею искрою для соседних крупинок пороха, а потому малое влияние нередко может производить большой эффект. Процесс, начатый как бы сам по себе, совершается, не останавливаясь. Не таковы другие явления. В них эффект, результат действия, пропорционален количеству влияющих обстоятельств. Это бывает тогда, когда происходит от действующего влияния переход другого вида движения в химическую энергию. Подобно это тому, что количество испаряющейся жидкости пропорционально количеству переданного ей тепла; точно так каменный уголь дает при накаливании светильный газ, поглощая теплоту. Стоит прекратить накаливание, передачу тепла углю, и он перестанет выделять газ. Так точно вещества, употребляемые *в фотографии, изменяются* от действия света, но только в тех местах, где свет действовал, и только до тех пор, пока он действует, и тем значительнее, где сила света была значительнее. На этом и основано получение фотографических изображений.

Вот те немногие соображения, которые могут быть, при нынешнем состоянии наших сведений об этом предмете, приведены для характеристики силы сродства. Необходимо сознаться, что все эти представления имеют в себе еще много неясного; но оправданием для этого может служить

то обстоятельство, что закон вечности сил и его следствия еще мало обработаны по своей недавности. Только в применении к явлениям теплоты существуют довольно ясные выводы; химическая энергия материи изучена еще весьма мало. О ней можно составить только довольно смутное понятие, потому что еще нет приемов к определению ее изменений в каждом отдельном случае. Все, что можно сделать в этом отношении в настоящее время, это изучить количество тепла, отделяющегося или поглощаемого при химических превращениях. Но и здесь явления, столь сложные, сопровождаются таким рядом физических изменений, что судить о том, какая доля выделяющегося или поглощаемого тепла составляет или зависит от химической энергии, часто еще и невозможно. Не должно, однако, забывать, что изучение химии до тех пор не будет полным, не станет в ряд с изучением других физических явлений, пока в этом отношении не сделано будет изысканий. Нынешнее состояние химии определяется почти положительным отсутствием применения закона постоянства сил к изучению отдельных химических явлений. Все химические сведения основаны почти исключительно только на законе постоянства материи, на изучении количественного превращения веществ друг в друга, стесняемого понятием о простых телах. Химик видит на каждом шагу, что не все возможные превращения совершаются по этому закону, что только известные сложные и простые тела друг с другом соединяются. Он видит, что есть тела, обладающие большою химическою энергиею, которые способны соединяться с множеством других тел, что есть целый разряд других тел, не обладающих этою энергиею, которые не вступают в соединения или образуют соединения непрочные. Он характеризует этим те или другие тела, но не предугадывает этого отношения тел. Предугадывать и значит обладать предметом. Химик предугадывает те количества, в которых тела соединяются между собою, как мы увидим впоследствии. Он находит точные выражения для определения количественных отношений действующих тел, но качество действия, даже то, подействуют ли тела друг на друга, он не предугадывает, он по сих пор только изучает их и производит наблюдения — запас для будущей теории, находит аналогии, отыскивает различия, но ощупью, иногда разве по догадке, но не с уверенностью, — потому что нет еще выработанных аксиом. Если бы сведения о химической энергии вещества были для него столь же ясны, как и сведения о количественном их отношении, то, без сомнения, он мог бы и в этом отношении вполне обладать предметом. Ныне же при отсутствии этих сведений каждое простое тело приходится характеризовать по способности его соединяться с теми или другими простыми или сложными телами, и то же самое необходимо делать для каждого сложного тела. Облегчение дает только одна аналогия. Многие тела оказываются сходными между собою относительно способности вступать в те или другие соединения, и, за недостатком сведений о мере и виде химической энергии, свойственной телу, химику приходится отыскивать аналогию, ставить в ряд тела, образующие естественную группу по своей способности вступать в соединения с теми или другими веществами. Должно думать, что по мере разработки сведений о химической энергии материи можно будет столь же точно предугадывать качественные отношения различных тел друг к другу, как предугадывает химик в настоящее время их количественное отношение. Здесь нужно ждать нового Лавуазье, который бы открыл прием определять меру химической энергии, свойственной каждому веществу, как Лавуазье дал прием измерять количество веществ, вступающих в взаимнодействие, который бы открыл общий закон, управляющий всеми химическими явлениями, как закон вечности материи управляет количеством веществ, вступающих во взаимнодействие.

Хотя наши сведения о силе сродства, как видно из предыдущих строк, и отличаются еще большою неясностью, тем не менее уже есть много частных случаев, которые дают возможность понимать, по крайней мере в некоторой степени, соотношение этой силы к другим физическим силам. Вот над этим-то предметом мы теперь, и особенно в некоторых местах последующих глав, будем останавливаться, чтобы хотя несколько уяснить понятие о сродстве и химической энергии.

Условия хода реакций. Реакциею называют химическое явление, происходящее между телами. Не всякие два тела, приведенные в прикосновение, подвергаются химическим изменениям. Но для того чтобы между некоторыми из них совершалась известная химическая реакция, нужны часто многие условия, иногда весьма отличающиеся от обыкновенных условий, среди которых находятся тела в природе. Так, например, для горения угля необходимо не только присутствие воздуха и именно кислорода, в нем находящегося, но, сверх того, чтобы уголь был накален, т. е. нагрет до значительного жара. Чтобы заставить гореть уголья, их обыкновенно, как говорится, зажигают, т. е. накаливают одну часть угля. Накаленная часть угля загорается, т. е. соединяется с кислородом воздуха, и при этом отделяется теплота, которая служит для накаливания других частей угля, которые потому только и горят, что предварительно накалены. Подобно тому как горение угля обусловливается его накаливанием, так точно и каждая химическая реакция идет только при известных условиях. Главнейшие условия, оказывающие влияние на ход химических реакций, суть следующие:

а) Степень нагревания. Некоторые химические реакции идут только при низких температурах, а при высших температурах не совершаются. Можно привести как пример соединения хлора и поваренной соли с водою, которые происходят только при температурах ниже 0°. При высших температурах образование этих соединений не совершается и даже образованное соединение разрушается на составные части. Многие другие реакции идут, напротив того, только при повышении температуры. Это влияние возвышенной температуры на успешность хода реакций в некоторых случаях можно изъяснить тем, что при накаливании одно из реагирующих тел превращается из твердого состояния в жидкое или парообразное. Это превращение в жидкость способствует ходу реакции, потому что помогает полному прикосновению частей, действующих друг на друга. Жидкие тела, отличаясь подвижностью частичек, легче вступают в химические превращения, сущность которых состоит в перемещении частичек вещества. Другая причина, которой должно приписать главное значение для объяснения влияния нагревания на ход

химических реакций, состоит в том, что сцепление или связь однородных частиц при нагревании уменьшается и таким образом легче совершается разъединение частей взятых тел и превращение их в новые соединения. Нагреванием пользуются не только для производства разных разложений и соединений, но и для возбуждения многих реакций двойного разложения, примеры чего мы увидим очень часто при последующем изложении. Но нам здесь особенно важно заметить общее влияние сильного жара на все сложные тела, потому что есть повод утверждать, что все сложные тела при более или менее сильном жаре разлагаются. Примеры подобного разложения мы уже видели, описывая разложение красной ртутной окиси на ртуть и кислород и разложение дерева под влиянием жара. Многие тела разлагаются при незначительном жаре; например, та гремучертутная соль, которая кладется в пистоны или ружейные капсюли, разлагается уже при нагревании выше 120°. Множество тел, составляющих массу тела животных и растений, разлагается уже при температуре 250°. Такие тела, которые, повидимому, не разлагаются от нагревания, в действительности часто подвергаются этому изменению, но его трудно только наблюдать. Таково, например, разложение воды от действия жара, столь сильного, при каком плавится серебро. При этом вода в действительности разлагается на водород и кислород, но мы не можем собрать полученные газы, потому что они вновь образуют воду, соединяясь при малейшем охлаждении. Из этих и множества других фактов должно заключать, что все сложные тела при сильнейшем жаре разлагаются на простые тела, из которых они составлены. Смотря по тому, какая степень жара содействует разложению данного сложного тела, обыкновенно судят об степени той силы, какая удерживает разнородные элементы в связи, или, как говорится, об степени сродства между простыми телами, из которых составлено разлагающееся сложное тело. Вот несколько доказательств, на которых основывается подобное мнение.

Уголь образует с кислородом одно из самых постояннейших (трудно разлагающихся) соединений — углекислый газ. Действительно, углекислый газ образуется с отделением большого количества тепла. Когда уголь сгорает и образует соединение с кислородом, то выделяется до 8000 единиц тепла, т. е. 1 г угля, сгорая, дает столько тепла, что им можно нагреть 8000 г воды на 1° или 80 г на 100°. В действительности, чрез химическое соединение углерода с кислородом, развивается еще больше тепла, потому что, без сомнения, довольно значительная часть развивающегося тепла поглощается на то, чтобы перевести

твердый уголь в газообразное состояние, в каком он находится в виде углекислого газа. Этот углекислый газ действием жара весьма трудно изменяется и если разлагается, то только отчасти. Значит, это есть прочное соединение. При соединении же меди с кислородом развивается только 600 единиц тепла, и это соединение гораздо менее прочно, чем углекислый газ. Доказательство этому можно видеть в том, что уголь при накаливании отнимает кислород от соединения его с медью, причем отделяется новое количество тепла. 6 весовых частей угля, соединяясь с 16 весовыми частями кислорода, развивают, судя по предыдущему, 48 000 единиц тепла; 63 весовых части меди, соединяясь с 16 частями кислорода, развивают только 37 800 единиц тепла. Когда уголь разлагает соединение меди с кислородом, тогда выделяется на вышеуказанное количество веществ еще 10 200 единиц тепла, т. е. на одну весовую часть угля выделяется еще около 1700 единиц тепла, следовательно еще даже больше того, сколько выделяет одна весовая часть меди, соединяющаяся с кислородом. Металлическая медь разлагает соединение серебра с кислородом, из чего мы и можем заключить, что серебро еще менее развивает тепла, соединяясь с кислородом, чем медь. И действительно, образующееся соединение (окись серебра) столь непостоянно, что достаточно невысокого жара, чтобы это соединение разрушить. Таким образом по количеству тепла, развивающегося при соединении, можно судить до некоторой степени о прочности образующегося вещества. Обыкновенно тела, легко разлагающиеся при нагревании, суть именно те, которые вообще весьма мало прочны. Они разлагаются многими другими телами весьма легко.

b) Влияние гальванического тока и электричества вообще на ход химических превращений весьма подобно влиянию теплоты. Большинство сложных тел, проводящих гальванический ток, при действии электричества разлагается. Электричество нужно считать также особым видом частичного движения, как и теплоту, и все то, что относится к явлениям разрушения, производимым теплотою, относится и к явлениям, производимым действием тока, только здесь разделения тел на составные части можно достигнуть с гораздо бо́льшим удобством, потому что оно совершается при обыкновенной температуре. Самые прочные тела могут быть этим путем разложены, и здесь замечается та важная особенность, что составные части являются на различных полюсах, или электродах, чрез которые проходит ток в тело. Вещества, являющиеся на положительном полюсе, носят название электроотрицательных, а те, которые являются на отрицательном полюсе (соединяющемся с цинком в обыкно-

венной гальванической паре или батарее), носят название электроположительных. К разряду первых принадлежат тела неметаллические, в большинстве по крайней мере случаев, как то: хлор, кислород и т. п., а также сложные радикалы кислот и сходственные с ними тела. На отрицательном же полюсе являются металлы, водород и сходственные с ним соединения. Разложение сложных тел посредством гальванического тока послужило в истории химии к открытиям, весьма важным. Многие простые тела были открыты этим путем. В особенности знаменито получение металлов калия и натрия, соединение которых с кислородом Лавуазье и химики его времени считали за простые тела. Англичанин Деви показал, что эти вещества разлагаются гальваническим током, и на электроотрицательном полюсе получил металлы, заключающиеся в этих соединениях, как то: калий и натрий. Производя разложение, электричество, с другой стороны, можем содействовать и образованию некоторых соединений.

c) Действием света некоторые малопостоянные соединения также разлагаются. Механическая работа тех колебаний, которые определяют световые явления, весьма невелика, и потому только некоторые, вообще непрочные тела, могут разлагаться светом, по крайней мере в обыкновенных условиях. Но есть разряд химических явлений, определяемый светом, составляющий еще неразрешенную задачу химии. Это именно явления, происходящие в растениях под влиянием света. Здесь совершаются разложения и соединения неожиданные, нередко невоспроизведенные искусственно. Так, например, углекислый газ, столь прочный и относительно действия электричества и тепла, разлагается в растениях под влиянием света, выделяя кислород. В других же случаях действием света разлагаются только мало прочные соединения, действием жара обыкновенно легко разлагаемые, а также разлагающиеся и действием других деятелей, например других веществ. Хлор соединяется с водородом не только под влиянием тепла, но и под влиянием света, что и показывает, что и соединения, точно так же как разложения, могут определяться действием света. В этом вновь можно видеть подтверждение того, что между световыми и теплотворными явлениями существует непременная аналогия. При нынешнем состоянии наших сведений эта аналогия выражается тем, что явления того и другого рода признаются за явления движения частичек.

d) Механические влияния оказывают, как и влияния предыдущих родов, свое действие как на ход химических соединений, так и на ход химических разложений. Многие вещества

разлагаются от одного трения или удара. Таково, например, соединение, называемое иодистым азотом, заключающее в себе азот, иод и водород; такова, например, гремучертутная соль, которая от удара в капсюлях разлагается. Механическое сжатие газов способствует их соединению. Так, например, газы, сгущенные в порах губчатой платины, находятся в состоянии, способном к взаимнодействию гораздо более, чем в свободном виде. Механическое трение заставляет серу сгорать на счет кислорода, заключающегося в бертолетовой соли.

е) Кроме различных обстоятельств, изложенных выше, ходу химических реакций благоприятствует или препятствует то состояние прикосновения, в каком находятся действующие тела. Увеличить число точек прикосновения — значит при прочих равных условиях увеличить быстроту хода реакций. Достаточно указать хотя бы на одно то обстоятельство, что серная кислота не поглощает маслородного газа при обыкновенных условиях прикосновения, но при продолжительном взбалтывании такое поглощение происходит потому, что число прикасающихся точек увеличивается весьма значительно. Когда заставляют действовать твердые тела друг на друга, то для полного их взаимнодействия необходимо сколь возможно мелко перемешать их между собою, превратить в возможно мелкий порошок. Чрез это взаимнодействие весьма значительно ускоряется. Жидкости, не смешивающиеся между собою, трудно действуют друг на друга. Чтобы заставить их действовать, нередко весьма важно превратить их в пар, потому что в парах все тела смешиваются и образуют однородную массу. Этим объясняется, по крайней мере отчасти и в некоторых случаях, то, что нагревание в запаянной трубке благоприятствует ходу химических реакций. В запаянном сосуде образуются пары, и они остаются, не удаляясь из запаянного сосуда, смешиваются друг с другом и вступают во взаимнодействие.

Во всех этих случаях мы замечаем одно общее: ход химического явления, которое несомненно должно сопровождаться движением или перемещением, столь же зависит от таких влияний, которые состоят, в сущности, также в движении, сколько всякое вообще движение может происходить из другого движения. Один род движения производит при этом другого рода движение. Собственно говоря, в большинстве случаев должно принимать здесь **превращение** одного вида **движения** в другой. Так, например, теплота несомненно поглощается, как показали и прямые уже опыты, в тех случаях, когда она производит разложение. В этом случае она скрывается, но не в виде скрытой теплоты (а в виде скрытой химической энергии), бо́льшая или меньшая

часть которой в тех или других обстоятельствах может выделяться опять в виде тепла. Доказательством тому, что между разными физическими видами частичного движения и тем видом движения, которое обусловливает ход химических процессов, существует весьма тесная связь или соотношение, доказательством этому служит то, что химические процессы могут давать повод к появлениям этих разнообразных видов физического движения. Мы уже говорили несколько раз и увидим впоследствии многократно, что теплота выделяется или поглощается при химических процессах. Напряжение выделяющегося тепла может достигнуть в некоторых случаях таких размеров, что появляется и свет.

Появление или отделение теплоты при химических процессах составляет обыкновенный источник для искусственного ее получения. После солнечной теплоты это есть наиболее общераспространенный источник теплоты. Все химические процессы сопровождаются выделением электричества Если на твердое тело, например на кусок извести, действует какое-либо вещество химически, например кислота, то, соединив твердое тело с электроскопом, можно заметить появление электричества. Реагирующее тело электризуется и именно электричеством, всегда определенным природою реагирующих веществ. Одно тело становится электроположительным, другое электроотрицательным. Известно должно быть читателям, что гальванический ток обыкновенно получается вследствие химического взаимнодействия тел, входящих в батарею. Если цинк действует на кислоту, то он становится электроотрицательным, кислота же электроположительным телом. Уголь или медь, помещенные в кислоту, принимают и передают ее электричество, отчего при замыкании и получается гальванический ток. Следствием химических процессов всегда бывает механическое движение. Если тела, способные реагировать, привести в прикосновение, то по прошествии более или менее короткого времени произойдет однородная масса, что не может совершаться без передвижения частей. Механическое движение совершается и косвенным путем, вследствие химических явлений. Так, например, вследствие образования из твердых тел газов, производят взрывы. Горение топлива под паровиком, вследствие химического процесса, производит тепло, а это тепло — пар, а этот пар — механическую работу.

Таким образом, если механические силы, теплота, свет и электричество способны изменять напряжение химических превращений, то и они сами являются как следствие хода химических превращений. Очевидно, что существует весьма тесная

связь между родом химического движения и всеми прочими видами движения, начиная от механических.

Для характеристики движений, определяемых данною силою, неизбежно определение **скорости** или, правильнее сказать, ускорения, производимого данною силою. В этом отношении понятие о силе химического сродства еще совершенно не разработано. Большинство химических процессов совершается столь быстро, что нет возможности уловить время превращения даже при употреблении больших масс веществ; но несомненно, что каждое химическое превращение совершается в определенное только время, а не совершенно мгновенно. Есть, однако и такие превращения, которые происходят только весьма медленно даже при совершенном смешении или соприкосновении действующих веществ. Влияние времени особенно ясно видно в химических превращениях, совершающихся с веществами, заключающими углерод и водород, входящими в состав растений и животных, или [с] так называемыми органическими веществами. Особенно разительным примером этому может служить действие кислот на спирты. От этого действия со временем образуются тела, не имеющие свойств ни того, ни другого из названных тел, обыкновенно вещества летучие, приятно пахучие, маслянистые, представляющие состав спирта и кислоты без воды. Эти вещества называются сложными эфирами. Образование сложных эфиров из спирта и кислоты определяется весьма ясно чрез пример, известный в общежитии под названием старости вина. Вино, первоначально кислое, станет со временем терять свой кислый вкус, приобретет так называемый букет, т. е. характерный запах, ценимый знатоками. Это зависит от того, что кислота соединяется со спиртом, находящимся в вине, и происходит сложный эфир, придающий запах старому вину. Известно каждому, по наслышке по крайней мере, что вино стареет при лежании. Это зависит от того, что кислота со спиртом только медленно соединяются. Нужны целые годы при обыкновенной температуре, чтобы это соединение дошло до своего окончательного предела. Первоначально оба вещества находятся в отдельности и только со временем действуют друг на друга. В каждый момент времени некоторая масса кислоты соединяется со спиртом. В этом отношении наши сведения относительно обыкновеннейших химических явлений весьма ничтожны, и здесь, как по отношению к вышеисчисленным влияниям, предстоит еще богатое поле для дальнейшей разработки химических знаний.

Тела, обладающие большим сродством, точнее говоря, большим запасом химической энергии, действуют обыкновенно

друг на друга, не подчиняясь, повидимому, всем вышеприведенным ограничениям ни временем, ни количеством передаваемого тепла, ни действием света, ни электричеством, ни механическим движением. Этого рода химические явления составляют крайний предел между изучаемыми химиею явлениями. Должно обратить внимание на то, что химия долгое время занималась почти исключительно такого рода явлениями. Но мало-помалу накопились сведения и о явлениях, определяемых малою энергиею действующих тел. В особенности поучительные примеры этому встречаются в изучении органических веществ. Здесь нередко без посторонних влияний, без нагревания, без действия света или давления не происходит вовсе взаимнодействия или взаимнодействие совершается чрезвычайно медленно. В этих обстоятельствах действие химической силы, очевидно, уясняется, и потому немудрено, что исследование органических соединений уже в настоящее время оказало весьма важное влияние на все химические понятия. Должно думать, что в тех явлениях, которые совершаются под влиянием слабого сродства, малой химической энергии, химики найдут решение многих вопросов, ныне возбужденных, но еще совершенно почти не тронутых.

То, что здесь сказано о сродстве и ходе превращений, имеет целью только дать намек на целый ряд предметов, подлежащих изучению в химии. Без открытия точных законов, которым следует этого рода отношения, нельзя ждать дальнейших успехов теории нашей науки. Одно изучение количественных отношений, которое ныне составляет главный предмет химических исследований, не может привести к решению основной задачи химии, будет всегда отличаться односторонностью. Но необходимо заметить, что эта односторонность определяется не только историческими причинами, но и самою сущностью дела: количественные отношения более просты, чем качественные.

Биография Лавуазье. Лавуазье по справедливости можно считать основателем научной химии, и потому мы не считаем излишним привести здесь краткое описание его жизни, заимствуя главные численные данные из «Biographie universelle» и из упомянутого ниже собрания сочинений Лавуазье.

Antoine Laurent Lavoisier родился в Париже в 1743 г. Отец его был богатым торговцем и много старался о воспитании своего сына. В Мазариновской коллегии Лавуазье получил много наград за свои успехи. Поступив в философский класс, он полюбил естествознание и математику, которым решил посвятить себя. Его отец этому не препятствовал. Вышедши из коллегии, Лавуазье тотчас углубился в эти науки и, по преимуществу, в астрономию на обсерватории аббата Лакайля; практически занимался химиею в лаборатории Руэля, ботаникой занимался под руководством Бернарда Жюсье. Страсть к науке скоро развилась у него до того, что он совершенно отказался от другого общества, кроме своих товарищей и учителей. В 1763 г.,

когда Академия наук назначила премию за отыскание для города Парижа лучших способов освещения, Лавуазье посвятил себя этим изысканиям и для этого на 6 недель заперся в темную комнату, чтобы приучить свои глаза к способности различать напряжение лампового света. Его изыскания увенчались успехом, и Академия назначила ему премию в 1766 г. Он представил, кроме того, в Академию различные другие исследования и между ними весьма замечательную работу о превращении воды в землю. Вопрос шел о том, что вода может превращаться в землю. Доказывали это тем, что при многократных перегонках воды всегда получается, при ее испарении, остаток землистого свойства. Лавуазье с весами в руках доказал, что этот землистый остаток есть не что иное, как вещество тех сосудов, которые употребляются для перегонки, измененное водою. Его исследования над составом гипса из окрестностей Парижа, над отношениями разных газов к другим телам и многие другие также относятся к первому периоду его деятельности. Эти исследования наполнены опытами и изложены с такою простотою и ясностью, какие обещали уже в нем исследователя весьма замечательного. На 25-м году его жизни Академия уже назначила его своим сочленом, по смерти Барона. Молодой химик вскоре, однако, заметил, что для его исследований необходимы бо́льшие средства, чем те, какими он обладал, и он посвящает часть своего времени более прибыльным занятиям, чем научные. Вскоре он получил место главного фермера, что ему дало уже некоторые средства. Его сотоварищи академики сначала удивлялись такому соединению практической дятельности с научной, но они вскоре заметили, что для Лавуазье достаточно было немногих минут для устройства практических дел, что его главное время и силы были отданы науке. Один день в неделю он посвящал, однако, вполне своим опытам; с утра он работал вместе с несколькими из своих друзей с лаборатории, куда допускались и молодые люди, занимавшиеся науками, а также и некоторые рабочие, изготовлявшие точные инстументы для наблюдений Лавуазье. В этих собраниях Лавуазье излагал свои планы с замечательной ясностью. Эти планы подвергались обсуждению, и все, что было достойно испытания, проверялось опытом. Наиболее важным моментом в истории работ Лавуазье служит тот период, когда он открыл состав воздуха, и вот как сам он характеризует состояние тогдашних сведений и отношение к ним разных ученых: «Жан Рей (Jean Rey), живший в 17 столетии, в Перигоре, был мало известный химик, однако ему принадлежит открытие весьма важного химического явления; он заметил, что металлические вещества, превращаясь в землистые при действии жара, увеличиваются в весе. Ни Декарт, ни Паскаль тогда еще не явились; не знали еще тогда ни бойлевой, ни торричеллиевой пустоты; физические опыты в то время не существовали; в химии все было неясно; и между тем Рей в 1630 г., исследуя увеличение в весе свинца и олова при их окислении, высказывает взгляды столь глубокие, столь сходные со всем тем, что утвердил впоследствии опыт, что их можно считать истинными предшественниками взглядов, получивших ныне господство. Рей рядом умозаключений, но не опытов, искусство производить которые в то время было весьма мало развито, дошел до убеждения, что увеличение в весе зависит от воздуха, но не от сосудов, что воздух проникает металл в этом случае, как вода песок. Он восстает против мнений Скалигера и Цизальпина, приписывавших это увеличение испарению горнов, падавшему на металл; он отрицает возможность перехода части вещества от угля, который употребляется для топки; не признает возможности притяжения влажности, распространенной в воздухе. Когда в конце 17 столетия возродилась опытная физика, о которой прежде не знали, творения Рея были совершенно забыты. Бойль не упоминает

даже об нем в своем исследовании о тяжести и пламени, вышедшем в 1670 г. Основываясь на некоторых ошибочных опытах, он утверждает, что увеличение в весе металлов зависит от присоединения к ним огня. Подобного же мнения держится Лемери, а Шаррас приписывает это увеличение кислотам дерева и угля, проникающим сосуды и соединяющимся с металлом. Сталь не принимает во внимание увеличения в весе металлов при накаливании и распространяет идею о флогистоне, столь противоречащую этому увеличению. (Вместо уменьшения в весе, которое следует по Сталю, здесь замечается увеличение и выше приведено то объяснение, которое дает этому Сталь и Морво, в смысле теории флогистона). Увеличение в весе, однако, столь велико, что его никак нельзя приписать тому облегчению в весе материи, которое происходит от поглощения воображаемого легкого флогистона».

Таково было состояние сведений об этом предмете, когда Лавуазье предпринял в 1772 г. исследование о различных видах воздуха или газа, отделяющихся при химических процессах. Эти опыты показали ему ясно причину увеличения в весе металлов при их прокаливании. Он не знал тогда того, что писал Рей в 1630 г., и, прибавляет Лавуазье: «когда я это узнал, я не мог смотреть на это мнение иначе, как на свободную идею, могущую доставить славу гениальности автора, но не заключающую в себе доказательств, достаточных для убеждения в истинности этого мнения». «Я был молод, — продолжает Лавуазье,— недавно вступил на научную карьеру, жаждал славы и считал необходимым взять несколько предосторожностей, для того, чтобы сохранить за собой собственность моего открытия. В эту эпоху постоянных сообщений между учеными Франции и Англии существовало соперничество, придававшее значение новым опытам и служившее иногда к сомнению о принадлежности тех или других известному автору». Это послужило поводом к тому, что Лавуазье отдал в Академию наук 1 ноября 1772 г. запечатанный конверт, который просил открыть 5 мая следующего года. Это письмо слово в слово заключало в себе следующее.

«Около 8 дней уже, как я открыл, что сера при сгорании не только не теряет в своем весе, но, напротив, приобретает; т. е., что фунт серы дает больше фунта купоросного масла (серной кислоты), принимая во внимание влажность воздуха. То же самое происходит с фосфором; это увеличение в весе происходит от воздуха, который присоединяется (se fixe) во время сгорания и соединяется с парами.

«Это открытие, утвержденное моим опытом, который я считаю точным, заставляет меня думать, что то же самое, что происходит при горении серы и фосфора, относится и до всех тел, которые увеличиваются в весе чрез горение и прокаливание; я уверен, что увеличение в весе металлических известей зависит от той же причины. Опыт совершенно утвердил мои предположения; я восстановлял глет в закрытом сосуде с помощью прибора Галеса и наблюдал, что при этом переходе извести в металл отделяется значительное количество воздуха и что этот воздух занимает в 1000 раз больший объем, чем взятый глет. Это открытие мне кажется наиболее интересным из тех, которые сделаны были после Сталя; я считаю обязанным получить уверенность в том, что это открытие останется за мною, отдав его в руки секретаря Академии, чтобы сохранить секрет до тех пор, пока я опубликую мои открытия».

В публичном пасхальном заседании 1773 г. эти взгляды были развиты Лавуазье с большею полнотою. В 1777 г. Лавуазье сделал множество опытов в подтверждение своей теории; но только в 1786 г. Фуркруа в своих лекциях стал держаться его мнений; их принял Гюитон Морво около того же времени. Бертоле в 1785 г. еще писал в смысле теории флогистона. По поводу этого Лавуазье с полным сознанием своих заслуг пишет: «итак,

эта теория не есть теория французских химиков, как утверждают; она — моя. Эту принадлежность я провозглашаю перед моими современниками и потомками. Другие, без сомнения, прибавили к ней новую степень совершенства; но я надеюсь, они не отнимут от меня всю теорию окисления и горения, анализ и разложение воздуха металлами и горючими телами, теорию образования кислот, более точные сведения о большом числе кислот, особенно органических, первые идеи относительно состава растительных и животных веществ, теорию дыхания».

Не должно забывать, что эпоха Лавуазье совпадает с тем временем, когда в Англии действовали два химика, своими трудами много подвинувшие науку, — Кавендиш и Пристлей. Они исследовали многие газы, определили их особенность от воздуха; но общность явлений для них еще была не ясна. То же самое можно сказать о скандинавском ученом Шеле. Взгляды Лавуазье были высказаны им преимущественно в его сочинении, представленном в Академию в 1773 г. и публикованном под названием «Opuscules physiques et chimiques». Но тогда Лавуазье не знал еще роли и значения кислорода. Прокаливанием ртутной окиси он анализировал воздух и нашел, что составная часть, поглощаемая ртутью, есть именно та, которая поддерживает дыхание. Немного спустя Пристлей доказал, что это есть именно вдыхаемая часть воздуха. Тогда Лавуазье заключил, что окисление и горение зависят от присоединения этой вдыхаемой части воздуха к телам и тот воздух (air fixe), не поддерживающий дыхания, который отделяется при восстановлении окислов с углем, есть соединение угля с этою вдыхаемою составною частью воздуха. Руководствуясь открытиями Блака и Вильке об скрытой теплоте, он рассматривал теплоту, отделяющуюся во время горения, как теплоту, выделяющуюся из этой вдыхаемой части воздуха, — теплоту, скрытую в ней в ее газообразном состоянии. Все это умозаключение составляет неотъемлемую заслугу Лавуазье. Кавендиш в 1783 г. с замечательною точностью показал, что при горении газа, отделяющегося при действии кислот на металлы, образуется вода. Монж сообщил Лапласу и Лавуазье свое соображение, что вода должна разлагаться на этот горючий воздух и воздух, способный поддерживать дыхание. В 1784 г. Лавуазье вместе с Менье доказал это опытом и тем утвердил всеобщность распространения этой составной части воздуха, способной поддерживать дыхание. Сожигая масла и другие горючие растительные вещества, он нашел, что они образуют только воду и негорючий воздух, из чего заключил, что они состоят из угля и горючей составной части воды, т. е. углерода и водорода. Большинство приборов, которые в настоящее время употребляются химиками, принадлежат изобретательности Лавуазье и вышеназванных химиков того времени. Химическая номенклатура основана при его участии. Лавуазье написал руководство к элементарной химии в двух томах в 1789 г., где изложил и свои опыты и многие открытия того времени с ясностью, столь поразительною, что скоро убедил почти всех современников. В то время, когда он предпринял работу вместе с Арманом Сегюином о дыхании и испарении, когда он начал собирать свои прежние мемуары в одно целое, его славная жизнь была прекращена на гильотине. В темнице Лавуазье еще работал над пятым томом собрания своих мемуаров, которых предполагалось восемь. Эти томы явились после смерти, но вдова Лавуазье посвятила их только некоторым друзьям науки. Библиотеки не имеют этих строк, прерванных на середине. Причиною казни Лавуазье служила его административная карьера, которую он, однако, проходил с такою же точностью и талантом, как и научную. Мы видели ранее, что он сделан был одним из главных фермеров. Вскоре он достиг доверия по своей деятельности на этом поприще. Он сделался наи-

более деятельным членом предприятия; ему поручались дела самые трудные. В 1776 г. Тюрго, желая улучшить добычу селитры и производство пороха, назначил Лавуазье главным членом управления, учрежденного для этой цели. Лавуазье написал наставление для приготовления искусственной селитры, избежав усиленного сбора мусора, который производился до того времени и служил для извлечения селитры. Порох стал после улучшений, введенных Лавуазье, лучше английского. Лавуазье делал исследования и в сельском хозяйстве; хозяйничал на ферме в Лезуа, где подавал пример хорошего хозяина. В течение 9 лет он удвоил производство пшеницы, упятерил стада, но не гнался за большим доходом, утверждая, что необходимо понизить обычный процент с капитала. В 1787 г. он был назначен членом провинциального собрания в Орлеане; в 1788 г. он знанием и деньгами помог городу Блуа избегнуть голода; в том же году учетная касса назначила его своим членом в управлении, хотя он вовсе не был знаком с банкирским делом. Его исследование об территориальном богатстве Франции принадлежит к замечательным трудам того времени. В это время национальное собрание назначило Лавуазье комиссаром в финансовую палату. Его возвышенный взгляд и особый талант быстро открывать простейшие средства к достижению результата были заметны и в этом, как и в других его предприятиях. По выбору Академии в 1789 г. он был назначен членом для установления новых мер и весов, в чем он принимал много участия. Столь многие общественные заслуги, однако, не дали ему права на снисхождение судей 1793 г.; они, напротив того, послужили поводом к его преследованию. По их собственному выражению, они преследовали его как человека, составившего богатство в революцию. Его, вместе с товарищами, осудили по поводу того, между прочим, что, имея табачную монополию, они очень смачивали табак, чрез что увеличивали его вес. 28 главных фермеров были осуждены на смерть и в числе их Лавуазье. Надеялись сперва, что его научное имя склонит судей к милости; но террор децемвиров не остановился . . . . . Один только доблестный гражданин Галле публично решился высказаться в защиту Лавуазье; в лице искусств он выяснил то великое значение, которое имеет Лавуазье, и это было передано трибуналу. Сам Лавуазье требовал только небольшой отсрочки, чтобы кончить некоторые опыты о выдыхании, . . . [но ему отказали] и на 51-м году, 8 мая 1794 г., Лавуазье был гильотинирован. Спустя несколько недель тот эшафот, на котором он потерял свою жизнь, был низвергнут.

Литература. Для изучения важнейшего периода истории химии должно посоветовать знакомство с творениями писателей конца прошлого столетия. Сочинения Лавуазье собраны ныне в отдельном издании (ныне три тома) под заглавием «*Oeuvres de Lavoisier*» (Paris, 1862—1865). Можно также рекомендовать сочинение «Expériences et observations sur différentes espèces d'air». Ouvrage traduit de l'Anglais de *M. J. Priestley* par Gibelin, изданное в Париже в конце прошлого столетия; также *Car. Guil. Scheele*, «Opuscula chimica et physica». Lips. (1788—1789), два тома. В этих сочинениях видно состояние сведений до распространения идей Лавуазье. Для истории флогистона весьма интересна статья *Radwell* в Philosophical Magazine (1868), где доказывается, что идея флогистона принадлежала еще древним, что *Basilius Valentinus* (1394—1415) в «Currus triumphalis Antimonii», *Paracelsus* (1493—1541) в своем сочинении «De rerum natura», *Glauber* (1604—1668) и особенно *John Joachim Becher* (1625—1682) в своем произведении «Physica subterranea» признавали флогистон, только назва-

ние ему придавали иное. Заметим, с своей стороны, что понятие о химической энергии отвечает тем представлениям, которые вызвали представление о флогистоне.

Для знакомства с историею химии лучшее сочинение составляет: *H. Kopp.* «Geschichte der Chemie», 4 части. Важнейшее сочинение для знакомства с позднейшими периодами химии в первой половине этого столетия есть книга *J. Berzelius,* Lehrbuch der Chemie, 10 частей, в нескольких изданиях. Ежегодные отчеты об успехах химии дают возможность следить из года в год за развитием науки. Сперва их издавал Берцелиус (Jahresbericht über Fortschritte der physischen Wissenschaften) от 1822 до 1841 г., потом, с 1847 г. по настоящее время, Либих, Копп и Вилль под заглавием Jahresbericht über die Forschritte der Chemie.

Что касается до понятия о химической энергии, то оно выражено мною, основываясь на смысле механической теории тепла. Для знакомства с нею рекомендуем: *J. C. Mayer.* «Die Mechanik der Wärme»; *Verdet.* «Exposé de la théorie mécanique de la chaleur» в Leçons de chimie et de physique professées en 1862 dans la Société chimique de Paris; *Combes.* «Théorie mécanique de la chaleur»; мемуары Клаузиуса, Ренкина, Кренига и Томсона, помещавшиеся в Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie. Мемуары Клаузиуса собраны в Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie (1864—1866), два тома, где изложено большинство выводов этой теории.

Выводы. Вещество не творится и не пропадает. Первый закон химии. Вес действующих тел равен весу происходящих.

Все тела разделяются на простые, не составленные из других и не разложенные на другие тела, и сложные, т. е. образованные соединением простых тел между собою.

Простые тела не превращаются друг в друга, а потому не из всякого тела можно получить желаемое.

Простые тела по своим свойствам, а равно и по способности к образованию сложных тел не отличаются от сложных тел.

Должно ясно различать понятия о простом теле и о радикале.

Большинство простых тел составляют металлы. Не-металлические простые тела называют металлоидами. Между теми и другими нельзя провести резкого различия.

Обыкновеннейшие металлоиды суть C, Cl, H, N, O, P, S и Si, а металлы Al, Ca, Fe, K, Mg и Na. Всего известно ныне до 63 простых тел.

Не все простые и сложные тела способны соединяться между собою, но в каждом есть запас химической энергии, определяющий способность соединяться, как есть запас тепла.

Химические превращения состоят в частичном передвижении, определяемом химическою энергиею, или так называемым сродством.

При химических превращениях запас химической энергии увеличивается или уменьшается. В последнем случае появляется или теплота, или какая другая работа, а в первом она расходуется, т. е. превращается (скрывается) в химическую энергию.

Оттого химические реакции определяются нагреванием, действием электричества, света и механическими силами и их могут производить.

Реакции в большинстве случаев совершаются быстро, но есть и медленно идущие, особенно же для органических соединений.

Лавуазье есть основатель современных химических знаний, потому что установил первый закон химии и ясно различил простые и сложные тела.

Третья глава

О ВОДЕ В ПРИРОДЕ И ЕЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ

Вода находится почти всюду в природе и во всех трех состояниях. В парах вода находится в атмосфере. Эти пары образуются чрез испарение с поверхности земли, океанов и всяких вод. Растения и животные также испаряют воду. Атмосферные пары имеют великое значение в природе, распределяя воду по всей земной поверхности. Сгущаясь от охлаждений, они дают снег, дождь, град, росу, туманы. Всякий газ в обыкновенных условиях получения и образования содержит обыкновенно водяные пары, потому что вода всюду находится и легко испаряется. Содержание водяных паров в воздухе выражают обыкновенно, означая его влажность, т. е. отношение между количеством воды, находящейся действительно в воздухе, и тем, которое могло бы находиться в воздухе при той температуре, какую он имеет. В 1 м³ (или 1 000 000 см³, или 1000 л, или 0.103 кубической сажени) воздуха может находиться при 0° только 4.8 г воды, при 20° около 17.0 г, при 40° около 50.7 г; следовательно, если бы при 20° 1 м³ заключал только 10.2 г, тогда влажность его была бы $\frac{10.2}{17.0} = 0.6$; если бы при 0° содержалось только 2.88 г, то все-таки влажность была бы равна $\frac{2.88}{4.8} = 0.6$. Такова и есть обыкновенная степень влажности воздуха. Меньшее содержание паров, чем 0.4 влажности, ощущается как сухость воздуха. Воздух же, содержащий 0.8 и более влаги, считается уже сырым.

Водяные пары образуются и внутри земли, что очевидно при вулканических извержениях, причина которых, по крайней мере отчасти, состоит в скоплении водяных паров и газов, имеющих усиленное давление.

Вода в жидком виде образуется на земле от сгущения паров. Падающая вода проникает в землю, собирается в ручьи, озера, реки, моря и океаны. В земле она пропитывает проницаемые

ею слои, течет по непроницаемым в виде подземных ключей, впитывается из нее корнями растений, которые в свежем виде содержат от 40 до 80% воды по весу. Таково же содержание воды и в животных. Жидкая вода поэтому неизбежна для жизни животных и растений и составляет весьма существенную часть их пищи.

В твердом виде вода является как снег, лед или между ними промежуточные формы, какие замечаются на горах, покрытых вечными снегами. В ледниках и странах полярных лед составляет горную породу, часть твердой земной коры, но постоянно изменяющуюся в воду и вновь происходящую в ледниках из снега, падающего на вершины гор, а под полюсами, сверх того, и от замерзания воды океанов.

Вода океанов и морей, вода рек, источников, озер и колодцев содержит в своем растворе многие другие вещества, по преимуществу же соли, т. е. вещества, подобные обыкновенной поваренной соли и по своим физическим свойствам и по своим главным химическим превращениям. Притом количество и качество солей в разных водах неодинаково. Всякий знает, что есть воды пресные, соленые, железные, серные и т. д. Присутствие 4% солей (т. е. в 100 частях морской воды по весу 4-х частей соли) в морской воде делает ее негодною к употреблению в пищу, горько-соленою на вкус. Пресная вода содержит подобные же соли, но в меньшем количестве. Их присутствие легко доказать простым выпариванием воды в сосуде. При выпаривании вода улетучивается в виде паров, а соли остаются. Оттого-то внутри самоваров, паровых котлов и т. п. сосудов, в которых испаряют воду, со временем оседает на стенки твердая кора (накипь), состоящая из солей, бывших в воде.

Они содержатся в текучей воде, потому что эта вода образуется чрез собрание дождевой воды, просачивающейся чрез землю. При этом просачивании вода растворяет некоторые землистые части. Так, вода, просачивающаяся и текущая чрез солончаковую землю, пропитывается солью, и оттого в некоторых местностях являются соляные ключи.

Дождевая и снеговая вода гораздо более чисты, чем речная и ключевая вода. Причина этого состоит в том, что снег и дождь суть не что иное, как сгущенный водяной пар, а в пар не переходят соли, подмешанные к воде. Впрочем, проходя и оставаясь в воздухе, дождевая и снеговая вода успевает захватывать пыль, носящуюся в воздухе, и растворять в себе воздух, так что в дождевой воде всегда заключается в растворе воздух. Тот же воздух заключается и в пресной и соленой воде. Доказать его присутствие можно нагреванием холодной воды в сосуде

Прежде чем вода закипит, на внутренних стенках сосуда можно увидеть множество пузырьков газа. Пузырьки эти появляются при нагревании потому, что теплая вода растворяет меньше газов, чем холодная. При кипении воды все эти пузырьки вырываются из жидкости, вода становится отварною, т. е. не содержащею в себе растворенных газов. В природе встречаются иногда источники минеральной воды, вытекающей из глубины и содержащей в растворе много газов. Вытекая на поверхность, вода таких источников пенится и искрится, как шипучее вино. Это зависит от того, что она выделяет из себя часть растворенных газов, а выделяет она растворенные газы потому, что газы растворились в воде на большой глубине, следовательно, под давлением (наверху стоящего слоя воды) гораздо бо́льшим, чем обыкновенное атмосферное давление. Газы тем растворимее в воде и всякой другой жидкости, чем больше давление, под которым происходит растворение.

Из сказанного выше очевидно то большое значение, которое имеет вода для жизни земли, животных и растений. Не маловажно также ее значение в техническом отношении. Потому мы сделаем здесь несколько замечаний о составе, свойствах и применениях воды, встречающейся в природе, имея в виду малые размеры нашей книги.

Падающая **из атмосферы вода** содержит в своем растворе газы воздуха, азотную кислоту, аммиак, органические соединения, соли натрия, магния и кальция и механическую подмесь пыли, носящейся в воздухе. Содержание этих и некоторых других составных частей весьма изменчиво. Даже в начале и конце одного падающего дождя замечаются изменения, нередко весьма значительные. Так, например, Буссенго определил в одной порции дождя, в кубическом метре, содержание 3.7 г аммиака, а в последней части того же дождя было только 0.64 г. Вода всего дождя содержала средним числом в каждом кубическом метре 1.47 г аммиака. Средним числом в кубическом метре дождевой воды, по исследованиям Барраля, заключается 3.48 г аммиака, 12.65 г азотной кислоты, т. е. все количество азота, находящегося в дождевой воде, падающей в течение года на десятину, по его исследованиям, не более 1.5 кг. Впрочем, исследования других наблюдателей дают числа гораздо бо́льшие. Так, например, Бино показывает, что в течение года среднее содержание в кубическом метре падающей воды аммиака равно 6.8 г и азотной кислоты 1.0. По исследованиям Бредшнейдера, вода в течение круглого года доставляет одной десятине земли до 15 кг азота в виде соединений его.[1] Содержание солей в дождевой воде, как и в воздухе, несомненно доказано, но оно незначительно и изменчиво. Однако Маршан в 1 м³ снеговой воды нашел 15.63, а в дождевой 10.07 г сернонатровой соли. Смит показал, что после тридцатичасового дождя, шедшего раз в Манчестере, в 1 м³ дождевой воды содержалось еще 34.3 г солей. В дождевой воде нашли значительное количество органических веществ, а именно даже до 25 г в 1 м³. Общее содержание твердых веществ

[1] По среднему выводу из наблюдений, сделанных в немецких сельскохозяйственных станциях в последние годы, оказывается, что десятина земли получает 13.5 кг азота в год в виде дождя и снега. Это почти 33 наших фунта на десятину.

в такой воде простирается до 50 г в 1 м³. Содержание газов в дождевой воде значительно отличается от содержания их в речной и всякой другой текучей воде. В дождевой воде обыкновенно очень мало углекислого газа, тогда как в проточной его находится значительное количество. Происхождение всех подмесей в дожде и снеге зависит от того, что они проходят длинный путь по воздуху, из которого и увлекают различные в нем находящиеся вещества. Рассматривая питание растений, необходимо иметь в виду вещества, приносимые водою в почву.

Речная вода, собирающаяся из ключей, обыкновенно содержит значительное количество твердых составных частей. Обыкновенно в 10 000 весовых частей речной воды содержится от 0.5 до 16.0 весовых частей солей. Так как кубический метр воды весит 1 000 000 г, то, значит, в дождевой воде содержится иногда столько же (50) солей и других подмесей, как и в текучей воде. Это может происходить в тех случаях только, когда площадь земли, с которой собирается вода, будет иметь быстрые склоны, составленные из пород, дающих мало растворимых веществ. Ближе к источникам вода будет чище, чем вдали от них, в особенности это заметно в горных источниках. Это зависит от того, что, протекая далее, вода делается менее чистою от подмесей, попадающих с берегов, и от того, что она отчасти испаряется, следовательно, относительное содержание этих подмесей увеличивается. Содержание твердых веществ в некоторых известных реках, а именно в 1 м³, или в 1 000 000 см³, есть следующее: в Доне 124 (Шмидт), в Луаре 135 (Девилль), в р. св. Лаврентия 170 (Гунт), в Роне 182 (Девилль), в Днепре 187 (Гюиллемен), в Дунае от 117 до 234 (многие исследователи), в Рейне от 158 до 317, в Сене от 190 до 432, в Темзе от 450 до 400, в самом Лондоне в верхних ее частях 387, а в нижних до 1617, в Ниле 1580, в Иордане 1052. Наша Нева характеризуется чрезвычайно малым содержанием твердых подмесей. По исследованиям Траппа, в 1 м³ невской воды находится 32 г негорючих и 23 г органических веществ, т. е. всего около 55 г. Это одна из самых чистых вод, какие только известны в реках. В доказательство влияния берегов и тех нечистот, которые с них попадают, из исследований того же ученого можно привести, что вода Фонтанки содержит в себе уже 36 г негорючих и 25 г органических веществ, т. е. всего 61 г; Екатерининский канал содержит 66 г; вода Ладожского озера содержит в 1 000 000 г, или в 1 м³, 27 г неорганических и 20 органических веществ, т. е. всего 47 г. Различие, замечаемое в содержании твердых веществ в воде, зависит от количества воды в реке и от количества падающих дождей, а также и от времени года, что весьма понятно, потому что при различной температуре из почвы вода будет извлекать неодинаковые количества твердых составных частей. Большое содержание веществ в речной воде, а в особенности содержание в ней некоторых органических веществ, происшедших от попадающих в воду гниющих веществ, делает воду многих рек негодною к употреблению. В этом отношении замечательны исследования Томсона и других английских химиков над водою Темзы. В 1 м³ этой воды содержание в граммах, начиная с верховьев, следующее: в Воксале во время прилива 1462 части, а во время отлива 387; около лондонского моста в прилив 1617, а в отлив 458; в Гриниче во время отлива уже 1366. В особенности при этом быстро возрастает количество органических веществ; если возьмем время отлива, то в Воксале 62 г органических веществ, у лондонского моста 105, а в Гриниче 277. Напротив того, содержание механических подмесей, висящих в воде, не растворимых в ней, изменяется почти обратно.

Большая часть растворимых веществ в речной воде состоит из солей извести. 100 частей твердого остатка содержит углеизвестковой соли в воде Луары 53%, в воде Темзы около 50%, Эльбы 55%, Вислы 65%, точно

так же, как и Дунай, Рейна от 55 до 75%, Сены 75%, Роны от 82 до 94%. Вода Невы содержит в 1 м³ 15.25 г углеизвестковой соли, 7.4 углемагнезиальной соли, 1.6 поваренной соли, 2.4 сернонатровой соли, 1.3 сернокалиевой соли, 1.2 углежелезистой соли, 2.6 хлористого алюминия и 0.5 кремнезема. Следовательно, в 100 частях солей заключается в невской воде около 48% углеизвестковой соли. Такое значительное содержание углеизвестковой соли в проточной воде весьма понятно из того, что вода, содержащая в своем растворе углекислый газ, весьма легко растворяет углеизвестковую соль, всюду находящуюся на поверхности земли. Она легче растворяется, чем многие другие составные части земли. Из этого будет понятно, что растворение углеизвестковой соли водою, совершавшееся в долгое время существования земли, могло послужить поводом к образованию огромных пластов углеизвестковой соли, отлагавшейся на дне морском. Вода уносит из почвы эту соль в реки и океаны. В этих последних углекислый газ испаряется, и большая часть углеизвестковой соли садится на дно моря. Содержание углеизвестковой соли в воде придает ей жесткость, о которой будет далее сказано. Кроме углеизвестковой соли, в речной воде содержится значительное количество других известковых солей, как то серноизвестковая соль, которая в таком случае осаждает гипс как накипь в паровых котлах. Впрочем, обыкновенно накипь содержит углеизвестковую соль. Кроме того, в воде содержатся магнезия, кремнезем, хлор, натрий, калий, глинозем, азотная кислота и марганец. Содержание солей фосфорной кислоты до сих пор не определялось с полнотою во всякой речной воде, но содержание солей азотной кислоты доказано с достоверностью почти во всех видах хорошо исследованной речной воды. Количество фосфороизвестковой соли не превышает 0.4 г в воде Днепра, в донской воде не более 5 г. В воде Сены содержится около 15 г соли азотной кислоты, в воде Роны около 8. Содержание аммиака, однако, гораздо меньше. Так, в воде Рейна около 0.5 г в июне месяце, а в октябре только 0.2; столько же и в воде Сены. Это содержание гораздо меньше, чем в дождевой воде. Несмотря на это ничтожное количество, один Рейн — река еще не очень значительная — в течение 24 часов уносит в океан 16 245 кг аммиака. Замечаемая разность в содержании аммиака в дождевой и речной воде зависит от того, что почва, чрез которую проходит дождевая вода, обладает способностью удерживать аммиак, как и многие другие вещества: фосфорную кислоту, соли калия и т. п.

Содержание газов, растворимых в речной воде, гораздо более постоянно, чем твердых составных частей. Один литр, или 1000 см³ воды содержит обыкновенно от 40 до 55 см³ газа, измеренного при нормальных условиях. Зимою содержание газов больше, чем летом и осенью. Принимая, что в литре содержится 50 см³ газа, можно вывести, что они состоят средним числом из 20 объемов азота, 20 объемов углекислого газа (происходящего, по всей вероятности, из почвы, но не из атмосферы) и из 10 объемов кислорода. При меньшем содержании отношение изменяется почти одинаково, в большинстве случаев, однако, углекислый газ преобладает. Многие воды чистых глубоких и быстрых рек содержат меньше углекислого газа, что показывает их быстрое образование из атмосферной воды и то, что они не успели, чрез долгое протекание, поглотить достаточно углекислого газа, заключающегося в воздухе в незначительном количестве. Так, например, в воде Рейна, близ Страсбурга, Девиль нашел углекислоты 8, азота 16 и кислорода 7 см³ в литре. Очевидно, что вода есть отличный поглотитель углекислоты.

Вода источников образуется из дождевой воды, проникшей чрез почву. Часть павшей воды, конечно, испаряется непосредственно на поверхности

земли и растительности, на ней находящейся. Исследования показали, что из 100 частей падающей на землю воды только 36% ее утекает в море, остальные 64% испаряются и протекают далеко под землею. Собирание воды посредством прудов, обыкновенных колодцев и артезианских колодцев основывается на извлечении подземной воды. Протекая под землею по непроницаемым для воды пластам, вода вытекает во многих местах на поверхность в виде ключей и источников, температура которых определяется глубиною, по какой протекает такая вода. Глубоко проникающие под землю источники могут нагреваться весьма значительно, и оттого являются нередко минеральные источники, имеющие температуру до 30°. Известны также источники с гораздо большею температурою. Так, например, один кавказский источник имеет температуру 90°. В этом последнем случае вода нагревается, по всей вероятности, вследствие проникания вблизи пород, нагретых действием вулканических влияний. Состав ключевой воды весьма разнообразен. Если ключевая вода содержит такие вещества, которые придают ей особый вкус, и особенно, если эти вещества принадлежат к разряду таких, которые находятся только в ничтожном количестве в проточной воде или вовсе в ней не находятся, тогда ключевая вода носит название **минеральной**. Многие из таких вод употребляются для излечения болезней, хотя до сих пор еще нельзя с достоверностью сказать, чтобы именно воды минеральных источников, по крайней мере многих, оказывали особое действие на организм. Минеральные воды разделяют, смотря по составным частям, в них находящимся, на соленые воды, содержащие нередко большое количество поваренной соли; на щелочные воды, содержащие углещелочные соли; горькие воды, содержащие магнезию; железные воды, содержащие в растворе углежелезистую соль; газовые воды, богатые углекислым газом, и на серные воды, содержащие сероводород. В прилагаемой таблице приведен анализ некоторых минеральных источников, известных своими целебными свойствами.

Количество некоторых веществ, содержащихся в некоторых русских и иностранных минеральных водах, выражено в миллионных долях по весу.[1]

---

[1] Обыкновенно выражают состав минеральных вод количеством гранов в 16 унциях аптекарского веса, т. е. в 7680 гранах. Чтобы найти по миллионным долям содержание в граммах, должно число первых умножить на 1 000 000 и разделить на 7680 или умножить на 130 (почти). Мы выразили содержание в миллионных долях, потому что эта система (граммы в кубическом метре) принята для всех других вод и особенно потому, что при ней избегаются мелкие дроби, точность же анализа обыкновенно не превышает миллионных долей. В известковых, магнезиальных и калиевых солях обыкновенно находятся соли серной, угольной и хлористоводородной кислот. Должно заметить, что распределение кислот и оснований по их взаимному соединению в природных сортах воды, как и во всяких смешанных растворах, имеет много произвольного, потому что анализ дает только количество оснований и кислот, но не солей. Количество последних вычисляется по данным анализа.

Серные воды (содержащие сернистый водород) узнаются по запаху гнилых яиц и по тому, что дают с солями свинца черный осадок: от них серебряные вещи чернеют. Газовые углекислые воды, содержащие углекислый газ в избытке, на воздухе кипят, имеют острый вкус, красят лакмусовую бумажку в слабокрасный цвет. Соленые воды оставляют при испарении большой остаток твердых веществ, растворимых в воде и имеющих

	Известковых солей	Хлористого натрия	Серно-натровой соли	Углекислой соли	Углежелезной соли	Иодистого и бромистого калия	Других солей калия	Солей магния	Кремнезема	Углекислого газа	Сернистого водорода	Всего твердых составных частей
I	1 928	—	152	—	—	—	24	448	152	1 300	80	2 609
II	816	386	1 239	26	9	—	43	257	46	1 485	—	2 812
III	1 085	1 430	1 105	—	—	4	90	187	65	1 326	11	3 950
IV	343	3 783	16	3 431	—	—	14	251	112	2 883	—	7 950
V	3 406	15 049	—	—	17	2	—	1 587	229	—	76	20 290
VI	352	3 145	—	95	1	35	50	260	11	20	—	3 970
VII	308	1 036	2 583	1 261	4	—	—	178	75	—	—	5 451
VIII	1 726	9 480	—	—	26	40	120	208	40	—	—	11 790
IX	551	2 040	1 150	999	30	—	1	209	50	2 740	—	4 070
X	285	558	279	3 813	7	—	—	45	45	2 268	—	5 031
XI	340	910	(Солей серножелезной . . . 1 020 и серноглиноземной . . 1 660)					940	180	(Кислот серной . . 2 550 и соляной . 330)		

I. Сергиевские серные воды Самарской губернии, Бугурусланского уезда (температура 8° Ц): анализ Клауса. II. Железноводская вода источника № 10 близ Пятигорска на Кавказе; по анализу Фрицше (температура 22°.5). III. Александровский щелочносерный источник в Пятигорске (температура 46°.5); среднее из анализов Германа, Зинина и Фрицше. IV. Бугунтукский щелочный источник № 17 около Пятигорска на Кавказе (температура 21°.6); по анализу Фрицше. V. Соленая вода Старой Руссы, Новогородской губернии; анализ Нелюбина. VI. Вода петербургского артезианского колодца, что на фабрике государственных бумаг; анализ Струве. VII. Шпрудель в Карльсбаде, в Богемии (температура 73°.7); анализ Берцелиуса. VIII. Крейцнахский источник (Eisenquelle) в прусских Рейнских провинциях (температура 8°.8); анализ Бауера. IX. Зельтская газовая вода (eau de Seltz) в Нассау; анализ Генри. X. Вода Виши во Франции; анализ Бертье и Пюви. XI. Источник Paramo de Ruiz в Новой Гренаде; анализ Леви; отличается свободными кислотами.

Вода колодцев нередко бывает весьма чистою, в особенности при песчаной почве, но часто, особенно же в населенных местностях, она отличается весьма большим содержанием различных веществ. Так, например, известны колодцы, содержащие в кубическом метре более 1000 г твердых составных частей. Особенно богата колодезная вода населенных местностей солями азотной кислоты, что зависит от того, что различные азотистые остатки в таких местах падают на землю, омываются водою, окисляются и дают соли азотной кислоты. Содержание газов в колодезной воде обыкновенно незначительно. Преобладает всегда углекислый газ, кислорода же и азота, в особенности первого, нередко очень мало, что зависит от того, что он идет на окисление веществ, чрез которые просачивается вода.

Морская вода содержит нелетучих составных частей больше, чем все виды обыкновенных пресных вод. Это объясняется тем, что притекающие в море воды оставляют свои составные части в морской воде, тогда как с поверхности ее удаляется большое количество воды чрез испарение. Таким образом в морях растворы веществ, уносимых водою из земли, становятся более и более крепкими, хотя часть веществ уносимых и выделяется при этом испарении в виде осадков, не могущих уже содержаться в растворе при удалении части воды. Даже удельный вес морской воды весьма значительно отличается от веса чистой воды. Он обыкновенно равен 1.02, но в этом отношении, равно как и относительно содержания солей, морская вода из разных морей и разной глубины представляет довольно замечательное различие. Достаточно, например, указать, что в 1 м³ воды содержится твердых составных частей (в граммах) следующие количества: в венецианских лагунах 19 122, в ливорнской гавани 24 312, в Средиземном море, около Сетта, 37 655, в Атлантическом океане от 32 585 до 35 695, в Тихом океане от 35 233 до 34 708. В закрытых морях, не сообщающихся или весьма далеко сообщающихся с океаном, различие нередко еще больше. Так, в Каспийском море 6300 г, в Черном море 17 700, также и в Балтийском, в Мертвом море 22 300 г. В морской воде содержится более всего поваренной соли, а именно в 1 м³: от 25 000 до 31 000 г поваренной соли, хлористого магния от 2600 до 600 г, серномагнезиальной соли от 1200 до 7000 г, серноизвестковой соли от 1500 до 600 г, хлористого калия от 10 до 700 г. Вода океанов Северного, Атлантического и Тихого в 1 м³ содержит около 26 000 г поваренной соли. Океанная вода, имея возможность смешиваться и перемешиваясь посредством постоянных океанических течений, представляет гораздо меньше изменений в своем составе, чем вода морей более или менее закрытых и средиземных. Весьма замечательно малое содержание в морской воде органических веществ и особенно солей фосфорной кислоты. Последнюю даже многие испытатели не могли доказать с достоверностью в воде, так ее содержание мало, но другие нашли от 30 до 50 г в кубическом метре; а между тем морские растения и животные содержат ее в весьма большом количестве, что показывает весьма ясным образом способность, свойственную растительным тканям, поглощать известные составные части из воды. Рассеянные в ничтожных количествах в морской воде — иод, бром и фосфорную кислоту — морские растения, в некоторых местах необыкновенно изобильные в океанах, скопляют в значительной массе, так что пепел таких морских растений может служить даже для получения этих веществ. Близ берегов морская вода бедна содержа-

соленый вкус. Железные воды имеют вкус чернил и окрашиваются черным цветом от настоя чернильных орешков; оставаясь на воздухе, они выделяют обыкновенно осадок бурого цвета. Обыкновенно характер минеральных вод смешанный.

нием твердых веществ, что весьма понятно, тем больше, что берега, как всякая земля, способны удерживать из воды твердые составные части, по крайней мере некоторые, а особенно потому, что с берегов собирается пресная вода, стекающая в моря. Бедность солями средиземных морей особенно ясно видна по исследованиям Струве и Гебеля над водою Балтийского моря; в Зунде, на шведской его стороне, они нашли в 1 м³ от 492 до 2043 г твердых остатков а в Рижском заливе от 5787 до 7127 г остатка, тогда как океаны содержат до 33 000 г твердых веществ в кубическом метре воды.

Известно, что **воду для** практического **употребления** различают пресную и соленую, годную к употреблению и негодную, мягкую и жесткую, свежую и тухлую. Эти различия зависят от количества и качества составных частей, в воде находящихся. Так, например, вкус воды весьма значительно зависит от содержания в ней растворенных газов. При кипячении из воды выделяются газы, и всякий знает, что отварная вода имеет даже после охлаждения, пока она еще не успела поглотить из воздуха газообразных веществ, совершенно особый вкус, чем свежая, содержащая значительное количество газов. В этом отношении очень поучительны следующие два примера. Гренельский артезианский колодец в Париже в первое время своего открытия давал воду, от которой животные и люди страдали. Оказалось, что эта вода не содержит в себе кислорода и вообще газообразных веществ содержит мало. Лишь только ее заставили протекать каскадом, она во время своего падения успевала насытиться или поглотить воздух и тогда сделалась совершенно годною к употреблению. Для далеких морских путешествий в настоящее время обыкновенно не берут или берут только малое количество пресной воды, потому что она при сохранении портится, тухнет, органические вещества ее изменяются. Ныне обыкновенно такую воду получают на кораблях непосредственно чрез перегонку морской воды. Это особенно удобно в тех случаях, когда плавание совершается на пароходах, потому что для движения паровой машины испарение уже производится. Перегнанная вода не содержит более морских солей и потому годится для непосредственного употребления, но она весьма невкусна и имеет свойства отварной воды. Чтобы сделать ее пригодною к употреблению, к ней прибавляют некоторых солей, обыкновенно в пресной воде заключающихся, и ее заставляют протекать тонкою струею, чтобы она насытилась составными частями воздуха, т. е. поглотила бы газы. Когда вода стоит долгое время в теплом месте, то она теряет свой освежающий вкус, между прочим, потому, что лишается газообразных составных частей и преимущественно углекислого газа, придающего воде вкус и особое действие.

Хорошею водою для питья может считаться только та вода, которая при своей свежести, т. е. содержании газообразных веществ воздуха, содержит органические и минеральные вещества только в определенном незначительном количестве. Особенно в этом отношении вредны два вида воды: весьма жесткая и тухлая. Жесткою водою называется такая, которая содержит много минеральных составных частей и преимущественно много извести. Такая вода, вследствие содержания извести, не дает пены с мылом, не разваривает овощей, дает много накипи в сосудах. Она при значительной мере жесткости положительно вредна для питья, что видно из многих примеров в большом виде, показавших, что после проведения в города вместо жесткой воды мягкой смертность уменьшается. В особенности жесткая вода развивает болезни легких.[1] Тухлая вода содержит значительное

[1])Жесткая вода, равно как и тухлая, напротив того, могут быть

количество измененных органических веществ, в природе преимущественно растительных, а в населенных местах, особенно среди городов, преимущественно животных остатков. Такая вода приобретает неприятные запах и вкус, чем особенно характеризуются стоячие воды болот и некоторых колодцев, находящихся в жилых местностях. Такая вода особенно вредна во время эпидемических болезней. Ее отчасти очищают, пропуская чрез уголь, который удерживает и вещочие составные части и некоторые органические вещества, а также и некоторые минеральные. Можно ее также до некоторой степени очищать прибавлением квасцов, которые способствуют в то же время при долгом стоянии образованию осадков из мутной воды. Но самое лучшее средство для очищения такой воды составляет минеральный хамелеон (марганцовокислая или марганцовосодовая соль). Раствор этого вещества даже при очень большом разбавлении красного цвета. Будучи прибавлен к тухлой воде, минеральный хамелеон вполне разрушает органические вещества, окисляя их. Прибавленный к воде в таком количестве, чтобы сообщить ей чуть заметный розовый оттенок, он изменяет большинство органических веществ. Особенно полезно прибавлять немного хамелеона к нечистой воде во время эпидемий.

Содержание 1 г в литре, или 1000 г в кубическом метре, каких бы те ни было веществ уже делает воду мало пригодною и даже вредною к употреблению как питья для животных (для растений обратно), все равно — органические вещества или минеральные в ней преобладают. Содержание 1% хлористых металлов делает воду совершенно ясно соленою, и такая вода производит жажду, вместо того чтобы утолять ее. Особенно неприятно содержание магнезиальных солей, имеющих противный горький вкус, от чего зависит особый вкус морской воды. Большое содержание солей азотной кислоты случается всегда только в воде весьма нечистой и обыкновенно вредно, потому что показывает на присутствие изменяющихся животных веществ.

Чтобы узнать негодную воду, иногда достаточно одного взгляда на ее массу. Буро-желтый цвет воды от органических веществ, обыкновенно сопровождаемых присутствием большого количества щелочей. В этом последнем случае извести обыкновенно мало. Жесткая вода обыкновенно представляет зеленовато-голубой цвет. Чтобы узнать жесткость воды, употребляют мыльную воду, предварительно составив спиртовый раствор мыла и установив по пробе отношение между содержанием извести в воде и количеством мыльной воды, производящим при взбалтывании пену. Прибавив мыльный раствор в малом количестве, например 0.5 $см^3$ к 50 $см^3$ совершенно чистой воды, при взбалтывании получают пену. Возьмем теперь воды, хоть 50 $см^3$, нарочно приготовленной с содержанием 200 г извести в кубическом метре (или 0.2 г в литре), или 0.01 в 50 $см^3$, и станем прибавлять к ней нашей мыльной воды, пока при взбалтывании не получится пена. Положим, израсходуется для этого 20.5 $см^3$ мыльной воды. Значит, расход 20 $см^3$ мыльной воды на 50 $см^3$ жесткой воды показывает содержание 200 г в кубическом метре. Если теперь возьмем какую-либо воду, жесткость которой хотим испытать, то ее нужно взять опять 50 $см^3$ и приливать мыльную воду, пока не получится при взбалтывании пена. Положим, израсходуем всего 5.5 $см^3$ мыльной воды; из них 0.5 потребовалось для получения пены, а 5 пошло на разложение с известковыми (и магнезиальными) солями. Значит (по пропорции $200 : x = 20 : 5$),

---

полезны для орошения растений, ибо содержат питательные начала, для их роста необходимые. Содержание азотистых веществ здесь очень важно.

в испытуемой воде содержится 50 г известковой соли на кубический метр.[1]

Жесткую воду делают мягкою, т. е. годною для многих употреблений, и менее вредною, многими способами. Нередко советуют употреблять для этого прибавление извести, что основывается на том, что в воде находящаяся известь удерживается содержащеюся в ней излишнею угольною кислотою. Прибавленная известь соединяется с этою свободною угольною кислотою, сама осаждается и осаждает таким образом и углеизвестковую соль, отнимая растворяющую углекислоту. Нужно только, чтобы извести не был прибавлен избыток, что требует особенной осторожности, а потому способ этот не годится для общего употребления. Корнут предложил для этой цели прибавлять к воде растворимого стекла, которое содержит кремнеземистый натр и осаждает известь в виде кремнеземистой извести. Замечательно, что при вымораживании жесткость воды весьма значительно уменьшается, если собирать только один лед. Лед более чист, чем взятая вода. Прибавление соды, квасцов, хлористого бария, крахмала, просто картофеля, различных каменистых веществ и т. п. к воде, дающей много накипи, оказывается очень полезным.

Содержание воздуха в воде может быть узнано простым опытом: в воде, не содержащей кислорода воздуха, рыба задыхается — умирает. Для определения количества и состава газов, заключающихся в воде, ее кипятят в колбе (вполне налитой водою), снабженной газоотводной трубкой, проходящей в цилиндр со ртутью, поставленный в ртутную ванну. При кипячении воды газы выходят из нее и собираются в цилиндре над ртутью. Воду, перебрасываемую вместе с газом, необходимо собрать и вновь прокипятить, потому что она удерживает газы. Выделенные газы, собранные над ртутью, можно измерить и исследовать. Обыкновенно в хорошей воде до 3 объемных процентов газов. Вода, содержащая воздух, необходима не только для жизни животных, но и для растений, что полезно иметь в виду при поливке растений водою. Растворенные в воде газы содействуют образованию питательных для растений растворов, поглощаемых ими из земли.

Доставление воды хороших качеств для жителей населенных местностей, особенно городов, уже в древности было предметом общих попечений. В настоящее время множество уже городов снабжено водою, проводимою иногда издалека, но годною к употреблению. На каждого жителя идет средним числом ежедневно от 50 до 200 л и даже более, что изменяется по месту. Для проведения воды нередко устраивают водоподъемные насосы и водопроводы, весьма ценные, но имеющие большое гигиеническое значение в том случае, если посредством их негодная к употреблению или вредная вода заменяется чистою. Смертность всегда в этих случаях значительно уменьшается. Нередко, однако, прибегают к очищению воды, мало пригодной, или в особых больших сооружениях, когда вода доставляется водопроводами, или также домашними средствами в так называемых водочистительных машинах. Во всяком случае такое очищение состоит в процеживании чрез вещества, способные пропускать воду, как то: куски

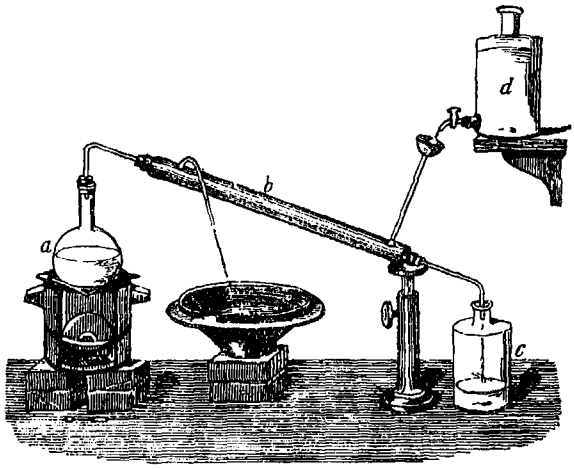
[1] Англичане берут 16 гранов (1 английский гран равен 0.065 г) известкового шпата, растворенного в соляной кислоте и разбавленного до одного галлона (4.543 л) водой. Значит, в галлоне будет содержаться 16 гранов известкового шпата, или углеизвестковой соли. Вода с таким содержанием извести обозначается водой, имеющей 16° жесткости, разбавленная вдвое — 8° жесткости и т. д. На основании этого определяют градус, или степень жесткости.

камней, песок, шерсть, различного рода ткани, в особенности шерстяные, бумажные волокна и различные пористые камни. Простое процеживание в этих случаях удаляет почти только одни механические подмеси. Для того чтобы удалить запах и некоторые растворимые в воде вещества, необходимо для процеживания употреблять уголь, который их способен поглощать. Впрочем, большинство веществ, употребляющихся для процеживания, удаляет, подобно углю, некоторые составные части, растворенные в воде. В особенности легко удаляются некоторые соли. Обыкновенно при процеживании уменьшается количество газов, находящихся в воде. Распределение и устройство цельных снарядов столь разнообразно и в некоторых случаях столь просто, что мы считаем возможным не распространяться об этом предмете. Заметим только, что самое простое и хорошее цедильное средство для нечистой воды составляет воронка, наполненная слоями чистого крупного песка и угля. Их должно по временам переменять.

Говоря о применении воды, нельзя не сказать несколько слов об употреблении льда, составляющего необходимую принадлежность почти всюду, в особенности в жаркое время года. В этом отношении необходимо обратить внимание на способы сохранения льда и способы его приготовления. Очевидно, что для сохранения необходимо лед устранить от непосредственного действия не только солнечных лучей, но даже всякого движения теплого воздуха. Оттого хранилище льда должно окружать всевозможными худыми проводниками тепла, как то: соломою, древесными опилками, различного рода оческами, двойными постройками, так чтобы между двумя стенками оставался незыблемый слой воздуха. Это особенно легко достигается при употреблении подземных погребов. Искусственное получение льда сделалось в последнее время весьма распространенным. Оно основывается на средствах произведения холода, а именно: или на испарении воды под низким давлением, или на испарении других, легко летучих веществ (прибор Карре, о котором будет говорено при аммиаке), или на растворении некоторых веществ, поглощающих притом значительное количество тепла, как, например, азотноаммиачной соли, или на расширении воздуха, который охлаждается, если быстро увеличивается в объеме.

Из предыдущего уже видно, как должно поступать для **очищения воды**, т. е. для получения воды в отдельности от обыкновенных ее подмесей: воду должно перегонять (стр. 39—42), т. е. кипятить и собирать охлажденный пар, чтобы отделить от нее нелетучие соляные части, а потом должно прокипятить, чтобы удалить воздух, растворяющийся в воде при перегонке. Такая вода, оставаясь на воздухе, все-таки со временем поглощает воздух, пыль, носящуюся в воздухе, отчасти растворяет вещество (стекло, но не платину) того сосуда, в котором ее хранят, словом, становится уже не вполне чистою. Таким образом весьма затруднительно иметь совершенно химически чистую воду. Впрочем, количество подмесей в перегнанной (дестиллированной) и прокипяченной, но стоявшей воде уже столь незначительно, что не оказывает почти влияния на свойства воды. Для перегонки воды употребляют различные кубы с холодильниками. Обыкновенно для этого служат медные кубы,

внутри луженые, т. е. покрытые оловом, или лучше прямо оловянные (по крайней мере холодильники), потому что олово не изменяется ни от воздуха, ни от воды, как большая часть металлов. В малом виде перегонку воды можно производить в стеклянной реторте с приемником, как изображено на фиг. 37. При перегонке воды, кроме воздуха, остается в ней и некото-



Фиг. 37. В колбу *a* наливается нечистая вода и колба нагревается на углях или каким-либо другим способом. В горло колбы вставлена пробка со стеклянною трубкою, отводящею водяные пары в холодильник *b*. Сгущенная в нем вода собирается в приемник *c*. Для того чтобы охлаждение совершалось во все время перегонки, трубка, проводящая пар, окружена другою трубкою. В пространство между ними вливается из сосуда *d* холодная вода. Вода, нагревшаяся в холодильнике, вытекает в подставленную чашку.

рое количество улетучивающихся подмесей (особенно органических), а стенки перегонных снарядов из стекла отчасти разъедаются водою, и часть, хотя малая, вещества их, делает воду не вполне чистою, при ее выпаривании получается остаток.[1] А между тем для некоторых физических и химических исследований требуется совершенно чистая вода. Для получения ее

[1] Один из первых мемуаров Лавуазье (1770) относился к этому вопросу. Он исследовал получение землистого остатка при перегонке воды, чтобы решить, возможно ли, как утверждали, превратить воду в землю, и нашел, что получаемый остаток происходит от действия воды на стенки сосуда, а не от воды. Это он доказал прямым взвешиванием.

к дестиллированной воде прибавляют розового раствора минерального хамелеона (марганцовопоташной соли) до тех пор, пока не сообщится слаборозовый отлив ее всей перегнанной воде. При этом разрушаются (переходят в газы и нелетучие вещества) органические вещества, находящиеся в воде. Излишек хамелеона не вредит, потому что при следующей перегонке он остается в перегонном снаряде. Новую перегонку должно тогда производить в платиновой реторте с платиновым же приемником. Платина есть металл, нисколько не изменяемый ни воздухом, ни водою, и потому от него ничего не переходит в воду. Полученная в приемнике вода содержит еще воздух. Ее нужно прокипятить в течение долгого времени и охладить после того в безвоздушном пространстве, под колоколом воздушного насоса. Чистая вода при выпаривании не дает никакого остатка, не изменяется нисколько, как бы долго ее ни хранили; в ней не развивается со временем плесень, как в воде, раз перегнанной или нечистой; она при нагревании не дает пузырьков газа, от капли хамелеонного раствора приобретает его цвет. Вот немногие признаки, какими можно узнать совершенную чистоту воды.

Только очищенная вышеописанными способами вода имеет постоянные **физические** и химические **свойства.** Например, только для такой воды 1 см^3 весит ровно 1 г при 4°Ц, т. е. удельный вес только такой чистой воды равен 1.0000 при 4°Ц. Удельный вес нечистой воды выше, чем для чистой воды, даже при содержании одних газов в растворе, что зависит от содержания в ней посторонних тел, более ее тяжелых. То же самое должно заметить и о всех других свойствах воды. Заметим при этом здесь еще раз, что химия изучает по преимуществу отдельные чистые вещества, описывает их свойства и реакции, потому все, что далее будет говориться о воде, будет относиться к химически чистой воде, а не к обыкновенной, не вполне чистой. Описывая какое-либо вещество, мы постоянно будем говорить сперва о его физических свойствах, потому что они характеризуют каждое вещество и имеют, как мы видели, важное значение при ходе реакций, а потом будем уже обращать главное внимание на реакции, каким подвергается описываемое вещество.

Вода есть одно из веществ, легко изменяющих свое состояние, легко переходящих при благоприятных условиях во все три состояния: парообразное, жидкое и твердое. В этих трех видах вода известна под названиями пара, воды и льда или снега. Вода в твердом состоянии образует кристаллы гексагональной системы, что можно видеть по форме снежинок, кото-

рые обыкновенно суть правильные звездчатые сростки многих кристаллов, а также по форме полурастаявшего, рассыпавшегося льда, плывущего весною по реке. Лед тогда рассыпается на столбики или призмы, ограниченные углами, свойственными телам гексагональной формы. Температуры, при которых вода переходит из одного состояния в другое, суть постоянные точки термометров, а именно: температура тающего льда принимается за 0°, а температуру паров, выходящих из воды, кипящей при нормальном давлении барометра (а именно в 760 мм, измеренных при 0°) принимают равною 100° по Цельзию, потому для характеристики воды как определенного химического соединения служит, между прочим, то, что она плавится при 0° и кипит при 100°. Удельный вес льда при 0° менее удельного веса воды, а именно равен 0.9175, удельный вес водяного пара при 760 мм и при 100° равен 0.0006 (вес одного кубического сантиметра в граммах), а именно плотность паров в отношении к воздуху равна 0.62, в отношении к водороду 9.

Эти данные составляют краткую характеристику физических свойств воды как отдельного тела. Для этой же цели должно прибавить, что вода есть жидкость, легкоподвижная, бесцветная, прозрачная, не имеющая ни запаха, ни вкуса. В твердом виде она дает бесцветный и прозрачный, обыкновенно некристаллический *лед*, если образуется из жидкости, и кристаллический *снег*, образованный мелкими кристалликами гексагональной формы, сросшимися между собою в звездчатые сростки (см. фиг. 20). Пары ее бесцветны и прозрачны. Скрытое ее тепло испарения = 536, плавления = 79 единицам теплоты. Переходя из парообразного состояния в жидкое, среди газов, вода дает пузырьки, образующие туман, облака и т. п. Вот такими немногими словами приходится описывать свойства большинства химических соединений, мало изученных. Эти признаки действительно достаточны для отличия воды от других тел, но они не обозначают особенностей воды, не дают представления о ней, не позволяют предугадывать ее отношений к другим телам. Подробное же описание свойств воды, как тела, изученного лучше всех других, возможно и весьма полезно не только как пример такого изучения, какое желательно для многих тел, но также и для того, чтобы понять роль этого вещества в природе и его отношения при химических превращениях. Для этой цели описываю здесь некоторые физические свойства воды в жидком и парообразном состояниях.[1]

[1] О твердом состоянии воды известно меньше, чем о двух других (по трудности изучения), а потому пришлось бы приводить отрывочные све-

Вода из всех известных жидкостей представляет наибольшее **сцепление** частиц. Действительно, она поднимается в волосных трубках выше других жидкостей, а именно, например, в два с половиною раза выше спирта, почти в три раза выше, чем эфир, гораздо выше, чем купоросное масло и т. п. В трубке, имеющей радиус в 1 мм, при 0° вода поднимается на 15.3 мм, считая от уровня жидкости до $^1/_3$ высоты мениска, при 100° на 12.5 мм. Изменение сцепления с температурою происходит очень равномерно, так что при 50° поднятие равно 13.9 мм, т. е. средней величине поднятия при 0° и 100.°. Эта равномерность не нарушается, даже приближаясь к точке замерзания, что весьма замечательно, потому что при этих температурах плотность воды изменяется иначе, чем при высших температурах. Такая равномерность изменения дает повод думать, что и при повышении температуры она будет изменяться столь же правильно или почти так же, как и при обыкновенных температурах, т. е. на 100° падение будет 2.7 мм; следовательно, при 500° высота воды должна быть только около $15.2—5\cdot2.7= = 1.7$ мм; следовательно, сцепления при этих температурах в частицах воды почти не будет. Для других жидкостей, имеющих меньшее сцепление, такое уничтожение сцепления было ясно наблюдаемо, например для эфира, но для воды о нем можем только сделать вероятное заключение.

Большое сцепление воды при обыкновенной температуре и уменьшение при возвышенной определяют многие ее свойства как физические, так и химические. Что касается до последних, то мы познакомимся с ними впоследствии. Теперь же скажем только, что при множестве химических превращений, хорошо изученных, замечается образование воды. Можно думать, что одну из причин таких химических процессов составляет большое сцепление происходящих водяных частиц. Примеры тому мы увидим в следующих главах, а теперь обратимся к описанию физических свойств воды, зависящих от сцепления. Последовательно рассмотрим следующие ее свойства: теплоемкость, расширение от теплоемкости, скрытое тепло испарения, упругость паров, количество работы, доставляемой парами воды, и внутреннюю работу испарения. Эти свойства представляют много взаимных соотношений и связи со сцеплением, свойственным воде.

Количество тепла, потребное для нагревания одной весовой части воды от 0° до 1°, т. е. на 1° Ц, называется *единицею те-*

дения, знание которых по сих пор дает мало. Впрочем, в нескольких местах мы коснемся и сведений об этом состоянии воды.

плоты, или calorie; следовательно, **теплоемкость воды** при 0° принимается равною единице. Изменение этой теплоемкости при нагревании воды весьма незначительно по сравнению с тем изменением, которое представляет теплоемкость других жидкостей. Если теплоемкость воды в жидком виде при 0° равняется единице, то при температуре 50° она равна 1.0042, при 100° равна 1.0130, при 150° — 1.0262, при 200° — 1.0440, что может быть выражено формулою $1+0.00004\,t+0.0000009\,t^2$; при нагревании от 0° до $t°$ потребуется, значит, алгебраическая сумма этих количеств тепла. При изменении температуры от 0° до $t°$ эта сумма равна $t+0.00002\,t^2+0.0000003\,t^3$. При грубых же определениях можно принять, что при обыкновенной температуре теплоемкость воды постоянно равна единице. Сравнивая теплоемкость воды и ее изменения с теплоемкостью других жидкостей, можно заметить: 1) что теплоемкость воды больше, чем теплоемкость всех других известных жидкостей; так, например, спирт при 0° имеет теплоемкость 0.5475, т. е. количество тепла, нагревающее 55 частей воды на 1°, нагревает 100 весовых частей спирта на 1°; теплоемкость скипидара при 0° равна 0.4106, эфира 0.529, уксусной кислоты 0.5274, ртути 0.033; словом, теплоемкость воды больше, чем теплоемкость всех других, до сих пор исследованных жидкостей (и даже твердых тел). Это значит, что вода есть лучший сгуститель или поглотитель тепла. Такое свойство ее имеет важное значение в природе и практике. Вода препятствует скорому охлаждению и нагреванию, умеряет холод и жар. Большая теплоемкость воды, вероятно, зависит от того, что увеличить напряжение колебания (т. е. нагреть) водяных частиц, по их значительному сцеплению, гораздо затруднительнее, чем других жидкостей, имеющих меньшее сцепление частиц; 2) сверх того, теплоемкость воды изменяется с температурою весьма незначительно, тогда как увеличение теплоемкости для других жидкостей с температурою происходит гораздо быстрее, а именно: для спирта при 20° теплоемкость равна уже 0.595, при 40° — 0.648, при 60° — 0.706, при 80° — 0.769; для эфира при — 30° — 0.511, при +30° — 0.547; во всяком случае увеличение несравненно быстрее, чем для воды. Так как сцепление воды изменяется с температурою довольно быстро, как и для других жидкостей, то медленность в увеличении теплоемкости показывает, что поглощаемое водою тепло идет не для одного изменения сцепления.

Заметим здесь притом, что теплоемкость льда гораздо меньше, чем воды, и именно только 0.504. Для всех тел теплоемкость жидкости более, чем твердого тела, оттого, как показал Персон, и происходит поглощение тепла при переходе в жид-

кость. Если чрез c означим теплоемкость твердого тела, чрез C [теплоемкость] того же тела в виде жидкости, то скрытое тепло плавления равно $(C—c).(t + 160)$, где t есть температура плавления. Для льда вычисляем этим способом скрытое тепло плавления 79.36, а по наблюдениям оно равно 79.25.[1]

Расширение воды при нагревании представляет много особенностей, не повторяющихся для других жидкостей. При низких температурах коэффициент расширения воды весьма мал, сравнительно с другими жидкостями; при 4° он доходит даже до 0, а при 100° он равне 0.0008; ниже 4° он отрицательный, т. е. вода при охлаждении тогда расширяется, а не сжимается. Эти изменения чрезвычайно характерны для воды и имеют великое значение в природе; холоднейшая вода скопляется на поверхности во время ее охлаждения, и оттого замерзание воды начинается с поверхности; оттого лед образуется на поверхности воды. При переходе в твердое состояние удельный вес воды еще уменьшается; при 0° 1 см³ воды весит 0.99988, а лед при той же температуре имеет удельный вес только 0.9175. Образовавшийся лед при охлаждении сжимается, как и большинство других тел, а не расширяется, как вода при этих температурах. Таким образом 99.988 или 100 объемов льда происходят из 92 объемов воды, т. е. вода при замерзании весьма значительно расширяется, а это расширение, существующее при замерзании, определяет множество явлений в природе. Эта молекулярная расширительная сила, проявляющаяся при замерзании, столь велика, что способна разрывать самые плотные оболочки, Так, если пушечное ядро будет наполнено водою при 0° и потом отверстие его плотно забито, а ядро охлаждено так, чтобы вода замерзла, то оно разрывается. То же происходит с горными породами, наполненными трещинами, в которые проникает вода; замерзая, она разрывает горные породы. Таким образом изменение объемов воды при нагревании представляет много особенностей. Сравнивая с изменением объемов других жидкостей, можно видеть это весьма ясно. Прилагаем здесь таблицу изменений объемов жидкой воды при разных температурах, руководствуясь лучшими из известных нам наблюдений.

Сравнение изменения теплоемкости воды с изменением ее объемов показывает, что для нагревания одинакового объема и одинакового веса воды требуется различное количество тепла,

[1] Все жидкости, подобно газам, при увеличении давления уменьшают свой объем, а именно: при увеличении давления на 1 ат сжатие воды равняется 0.000047, ртути 0.00000352, эфира 0.00012 при 0°, спирта при 13° 0.000695. Прибавление к воде различных веществ уменьшает сжимаемость и сцепление единовременно.

при разных температурах, или, другими словами, что одно и то же количество тепла, прибавленное в воде, производит в ней неодинаковое расширение; значит, водяные частицы, расширяясь или удаляясь друг от друга, изменяются в своем распределении.

Температура °Ц	Объем воды, принимая при 4° за 100 000		Температура °Ц	Объем воды, принимая при 4° за 100 000		Температура °Ц	Объем воды, принимая при 4° за 100 000	
—10	100 190	Плюкер и Гейслер	11	100 036	Депре[1]	40	100 765	Копп
— 9	100 162		12	100 047		45	100 966	
— 5	100 071		13	100 059		50	101 189	
0	100 014		14	100 071		55	101 422	
+ 1	100 008		15	100 088		60	101 671	
2	100 004		16	100 102		65	101 942	
3	100 001		17	100 121		70	102 237	
4	100 000		18	100 139		75	102 553	
5	100 001		19	100 158		80	102 870	
6	100 004		20	100 179		85	103 201	
7	100 008		21	100 200		90	103 552	
8	100 013		22	100 222		95	103 921	
9	100 020		23	100 244		100	104 312	
10	100 028		24	100 271		110	105 140	Менделеев
			25	100 293		130	107 120	
			30	100 433		150	109 250	
			35	100 593				

Это и выражается различием их взаимного сцепления при разных температурах, различием в сопротивлении, которое вода оказывает движению в ней твердого тела при разных температурах, в изменении ее показателя преломления и в других свойствах, которые мы, однако, здесь не будем перечислять, по небольшому значению этого рода определений для нашей цели.

Прилагаем, однако, таблицу показателей преломления света в воде для разных фраунгоферовых линий, потому что она может служить примером для исследования других тел в этом отношении. Числа эти даны *Виллигеном* (Vander Willigen) и относятся к двум температурам.

---

[1] Числа Депре приведены здесь потому, что они очень сходны с некоторыми новейшими наблюдениями, не отличающимися, однако, достаточною полнотою. Во всяком случае до 40° числа Депре ближе к действительности, чем числа Коппа, как показали и некоторые мои наблюдения, но для высших температур все новейшие определения подтверждают скорее числа Коппа, чем Депре. Наблюдения выше 100° произведены мною были в запаянной трубке.

Фраунгоферовы линии

	A	a	B	C	D
При 22°. 37 Ц показатель преломления	1.3288	1.3297	1.3303	1.3310	1.3328
При 16°. 58 Ц показатель преломления	1.3292	1.3300	1.3306	1.3314	1.3333

	E	b	F	G	H
При 16°. 58 Ц показатель преломления	1.3350	1.3354	1.3370	1.3405	1.3434
При 16°. 58 Ц показатель преломления	1.3355	1.3359	1.3374	1.3408	1.3436

Средний показатель преломления принимается 1.333. Из наблюдений над солнечными кольцами выводится показатель преломления ледяных кристаллов. Так, наблюдения Корсакова дали числа для красных и фиолетовых лучей 1. 3086 и 1. 3283, показывающие, что лед имеет меньший, чем вода, показатель преломления. Показатель преломления водяных паров равен 1.000294 (такой же, как воздуха).

Когда жидкая вода превращается в пар, то сцепление ее частиц должно быть нарушено, т. е. частицы должны быть удалены друг от друга на такое расстояние, при котором уже взаимное притяжение не оказывает влияния. Так как сцепление водяных частиц при разных температурах неодинаково, то и количество тепла, расходующееся на преодоление этого сцепления, или **скрытая теплота испарения** при разных температурах, будет неодинаково. Чтобы получить понятие об этой работе или об том количестве тепла, которое расходуется на преодоление этого внутреннего сцепления водяных частиц при разных температурах, нужно рассмотреть, во-первых, все количество тепла, которое расходуется на превращение одной весовой части воды при разных температурах в пар, и, во-вторых, количество внешней работы, происходящей при этом.

Количество тепла, которое расходуется на превращение одной весовой части воды при разных температурах в пар, определено было Реньо с большою точностью. Прямые опыты ему показали, что одна весовая часть воды, взятая при 0°, переходя в пар, имеющий температуру $t°$, расходует $606.5+0.305\,t$ единиц тепла, т. е. при 0° расходуется 606.5 единиц тепла, при 50° — 621.7, при 100° — 637.0, при 150° — 622.2, при 200° — 667.5. Но в этом количестве заключается также и количество тепла, потребное для нагревания воды от 0° до $t°$, т. е., кроме скрытой теплоты испарения, еще та теплота, которая идет на нагревание воды в жидком состоянии до температуры $t°$. Судя по предыдущему, для нагревания от 0° до 50° требуется 50.087, до 100° — 100.50, до 150° — 151.462 и до 200° — 203.2 единицы

тепла, а потому скрытое тепло испарения воды при 0° равно 606.5, при 50° — 571.6, при 100° — 536.5, при 150° — 500.7, при 200° — 464.3. Значит, при различных температурах для перевода воды в пар, имеющий ту же самую температуру, требуется весьма неодинаковое количество тепла. Это и зависит от различного сцепления воды при разных температурах; при низших температурах это сцепление больше, чем при высших, а потому при них и требуется больше тепла для преодоления сцепления. Сличая цифры этого количества тепла, можно видеть, что они уменьшаются довольно равномерно, а именно: от 0 до 100° уменьшение равно 70, а от 100 до 200° — 72 единицам тепла. Из этого мы можем заключить, что приблизительно такая же разница будет и для высших температур; а потому при температуре ранее 800° не потребуется вовсе тепла для перевода воды в пар этой же температуры, т. е. вода будет испаряться, не расходуя тепла, следовательно, не обладая сцеплением, и будет при этой температуре во всяком случае в парообразном состоянии.[1] Необходимо и здесь заметить, что вода, представляя большое сцепление, требует для перехода в пар бóльшего количества тепла, чем другие жидкости. Так, спирт расходует 208, эфир 90, скипидар 70 и т. д. единиц тепла для перехода в пары.

Но не все то количество тепла, которое расходуется на превращение воды в пар, идет на преодоление сцепления, т. е. на внутреннюю работу, совершающуюся в жидкости; часть этого тепла требуется для механического, так сказать, передвижения водяных частиц. В самом деле, водяной пар при 100° занимает объем в 1650 раз больший, чем вода при обыкновенном давлении; следовательно, часть теплоты или работы идет на поднятие водяных частиц, на преодоление давления или на внешнюю работу, которую можно употреблять с пользою и которую употребляют с пользою в паровых машинах. Чтобы определить эту работу, нужно знать давление водяного пара, образующегося при различных температурах, и его плотность при разных температурах; тогда можно будет вычислить и количество внешней работы, которое может давать водяной пар. Рассмотрим же в отдельности все потребные для вычисления величины и потом сделаем вывод из сравнения этих величин.

---

[1] При этой температуре вода, вероятно, разлагается уже, как мы увидим далее. Заметим здесь, что количество тепла, расходующееся на превращение жидкости в пар, может быть вычислено теоретически, на основании теории тепла и наблюдений над изменением упругости водяного пара, как увидим далее.

Наибольшее **давление** или **упругость водяного пара** при разных температурах определены многими наблюдателями уже с большою точностью. Наблюдения Реньо в этом отношении, как и во всех предыдущих, заслуживают по своей обширности и точности наибольшего внимания, и потому мы приводим непосредственно результаты этих наблюдений. Давление водяного пара при разных температурах приведено в прилагаемой таблице и выражено в миллиметрах ртутного столба, имеющего температуру 0°.

Температура в °Ц	Упругость	Температура в °Ц	Упругость	Температура в °Ц	Упругость
—30	0.39	50	92.0	130	2 030
—20	0.93	60	148.8	140	2 718
—10	2.09	70	233.1	150	3 581
0	4.60	80	354.6	160	4 652
+10	9.16	90	525.4	170	5 962
15	12.70	100	760.0	180	7 546
20	17.39	105	906.4	190	9 443
25	23.55	110	1075.4	200	11 689
30	31.55	115	1269.4	210	14 325
40	54.91	120	1491.3	220	17 390

Эта таблица показывает температуры кипения воды при различных давлениях. Так, на высоте Монблана, где среднее давление около 424 мм, вода кипит при 84°.4. В разреженном воздухе вода закипает даже при обыкновенной температуре, но, испаряясь, она отнимает тепло от соседних частей, а потому охлаждается и даже может замерзать, если давление будет не более 4.6 мм и особенно, если будет быстро поглощаться образующийся пар. Для этой последней цели употребляют купоросное масло, которое поглощает водяной пар; заставляют пары, выходящие из воды, проникать чрез сосуд с купоросным маслом. Так получают искусственный лед с помощью воздушного насоса. Та же таблица упругости водяных паров показывает нам, как велика температура воды, заключающейся в закрытом паровом котле, если известно давление образующихся паров. Это давление в паровых котлах определяется с помощью различных манометров, с ними сообщающихся. Так, при давлении в 5 ат (или при давлении в пять раз большем, чем обыкновенное, т. е. $5 \cdot 760 = 3800$) температура воды будет 152°. Та же таблица показывает то давление, которое на данную плоскость произведет пар, выходящий из паровика.

Так, пар, имеющий температуру 152°, окажет на поршень, плоскость которого равна 100 см², давление, равное 517 кг, потому что давление атмосферы на 1 см² равно 1.033 кг, а пар в 152° имеет давление 5 ат.

Обратимся однако к задаче, нас занимающей. Будем делать исчисления только для температур 0°, 50°, 100°, 150° и 200°, при которых числа уже значительно розняться между собою. При 0° давление водяного пара равно 4.60 мм ртутного столба, при 50° оно равно 91.98, при 100° — 760, при 150° — 3581.23, а при 200° — 11 688.96 мм. На поверхность 1 см² столб ртути высотою в 1 мм давит тяжестью 1.35959 г, следовательно давление водяного пара при 0° соответствует давлению 6.25 г на квадратный сантиметр. Точно так же вычислим давление для каждой температуры и найдем, что для 100° оно равно 1033.28 г. Это значит, что если мы возьмем цилиндр, в сечении имеющий 1 см², нальем в него воду и закроем поршнем, имеющим вес 1033 г, то до нагревания на 100° паров не будет образоваться, потому что пар не может преодолеть этого давления; а если при 100° мы передадим каждой весовой единице воды 536 единиц тепла, то вся вода превратится в пар, имеющий ту же температуру. Так точно и для каждой другой температуры. Спрашивается теперь: на какую же высоту поднимется наш поршень в этих условиях, т. е., другими словами: какой объем займет водяной пар при известном давлении? Для этого нужно знать **плотность водяного пара** по отношению к воздуху, или, что все равно, вес одной кубической единицы водяного пара при разных температурах. Наблюдения, сделанные в этом отношении, показали, что плотность водяного пара, не насыщающего пространство, при всевозможных давлениях изменяется весьма незначительно, а именно равняется 0.623.[1] Пар, насыщающий пространство, при разных температурах имеет различную плотность; но это различие весьма не велико, а именно, средним числом, плотность его равняется по отношению к воздуху 0.64. Примем для вычисления эту плотность и вычислим для 100° тот объем, который занимает водяной пар, образующийся из

---

[1] Вес 1 м³ водяного пара, насыщающего пространство, поэтому вычислится следующий: при 0° — 4.9 г, при 10° — 9.4 г, при 20° — 17.2 г, при 50° — 82.3 г, при 100° — 589.2 г, при 150° — 2.448 г, при 200° — 7146 г. Этот вес возрастает столь быстро, что должен достигнуть при некоторой температуре веса самой воды. Действительно, вес 1 м³ воды при 0° = 999 860 г, при 100° = 958 672 г, при 150° = 915 330 и т. д. уменьшается все быстрее и быстрее, а вес кубического метра паров, насыщающих пространство, возрастает с температурою. При некоторой температуре (абсолютного нуля, стр. 53) они должны сделаться равными.

воды. Возьмем 1 г воды при 100°; он занимает объем приблизительно 1 см³, немного более, но более на столь незначительную величину, что для точности дальнейшего вычисления это упрощение не будет иметь влияния. 1 см³ воздуха при 0° и 760 мм весит 0.001293 г, при 100° и том же давлении он будет весить $\frac{0.001293}{1.367}$, т. е. около 0.000946 [г], а следовательно 1 см³ водяного пара, имеющего плотность 0.64, будет весить при 100° 0.000605 г; следовательно, 1 г воды займет объем около 1653 см³. Из воды, занимавшей объем 1 см³, при превращении ее в пар получится около 1653 см³ водяного пара; следовательно, в цилиндре, имеющем сечение 1 см² и в котором вода занимала высоту 1 см, по превращении в пар поршень поднимется на высоту 1652 см. Этот поршень весит, как мы говорили, 1033 г; следовательно, **внешняя работа пара**, т. е. та, которую произведет вода, превратившись в пар, при 100° будет состоять в поднятии поршня, имеющего вес 1033 г, на 1652 см или работу 17.06516 кгм, т. е. в состоянии поднять 17 кг на высоту 1 м, или 1 кг на 17 м. Один же грамм воды требует для превращения в пар 536.5 единицы тепла, отнесенного к граммам; к килограммам же будет 0.5365 единицы тепла, т. е. количество тепла, поглощаемое при испарении 1 г воды, равно тому количеству тепла, которое в состоянии нагреть 1 кг воды на 0.5635°. Каждая же единица тепла, как показали точные опыты, в состоянии произвести работу 424 кгм. Следовательно, испаряющаяся вода в количестве 1 г расходует работу $424 \times 0.5635 =$ = (почти) 231 кгм. Внешней же работы получается только 17 кгм; следовательно, на преодоление внутреннего сцепления водяных частиц расходуется 214 кгм; следовательно, около 92% расходуемого тепла или работы идет на преодоление внутреннего сцепления. Совершенно таким же образом, по вышеприведенным данным, мы можем вычислить, что при различных температурах для преодоления сцепления внутренних частиц расходуется показанное в таблице количество тепла.[1]

Итак, мы здесь видим, что работа, потребная для преодоления внутреннего сцепления при переходе в пар, уменьшается при нагревании, что связывается тесно с уменьшением сцепления водяных частичек, происходящим при нагревании; и действительно, изменения, совершающиеся при этом, весьма сходственны с теми, которые замечаются в изменении высот воды в капиллярных трубках, при ее нагревании. Очевидно, значит, что количество внешней работы или, как выражаются, полез-

[1] По многим неточностям определений, а особенно по допущению одинаковой плотности паров, насыщающих пространство, должно смотреть на приводимые результаты только как на приближенные.

Температура °Ц	Количество тепла для испарения 1 г воды	Вся работа испарения в кгм	Объем 1 г водяного пара в см³	Давление насыщенного пара на 1 см² в г.	Внешняя работа пара в кгм	Внутренняя работа пара
0	0.6065	257	200 560	6.26	12.6	244
50	0.5716	242	11 787	125.1	14.7	227
100	0.5365	231	1 653	1 033	17.1	214
150	0.5007	212	397.6	4 869	18.3	194
200	0.4643	197	136.2	15 892	21.5	176

ной работы, которое может доставить вода своим испарением, весьма не велико сравнительно с тем количеством, которое расходуется на превращение ее в пар. Но, впрочем, и в этом отношении, между другими жидкостями, вода дает еще наибольшее количество полезной работы. Из приведенной таблицы видно, что при какой-то высокой температуре для перехода воды в пар не потребуется внутренней работы, следовательно в воде не будет сцепления. Должно заметить, что при расширении газов внутренняя работа ничтожна, а при расширении жидкостей и твердых тел, внешняя работа весьма незначительна.

Над исследованиями, сделанными с водою, можно видеть подтверждение справедливости второго закона механической теории тепла с весьма большою ясностью. Первый закон теории тепла состоит в том, что единица тепла, поглощающаяся телом, производит или внешнюю, или внутреннюю работу, равную 424 кгм, т. е. что количество тепла, потребное для нагревания 1 кг воды на 1°, в состоянии поднять 424 кг на высоту 1 м. Второй закон теории теплоты дает возможность узнать всю величину поглощаемого тепла или всю работу, идущую для внутренних перемещений, совершающихся в теле, и для наружных его изменений. Для нахождения всей этой работы надо умножить абсолютную температуру, при которой совершается изменение, на изменение внешней работы, соответствующее 1°. Абсолютной же температурою называется (стр. 45) температура, считаемая от —273° Ц. По этому закону можно вычислить количество тепла, потребное для превращения воды в пар при разных температурах, по изменению внешней работы, даваемой водою при переходе в пар; а для нахождения ее, как видно из предыдущего, нужно только знать давление водяного пара и, следовательно, объем пара, который получается из одного объема воды. Зная, что давление водяного пара при 99° Ц равно 733.3 мм и употребляя вышеприведенный способ вычисления, мы найдем, что внешняя работа, производимая паром при этой температуре, меньше той внешней работы, которая соответствует 100° на 0.61; помножая это изменение во внешней работе, соответствующее 1°, на 373, т. е. на абсолютную температуру, соответствующую 100°, получим 227 — всю работу, соответствующую 1 г воды. Разделяя это на 0.424 (механический эквивалент, соответствующий 1 грамму), получим, что при испарение ее, по второму закону, требуется 536 единиц тепла, что и дают прямые опыты. Здесь ясно видна тесная связь между изменением в давлении водяного пара, скрытою теп-

лотою испарения воды и ее давлением; связь, справедливая не только для воды, но и для всякой другой жидкости и находящаяся в зависимости от сцепления частиц.[1]

Вышеприведенный очерк физических свойств воды резко выделяет ее от всех других жидкостей; он дает возможность ясно понимать и то значение, которое имеет вода для передачи нагревания. И в виде жидкости и в виде пара она составляет вещество, заключающее много тепла, есть отличное средство для собрания, передачи и сохранения теплоты. Если водяной пар употребляется для работы механической, то при этом, как мы видели, расходуется только около 7% тепла с пользою; но когда вода употребляется для нагревания, в жидком ли виде или в виде парообразном, то тогда вся теплота может быть расходуема с пользою. Оттого водяной пар употребляется весьма часто в технике для передачи тепла. Если требуется нагреть значительную массу жидкости и, притом, если для нагревания требуется употреблять различные сосуды, то было бы весьма дорого устраивать все сосуды металлические и под всяким металлическим сосудом топку для нагревания. А такой случай встречается на каждом шагу в технике. Требуется, например, нагреть значительную массу воды, употребляемой для растворения; требуется из различных сосудов по временам изгонять летучие жидкости, как, например, перегонять спирт из перебродившей жидкости; требуется в различных помещениях производить нагревание, имея одну топку, и т. д. В этих случаях для нагревания употребляют один паровик или один сосуд с водою. Из этого паровика проводят водяной пар в жидкость или вообще в сосуд, который требуется нагреть. Водяной пар, охлаждаясь и превращаясь в жидкость, выделяет из себя всю скрытую в нем теплоту, и так как эта скрытая теплота весьма велика, то малым количеством образованного пара можно произвести значительное нагревание. Требуется, например, нагреть 1000 кг воды от 20 до 50°, на что необходимо приблизительно израсходовать 30 000 единиц тепла. Из паровика станем впускать пар, нагретый, например, до 100°, в воду. В каждом килограмме воды при 50° заключается около 50[2] единиц тепла, а в каждом килограмме водяного пара при 100° заключается 637 единиц тепла; следовательно, каждый килограмм

[1] Приводя здесь некоторые соображения механической теории тепла, я желал в элементарной форме ознакомить читателей с ее методом в применении к парам. Химия в своих дальнейших успехах должна непременно слиться с физикой, и, всего вероятнее, метод ее будет сходен с методом механической теории тепла.

[2] По сравнению с количеством тепла, заключающегося при 0°.

водяного пара, охладившись до 50°, передаст 587 единиц тепла; следовательно, 52 кг водяного пара в состоянии будут произвести требуемое нагревание 1000 кг воды от 20 до 50°.

Чтобы дополнить описание физических свойств воды, должно остановиться еще на теплоемкости водяного пара. 1 кг водяного пара требует для нагревания на 1°, при обыкновенном давлении и когда давление во время нагревания не изменяется, около 0.4805 единицы тепла; следовательно, теплоемкость водяного пара (как и льда) гораздо меньше теплоемкости воды. Это зависит от того, что частицы воды уже разделились и тепло не расходуется больше для преодоления их сцепления, а только для того, чтобы им сообщить более напряженное колебание и чтобы увеличить объем пара. Пар, нагретый выше той температуры, при которой насыщает пространство, носит название *перегретого*, и, очевидно, значит, что перегретый пар заключает в себе большое количество тепла и это тепло в состоянии производить и усиленную работу и усиленное нагревание, противу пара, насыщающего пространство и имеющего ту же температуру. Оттого перегревание пара нередко употребляется в технике; а производится оно посредством пропускания водяных паров чрез металлические трубы, нагреваемые действием жара.

Нам бы пришлось приводить данные из самых разнообразных частей физики, если бы мы захотели с некоторою полнотою исчислить все свойства воды в ее различных состояниях. Вышеприведенные данные имеют ясное техническое значение, и потому мы их только избрали; сведения же о других свойствах, в особенности о световых отношениях воды, мы не считаем нужным передавать здесь. Заметим под конец, что вода по ее теплотным свойствам находит применение и в химической практике весьма часто; так, например, очень удобно употреблять воду для нагревания. Для этого обыкновенно употребляют металлические сосуды, чашки или котелки, закрывающиеся кольцами, концентрически вкладывающимися друг в друга; их называют водяными ваннами. На эти кольца ставятся предметы нагреваемые, например стаканы и чашки с жидкостями, колбы, реторты и т. д., а ванна с водою нагревается. Выделяющийся пар нагревает дно сосуда и тем производит или перегонку, или испарение, какие необходимы в химической практике. Водяные ванны употребляются нередко также и непосредственно для нагревания в самой массе воды. Для этого погружают в воду сосуд с нагреваемым предметом, и тепло передается первоначально воде, а потом от воды чрез стенки сосуда нагреваемому предмету, чрез что нагревание можно вести весьма равно-

мерно. Мы увидим в следующей главе пример одного такого прибора, употребляющегося для высушивания. Весьма полезны также паровые приборы, употребляющиеся в химической практике. Ныне очень часто в аптеках и лабораториях употребляются паровые котлы, в которых образующийся пар проводят в различные жидкости для перегонки и под сосуды, назначенные для испарения.

О влажности воздуха и газов. В химической практике постоянно приходится обращаться с газами, а эти газы приходится собирать над водою; при этом вода переходит в пар и этот пар смешивается с газами. Рассмотрим те отношения в объеме и в весе, которые существуют в этом случае. Представим цилиндр, стоящий в ртутной ванне и наполненный сухим газом, объем которого v, температура $t°$ и давление, или упругость, h мм. Введем в этот цилиндр воду в таком количестве, чтобы часть воды осталась в жидком состоянии; тогда произойдет увеличение объема. Предположим, что температура сохранилась та же, давление (уже потому что объем увеличится, ртуть упадет в колоколе, следовательно давление увеличится) и объем увеличатся. Чтобы исследовать явление, искусственно увеличим давление и доведем объем до первоначального объема v. Тогда давление, или упругость, окажется большею, чем h, а именно будет $h+f$. Значит, от введения водяных паров, упругость газа увеличилась. Наблюдения Дальтона и Гей-Люссака показали, что это увеличение равно тому наибольшему давлению, какое свойственно водяным парам при температуре наблюдения. Из вышеприведенной таблицы упругости водяных паров можно найти для каждой температуры соответственное наибольшее давление. Величина f и будет равна этой величине наибольшего давления водяных паров. Это выражается так: наибольшая упругость водяных (и всяких других) паров, насыщающих пространство, в пустоте и в каком-либо газе, одинакова. Итак, мы имеем объем v сухого газа под давлением h, а влажного, насыщенного паром, под давлением $h+f$. Объем v сухого газа под давлением $h+f$ займет по закону Мариотта объем $\frac{vh}{h+f}$, следовательно, объем, занимаемый парами воды, под давлением $h+f$ равен $v-\frac{vh}{h+f}$, или $\frac{vf}{h+f}$. Итак, объемы сухого газа и влажности, в него входящей, при давлении $h+f$ относятся между собою, как $h:f$. А потому при давлении n, если пар насыщает пространство, объемы сухого воздуха и влажности, в нем заключающейся, относятся, как $n-f:f$, где f выражает давление паров, находимое из таблиц.

Таким образом если измерен объем N влажного газа при давлении H, то объем того же сухого газа при том же давлении равен будет $N\frac{H-f}{H}$, потому что объем H требуется разделить на части, относящиеся между собою, как $H-f:f$. В самом деле, весь объем N должен относиться к объему сухого газа x, как H относится к $H-f$; следовательно, $N:x=H:H-f$, откуда $x=N\frac{H-f}{H}$. Под другим давлением, например 760 мм, объем сухого газа будет $\frac{xH}{760}$ или $N\frac{H-f}{760}$, а потому мы получаем следующее практическое правило: если измерен при давлении H мм объем газа, насыщенного парами, то объем сухого газа, в нем находящегося, получим, если мы найдем объем, соответственный давлению H, уменьшенному на давление водяного пара, соответствующее температуре наблюдения. Например, при давлении 747.3 мм ртути (при 0°) измерено 37.5 см³ воздуха, насыщенного парами воды при температуре 15.°3 Ц. Каков объем сухого воздуха при 0° и 760 мм? Давление паров воды, соответственное 15.°3 по таблице (стр. 122), равно 12.9 мм, а потому объем сухого воздуха при 747.3 мм и 15.°3 будет равен $37.5\frac{747.3-129}{747.3}$, при 760 мм он будет равен $37.5\frac{734.4}{760}$, а при 0° объем сухого воздуха будет $37.5\frac{734.4}{760}\frac{273}{273+15.3}=34.31$ см³.

Можно по этому правилу вычислить, какая доля объема приходится на влажность при обыкновенном давлении при разных температурах. Например, при 30° Ц $f=31.5$, следовательно в 100 объемах влажного газа или воздуха при 760 мм давления содержится влажности по объему $100\frac{31.5}{760}$, или 4.14; точно так найдем, что при 0° содержится 0.61% по объему, при 10°—1.21%, при 20°—2.29%, при 50° до 12.11%. Из этого можно судить, сколь велики могут быть погрешности в определении газовых объемов, если не принимать во внимание влажности.

Если водяные пары не насыщают газа, тогда необходимо знать степень влажности, чтобы знать объем сухого воздуха из объема влажного. Предыдущие отношения дают наибольшее количество воды, могущей содержаться в газе, а степень влажности покажет, какая доля этого наибольшего количества находится в данном случае, если пар пространства не насыщает. Следовательно, если влажность газа равна 0.5, т. е. половине, то объем сухого газа при 760 мм равен объему

влажного, умноженному на $\frac{h-0.5f}{760}$ или вообще на $\frac{h-rf}{760}$, где r есть степень влажности. Поэтому из объема влажного газа можно точно найти объем сухого газа, если пар насыщает пространство, а в другом случае нужно знать степень влажности. Поэтому, если приходится измерять объемы влажного газа, тогда или нужно вполне высушить газ, или же вполне насытить влагою, или узнать степень влажности. Первый и последний способы мало удобны, а потому обыкновенно прибегают ко второму способу. Для этого в колокол с измеряемым газом вводят воду, дожидаются некоторое время, пока газ насытится влагою, наблюдают, чтобы часть жидкости осталась, и тогда определяют объем влажного газа, по коему узнают объем сухого газа. Чтобы найти вес воды, помещающейся в газе, необходимо знать вес кубической меры паров при 0° и 760 мм. Зная, что кубический сантиметр воздуха при этом весит 0.001293, а водяной пар имеет плотность 0.62, найдем, что кубический сантиметр водяного пара при 0° и 760 мм весит 0.0008, а при температуре t и давлении h вес одного кубического сантиметра будет $0.0008\frac{h}{760}\cdot\frac{273}{273+t}$. Мы уже знаем, что при температуре t и при давлении h в v объемах газа, насыщающего пространство, содержится $v\frac{f}{h}$ объемов водяного пара; следовательно вес водяного пара, помещающегося в v объемах газа, будет

$$v\cdot\frac{f}{h}\cdot 0.0008\cdot\frac{h}{760}\cdot\frac{273}{273+t} \text{ или } v\cdot 0.0008\cdot\frac{f}{760}\cdot\frac{273}{273+t}.$$

Следовательно, вес воды, заключающийся в одном объеме газа, зависит тогда только от температуры, но не от давления. Это и значит, что испарение в воздухе происходит в таком же количестве, как и в безвоздушном пространстве. В данном пространстве вмещается при данной t одинаковое количество паров, какое давление не имел бы газ, наполняющий пространство. Если степень влажности равна r, то в v см^3 газа находится паров по весу

$$p=v\cdot 0.0008\cdot\frac{fr}{760}\cdot\frac{273}{273+t} \text{ г.}$$

Из этого ясно, что, зная вес паров p, помещающийся в данном объеме газа, легко узнать степень влажности,

$$r=\frac{p}{v\cdot 0.0008}\cdot\frac{760}{f}\cdot\frac{273+t}{273},$$

а следовательно и объем сухого газа. На этом основано весьма точное определение степени влажности воздуха по весу воды, в данном его объеме заключающейся. По предыдущей формуле легко вычислить число граммов воды, заключающейся при всяком давлении в 1 м³ или 1 000 000 см³ воздуха, насыщенного парами при разных температурах, например, при 30° $f = 31.5$, следовательно

$$p = 1\,000\,000 \cdot 0.0008 \cdot \frac{31.5}{760} \cdot \frac{273}{273 + 30}, \text{ или } 29.85 \text{ г.}$$

Закон Дальтона и Гей-Люссака не вполне точен, но только очень близок к истине. Если бы он был вполне точен, то смесь нескольких жидкостей, имеющих некоторое давление паров, могла бы давать пары весьма высокого давления, чего не замечается. В действительности в газе давление водяного пара немного меньше, чем в безвоздушном пространстве, вес вмещающегося в них пара немного меньше того, который находится по закону Дальтона, как показали опыты Реньо. Это значит, что упругость пара в воздухе немного менее, чем в безвоздушном пространстве, чем объясняется и то, что вес паров меньше вычисленного. Разность давления паров в воздухе и в безвоздушном пространстве, однако, не превышает $^1/_{20}$ всего давления паров, а потому для практики достаточно руководствоваться применением закона Дальтона.

В однообразном смешении воздуха и других газов с водяным паром, в способности воды переходить в пар и давать однообразное смешение с воздухом мы можем видеть пример физического явления, сходного с химическим, составляющего переход от одного разряда явлений к другому. Между водою и сухим воздухом существует как бы сродство, заставляющее воду насыщать воздух. Но такая однородная смесь образуется независимо (почти) от природы газа, в котором происходит испарение; даже в безвоздушном пространстве явление совершается точно так же, как в газе, а потому не свойство газа, не соотношение его к воде, а свойства самой воды заставляют ее испаряться; а потому здесь еще нет химического сродства, по крайней мере ясно развитого. Некоторая доля его, однако, существует, что видно в неточности закона Дальтона. Вероятно, в различных газах давление водяного пара будет различаться, если действительно неточность Дальтонова закона зависит от химического притяжения газов и водяных паров между собою.

Выводы. Вода в твердом, жидком и газообразном состояниях всюду распространена в природе и играет в ней весьма важную роль.

Природная вода содержит, кроме механических подмесей, в растворе многие вещества.

В атмосферной воде растворены газы: кислород, азот и немного углекислого газа, также твердые и жидкие вещества, носящиеся и образующиеся в воздухе.

Речная и всякая другая вода содержит, кроме газов, между которыми обыкновенно много углекислого, всегда соли, извлекаемые из земли.

Вода рек содержит всегда известковые соли, органические вещества и щелочные соли. Содержание их изменчиво и определяет годность воды для питья и технических целей

Вода *некоторых источников* содержит избыток углекислого газа, извести, соды, поваренной соли, солей железа, сернистого водорода, чем и характеризуют так называемые минеральные воды.

Морская вода содержит скоп нелетучих составных частей, приносимых в моря реками. В ней около 3% поваренной соли, около $^1/_2$% солей магния и по $^1/_7$% солей *извести и калия*. Органических соединений, фосфорной кислоты, брома, иода и др. в ней немного.

Употребляемая в пищу вода должна содержать в растворе газы, но солей и органических веществ не более, как $^1/_{20}$%.

Жесткая вода не мылит, не разваривает, вредна, дает накипь, содержит известь.

Для очищения воды должно цедить ее чрез уголь и употреблять, особенно для стоячей воды, минеральный хамелеон.

Физические свойства воды служат для определения свойств других тел. Ее теплоемкость принимается за единицу, температура плавления за 0°, а температура кипения при 760 мм давления за 100° Ц, *наибольшая* ее плотность при 4°, и тогда удельный вес 1.

Сцепление, теплоемкость и скрытое тепло испарения воды больше, чем у других жидкостей. Скрытое тепло испарения при 100° = 536.5. Оно, как сцепление и внутренняя работа, происходящая при испарении, уменьшается с температурою.

Внешняя работа испарения не более 8% при 100°.

Вес *пара*, могущего вмещаться в данном пространстве, не зависит ни от давления, под которым происходит испарение, ни от свойства газа, а только от температуры. Упругость паров почти одинакова в газе и в безвоздушном пространстве.

Чтобы из объема влажного газа узнать объем сухого газа, нужно уменьшить давление по величине упругости пара.

Четвертая глава

О СОЕДИНЕНИЯХ ВОДЫ И ОСОБЕННО О РАСТВОРАХ

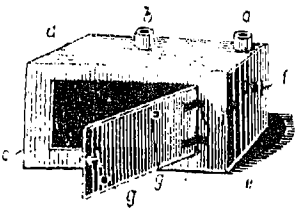
Химические реакции, которым подвергается вода и при которых она образуется, столь многочисленны и столь тесно связаны с реакциями многих других тел, что нет возможности в начале изложения химии говорить о большинстве этих реакций. Впоследствии мы познакомимся со многими из них, а теперь упомянем о некоторых соединениях и разложениях, каким подвергается вода. Соединением мы называем здесь такой процесс, при котором из двух тел происходит одно, однородное. Значит, вода всем своим существом присоединяется в этом случае к другому телу, действует на него как неделимое.

Вода представляет отличный пример постепенного перехода между чисто механическими, физическими и химическими явлениями соединения. Вода механически притягивается многими телами, пристает к их поверхности, как пыль пристает к предметам, как одно гладкое стекло пристает к другому. Такое притяжение воды называется смачиванием, прилипанием, пропитыванием и поглощением воды. Так, вода смачивает чистое стекло и пристает к его поверхности, она пропитывает землю, песок и глину и не вытекает из них, помещаясь между их кусками; точно так же вода всасывается губкой, сукном, волосом, бумагой и т. п. предметами, но сало и вообще жирные поверхности водою не увлажаются.

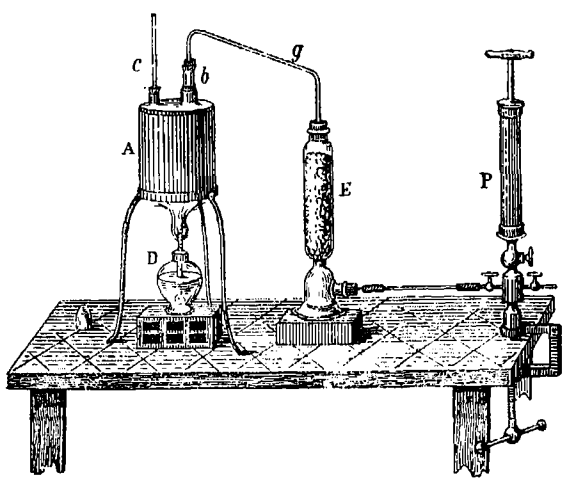
При таком притяжении вода сохраняет свои химические и физические свойства. Так, например, высушиванием можно удалить такую воду, что известно из обыденных опытов. Воду, удержанную чем-либо механически, можно удалить механическими путями, трением, давлением, центробежною силою и т. п. Так, из мокрой ткани выжимают воду давлением или центробежными машинами. Но предметы, называемые в практике сухими (потому что не смачивают рук), часто содержат еще

влажность, что можно доказать, нагревая предмет в стеклянной трубке, запаянной с одного конца. Положив в такую трубку кусок бумаги, сухого чернозема и многих тому подобных предметов и нагрев их слегка, можно заметить скопление паров в холодных частях трубки. В телах нелетучих присутствие такой втянутой или, как ее называют, **гигроскопической воды** лучше всего часто узнается чрез высушивание до 100° или чрез высушивание под колоколом воздушного насоса над веществами, химически притягивающими воду. Взвешивая вещество до высушивания и после высушивания, легко определить количество гигроскопической воды чрез потерю. Конечно, в этом случае должно быть осторожным в суждении о количестве воды, потому что потеря может происходить иногда от разложения самого взятого вещества. Чтобы высушить какое-либо вещество до 100°, т. е. до температуры кипения воды (при этой температуре гигроскопическая вода улетучивается), употребляют приборы, изображенные на прилагаемых рисунках. Прибор [на] фиг. 38 называется водяною сушильною ванною. Он состоит из двойного медного ящика. Между наружным и внутренним ящиком наливается вода, и ящик ставится на плиту или нагревается каким-нибудь другим способом. Когда вода закипит, то внутри ящика, в пространстве *c*, температура будет приблизительно равна температуре кипения воды, т. е. 100° Ц. Во внутренний ящик помещают вещество, подлежащее высушиванию, и запирают дверцу, находящуюся сбоку. В этой дверце прорезано несколько отверстий *gg* для тока воздуха, который уносит пары, выходящие из высушиваемого тела в трубку *b* на крышке прибора. В эту трубку вставляется пробка с термометром и трубочкой, если вместо воды в ящик наливается масло (чрез отверстие *a*) и нагревание желают довести выше 100°. Гораздо лучшее средство для высушивания представляет прибор, изображенный на фиг. 39. В стеклянную трубку *b* помещают вещество, которое хотят высушить, и ее погружают в сосуд *A* с водою. Воду кипятят или нагревают, определяя термометром *c* температуру воды. Из прибора выкачивают насосом *P* воздух, который предварительно проходит чрез сосуд *E*, содержащий куски хлористого кальция, поглощающего водяной пар. При нагревании и выкачивании воздуха пары воды быстро образуются и поглощаются хлористым кальцием, и тело, помещенное в трубку, быстро высыхает при желаемой температуре. Гигроскопичность тел, т. е. способность втягивать влажность, должно иметь постоянно в виду, когда производят точные взвешивания, иначе от присутствия влаги вес будет неверен. Вышеописанное втягивание влажности зависит чисто от механического

притяжения поверхности тел. Ясным доказательством этого служит то, что гигроскопичность вещества зависит от величины его поверхности. Данное количество вещества может втянуть различные количества гигроскопической воды, смотря по тому, как велика поверхность его, способная притягивать влагу — мелкий порошок втягивает гораздо больше, чем сплошной кусок. Оттого все почти рыхлые, пористые тела отличаются большою гигроскопичностью, а вещества сплошные, сплавленные — малою. Выделение влаги может быть произведено в этом случае не механическим путем, а на основании физических свойств воды переходить в пар и насыщать воздух или также способом химическим, употребляя вещества, имеющие сильное химическое сродство к воде. Примером гигро-



Фиг. 38. Сушильный медный шкаф. В пространстве между стенками вода. Он нагревается, а внутри в *c* ставится высушиваемый предмет. Около $^1/_{10}$ натуральной величины.



Фиг. 39. Прибор для высушивания в водяной ванне *A*, куда помещена трубка *b* с высушиваемым веществом. Действие прибора описано в тексте. Около $^1/_{15}$ натуральной величины.

скопических тел может служить большинство растительных веществ. Так, высохшая трава, крахмал, дерево, оставаясь на воздухе, втягивают вновь влагу. Количество втянутой влаги

зависит, конечно, от степени влаги воздуха, в котором помещено тело.

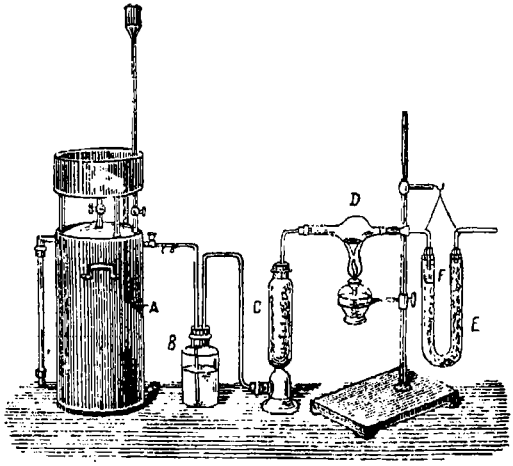
Для прямого определения содержания воды в данном веществе, если оно при накаливании ничего не теряет, кроме воды, помещают вещество в трубку *D* (фиг. 40), предварительно взвесив пустую трубку и взвешивая потом ее с телом, чрез что узнаем вес введенного вещества. Прибор *D* соединяют с одной стороны с снарядом *A*, называемым *газометром*[1] и наполненным воздухом, который при открытии крана будет проходить из газометра сперва в склянку *B* с серною кислотою, а потом чрез сосуд *C* с кусками пемзы, смоченной тоже серною кислотою. Проходя чрез *B* и *C*, воздух высушивается, отдавая всю влажность серной кислоте. В трубку *D* будет, значит, проходить сухой воздух. Гигроскопическая вода выделяется уже вполне в сухом воздухе даже при обыкновенной температуре, а тем более при нагревании. Выделяющаяся влага будет уноситься воздухом, проходящим чрез *D*. Такой влажный воздух проходит далее в трубку *E*, изогнутую в виде буквы *U* и наполненную кусками пемзы, смоченной серною кислотою. В этой трубке серная кислота поглотит всю воду, выделенную телом. Большая часть выделенной при нагревании воды, сгустившись чрез охлаждение, останется в трубочке *F*, помещенной в трубке *E* под отверстием, проводящим влажный воздух. Итак вся выделенная влага скопится в сосуде *E*. Если его взвесить пред опытом и после него, то прибыль веса покажет количество воды, удаленной из тела.

Такое определение основано на способности серной кислоты сгущать и удерживать воду. Такою же способностью обладают многие другие тела. Чаще всего употребляют для этого твердый белый порошок, называемый фосфорным ангидридом, жидкую серную кислоту, твердый и пористый хлористый кальций и белый порошковатый прокаленный медный купорос. Они втягивают из воздуха и всякого газа влажность, в них заключающуюся, в значительном количестве, но не в безграничном. Фосфорный ангидрид и хлористый кальций при этом расплываются, делаются сырыми, серная кислота становится из маслянистой густой жидкости более подвижною, а прокаленный медный купорос синеет, после чего эти вещества теряют часть своей способности удерживать воду и, напротив того, могут при избытке воды отдавать влагу воздуху. При этом необходимо заметить, что порядок, в каком мы перечислили эти вещества, согласен с тем порядком, в каком стоят они по своей способности

[1] Описание газометров будет помещено в следующей главе.

поглощать влажность. Воздух, высушенный хлористым кальцием, содержит еще часть влаги, которую может отдавать серной кислоте. Самое полное высушивание газов производится с помощью фосфорного ангидрида.

Для **высушивания газов** употребляют снаряды, сходственные с теми, какие нарисованы на фиг. 40, наполняя их веществами, поглощающими влагу, и пропуская чрез них высушиваемый газ. Такое высушивание газов приходится очень часто производить при химических исследованиях.



Фиг. 40. Определение количества воды чрез высушивание в струе сухого воздуха и поглощение выделившейся воды в трубке *E*.
В [1/25] натуральной величины.

Вещества, поглощающие влагу, употребляются и для непосредственного удаления воды из многих тел. Так, например, из жидкого масла удаляют влажность, бросая в него куски хлористого кальция и оставляя стоять некоторое время. Из твердых тел удаляют влагу еще и тем, что их кладут под колокол в чашку, поставленную над сосудом, содержащим вещество, поглощающее воду. Колокол, подобно колоколу воздушного насоса, должен запираться герметически. Высушивание происходит при этом оттого, что серная кислота (или т. п.) высушивает сперва воздух колокола, втягивая в себя его влагу, в сухом воздухе высыхает взятое тело, и эту влагу опять поглощает серная кислота и т. д. Еще лучше идет такое высушивание

под колоколом воздушного насоса, потому что тогда пары образуются быстрее, чем в колоколе с воздухом.[1]

Из сказанного очевидно, что переход влаги в газы и поглощение гигроскопической влажности представляют большое сходство — это еще не химические соединения с водою. Вода не потеряла ни упругости своего пара, ни других своих свойств, не образовала новых веществ, присоединившись в виде гигроскопической воды.

Другой характер представляет притяжение воды к телам, растворимым в ней. При растворении веществ в воде происходит как бы особый род химического соединения, образуется новое однородное вещество из двух взятых тел. Но и здесь связь соединяющихся веществ весьма непрочна. Вода, содержащая в растворе различные вещества, кипит при температуре, близкой к своей температуре кипения, приобретает свойства, ясно находящиеся в связи со свойствами самой воды и растворенного в ней вещества. Так, от растворения в воде веществ более легких, чем сама вода, получается раствор, имеющий меньшую плотность, чем вода, например, при растворении спирта в воде, а более тяжелые вещества, растворяясь в воде, сообщают ей больший удельный вес. Так, соленая вода тяжелее пресной.

Мы рассмотрим **явления растворения** с некоторою подробностью, потому, между прочим, что в земле и в воде, и в растениях, и в животных, и в химической практике постоянно совершаются процессы растворения и растворы играют важную роль.

Всякому известно, что вода растворяет множество веществ. Соль, сахар, спирт и множество других тел расплываются в воде, образуют с нею однородную массу жидкости, содержащей воду и растворенное в ней вещество. Подобно тому как для однородного смешения (диффузии) газов между собою, так и для растворения требуется известное время, зависящее не только от поверхности соприкасающихся веществ (от величины отверстия, чрез которое происходит смешение, от величины кусков растворяющегося тела и т. п.), но и от их природы. Это лучше всего доказывается тем, что в два высоких сосуда наливают приготовленные уже растворы разных веществ, более тяжелых, чем вода, например соли и сахара. В каждый сосуд наливают поверх раствора чистую воду столь осторожно чрез воронку, чтобы не возмутить нижнего слоя, и оставляют сосуды в покое. По различию в показателях преломления будет видна граница воды и влитого раствора. Несмотря на то, что раствор тяжелее

[1] Изображение прибора будет помещено в статье о серной кислоте.

воды, спустя некоторое время произойдет в покое полное смешение. Растворенные частицы равномерно распределятся по всей массе воды. Однако это произойдет для разных тел с неодинаковою быстротою. Чтобы узнать это, для раствора возьмем нелетучие вещества и станем по временам из разных слоев сосуда отбирать равные объемы растворов и их выпаривать. Нижние слои сперва будут оставлять при испарении воды и высушивании остатка наибольшее количество растворенного вещества, верхние менее, со временем же пробы, взятые из всех слоев, дадут одно и то же количество нелетучего остатка. Опыт показал, что при совершенно равномерной температуре произойдет-таки со временем такое смешение, но для разных тел неодинаково быстро. Это поднятие тяжелейших частиц вверх, эта равномерность их распределения ясно показывают, что существует притягательная сила между водою и растворенным в ней веществом, сила, проявляющаяся между каждою частицею воды и вещества. Иначе не получилось бы однородности раствора. Чем менее воды взято в опыте, чем шире сосуд, чем ниже высота поднятия, чем меньше воды содержалось во взятом растворе, тем скорее совершается для данного вещества его смешение с водою. Такое смешение каждый легко может наблюдать, бросая сахар в воду. Раствор сахара тяжелее воды, образовавшись, скопляется на дне сосуда, и со дна вверх идут заметные струи, если воду привести в легкое движение.

В предыдущем опыте можно взять какое угодно количество воды, и во всяком случае со временем (в годы) произойдет равномерный раствор. Быстроте его образования можно помочь перемешиванием с водою, что известно каждому по опыту. Вот первое свойство таких соединений, как растворы: растворителя или растворяющего вещества можно взять неопределенно большое количество, и все-таки получится равномерный раствор. Это подобно тому, что влажный воздух можно разбавить каким угодно количеством сухого воздуха. Но нельзя при известной температуре в известный объем воздуха ввести более определенного количества водяного пара. Избыток, превышающий насыщение, выделяется в жидком виде. Таково же отношение воды к растворенным в ней телам. В данном количестве воды при известной температуре нельзя растворить более определенного количества вещества: избыток не соединится с водою. Как воздух или газ насыщается паром, так *вода насыщается* растворенным в ней веществом. Если к раствору, насыщенному данным веществом, прибавить его избыток, то оно сохранит свой первоначальный вид, не распустится в воде. Количество вещества (объемное для газов, весовое для твердых и жидких тел),

способное насыщать 100 частей или 1 часть (по объему для газов и по весу для твердых и жидких тел) воды, называют коэффициентом растворимости или просто растворимостью вещества в воде при данной температуре. В 100 г воды при 15° может раствориться не более 35.86 г поваренной соли. Следовательно, ее растворимость при 15° равна 35.86. Чтобы узнать эту степень растворимости, насытим воду при 15° солью так, чтобы остался еще избыток соли. Возьмем часть такого раствора, например 10 г, выпарим и высушим. Соль останется, вода улетит. Остаток будет весить 2.6395 г, значит, насыщенный раствор содержит на 7.3605 г воды 2.6395 г соли, следовательно на 100 г 35.86. Растворимость изменяется с температурою.

Итак, растворы, подобно смеси паров с газами, бывают насыщенные и разбавленные. Очевидно, что, зная количество растворимого тела, потребное для насыщения, мы уже знаем, что при меньшем количестве вещества или при большем количестве воды может получиться равномерный раствор.

Подобие растворов с переходом жидкостей в пар не должно распространять далеко. Мы видели для водяных паров, что весовое количество их, насыщающее пространство, не зависит (почти) ни от природы газа, ни от давления, под которым происходит, а только от температуры. Не то относительно растворов. Если вода для насыщения требует около 36 частей соли, т. е. 100 г, или 100 $см^3$ воды насыщаются 36 г соли, то из этого нельзя заключить, что 100 г или 100 $см^3$ другой жидкости будут насыщаться 36 г соли. Напротив, многие из жидкостей, как масло, эфир и другие, вовсе почти не растворяют соли. Следовательно, растворимость зависит и от того тела, которое растворяет, — это есть явление взаимнодействия двух тел друг на друга, первая степень химического взаимодействия.

Отношения тел к воде составляют весьма важную их характеристику, ибо вода всюду встречается, и тело, перешедшее в раствор, представляет наилучшие условия хода химических превращений. Для них нужна подвижность частей, полное прикосновение. Твердое тело приобретает в растворе подвижность частей, газ теряет упругость, и оттого в растворах нередко совершаются такие реакции, какие в отдельном виде не идут. Все это заставляет обращать при описании свойств тел весьма большое внимание на отношение их к воде. Об значении растворов для хода химических реакций можно составить понятие уже из того, что в растениях и животных все жизненные процессы превращения и изменения совершаются в растворах, а именно водяных. Всякому же известно, что в растениях и животных совершается ряд химических изменений весьма замечатель-

ных. Соки растений и животных, кровь и проч. есть не что иное, как водяные растворы. Удалите воду, и все процессы кончатся. От этого прежде всего вода имеет громадное значение в природе. В сухой земле и в сухом воздухе растения умирают, животные и растения прямо поглощают воду, необходимую для их жизни. Химик и техник чаще всего пользуются химическими процессами, происходящими в растворах.

Вода растворяет не только твердые и жидкие тела, но и газы, впрочем многие в малой мере, но некоторые в значительной. Для последних очень легко наблюдать растворимость в воде. Возьмем цилиндр, наполненный, например, аммиачным газом, и поставим его в ртутную ванну. Если впустить в цилиндр воды,[1] то ртуть будет подниматься, потому что вода растворяет аммиачный газ. Если столб поднимаемой ртути не велик и количество воды достаточно для растворения газа (а именно не менее $\frac{1}{660}$ противу объема газа при обыкновенной температуре), то весь газ поглотится водою. Здесь видно ясное и значительное сродство воды к аммиачному газу. Такие случаи значительной растворимости газов в воде представляют особенные явления, чем те случаи, когда газ мало растворим. К последнему разряду относится большинство газов, и, строго говоря, нет ни одного газа, совершенно нерастворимого в воде. Количество газов, могущих растворяться в одном объеме воды, изменяется с природою газа, с температурою и давлением. Эти изменения определяются следующими тремя общими правилами: 1) Газы, которые легко сгущаются в жидкости (при охлаждении и сжатии), более растворимы, чем постоянные, не сгущаемые. Так, в 100 объемах воды растворяются при 0° и 760 мм только 2 объема азота и водорода, 4 объема кислорода, 3 объема окиси углерода и т. д., ибо это суть газы несгущаемые, а углекислого газа растворяется 180 объемов, закиси азота 130, сернистого водорода 437 и т. д., ибо эти газы довольно легко сгущаются

Фиг. 41.

[1] Чтобы ввести в цилиндр воду, употребляют стеклянную пипетку, изображенную на фигуре. Загнутый нижний конец ее вставляют в воду и всасывают воздух из верхнего конца. Когда вода наполнит пипетку, верхний конец ее запирают пальцем, а нижний вводят в ртуть ванны так, чтобы загнутый конец был в отверстии цилиндра. Тогда или от давления водяного столба (если ртуть стоит в колоколе не высоко), или от вдувания воздуха в пипетку вода из нее будет выходить в цилиндр и поднимется по своей легкости на поверхность ртути.

в жидкости. Оно и понятно. Растворение газа есть своего рода превращение в жидкость, что видно из того, что оно сопровождается отделением тепла, а потому газы легче других превращаются в жидкости и легче растворяются. 2) При нагревании растворимость газа уменьшается, что легко понять из предыдущего, — упругость газа становится больше, он удаляется от перехода в жидкость. Так, 100 объемов воды растворяют при 0° 2.5 объема воздуха, а при 20° только 1.7 объема. По этой-то причине холодная вода, внесенная в теплую комнату, выделяет пузырьки газа, которые обыкновенно пристают к стенкам сосуда. Точно так же каждый может наблюдать образование пузырьков, когда свежую воду нагревают. 3) Количество растворяющего газа уменьшается с давлением во столько раз, во сколько уменьшается самое давление. Это правило называется законом Генри — Дальтона. Поэтому газ, растворенный в воде, выделяется из нее в безвоздушном пространстве. А вода, насыщенная при сильном давлении газом, выделяет часть его, если будет подвержена меньшему давлению. Так, многие минеральные источники насыщаются под землею углекислым газом под сильным давлением поднятого над ними столба воды. Выходя на землю, они кипят и пенятся, выделяя избыток растворенного в них газа. Тем же газом под давлением насыщаются шипучие вина и воды. Они содержат газ, пока находятся в плотно закупоренных сосудах. Когда открывают пробку и жидкости приходят в соприкосновение с воздухом, имеющим меньшее давление, то часть газа, не могущая оставаться в растворе при меньшем давлении, выделяется с шипением в виде пены, известной каждому.

Растворимость газов в воде. Коэффициент растворения газов в воде изменяется не только с температурою воды и с природою газов, но также и при изменении давления и, что весьма важно, при изменении содержания растворяющегося газа в той атмосфере, которая окружает воду, служащую для растворения. Так как применение растворимости газов в воде встречается весьма часто не только в химической практике, но и при исследовании различных физиологических и других научных вопросов, то мы постараемся дать здесь краткий очерк тех законов, которыми управляется растворение газов в воде, и следствий, из того вытекающих. Заметим первоначально, что первым и самым существенным признаком того, что данное поглощение газа водою (или какою-либо другою жидкостью) представляет явление растворимости, а не другого вида химического притяжения, первым признаком для этого может служить изменение растворимости газа с изменением давления, под которым происходит такое растворение. Растворимость газа в воде изменяется пропорционально давлению, т. е. при двойном давлении $2h$ в данном количестве воды растворяется двойное количество газа, сравнительно с тем, что растворяется при простом давлении h.

Под количеством газа разумеется здесь или вес его, или объем, измеренный при нормальных (или вообще определенных) давлении и температуре. Но так как газ изменяет свой объем пропорционально давлению, то объем газа, растворяющийся в известном объеме воды, остается неизменным, какое бы давление не имел газ. Если в 100 объемах воды при 0° растворяются 4 объема кислородного газа, то это значит, что при давлении, например 1 ат, растворятся 4 объема, измеренных при том же давлении; при давлении 2 ат — 4 объема, измеренных под этим же давлением, или 8 объемов, если газ измерять под давлением 1 ат. Под давлением 0 ат, или в безвоздушном пространстве значит, в воде не растворится газов. Некоторые газообразные вещества способны соединяться с водою и поглощаются, следовательно, ею не по законам растворимости газов, а вследствие химического притяжения или вследствие образования прочного химического соединения воды с газом. В этом последнем случае изменение растворимости с давлением не следует тем простым законам, которым подчиняется простая растворимость. Поглощаемый газ удерживается с большою энергиею в массе воды или другой взятой жидкости и с уменьшением давления не выделяется из нее или выделяется только в уменьшенном количестве противу того, какое соответствует уменьшению давления. При уменьшении давления вдвое выделяется не половина всего газа, содержащегося в растворе, а только, может быть, $^1/_3$, $^1/_4$ и т. д. Эти последние случаи не относятся уже непосредственно к тем, которые мы будем рассматривать теперь. Но так как не существует резкой границы между теми случаями растворимости, о которых мы будем говорить, и теми, о которых тотчас было упомянуто, то это ясно показывает, что между такого рода соединениями, какие происходят при растворении, и соединениями гораздо более прочными нельзя положить резкой границы. Примером прочного соединения газа с водою может служить растворение аммиачного газа в воде или растворение хлористоводородного газа в той же жидкости. Прилагаемая таблица показывает, насколько изменяется количество растворимого газа в этих случаях с изменением давления.

Давление в миллиметрах ртути	Количество граммов аммиака, растворяющихся в 100 г воды при 0°	Количество граммов хлористого водорода, растворимого в 100 г воды при 0°
100	28.0	65.7
500	69.2	78.2
1 000	112.6	85.6
1 500	165.6	—

Можно привести не мало примеров и таких случаев поглощения газов жидкостями, которые вовсе не представляют никакого видимого соотношения с явлением растворимости. Так, например, углекислый газ поглощается раствором аммиака в воде и из этого раствора уже не выделяется углекислый газ с понижением давления или, еще лучше, хлористоводородный газ поглощается раствором аммиака в воде, не выделяясь вовсе потом с уменьшением давления.

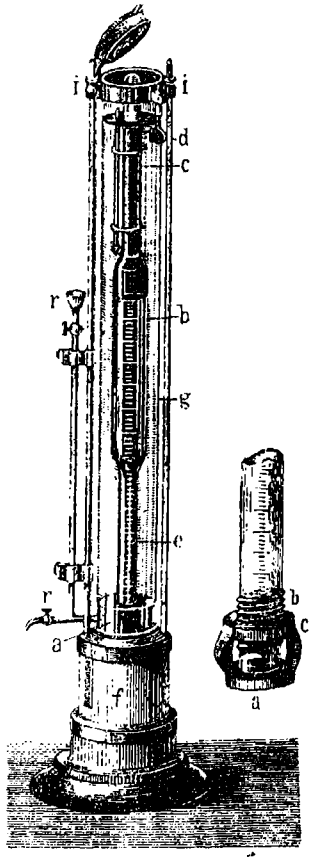
Но есть целый разряд явлений поглощения газов жидкостями, которые характеризуются именно тем, что количество растворимого газа прямо пропорционально давлению, под которым происходит растворение. Это служит признаком для явлений простых растворений, о которых мы будем теперь говорить. Так, например, этим путем можно было доказать, что

растворение кислородного газа в крови или, правильнее сказать, поглощение кислорода кровью в легких из вдыхаемого воздуха не составляет явления простого растворения, потому что этот поглощаемый кислородный газ удерживается кровью при уменьшении давления и выделяется из нее в этом обстоятельстве только в гораздо меньшем количестве, чем следует сообразно с уменьшением давления. Дальнейшие исследования показали действительно, что в крови находится вещество, которое прочно удерживает кислород, поглощаемый кровью, образует с ним хотя не очень прочное, но все-таки химическое соединение, гораздо более прочное, чем обыкновенно происходит при образовании растворов. Итак, прежде всего следует решить в каждом случае поглощения газов, представляет ли этот случай явление истинного растворения или здесь замечается явление более прочного химического соединения. Для этого должно произвести опыт растворения под известным давлением, определить при этом количество газа, растворившегося во взятом объеме жидкости, а потом, не изменяя ни одного из прочих условий, от которых зависит растворение, переменить только одно давление, например уменьшить его в 2, 3, 4 раза. Если данный случай есть случай простого растворения, то тогда, соответственно этому уменьшению давления, в растворе остается $^1/_2$, $^1/_3$ или $^1/_4$ того количества газа, которое было растворено первоначально.

Для определения растворимости газа в воде или других жидкостях употребляется прибор, изображенный на прилагаемом рисунке. Он состоит из железной оправы или подставки *f*, наверху которой положено каучуковое кольцо. На это кольцо ставится широкая стеклянная трубка и прижимается сверху кольцом *h* и винтами *ii*. После этого привинчивания трубка плотно держится на подставке. В нижнюю часть подставки проходит кран *r*, сообщающийся с воронкою *r*. Чрез эту воронку можно приливать внутрь широкой трубы ртуть, и потому краны этой воронки делаются стальные — медные изменяются от ртути. На верхнем кольце *h* находится крышка *p*, которая может быть плотно надавлена на широкую трубку и чрез это может запирать последнюю совершенно герметически при помощи резинкового кольца. Трубку *rr* можно сделать произвольно большой величины и чрез это, приливая ртуть в воронку, можно увеличивать величину столба ртути, производящего давление внутрь прибора. Выпуская же чрез кран *r* ртуть, можно уменьшить по произволу давление. В описанном виде снаряд служит только для помещения измерительной трубки, содержащей газ и жидкость, служащую для растворения. Эта трубка *e* снабжена делениями на миллиметры для определения давления и притом она калибрирована (стр. 47) на емкости, так что можно легко судить по уровню жидкости в этой трубке о числе объемов, занимаемых и газом и жидкостью, служащею для растворения. Всю эту трубку легко вынимать из снаряда, и направо от фигуры обозначена нижняя часть этой трубки в том виде, как она вынута из прибора. Здесь видно, что на нижнем конце трубки находится винтовой нарез *b*, входящий в гайку *a*. Нижняя поверхность гайки *a* покрыта каучуком, так что, навинчивая трубку, можно придвинуть нижний ее конец к каучуку и тем совершенно герметически закрыть всю трубку, верхний конец которой запаян. На гайке *a* находятся полосы *cc*, а в подножке прибора *f* имеются соответственные вырезки, так что, когда завинченную внутреннюю трубу вставляют в ножку *f*, выступы *c* приходятся в нарезки, находящиеся в подножке *f*. Это соединение делают для того, чтобы дать возможность завинченную трубку поставить в подножку. Поставив на подножку завинченный прибор, наставляют тогда внешнюю широкую трубку, наливают в пространство между внутреннею и внешнею трубками ртуть и воду и тогда сообщают внутреннюю часть трубки *e* с ртутью, помещающеюся между внутреннею и наружною трубками. Такое сообщение делается по-

средством повертывания внутренней трубки *e* или *c* с помощью ключа, вращающего гайку *a* чрез дно части *f*.

Наполнение газом и введение жидкости производят следующим образом. Внутреннюю трубку *e* вынимают из прибора, наполняют ртутью и вводят газ, назначаемый для поглощения. Тогда измеряется объем впущенного газа, наблюдая температуру и давление, под которыми находится газ, и вычисляя посредством этих данных, какой объем занимает газ при давлении 760 мм и при 0°, затем впускают определенный объем воды. Для этого берут воду, прокипяченную и тем совершенно лишенную растворенного в ней воздуха. Тогда трубку затворяют, ввинчивая ее и нажимая на каучуковую пластинку нижний ее край. После этого трубку *e* вставляют в оправу *f*, наливают между стенками ртуть и воду, отворяют затем внутреннюю трубку чрез повертывание, запирают наружную трубку крышкою *p* и весь прибор оставляют на некоторое время, чтобы внутренний колокол и газ приняли температуру наружной воды, которую узнают по термометру *k*, привязанному к трубке и помещенному в воду. Тогда вновь запирают внутреннюю трубку чрез повертывание в гайке, запирают крышкою *p* и весь прибор взбалтывают для того, чтобы содержащийся в трубке *e* газ растворился в воде или жидкости, помещенной вместе с ним. После нескольких взбалтываний трубку опять открывают чрез повертывание, оставляют на некоторое время, запирают и снова взбалтывают, повторяя это до тех пор, пока после нового взбалтывания объем не будет уменьшаться, значит насыщение произошло. Тогда наблюдают температуру, высоту барометра, высоту ртути во внутренней трубке и верхнюю поверхность воды в ней же, а также и уровень ртути и воды в наружном сосуде. Все эти данные необходимы для того, чтобы вычислить то давление, под которым происходит растворение, и тот объем газа, который остался после растворения, а также и количество воды, служившей для растворения. Изменяя температуру наружной воды, можно узнать количество газа, растворяющегося при разных температурах в воде. В описанном приборе, впрочем, весьма затруднительно изменять давление, под которым происходит растворение, но, однако, есть возможность делать это, именно увеличивая давление посредством приливания чрез воронку *r* значительного количества ртути, в то время, когда крышка *p* заперта. Для того чтобы в этом случае можно было открывать и закрывать внутреннюю трубку *e*, не открывая крышки *p* (иначе



Фиг. 42. Абсорбциометр Бунзена, т. е. прибор для определения растворимости газов в жидкостях. В [1/10] натуральной величины.

при увеличенном давлении произойдет переливание чрез край), делают в этих приборах в настоящее время в подставке *f* ключ, дающий возможность снаружи отпирать и запирать внутреннюю трубку. Весь прибор называется *абсорбциометром*, т. е. прибором для измерения поглощения газов жидкостями. В этом приборе Бунзен, Кариус и многие другие определяли растворение разнообразных газов в воде, спирте и некоторых других жидкостях.

Если чрез определения подобного рода узнали, что n см³ воды при давлении h растворяют m см³ данного газа, измеренного при 0° и 760 мм, когда температура во время растворения была t, то из этого наблюдения следует, что при этой температуре t коэффициент растворения газа в одном объеме жидкости будет равен $\frac{m}{n} \cdot \frac{760}{h}$.

Эта формула очень ясно понимается из того, что коэффициентом растворения газов называется количество его, измеренное при 0° и 760 мм, поглощающееся при давлении 760 мм одним объемом жидкости. Если n см³ поглотил m см³ газа, то 1 см³ воды поглотит $\frac{m}{n}$. Если при давлении h мм поглотилось $\frac{m}{n}$ см³ газа, то при давлении 760 мм поглотится, по закону изменения растворимости от давления, такое количество, которое относится к $\frac{m}{n} = 760 : h$, откуда коэффициент растворения в одном объеме воды равен $\frac{m}{n} \cdot \frac{760}{h}$. При определении объема оставшегося газа необходимо принять во внимание его влажность. Растворимость газа в жидкости можно узнать также и посредством способов химического анализа. Приготовляют раствор, насыщенный газом при известных условиях. Берут известную часть раствора и выливают в определенный вес воды. Прибыль в весе покажет количество взятого раствора по весу. Приливают в воду для того, чтобы не испарилась часть газа из насыщенного раствора, что совершается легко. Тогда в разбавленный раствор прибавляют такого вещества, которое с данным газом дает прочное, нелетучее соединение, легко отделяемое от воды, например в ней нерастворимое. Оно конечно изменяется по природе газа. Определяют количество полученного соединения и, зная содержание в нем газа, определяют количество газа, бывшего в растворе. По весу газа узнают (чрез вычитание из веса взятого раствора) вес воды, служивший для растворения, а зная удельный вес газа, определяют его объем, следовательно и растворимость. Этот способ особенно удобен в тех случаях, когда газ растворяется в значительном количестве, например, как хлористый водород, сернистый газ, аммиак и т. п.

Растворимость газообразных веществ в воде изменяется весьма значительно с изменением природы растворяющегося газа, и в этом отношении замечаются различия в количествах растворяющегося газа весьма значительные; так, например, при давлении в 760 мм при температуре 0° один объем воды растворяет следующие объемы различных газов: кислорода 0.04, водорода 0.02, закиси азота 1.31, окиси углерода 0.03, углекислого газа 1.80, болотного газа 0.05, сернистоводородного газа 4.37, сернистого газа 53.9, хлористоводородного газа 504.8, аммиачного — 1180.4 см³. Эти коэффициенты растворимости столь различны между собою, что можно довольно ясно отличить газы мало растворимые от весьма легко растворяющихся в воде. Весьма характерно то, что последние газы суть именно те, которые легче других сгущаются в жидкости чрез охлаждение

и увеличение давления. Сверх того, те газы, которые растворяются в значительной мере в воде, не следуют при своем растворении закону изменения растворимости пропорционально давлению. Это лучше всего выражается тогда, когда количество газа, растворяющегося в 1 см³ воды, будет выражено граммами или, следовательно, весами, и нижеозначенные числа показывают именно количество граммов газа, растворяющихся во 100 г воды при различных давлениях при температуре 0°. Хлористоводородный газ под давлением 100 мм ртутного столба растворяется в количестве 65.7 г, при 500 мм давления — в количестве 78.2 г, при 1060 мм — 85.6 г. Если бы растворение хлористоводородного газа в воде следовало закону изменения растворения с давлением, то тогда при 1000 мм давления следовало бы оставаться только 8.56 г во 100 г воды; остается гораздо больше, это показывает, что растворимость хлористоводородного газа в воде не относится уже к случаям прямого растворения, а относится к случаю более прочного соединения с водою. То же самое относится и до многих других газов, например до аммиака. При 0° 100 г воды удерживают при 100 мм давления 28.0 г аммиака, при 500 мм — 69.2, при 1000 мм — 112.6, при 1500— 165.6 г. Если бы газ следовал закону Дальтона, то по растворимости его под давлением в 1000 мм, газа, следовало бы раствориться при 100 мм давления только в количестве 11.3 г аммиака; растворяется гораздо больше, следовательно существует довольно сильное химическое притяжение между водою и аммиаком. Итак, мы видим, что большим коэффициентам растворимости соответствует и особый вид более тесного притяжения между водою и газом и в этих случаях простые законы растворимости не применимы. Но необходимо заметить, что те же самые газы, которые при низких температурах растворяются в значительной мере в воде, при повышении температуры становятся менее растворимыми, и тогда растворимость газа в воде нередко начинает следовать закону Дальтона с такою же приблизительно строгостью, с какою и другие газы, мало растворимые в воде; так, например, при температуре 100° растворимость аммиачного газа в воде следует почти вполне закону Дальтона, а именно, при давлении в 700 мм 100 г воды растворяют 6.8 аммиака, а при давлении вдвое большем при той же температуре растворяются 13.5 г, т. е. ровно вдвое более, как и следует по закону Дальтона. Это показывает нам, с одной стороны, что в притяжении между газом и водою (также и другими жидкостями) существует влияние как физической природы самого газа, так и его химического отношения к воде, или, как говорится, его химического сродства к воде. Мы увидим действительно впоследствии, что те газы, которые в значительной степени растворяются в воде и не следуют при растворении закону Дальтона, что эти газы, действительно, судя по всем понятиям химии, образуют более прочное соединение с водою. Они оказываются и легко сжимаемыми. Способность соединяться, растворяться и превращаться в жидкость для газов составляют свойства, взаимно связующиеся. Весьма замечательное явление растворения представляют такие газы, которые, растворяясь в воде, так прочно удерживаются ею, что вовсе уже не следуют, даже столь приблизительно, как вышеприведенные газы, законам растворимости, образуя, таким образом, сравнительно чрезвычайно прочные соединения. Таково, например, растворение иодистоводородного газа в воде. Раствор его, содержащий на 100 частей по весу 57% (на 100 воды около 130) иодистоводородного газа, отличается большим постоянством состава. Если при нагревании он испаряется, то иодистый водород улетучивается вместе с водою в том же самом отношении, в каком находится в растворе, так что газ выделяется вместе с парами воды и, следовательно, такой раствор может перегоняться. Поэтому в дестиллате, или перегоне, будет то же самое отношение между водою и иодистым водородом, какое было взято. Характерно

в этих случаях то обстоятельство, что такие прочные растворы кипят обыкновенно выше, чем вода. Физические свойства воды здесь, так сказать, уже исчезают; образуется прочный состав из газа и воды, новое тело, которое имеет свою определенную температуру кипения. Правильнее сказать, это будет не температура кипения, а температура, при которой образовавшееся соединение газа с водою разлагается и образует пары газа и воды, которые при охлаждении соединяются вместе. Случаи подобного рода и доказательства их существования мы увидим впоследствии; теперь же заметим, что описываемый водяной раствор кипит при 127°, следовательно гораздо выше температуры кипения воды, что и показывает прочность образования такого раствора. Если в воде растворено будет меньше иодистоводородного газа, чем указано выше, то при нагревании такого раствора сперва будет перегоняться вода и будет оставаться иодистоводородный раствор вышеприведенного состава, который под конец будет перегоняться целиком. Если же в такой раствор еще пропускать иодистоводородный газ, то такой раствор будет удерживать газ, но при нагревании его весьма легко выделить. Не должно, впрочем, думать, что при образовании подобного раствора, имеющего определенную температуру кипения, вовсе не принимали бы участия те силы, которые определяют образование раствора, доказательством чему служит то, что под разными давлениями такие постоянные газовые растворы меняются в своем составе. Поэтому не при всяком, а только при обыкновенном атмосферном давлении на 100 частей воды постоянный раствор иодистого водорода будет содержать иодистоводородного газа 57%. При ином давлении будет другое отношение между водою и иодистым водородом. Оно изменяется, судя по наблюдениям, сделанным Роско, для нескольких подобных иодистоводородному растворов, однако весьма незначительно при значительном изменении давления. Такое изменение состава прямо показывает, что на образование довольно прочных химических соединений оказывает влияние давление, как оно влияет на самые непрочные соединения, только здесь менее, а там значительнее.

Из всего сказанного можно вывести такое предположительное заключение, что растворимость газа в жидкости не только определяется природою растворяющей жидкости и растворяющегося газа, их температурою и давлением, но что при растворении образуется новое тело, но непрочное, с температурою и с изменением давления изменяющееся в некоторых случаях более легко, в других с трудом. Другими словами, можно полагать, что в явлениях растворимости существует различие количественное. При некоторой возвышенной температуре все газовые растворы будут следовать закону Дальтона.

Но тогда газы потеряют способность сжиматься, будут следовать законам Мариотта и Гей-Люссака, будут иметь малое сродство к воде, мало в ней растворяться. Все эти отношения идут рядом. Так [ис]газы, как водород или кислород, растворяются по закону Дальтона потому именно, что не сгущаются в жидкость от давления, мало растворимы, хорошо следуют законам Гей-Люссака и Мариотта, словом, суть газ более совершенные, чем аммиак, хлористый водород и иодистый водород. Тут яснейшим образом видна тесная связь способности к соединениям с физическими свойствами тел.

Если растворимость изменяется с природою газа, то она меняется также и с природою жидкости, иногда весьма значительно. Так, например, растворимость газа в спирте совершенно иная, чем в воде, например, кислород растворяется в гораздо большем количестве в спирте, чем в воде. Например, при 0° коэффициент растворимости кислорода в спирте (1 объем) будет 0.28, углекислый газ растворяется в количестве 4.33 в спирте, азот в количестве 0.13. Из исследованных до сих пор газов большинство растворяется

в спирте в бо́льшем количестве, чем в воде. Впрочем, этот предмет до сих пор весьма мало исследован.

Коэффициент растворимости газов изменяется обыкновенно и довольно быстро с температурою. Так, например, 1 г воды поглощает при 0° 0,899 г аммиака, при 10° — 0.684, при 20° — 0.518, при 50° — 0.284, при 100° — только 0.074 г. 1 см³ воды растворяет при 0° 0.041 см³ кислорода, при 10° — 0.032, при 20 — 0.028. Только в немногих случаях растворимость не меняется с температурою; так, например, растворимость кислорода в спирте не изменяется, начиная от 0 до 25°. Обыкновенно же растворимость газов в воде и других жидкостях уменьшается с повышением температуры при одном и том же давлении.

Из сказанного понятно будет, что при уменьшении давления или при увеличении температуры жидкость, насыщенная газом, будет выделять этот газ в некотором количестве. Если нам известно, при какой температуре и при каком давлении жидкость насыщена газом, то, зная изменение коэффициента растворимости, легко узнать, сколько выделится газа при другом давлении и другой температуре. Так, например, представим себе, что в абсорбциометре вода была насыщена кислородом при 0° и 760 мм и, положим, этой воды было 10 см³, значит, содержалось в воде 0.41 см³ кислорода. Представим себе, что эта жидкость при том же давлении нагрета до 20°. При этой температуре коэффициент растворимости равен 0.028; следовательно, в 10 см³ могут оставаться растворенными только 0.28 см³ кислорода; следовательно, 0.13 см³ кислорода выделится, если измерить выделившийся кислород при температуре 0° и 760 мм давления. Представим себе, сверх того, что давление уменьшилось вдвое; следовательно, может оставаться только половинное количество кислорода; следовательно, остается только 0.14 кислорода в 10 см³ воды, а потому выделится 0.27 см³, если и их измерить опять при нормальном давлении и при 0°. Очевидно, что при 20° и половинном давлении выделившийся кислород будет занимать объем гораздо больший, а именно 0.5 см³. Таким или подобным образом можно вычислить, зная коэффициенты растворимости, количество газа, могущее оставаться в жидкости при ее насыщении. Очевидно, меньшее количество может всегда содержаться, но тогда жидкость не будет насыщена. Все наши предыдущие соображения относятся только к случаю насыщения раствора и показывают законы явления растворимости в их пределе, т. е. в случае насыщения, меньшее количество растворенного тела всегда может содержаться.

Все предыдущее, сказанное о законах растворимости, относится к тому случаю, когда один растворяющийся газ приведен в прикосновение с водою или другою жидкостью. Тогда все давление, свойственное газу, принадлежит ему и он растворяется под этим всем давлением, измеренным манометром или высотою барометра. Но встречается и весьма часто такой случай, когда находится смесь газов. Спрашивается, какова будет растворимость в этом последнем случае: будет ли растворимость одного газа препятствовать растворению в воде другого газа; произойдет ли вытеснение одного газа другим или будет существовать правильное соотношение между отношением газов в смеси и их степенью растворимости? Эти вопросы разрешаются так называемым законом частного или *парциального давления*, который применяется, как и вышеприведенные законы, только к случаю насыщения жидкости газом. Закон парциального давления состоит в том, что растворимость газов, находящихся в смеси с другими, происходит под влиянием не всего того давления, которое имеет газовая смесь, но под влиянием той части давления, которая приходится на данный газ, сообразно объемному содержанию этого газа в смеси; так, например, если бы кислород, азот и углекислый газ были смешаны между собою в равных количествах и представляли бы давление 760 мм, то вода растворила бы каждого

из этих газов столько, сколько бы растворилось, если бы каждый из этих газов имел давление равное $^1/_5$ атмосферного, а именно в этом случае при 0° 1 см³ воды растворил бы 0.014 см³ кислорода, 0.007 см³ азота и 0.60 см³ углекислого газа. Если давление газовой смеси равно h и в n объемах газовой смеси находится a объемов данного газа, то его растворение будет происходить, как будто бы этот газ растворился под давлением $\frac{h \cdot a}{h}$. Та часть давления, под влиянием которой происходит в действительности растворение, и называется парциальным давлением.

Чтобы представить себе причину закона парциального давления, должно припомнить только основные свойства газов. Газы упруги. Их частицы движутся, ударяются о преграды и тем производят давление. Чем больше частиц газа ударяет в данное время о преграду, тем больше давление. Растворение, поглощение газа зависит от той же причины. Ударяясь о жидкость, часть газа входит в самую жидкость и удерживается в ней до тех пор пока другие газовые частицы ударяют о жидкость, давят на нее, как говорят. Если общее давление газовой смеси велико, от этого число ударов газа, входящего в смесь, не увеличивается. Для растворимости газа, для числа его ударов о поверхность жидкости, будет все равно, будут ли рядом с ним ударять другие частицы газов или их вовсе не будет. Поэтому растворимость данного газа будет пропорциональна не всему давлению газовой смеси, а той части его, которая приходится на данный отдельный газ.

Следствия из этого закона парциального давления чрезвычайно многочисленны и важны, а потому мы над ними и остановимся с некоторою полнотою, но предварительно приведем тот обыкновенный случай, который встречается в природе всюду. Все жидкости в природе находятся в соприкосновении с воздухом. Воздух, как мы увидим впоследствии подробнее, есть смесь между собою газов, преимущественно четырех: кислорода, азота, углекислого газа и водяного пара. В 100 объемах воздуха приблизительно содержится 79 объемов азота и около 21 объема кислорода; объемное количество углекислого газа не превышает 0.05. В обыкновенном случае количество водяного пара гораздо значительнее, но изменяется с влажностью воздуха. Следовательно, растворение азота в жидкостях, прикасающихся с воздухом, будет происходить под парциальным давлением, равным $\frac{79}{100}$ · 760 мм, если было атмосферное давление, равное 760 мм; следовательно, под давлением около 600 мм ртутного столба, растворение кислорода под давлением около 160 мм, углекислого газа только под давлением весьма малым, а именно около 0.4 мм. Потому, хотя растворимость кислорода в воде в два раза больше, чем растворимость азота в воде, но в воде будет растворено гораздо менее кислорода, чем азота, потому что парциальное давление первого гораздо менее второго. Можно легко вычислить, какое именно количество каждого из газов будет заключаться в воде, а именно, возьмем простейший случай и вычислим, сколько при 0° и 760 мм давления будет растворяться кислорода, азота и углекислого газа из воздуха, имеющего вышеприведенный состав. Под давлением 760 мм 1 см³ воды растворяет 0.0203 см³ азота, а под парциальным давлением 600 мм растворит $0.0203 \frac{600}{760}$ или 0.0160 см³; кислорода $0.0411 \frac{160}{760}$, или 0.0086 см³; углекислого газа $1.8 \frac{0.4}{760}$, или 0.00095 [см³]; следовательно, в 1 см³ воды будет содержаться

при 0° всего 0.0255 см³ газов воздуха, и 100 объемов их будут содержать около 62% азота, 34% кислорода и 4% углекислого газа. Таков должен быть состав воздуха, растворенного в воде. Вода содержит обыкновенно больше углекислого газа. Он происходит от разрушения углеродистых веществ, попадающих в воду.

Законом парциального давления определяются многие явления, замечаемые над растворами газов. Какой бы газ ни был растворен в воде, в атмосфере другого газа этот газ выделяется из раствора. Это зависит от того, что в безвоздушном пространстве газ, растворенный в воде, выделяется из нее, ибо давление ничтожно. Такою же пустотою служит для газа, растворенного в воде, атмосфера другого газа. Выделение происходит от того, что частицы растворенного газа не ударяют уже более об жидкость, не растворяются в ней, а бывшие в растворе по упругости своей выходят из жидкости. Здесь может быть, собственно, два случая: или атмосфера, окружающая раствор, ограничена, или относительно весьма велика, т. е. безгранична, как, например, воздушная атмосфера на поверхности земли. Если атмосфера другого газа, в которую внесен газовой раствор, ограничена, например закрытый сосуд, то часть газа, содержащегося в растворе, выделяется и таким образом переходит в атмосферу, окружающую раствор, и будет оказывать парциальное давление. Представим, например, себе, что вода, насыщенная углекислым газом при 0° и обыкновенном давлении, введена в атмосферу газа, не поглощающегося водою, и именно в сосуд, в котором находится 10 см³ этого газа, внесено 10 см³ водяного раствора, насыщенного углекислым газом. В этом последнем растворе содержится 18 см³ углекислого газа. Этот газ начинает выделяться. Под конец этого выделения должно наступить равновесие. В жидкости будет заключаться углекислый газ, оставшийся под парциальным давлением того газа, который выделяется. Спрашивается, сколько газа будет оставаться в растворе и сколько перейдет в атмосферу? Для того, чтобы решить эту задачу, предположим, что мы ее уже решили, и предположим, что осталось в растворе x см³ углекислого газа. Очевидно, что количество углекислого газа, перешедшего в атмосферу, будет $18-x$, а объем всего газа будет $10+18-x$, т. е. $28-x$ см³. Парциальное давление, под которым растворяется углекислый газ, будет равно (предполагая, что во все время общее давление будет оставаться нормальным, т. е. 760 мм) $\frac{18-x}{28-x}$, следовательно, углекислого газа растворится не 18 см³ (так было бы, если бы парциальное давление было равно атмосферному), а только $18\frac{18-x}{29-x}$, что и равно x. Следовательно имеем уравнение: $18\frac{18-x}{28-x}=x$, решая которое, получим $x=8.69$.

Таким образом, если атмосфера, в которую введен газовый раствор, будет не только другая, но и безграничная, то растворенный газ, выделяясь, будет растворяться в этой безграничной атмосфере и будет по своей ограниченности оказывать в беспредельной атмосфере бесконечно малое давление. Следовательно, под этим бесконечно малым давлением газ не может оставаться в растворе и будет выделяться вовсе из раствора. По этой причине вода, насыщенная газом, не содержащимся в атмосферном воздухе, будучи выставлена на атмосферный воздух, совершенно лишается растворенного газа; но должно заметить, что в этом случае при испарении газа из раствора испаряется и вода и, очевидно, что могут быть такие случаи, в которых между количеством испаряющейся воды и количеством газа,

выделяющимся из раствора, будет постоянное отношение, так что будет испаряться не газ один, а весь газовый раствор. Выделение растворенного газа при бесконечном количестве другого газа, определяет многие явления, замечаемые в растворах. Так, например, одним растворяющимся газом можно вытеснить другой вполне из раствора. Так, например, если углекислый газ пропускать в воду, содержащую в своем растворе кислород, то он может вытеснить весь кислород из раствора. Это зависит от того, что над поверхностью раствора образуется только атмосфера углекислого газа, и под влиянием этой атмосферы кислород не будет оставаться в растворе, а будет вполне выделяться из него. По той же самой причине, при кипячении газовой жидкости, содержащей газовый раствор, можно выкипятить весь содержащийся в растворе газ, по крайней мере во многих случаях. В самом деле, на поверхности кипящей жидкости будет водяной пар, и, следовательно, все давление, оказываемое на газ, будет принадлежать водяному пару. Следовательно, парциальное давление растворенного газа будет весьма незначительно. По этой, а не по какой-нибудь другой причине газ выделяется при кипячении жидкости из раствора. При температуре кипения воды растворимость газов в воде еще достаточно велика, чтобы оставалось значительное количество газа в растворе; но выделяющийся водяной пар составляет атмосферу, посредством которой передается давление. Растворенный в жидкости газ уносится вместе с парами воды; если кипячение продолжается долгое время, наконец, весь выделяется. Однако в тех случаях, когда изменение коэффициента растворимости с температурою недостаточно велико и когда при температуре кипения раствор будет выделять известное количество водяного пара и газа, может получаться атмосфера, имеющая такой же состав, как и сама жидкость. Тогда в такую атмосферу не будет переходить больше газа, чем находится в жидкости, и потому такой газовый раствор будет перегоняться без изменения, не будет изменять состав во все время кипения или перегонки. Раствор будет представлять тогда, как и раствор иодистого водорода в воде, жидкость, не изменяющуюся при перегонке, пока не изменится давление, под которым эта перегонка совершается. Чрез это изменение давления изменяется отношение между количеством водяного пара, находящегося в атмосфере, и количеством газа, выделяющимся вместе с парами воды, а именно, при понижением давлении температура кипения понизится, количества водяного пара и газа, выделяющихся из раствора, будут, по взаимному отношению, иные, а потому и состав неизменной от перегонки жидкости будет другой.

Многие явления в природе объясняются законами, управляющими растворимостью газов в жидкостях, как мы этому увидим примеры в дальнейшем изложении. Считаем не лишним заметить, что поглощение водяного пара из воздуха гигроскопическими телами, самою водою и т. п. следует, в сущности, тем же самым законам, каким следует растворение или поглощение другого газа, находящегося в воздухе. Водяной пар, находящийся в воздухе, представляет не что иное, как газ, имеющий известное парциальное давление и потому под этим давлением растворяющийся в различных других жидкостях. Только здесь присовокупляется еще одна особенность, зависящая от насыщения пространства парами, и потому-то в совершенно влажной атмосфере, несмотря на малое парциальное давление водяного пара, не происходит дальнейшего испарения воды, потому что тогда давление водяного пара должно было бы превосходить то наибольшее давление, которое свойственно водяному пару при известной температуре.

Заметим, что при поглощении газов, значительно растворимых в воде, отделяется значительное количество тепла. Одна весовая часть хлористоводородного газа, растворяясь в воде, развивает 450 единиц тепла, сернистого газа 120, аммиака 514 единиц тепла.

Жидкие и твердые тела относительно растворимости в воде представляют такие же разнообразные случаи, как и газы, с тем только отличием, что растворимость их только в весьма малой степени зависит от изменения давления. Только весьма значительные перемены в давлении оказывают влияние на растворимость этих тел в воде. Это зависит от того, что твердые и жидкие тела мало изменяют свои объемы от сжатия. Что же касается до количества растворяющихся тел, то и здесь должно отличать, как в газах, тела, легко растворяющиеся, т. е. растворяющиеся в значительном количестве, и вещества, которые растворяются в сравнительно малом количестве. В этом последнем случае, конечно, должно видеть непосредственный переход к телам, совершенно нерастворимым, т. е. неспособным вовсе распределяться в воде. Такие нерастворимые тела нередко, впрочем, при тщательном исследовании оказываются в некоторой мере растворимыми, но для растворения требующими большого количества воды; другими словами, они оказываются телами с малою степенью растворимости, и можно думать вследствие этого, что совершенная нерастворимость есть случай предельный для явления растворимости. Для различных тел коэффициент растворения уменьшается и уменьшается и, наконец, достигает такой величины, которая так мала, что мы ею можем вполне пренебрегать в наших исследованиях. Этот-то последний разряд тел и называют обыкновенно телами нерастворимыми. Всякому известны примеры такого рода тел. В стеклянной посуде содержат воду, считая стекло нерастворимым в воде, а между тем еще те первоначальные исследования, которые были сделаны Лавуазье, показали, что вода растворяет отчасти стекло. Может быть, конечно, в этом случае имеют влияние подмеси, находящиеся в воде, но в некоторых других случаях несомненно доказано, что вода сама по себе тела, считающиеся нерастворимыми, способна растворить. Так, например, гипс, или серноизвестковая соль, растворяется в 400 частях воды, сернобаритовая соль в 43 000 частях воды. Это значит, что [это] — наибольшее количество последней соли, могущее находиться в растворе, или насыщение воды происходит тогда, когда на 100 частей этой воды будет приходиться 0.0023 части соли. Очевидно, что нужны особенно тщательные опыты, чтобы убедиться в существовании такой незначительной степени растворимости. Считая некоторые тела нерастворимыми, очень понятно, что мы во многих случаях имеем дело только с телами, весьма трудно растворяющимися. Есть целый разряд таких тел, которые считаются вообще в воде нерастворимыми. Таковы твердые вещества землистые, например песок, глина, известняк, каме-

нистые породы; таковы металлы, известные каждому; таковы тела жирные, например жидкие виды масла, сало, воск и т. п.; таковы вещества, составляющие ткань животного и растительного организмов, как, например, древесина, вещество костяное, вещество кожное, мускульное вещество и целый ряд подобных тел. Так как на земле большинство процессов совершается под влиянием воды или в растворах, то определение случаев нерастворимости имеет большое значение для понимания многих явлений природы. Так, например, только нерастворимые тела могут образовать сосуды или ткани, содержащие растворы, в коих происходят изменения. Нерастворимые тела определяют форму, составляют остов организмов и самой земли. Не говоря об этом предельном случае растворимости, мы переходим к рассмотрению тех случаев растворимости, в которых ясно выражается легко измеримою величиною степень растворимости веществ в воде, и в этом отношении вкратце рассмотрим растворение твердых и жидких тел в воде, заметив предварительно, что здесь имеет место степень насыщения, как и для образования всякого рода других растворов.

Относительно растворимости **жидких тел** в воде должно ясно различать два случая: растворимость в определенном количестве воды и способность жидкостей смешиваться с водою во всех отношениях. Таков, например, спирт. При всяком весовом отношении между количеством спирта и воды они смешиваются вместе, образуя однообразную, вполне однородную жидкость, раствор спирта, или водку разной крепости. Таких жидкостей весьма не мало. Таковы, например, азотная кислота, или крепкая водка, серная кислота, или купоросное масло, уксусная кислота и множество других жидкостей. Тот же случай растворимости, когда жидкость растворяется в определенном количестве в воде, дает возможность понимать и вышеупомянутый частный случай растворимости. Если жидкость, как эфир обыкновенный, входящий в состав гофманских капель, растворяется только в некотором количестве в воде, то по прилитии эфира к воде замечается следующее явление: часть прилитой жидкости растворяется в воде и образует раствор. Если жидкости будет взято столько, что она насытит воду, то часть ее останется нерастворенною, но в этой оставшейся части будет, как в растворителе, распределяться вода и образовать также насыщенный раствор воды во взятой жидкости, например в эфире. Таким образом получатся два насыщенных раствора, если будет прилито достаточное количество жидкости к воде. Один раствор будет содержать прилитую жидкость, растворенную в воде, а другой будет содержать воду, растворенную в при-

литой жидкости. Эти два раствора расположатся в двух слоях, смотря по своей плотности; так, например, если будет взят эфир, то эфирный раствор воды будет наверху как более легкий, чем вода, а водяной раствор эфира будет внизу. Если верхний эфирный раствор слить или спедить, снять пипеткою, то к нему можно прибавить любое количество эфира. Воды нисколько не будет выделяться, значит в этом растворе растворяющим веществом служит эфир. Если к нему прибавить воды, вода больше не будет растворяться в нем, значит вода насыщает эфир. Если поступить точно так же с нижним слоем, то мы узнаем, что в нижнем слое вода служит растворителем, а эфир растворенным телом. Употребляя различное количество эфира и воды, можно легко узнать степень растворимости эфира в воде и воды в эфире. Так, например, в этом частном случае оказывается, что приблизительно вода растворяет $^1/_{10}$ своего объема эфира и эфир растворяет очень немного воды. Представим себе, что прилитая жидкость будет в значительной мере растворять воду и вода в значительной мере растворять прилитую жидкость. Например, представим себе, что для насыщения потребовалось на 100 частей воды 80 частей жидкости и что для насыщения 100 частей жидкости потребовалось бы 125 частей воды. Что бы тогда произошло, если бы жидкость прилить к воде? Два слоя не существовали бы, потому что насыщенные растворы представляли бы сходство между собою, а потому они смешивались бы во всех пропорциях. Действительно, в насыщенном водяном растворе на 1 часть воды было бы 0.8 [части] взятой жидкости, а в растворе воды в этой жидкости было бы при насыщении на 0.8 части жидкости 1 часть воды. Раздельной черты между слоями не существовало бы, и жидкости, значит, смешались бы во всех пропорциях. Следовательно, этот последний случай представляет такое явление, в котором жидкость представляет значительные коэффициенты растворимости друг в друге, но какой коэффициент растворимости в этом случае существует, сказать нельзя, потому что нельзя иметь насыщенного раствора.

Таким образом смешение жидкостей во всех пропорциях есть не что иное, как частный случай растворимости жидкости в жидкостях. Так как этот случай есть, однако, весьма частный случай, то над ним мы остановимся несколько более. При таком смешении жидкостей во всех пропорциях обыкновенно выделяется теплота, в редких только случаях происходит охлаждение. Всегда почти после такого смешения происходит сжатие, в немногих только случаях объемы остаются те же самые, если их сравнивать при тех же температурах. Иногда сжатие происходит при смешении жидкостей довольно значительное. Величину сжатия, происхо-

дящего при смешении жидкостей друг с другом, можно определить выражением

$$C = pS\left(\frac{1}{d} - \frac{1}{D}\right) + S\frac{100}{D} - 100,$$

где C означает величину сжатия, относимую к 100 объемам происходящей жидкости; S означает удельный вес смеси, содержащей p частей жидкости (по весу в 100 весовых частях раствора), смешивающейся с водою; D — удельный вес воды и d — удельный вес жидкости, смешивающейся с водою. Это выражение находится следующим простым способом. Объем до смешения взятой жидкости равен $\frac{p}{d}$, воды равен $\frac{100-p}{D}$; следовательно, объем до смешения равен $\frac{100-p}{D} + \frac{p}{D}$; объем после смешения будет равен $\frac{100}{S}$; следовательно, на 100 весовых частей жидкости сжатие, происходящее при смешении, будет равно

$$\frac{100}{S} - \frac{100-p}{D} - \frac{p}{d}.$$

Это сжатие соответствует объему, происходящему после смешения и равному $\frac{100}{S}$. Чтобы узнать, какое сжатие будет соответствовать 100 объемам происходящей смеси, должно составить пропорцию, из которой и выводится выражение для сжатия, вышеприведенное. Величина сжатия вычисляется, таким образом, из наблюдений удельных весов жидкостей до и после смешения. Эта величина сжатия весьма мала при относительно большом количестве одной из смешивающихся жидкостей, а при значительном отношении между смешивающимися жидкостями эта величина достигает наибольшего значения. Так, например, при смешении 46 весовых частей безводного спирта с 54 частями воды происходит наибольшее сжатие, при смешении воды со спиртом, а именно при 0° оно равно 4.15, при 15° оно равно 3.78, при 30° — 3.50. Это значит, что если при 0° взять 46 весовых частей спирта на 54 весовые части воды, то в отдельности объем этих веществ будет равен 104.15, после смешения объем будет равен 100. При смешении серной кислоты с водою наибольшее сжатие гораздо значительнее, а именно оно достигает 10%. Если распределенные таким образом друг в друге жидкости будут испытаны относительно того давления, которое свойственно пару при известной температуре, то окажется, что давление это меньше, чем бы следовало, если бы жидкости были отделены друг от друга и находились бы в отдельности. Так, например, смесь равных по весу количеств спирта и воды имеет давление пара при 20°, равное 39 мм, при 40°—117 мм, при 80° — 706 мм, а сумма давлений паров воды и спирта в отдельности при этих температурах: 17 + 44 = 61 мм, 55 + 134 = 189 мм и 355 + 813 = = 1168 мм. **Температура кипения** смешанной жидкости нередко находится в промежутке между температурами кипения в отдельности взятых воды и той жидкости, которая подмешана к ней. Так, например, спирт в отдельности кипит при 78°, вода при 100°, а смешение спирта с водою кипит при температуре промежуточной между этими. В других же случаях температура кипения изменяется, подобно тому, как мы видели при растворении газов в воде. Так, например, азотная кислота, кипящая при 86°, будучи мешана с водою в избытке, выделяет первоначально при кипячении почти

чистую воду, но когда в остатке будет содержаться только 26% воды, тогда температура кипения жидкости поднимется до 123° и перегоняется такая же смесь, какая остается в реторте. Состав такого раствора азотной кислоты, не изменяемого перегонкою, изменяется с давлением, под которым происходит перегонка, точно так же, как и состав раствора иодистого водорода в воде, но незначительно. Из этого должно заключить, что и здесь, как в растворе некоторых газов в воде, существует возможность образования более постоянного соединения, растворяющегося только в воде, и, следовательно, здесь, как в растворе газов, должно признавать разные степени прочности или напряжения силы, связывающей растворенное тело с водой. Здесь мы видим опять совершенно ясный переход от образования растворов, мало постоянных, весьма легко изменяющихся, разлагающихся легким жаром и нагреванием, ясный переход от них к растворам, которые более постоянно удерживают свой состав и представляют, таким образом, случаи, в которых можно видеть уже ясным образом изменение в природе веществ, образование нового тела, хотя сравнительно и непрочного. Только в этой различной степени прочности и должно видеть различия между растворами в собственном смысле и другими видами химического соединения. В доказательство того, что между растворами и истинно химическими соединениями нельзя, по вышеприведенным и всем другим фактам, провести границы, можно выставить еще целый другой ряд несомненных фактов. Так, например, при растворении купоросного масла, или серной кислоты, в воде отделяется большое количество теплоты, происходит сжатие, и если такой раствор подвергнут охлаждению, то из него при охлаждении выделяются кристаллические тела, имеющие совершенно определенный состав. Так, например, смесь небольшого количества воды с купоросным маслом, или серною кислотою, выделяет при охлаждении кристаллы, содержащие в себе 15.5% воды. Эти кристаллы плавятся около +8°, тогда как вода, которая в них содержится, — при 0°, а серная кислота при —34°. При температуре +8° обе составные части жидки; но чрез соединение они образуют твердое тело, происшедшее с выделением большого количества тепла, значит, новое химическое соединение, но сравнительно непрочное. Если такое соединение воды с серною кислотою расплавить и нагреть, то при нагревании оно выделит из себя воду, и температура при этом постоянно увеличивается и достигает постоянства только тогда, когда термометр остановится на 325°, т. е. при той температуре, при которой серная кислота уже разлагается (перегоняется). В перегонке сперва будем иметь воду, а потом серную кислоту; значит, нагреванием, сравнительно незначительным, вода выделяется из соединения с серною кислотою. Все эти замечания мы клоним к тому, чтобы показать, что растворы водяные, равно как и всякие другие, представляют случай истинного химического соединения непрочного или, правильнее сказать, мало прочного, сравнительно с другими, более прочными случаями соединения. Прочные случаи соединения суть предельные случаи растворения; в них прочность образовавшегося сложного тела также не безгранична, как и при растворах, как мы уже это знаем, но только она сравнительно больше, чем в случае растворения. Образование растворов представляет общий случай химического притяжения, когда количество одной составной части может быть увеличено по произволу и когда количество другой составной части может достигать только известного *maximum*, т. е. насыщения. Образование более прочных химических соединений представляет такой случай, когда для каждой составной части существует определенное соотношение, какое при растворах имеется только для одной части. Этот последний случай есть более частный. Собственно говоря, чтобы получить представление о ходе химических явлений, нужно постоянно иметь в виду,

что могут оба разряда явлений совершаться вместе, и вследствие того будут целые ряды таких явлений, в которых нельзя сказать, что преобладает: образование ли соединений таких, какие происходят в растворах, или таких, более прочных, какие могут, как мы видели, выделяться из растворов. Мы увидим далее, что при сплавах, изоморфных смесях и кремнеземистых соединениях представляются именно такие переходные случаи.

В действительности между образованием растворов и определенных химических соединений не существует никакой резкой границы до тех пор по крайней мере, пока дело идет о твердом или жидком состоянии веществ. Случай образования сложных тел определенного состава и более постоянных, чем растворы, есть не что иное, как частный случай, есть как бы предел, которого стремится достигнуть всякое соединение тел, подобное раствору. При растворении существуют уже некоторые изменения в природе веществ, т. е. признаки образования химических соединений.

Законы растворимости жидкости в жидкостях до сих пор весьма мало исследованы вследствие того именно, что жидкости представляют по отношению к воде — самой обыкновеннейшей из них — резкие случаи различия: или тот случай, когда жидкость не растворима, т. е. мало растворима, или тот случай, когда жидкость растворяется в значительной мере и, следовательно, смешивается с водою во всех пропорциях, и потому все частности, относящиеся до этого разряда явлений, мало исследованы. По отношению же к растворимости твердых тел в воде исследований гораздо более, хотя и здесь замечается недостаточность исследований по соображению с той важностью, какую, судя по предыдущему, должно придавать растворению как общему случаю химических соединений. Над растворимостью твердых тел в воде мы остановимся с особенною подробностью, потому что такие растворы чрезвычайно часто употребляются как в экономии природы, так и в химической и заводской практике. Твердое тело из своего неподвижного состояния, в каком оно находится, перейдя в подвижное состояние раствора, приобретает новые свойства, чрезвычайно важные для того, чтобы это твердое тело заставить вступить в ряд химических явлений, требующих передвижения частей, а следовательно и их подвижности. В этом отношении у алхимиков составилась даже поговорка, которую, впрочем, не следует принимать в собственном смысле: они говорили, что *corpora non agunt nisi soluta*, т. е., что тела не действуют не разжиженные. Это не вполне справедливо, потому что твердые тела способны действовать друг на друга. Однако несомненно, что для подобного взаимнодействия твердых тел нужны особые условия тщательного смешивания и что в большинстве случаев в растворах, в жидком и в газообразном состояниях взаимнодействие совершается несравненно удобнее и лучше, чем в твердом состоянии.

Растворимость **твердых тел** в воде (а также и [в] других жидкостях), завися в некоторой мере от давления, под которым совершается растворение, весьма ясно зависит от температуры. В самом огромном большинстве случаев с температурою растворимость твердых тел в воде увеличивается; увеличивается при этом также и быстрота растворения. Эта последняя определяется степенью быстроты смешения полученного раствора с остальною водою. Если мы обольем соль водою, то соль останется на дне, как вещество более тяжелое. Ближайшее к ней количество воды

начинает растворять соль и образовать раствор, более тяжелый, чем вода; происходит насыщение ближайших слоев воды. Этот насыщенный раствор проникает, просачивается в остальную массу жидкости. Степень быстроты подобного смешения растворов с водою называется диффузиею, или проникновением растворов. Исследования ее, сделанные Гремом, приводят к самым важным заключениям относительно быстроты образования растворов. Грем сравнивает способность диффузии с летучестью. Есть тела легко диффундирующие и трудно, как есть более или менее летучие тела. В стакан вливается 700 см³ воды и потом на дно осторожно чрез сифон (пипетку) вливается 100 см³ раствора, содержащего 10 г вещества. Получится два слоя. Спустя несколько дней снимается последовательно, сверху вниз, по 50 см³ раствора и производится испытание количества растворенного вещества в разных слоях. Так, поваренная соль чрез 14 дней дала следующие содержания (в миллиграммах) соли в разных слоях, начиная сверху: 104, 129, 126, 198, 267, 340, 429, 535, 654, 766, 881, 991, 1090, 1187, а в остатке 2266, тогда как белок в то же время в 7 верхних слоях дал уже весьма малые содержания, а начиная с 8-го слоя: 10, 15, 47, 113, 855, 1892, а в остатке 6725 мг. Таким образом растворение вполне зависит от времени и природы вещества, что и может служить не только для понимания явлений растворения, но и для отличия тел друг от друга. Но мы не станем здесь рассматривать этот предмет, а перейдем к определению весовых отношений между растворенным телом и водою, особенно же при насыщении последней. Практически быстрота растворения не имеет значения для определения степени насыщения, потому что одним механическим движением уже есть возможность увеличить быстроту растворения в случае ее медленности.

В покое или передвижении однородность полученного раствора не нарушается, лишь бы только не было таких условий, при которых составные части раствора могли бы выделяться. Эта равномерность раствора, доказанная весьма точными наблюдениями Гей-Люссака и Либена, показывает первый и существенный признак образования химических соединений — однородность веществ. Раствор, значит, есть химическое соединение, однородное тело, образовавшееся из воды и другого тела, в ней растворенного. Но соединение это отличается непрочностью. В доказательство образования химического соединения при растворении тел может служить множество фактов, известных относительно растворов. Прежде всего должно заметить, что при образовании раствора происходит изменение объемов. Исследования над плотностью образующихся раство-

ров, растворенных тел и воды показали, что при растворении происходит сжатие, хотя и незначительное.

Чтобы узнать **изменение объема**, происходящее при растворении твердых тел, нужно поступать точно так же, как было упомянуто при телах жидких, т. е. необходимо знать удельный вес растворенного твердого тела и воды и их относительные весовые количества, последние разделить на первые, и тогда получим объем веществ, взятых для растворения. Зная же удельный вес полученного раствора, мы знаем объем, происшедший после растворения. Производя подобного рода определения, можно найти, что при растворении всегда происходит сжатие, и обыкновенно тем более значительное, чем большее количество вещества входит в раствор. Впрочем, здесь в большинстве случаев существует совершенно ясный предел растворимости, т. е. насыщения, а потому наибольшее сжатие определить невозможно.

Лучшим примером может служить растворение кристаллического или обыкновенного сахара в воде. Сахар имеет удельный вес 1.6, его раствор, содержащий 30% сахара, — 1.13 (при 17°.5). Объем сахара равен $\frac{30}{1.6} = 18.75$, объем воды $= 70$, потому что удельный вес равен 1. Объем действующих тел, значит, будет при $30\% = 88.75$. Объем происходящего раствора равен $\frac{100}{1.13} = 88.50$; следовательно, произошло сжатия 0.25. Поваренная соль имеет удельный вес 2.15, а ее раствор, содержащий 1 часть соли, 3 части воды, — удельный вес при 15° 1.192; следовательно, сжатие на 100 объемов раствора равно 3.2% и т. д.

Это исчезновение объема уже показывает ясно, что растворение происходит насчет изменений веществ, насчет образования новых их соединений. Но такое соединение весьма непрочно и чрезвычайно близко подходит к явлениям физическим. Здесь я приведу доказательства именно того, что целый ряд явлений заставляет видеть в явлениях растворимости физический процесс, а целый ряд других явлений заставляет видеть в том же самом явлении признаки химического соединения.

При растворении твердых тел в воде весьма часто **поглощается теплота**, т. е. получается охлаждение. Количество тепла, поглощаемое в этом случае, весьма различно и зависит от природы растворяющегося вещества. Самый простой опыт растворения поваренной соли, произведенный с термометром в руках, показывает уже, что здесь происходит понижение температуры. Для некоторых твердых тел, как, например, для азотноаммиачной соли, оно столь значительно, что им пользуются практически для получения низких температур. Понижение температуры при растворении азотноаммиачной соли достигает до 25°, для нашатыря 14°, для селитры 10°, для поваренной соли 4°, при смешении воды с избытком соли при обыкновенной температуре. В особенности значительно понижение тогда, когда твердое тело, растворяющееся в воде, смешивают со снегом или льдом, и такая смесь весьма часто употребляется в лабора-

ториях для получения искусственного понижения температуры. Так, например, смешивают одну часть поваренной соли с одной частью снега, и тогда температура понизится на 17°. Если смешивают 16 весовых частей воды с 5 частями нашатыря и 7 частями селитры, то температура понизится на 25°. То значительное понижение температуры, которое замечается в этих обстоятельствах, происходит от того физического явления, которое состоит в этом случае в плавлении или превращении в жидкости взятых твердых тел. При этом вещество, как известно, поглощает тепло; следовательно, растворяясь, твердое тело превращается в жидкость и понижает температуру. Когда вода взята также в виде твердого тела, то тогда понижение будет, конечно, значительнее вследствие того, что оба действующие друг на друга тела превращаются в жидкость и поглощают тепло, чтобы образовать жидкий взаимный раствор. Рюдорф доказал, что низшая температура, какой можно достичь чрез смешение снега с солями, растворимыми в воде, равна температуре, при которой насыщенный раствор застывает, т. е. выделяет кристаллы льда и соли. Заметим при этом, что из раствора ненасыщенного выделяются только кристаллы льда, пока раствор не дойдет до насыщения. Прямые опыты показали, что насыщенный раствор поваренной соли застывает при —23°.3 и этой температуры можно достичь, смешивая 100 частей снега с 33 частями соли. Хлористый калий дает температуру —10°.9, азотноаммиачная соль (45 частей) —16°.75. Но не должно думать, чтобы количество тепла, поглощаемое при растворении, было в действительности равно тому количеству тепла, которое поглощается при плавлении взятых тел. Поглощаемое здесь количество тепла будет меньше (или больше) того, которое поглощается при плавлении, что и показывает, что при образовании раствора существуют причины не только для поглощения тепла, но и для его отделения. Причиною же отделения тепла должно считать в этом случае образование однородного вещества. Замечаемое явление зависит от того, какое количество тепла будет больше: отделяемое или поглощаемое. Если первое, то при растворении должно замечаться отделение тепла, если второе, то при растворении должно замечаться поглощение тепла. И в самом деле, очень многие твердые тела, растворяясь в воде, выделяют тепло, тогда происходит нагревание. Это особенно ясно замечается, например, на таких твердых телах, которые с трудом выделяют из себя воду, например, как едкое кали, хлористый кальций и т. п. При растворении в воде температура в этом случае повышается. Эта совокупность явлений выделения и поглощения тепла при растворениях ясно показывает, что это есть явление

сложное, физико-химическое. Здесь единовременно совершаются два разряда явлений.

Персон выражает изменение тепла при образовании растворов формулою $c = h - d - f$, где c есть количество тепла, образующееся (+) или поглощаемое (—) при растворении; h количество тепла, развивающееся при растворении от химического процесса соединения; d — тепло, поглощаемое или развивающееся от разбавления полученного раствора водою, и f — тепло, поглощаемое от перехода твердого тела в жидкое. Ясно, что c может быть или положительною, или отрицательною величиною. Что касается до f, то ее можно вычислить по формуле (стр. 118), ставя вместо t температуру растворения. Величина d будет положительною (отделяется тепло), если при смешении с водою происходит сжатие, и отрицательною, если при этом происходит расширение. Прямые опыты показали, что количество c изменяется от многих условий. Так, при растворе 1 части селитры в 10 частях воды при 5° поглощается 80 единиц тепла, а при 24° только 77; при растворении в 20 частях воды 86 и т. п. При растворении поваренной соли в 7 $^1/_4$ частях воды при 70° вовсе нет поглощения тепла.

Полученный раствор представляет многие свойства, принадлежащие взятым веществам. Так, водяной раствор имеет вид водяной жидкости со свойствами, принадлежащими растворенному телу. Из раствора испаряется вода, как и в свободном состоянии, но **давление паров,** выделяющихся из раствора при разных температурах, не значительнее, чем из самой воды, что и показывает, что существует связь между растворенным твердым телом и водою, служащею для его растворения, связь, удерживающая воду и уменьшающая давление выделяющихся водяных паров. Так, например, водяной раствор поваренной соли, содержащий 10% соли при 100°.7, имеет давление 730.0 мм; содержащий 20% соли 684.3 мм, а вода 779.3 [мм]; уменьшение давления оказывается, по наблюдениям Вюльнера, пропорциональным (почти) содержанию растворенного вещества. Так, например, растворы сернонатровой соли, содержащие 5, 10, 15, 20 и 25% этой соли в 100 частях раствора, представляют при 95°.9 уменьшение давления (противу воды): 8.1, 15.2, 23.0, 28.9 и 38.0, что почти пропорционально содержанию соли. Уменьшение давления объясняет и то, что температура кипения чрез растворение твердого нелетучего тела в воде увеличивается. Нелетучее тело при этом остается в остальном количестве воды, которая одна превращается в пар. Температура этого пара такая же, как и раствора, а потому при этом выделяющийся водяной пар будет перегретый.[1] Раствор 41 весовой части обык-

[1] Непосредственное наблюдение показывает, однако, как полагал сперва (Рудберг), что температура в парах соляного раствора, кипящего выше 100°, есть 100°. Это зависит от того, что перегретый пар от прикосно-

новенной, или поваренной соли в 100 частях воды кипит при 108°.4, раствор 335 частей селитры в 100 частях воды кипит при 115°.9, 325 частей хлористого кальция при 179°, если определять температуру кипения, погрузивши шарик термометра в самую жидкость. Это показывает опять ту связь, которая существует между растворенным телом и водою. Вода удерживается этим телом, требуется возвысить температуру, увеличить количество присоединяющегося тепла, чтобы выделить воду из раствора, т. е. требуется или расходуется тепло для того, чтобы разложить образовавшееся соединение растворенного тела с водою.

При испарении большинство твердых растворенных тел выделяется в том первоначальном виде, в котором взяты были до растворения. Если это выделение при охлаждении насыщенного раствора и при выпаривании будет совершаться медленно, то образуются во многих случаях **кристаллы** тела растворенного; так и получают обыкновенно из растворов кристаллы растворяемых солей. Некоторые твердые тела выделяются из растворов весьма легко в форме отлично образованных кристаллов, могущих дойти до весьма большой величины. Таковы, например, сегнетова соль, сернониkелевая соль, квасцы, сода, хромовые квасцы, медный купорос, красное синькали и целый ряд солей, весьма хорошо кристаллизующихся. Всего замечательнее при этом выделении то обстоятельство, что многие твердые тела при выделении из водяного раствора удерживают часть воды, образуя твердое тело с содержанием воды. В выделяющихся кристаллах остается часть воды, бывшей в растворе. Об этом предмете далее мы будем говорить подробнее, теперь остановимся на нем настолько, сколько нужно для понимания явлений, происходящих при растворении. Вода, таким образом удерживаемая телами, называется кристаллизационною водою. Заметить должно, что не все кристаллические выделения из растворов содержат кристаллизационную воду. Квасцы, купоросы, глауберова горькая соль содержат ее, но ни нашатырь, ни поваренная соль, ни селитра, ни хлорноватокалиевая, или бертолетова соль, ни лапис, или азотносеребряная соль не содержат кристаллизационной воды. Одно и то же тело, содержащееся в растворе, может выделяться из него с содержанием кристаллизационной воды или без этого содержания, смотря по той температуре, при которой происходит образование кристаллов. Так, например, поваренная соль, кристаллизуясь из воды при обыкновенной и возвышенной температуре,

вения к термометру сгущается на нем и дает воду, кипение которой и указывает термометр. Если ввести в пар термометр предварительно нагретый, то наблюдается истинная температура.

не содержит кристаллизационной воды. Но если выделение ее происходит из раствора при температуре низкой, а именно при температуре ниже —5°, то кристаллы содержат в 100 частях 38 частей воды. При разных температурах выделяющиеся кристаллы одного и того же раствора могут содержать различное количество кристаллизационной воды. Это показывает нам, что твердое тело, растворенное в воде, удерживает воду, соединяется тесно с нею, образует с нею химическое соединение. **Цвет растворов** нередко может служить подтверждением того. Медный купорос представляет кристаллы синего цвета; они содержат кристаллизационную воду. Если прокаливанием выделить кристаллизационную воду из медного купороса, то получается безводное вещество белого цвета. Из этого можно видеть, что синий цвет принадлежит соединению медной соли с водою. Растворы медного купороса все синего цвета; следовательно, и в них содержится соединение, подобное соединению с кристаллизационною водою. Хлористый кобальт голубого цвета, и, растворяясь в безводных жидкостях, например в безводном спирте, он дает растворы того же цвета; но если его растворить в воде, то получается раствор красного цвета. Если из такого раствора выделяются кристаллы, то они содержат 45.4% воды. Из этого можно заключить, что в растворе, по крайней мере в некоторых случаях, если не во всех, содержится не безводное твердое тело, а соединенное уже с частью воды и потому растворенное в остальной воде.

Изменение степени растворимости (т. е. того количества, которое потребно для насыщения) некоторых твердых тел в воде еще яснее подтверждает то положение, что в растворах часть вещества уже находится в соединении с водою, в соединении более тесном, чем с остальною частью воды. Особенно поучительный пример этого составляет глауберова, или сернонатровая соль. Эта соль представляет следующие явления. Если взять соль прокаленную, лишенную кристаллизационной воды, то в 100 частях воды растворимость этой соли изменяется с температурою следующим образом: при 0° требуется 5 частей соли, при 20° — 20 частей соли, при 30° — 38 частей соли, при 33° — более 50 частей. Как видно, растворимость возрастает с температурою, как и для всех почти солей, но, начиная с 33°, она вдруг уменьшается, а именно: при температуре 40° растворяется уже менее 50 частей соли, при 60° — только 45 частей соли, при 100° — около 43 частей соли на 100 частей воды. Сущность явления, происходящего при этом, состоит в том, что при обыкновенной температуре безводная сернонатровая соль образует кристаллическое соединение, содержащее кристал-

лизационную воду, а именно в 100 частях выделяющейся соли содержится 55.9 [части] воды. При 33° начинается разложение этого соединения, выделяется безводная соль, и она менее растворима, чем водная соль. При повышении температуры количество образующейся безводной соли увеличивается, и степень растворимости от того уменьшается. Можно думать, что при некоторой температуре степень растворимости снова будет возвышаться, когда соль потеряет всю кристаллизационную воду. Если охладить насыщенный раствор этой соли, начиная от 33°, то выделяется соль, содержащая кристаллизационную воду; но если при температуре выше 33° выпарить раствор, то выделяется безводная соль. Последняя только одна выделяется в этом случае, потому что труднее растворима, чем соль, содержащая кристаллизационную воду. Подобное явление совершается и со многими другими телами. Их степень растворимости с температурою иногда уменьшается, так, например, едкая известь в холодной воде более растворима, чем в горячей. Кониин, растворенный в воде, даже выделяется при нагревании раствора; жидкость от этого выделения мутится — явление, совершенно сходственное с тем, которое представляет глауберова соль, только в форме еще более ясной.

Итак, явление растворимости есть явление весьма сложное. Здесь происходят различные виды более или менее тесного или прочного соединения растворенного тела с растворителем. То количество вещества, которое при известной температуре насыщает воду, есть только прямой результат исследования, до сих пор непосредственно получаемый чрез наблюдение. Зная его, есть возможность судить о многих явлениях, совершающихся с растворами, но сущность представления о растворах от сведения о количестве вещества, требуемого для насыщения 100 частей воды, не выигрывает. Для практической же стороны химии, равно как и техники, подобного рода сведения имеют громадную важность, потому что как в природе, так и в химической практике постоянно производятся растворения, исследуются явления, замечаемые в растворах; многие тела только действуют друг на друга, будучи растворены. Растворитель нередко считают в этом случае как бездеятельную массу (vehiculum), но такое представление чересчур формально. Никакого нет сомнения, что его присутствие влияет на ход тех превращений, которые совершаются в растворах, как мы увидим тому доказательства впоследствии, а теперь обратимся к изучению явлений насыщения, т. е. к определению пределов растворяющихся тел, могущих образовать однородный раствор с данным количеством жидкости. Чтобы определить количество соли или

какого другого твердого тела, необходимого для насыщения воды, употребляют различные приемы. Самый простой способ для этого состоит в том, что избыток твердого тела обливают водою, нагревают немного выше той температуры, при которой желают знать его растворимость, и охлаждают потом до известной температуры, удерживая и перемешивая при ней долгое время, чтобы получить вполне насыщенный раствор. Весьма важно, чтобы при этом часть соли оставалась в нерастворенном виде, потому что иногда может получиться так называемый пересыщенный раствор, о котором мы вскоре будем говорить. Часть насыщенного раствора отбирают, не переменяя температуры, во взвешенный сосуд и определяют вес взятого количества раствора. Необходимо наблюдать, чтобы при этом отбирании жидкости температура ее не понизилась, вода не испарилась, и потому всю операцию растворения должно производить в пространстве, имеющем возможно равномерную температуру. Тотчас после отбирания раствор нужно плотно закупорить, чтобы до взвешивания никакое количество воды не испарилось из него. После взвешивания раствор испаряют, вода улетучивается, остается растворенное твердое тело, его высушивают и взвешивают. Убыль в весе показывает количество улетучившейся воды. Необходимо, впрочем, наблюдать, не изменилось ли при этом выпаривании вещество, взятое для растворения. Многие вещества при этом действительно изменяются, например хлористый магний, выделяющий при этом хлористый водород. Растворимость выражают обыкновенно таким образом, что означают количество твердого тела, нужное для насыщения 100 весовых частей воды.

Растворимость твердых тел в воде, а также и в большинстве других жидкостей обыкновенно увеличивается с температурою, но эта степень возрастания для различных солей весьма не одинакова, как показали исследования степени растворимости многих солей, преимущественно сделанные Гей-Люссаком.

Для выражения изменения растворимости с температурою употребляется нередко графический способ. На оси абсцисс, или горизонтальной, откладывают температуры и, соответственно каждой температуре, восстановляют перпендикуляры, определяющие растворимость соли. Соединяя вершины перпендикуляров, получим кривую, выражающую растворимость. Такие кривые обыкновенно восходящие, т. е. удаляются от горизонтальной линии по мере возрастания температур. Сделанные наблюдения показывают бо́льшую или меньшую степень быстроты возрастания растворимости с температурою. Наблюдения показали, что растворимость некоторых солей, как, например, поваренной, изменяется с температурою сравнительно весьма мало; что для других веществ при одинаковых увеличениях температуры растворимость увеличивается одинаково, так, напри-

мер, для хлористого калия при 0° для насыщения требуется на 100 частей воды 29.2, при 20°—34.7, при 40°—40.2, при 60°—45.7, т. е. на каждые 10° растворимость увеличивается на 2.75 весовой части соли на 100 частей воды.

Поэтому растворимость хлористого калия в воде можно выразить уравнением прямой $\alpha = 29.2 + 0.275\,t$, где α означает растворимость при $t°$. Для других солей нужно употребить формулу более сложную. Например для селитры: $\alpha = 13.3 + 0.574\,t + 0.01717\,t^2 + 0.0000036\,t^3$, которая показывает, что при $t = 0$ $\alpha = 13.3$, при $t = 10$, $\alpha = 20.8$, при $100° = 246.0$. Это показывает, что для таких веществ, как селитра, растворимость возрастает быстрее, чем температуры. Действительно, при изменении температуры на 20° растворимость селитры следующая: при $0° = 13.3$, при $20° = 31.7$, при $40° = 64.0$, при $60° = 110.3$; следовательно разности на 20° равны 18.4, 32.3 и 46.3. Описывая вещества, мы будем приводить сведения о их растворимости в воде.

Знание степени растворимости дает возможность с уверенностью судить о том, *сколько соли выделяется* при известном охлаждении раствора, насыщенного при данной температуре. Так, например, если бы мы взяли раствор хлористого калия в воде, насыщенный при температуре 60° и в количестве 200 г, спрашивается, сколько бы выделилось соли из раствора, когда бы его охладили до 0°, если растворимость при $60° = 45.7$, а при $0° = 29.2$? Мы можем это найти следующим образом. При 60° насыщенный раствор содержит на 100 частей воды 45.7 частей хлористого калия; следовательно на 145.7 весовой части раствора содержится 45.7, или по пропорции на 200 частей раствора содержится 62.7 части соли. Количество соли, остающейся при 0°, вычислим следующим образом. В 200 взятых граммах будет воды 137.3 г, следовательно это количество воды может содержать в растворе только 40.1 соли; следовательно при понижении температуры от 60 до 0° должно выделяться из раствора 62.7—40.1 или 22.6 г растворенной соли.

Сведения о растворимости солей дают возможность часто определять и свойства веществ, находящихся в растворе. Так, с помощью растворимости легко узнать подмесь натровой селитры к поташной (или вообще подмесь натровых солей к поташным). Для этого раствор выпаривают и ему дают кристаллизоваться при охлаждении. То, что первое выкристаллизуется, будет содержать поташную селитру, потому что она менее растворима при обыкновенной температуре, чем натровая. Оставшийся (маточный) раствор выпаривают еще и доводят до наибольшей возможной крепости. По охлаждении, например до 15°, берут взвешенную часть раствора, например 100 г, и определяют количество оставшейся в растворе соли. При 15° 100 частей воды могут растворять не более 26 частей этой селитры, т. е. в 100 г раствора не может заключаться более 20.6 части селитры. Точно так же известно, что 100 частей воды при 15° не могут содержать более 46.5 части натровой селитры. Стоит, значит, узнать, сколько содержит процентов по весу остальной маточный рассол, чтобы узнать, была ли в поташной селитре подмесь натровой. Если получится более 21% остатка — значит была подмесь. Точно того же можно достичь, определяя

плотность маточного раствора. Раствор поташной селитры, насыщенный при 15°, имеет удельный вес 1. 1442 (вода при 15° = 1), а насыщенный раствор натровой селитры — 1. 377. Но ни по количеству полученного остатка, ни по удельному весу нельзя судить об процентном содержании обеих селитр в смеси, потому что при смешении растворимость и объемы изменяются, происходит увеличение растворимости.

Степень **растворимости** соли изменяется **от присутствия** в растворе другого тела, и это весьма характерно показывает, что в растворе происходит взаимодействие между растворенными телами. Так, например, если мы насытим воду селитрою, то такой насыщенный раствор способен растворять еще значительное количество поваренной соли, а также некоторое количество, сверх того, и других солей, и что особенно характерно, то после этого прибавления новых солей, нередко первоначальной соли можно прибавить еще некоторое количество. Это явление происходит особенно ясно тогда, когда между прибавленными веществами нет общих элементов, в противном случае чаще всего нахождение одного тела в растворе уменьшает растворимость другого тела в растворе. От этой причины прибавление спирта к раствору многих солей (например всех солей серной кислоты и угольной) в воде служит к выделению части этих веществ из воды, подобно понижению температуры, что зависит в этом случае от того, что спирт не растворяет или весьма мало растворяет многие из тех веществ, которые в воде растворяются весьма легко. Должно вывести, таким образом, заключение, что прибавление веществ к раствору может увеличивать или уменьшать, а следовательно иногда и не изменять насыщения воды взятым веществом. Исследования Карстена, Пфаффа и Диакона приводят к этому заключению. Так, например, Диакон нашел, что при 0° 100 частей воды при избытке взятой соли растворяют безводной сернонатровой соли 4.53, безводной серномагнезиальной соли 26.37, безводной серномедной соли 14.99 части, а двойных их смесей: 6.48 сернонатровой соли и 16.67 серномедной соли (увеличение для обеих солей), 23.54 серномагнезиальной соли и 9.03 серномедной соли (уменьшение для обеих солей), 25.97 серномагнезиальной соли и 5.21 сернонатровой соли (уменьшение и увеличение).

Весьма поучительно явление **пересыщенных растворов**. Состоит оно в следующем: при охлаждении насыщенного при большой температуре раствора избыток твердого тела может оставаться и не выделяться из раствора, если жидкость будет приведена в известные условия. Множество веществ образует легко пересыщенные растворы, в особенности вышеупомянутая сернонатровая соль, или глауберова соль. Если при температуре кипения воды насытить воду глауберовой солью и такой раствор слить с остальной соли, прокипятить и во время кипения сосуд с раствором плотно закрыть, запаять или заткнуть ватою или покрыть слоем масла, то тогда этот насыщенный раствор по охлаждении до обыкновенной температуры и даже гораздо ниже не выделяет нисколько глауберовой соли. Его можно двигать, перемешивать внутри сосуда, и никакой кристаллизации не совершится; в растворе будет оставаться то высокое содержание соли, какое существует при возвышенной температуре. Раствор будет пересыщенный. Кристаллизация

происходит вдруг, если сосуд с пересыщенным раствором раскрыть, прикоснуться к нему твердым телом, бросить кристалл глауберовой соли или привести в прикосновение с некоторыми веществами. При этом быстром выделении кристаллов замечается весьма значительное повышение температуры, именно от того, что находившаяся в жидком состоянии соль переходит при этом в твердое состояние, причем, как известно, выделяется теплота. Это явление отчасти подобно тому, что вода может быть охлаждена ниже 0°, если будет в покое, и при известных обстоятельствах вдруг кристаллизуется, выделяя тепло. Впрочем, только с этой внешней стороны и представляется здесь сходство; в действительности же явление пересыщенных растворов гораздо более сложно. Пересыщенный раствор выделяет при низкой температуре соль другого качества, чем в обыкновенном состоянии. Так, пересыщенный раствор глауберовой соли выделяет кристаллы, содержащие 47% воды, а не 56%, как обыкновенная соль. Обыкновенное же выделение кристаллов из пересыщенных растворов состоит в переходе одной формы растворенного вещества в другую. Замечательно, что многие вещества способны к образованию пересыщенных растворов, из чего можно думать, что все эти вещества способны образовать такие соединения с водою, которых растворимость совсем иная, чем в обыкновенном состоянии.

Тут ясно видно, что при образовании растворов участвуют явления весьма сложные, и должно сознаться, что наши сведения об этих явлениях, на каждом шагу в химической и технической практике встречающихся, еще сравнительно весьма незначительны. Должно думать, что успехи дальнейшего движения химии будут много зависеть от выработки сведений об образовании такого рода химических соединений, как растворы, т. е. мало прочные соединения, или так называемые, **неопределенные соединения**. Переход от них к соединениям более прочным, или так называемым, определенным составляют те вещества, которых содержание в растворах должно признавать, которые образуются из растворов газообразных и твердых, и жидких веществ в воде. Мы видели, что при перегонке некоторых растворов газообразных и жидких тел в воде образуются постоянные вещества определенного содержания воды и твердого тела. Это суть предельные соединения воды с растворенным телом. Или же, наоборот, те определенные соединения, которыми химия по преимуществу занимается, по всей вероятности, суть не что иное, как тела предельной формы для таких случаев соединения, которые определяются в явлениях растворимости. Мы увидим впоследствии, что есть целый ряд других неопределенных химических соединений, в которых отношение между соединяющимися телами может изменяться, но которые могут также давать, подобно растворам, определенные, постоянного состава соединения. Таковы, например, так называемые изоморфные смешения тел, имеющих сходственно кристаллическую форму и сходственный состав; таковы, например, сплавы металлов между собою; таковы, по всей вероятности, и соединения окислов между собою. Изучение этого рода соединений должно послужить к разрешению химических

вопросов в самой общей их форме, но, конечно, исследование подобных общих вопросов гораздо затруднительнее, чем изучение явлений в их предельной, более определенной форме, какими в настоящее время преимущественно занимается химия. Теперь мы и перейдем к изучению таких соединений воды с различными телами, в которых вода в определенном количестве входит в соединение с другими телами.

В растворах определяется предел только для одного тела. Если мы представим, что и для другого тела этот предел был бы определен, то мы получили бы сложное тело, содержащее **определенное количество воды** и определенное количество соединенного с нею вещества. Это и есть та форма водяных соединений, к которой мы обращаемся теперь; но заметим, что в весьма большом числе случаев явления, подобные растворению, и явления такого рода, к которым мы теперь переходим, совершаются вместе, единовременно и потому существует последовательный незаметный переход от явлений одного рода к явлениям другого рода. Здесь не в качестве, а только в количестве нужно искать некоторое различие. Между таким простейшим физическим явлением, как смешение двух газов между собою во всевозможных пропорциях, растворением газа или твердого тела в воде, и таким, в котором два тела соединяются между собою только в одной, совершенно определенной пропорции, существует совершенно постепенный ряд переходных явлений. Изменение в свойствах, перемены в количестве тепла, происходящие при образовании разных видов соединения, составляют видимые отличия в постепенности рассматриваемых нами явлений. Когда два различные газа (или газ и пар и т. п.) смешиваются между собою в одну однородную массу, их свойства совершенно промежуточны со свойствами каждого отдельного газа. Плотность не изменяется или изменяется ничтожно. Температура при таком смешении не изменяется, значит тепло не выделяется и не поглощается. Это есть крайняя форма образования механически однородной массы. При образовании растворов происходит выделение и поглощение тепла и перемена в свойствах, но незначительная. В тех же образованиях, к которым мы теперь переходим, в которых количество каждой составной части тела бывает одно, совершенно определенное, в этих — свойства полученного однородного тела различаются значительно от свойств простой смеси взятых тел. При образовании такого тела из составных частей обыкновенно происходят или отделение, или поглощение тепла и сообразные с этим изменения в свойствах. В смесь газов можно прибавить любое количество каждой из составных частей, и однородность при этом нисколько не нарушается; здесь каждую из составных частей можно взять только в одном определенном

отношении, чтобы получить однородную массу, иначе однородности не будет. Те случаи соединений, которые мы рассматривали до сих пор, стоят в промежутке между явлениями как бы механического смешения газов между собою и теми явлениями, к которым мы теперь переходим.

Когда соль или какое-либо другое вещество твердое и растворимое выделяется при испарении или охлаждении из раствора в кристаллическом виде, тогда очень часто часть воды удерживается выделяющимся веществом и образующиеся кристаллы содержат, кроме растворенного тела, еще и воду. Такая вода называется **кристаллизационною водою.** Существование ее в кристаллах может быть весьма легко показано, если взять, например, весьма легко образующиеся кристаллы квасцов, истереть их в порошок, положить в реторту и нагревать с осторожностью. Тогда кристаллы плавятся и расплавленная масса как бы кипит, выделяя из себя водяной пар, который можно собрать в приемнике и тем доказать присутствие воды. Если подобного рода нагревание кристаллов производить в открытом сосуде, то можно легко выделить до конца всю последнюю воду, заключающуюся в кристаллах. Растворяя такую безводную массу, вновь можно получить кристаллы с содержанием воды, что и показывает, что вода может присоединяться ко многим телам и легко из них выделяется при нагревании. Только необходимо заметить при этом, что температура, при которой происходит такое полное выделение воды из кристаллов, обыкновенно гораздо выше температуры кипения воды. Так, например, синий, или медный купорос, содержащий в 100 частях 36% воды, выделяет 28.8% при температуре 100°, а остальное количество, а именно 7.2%, только при температуре 240°. Квасцы из 45.5% заключающейся в них воды выделяют при 100° 18.9%, при 120° еще 17.2, при 180° еще 7.4%, при 280° еще 1%, последнее же количество (1%) воды они теряют только при температуре разложения. Это обстоятельство, равно как и то, что вода в таких соединениях находится как бы в состоянии твердом, ясно показывает, что присоединение кристаллизационной воды сопровождается изменением ее свойств. Это есть, однако, пример химического соединения с весьма малым изменением свойств. В самом деле, не мало есть кристаллов, содержащих воду, которые испаряют из себя при обыкновенной температуре часть содержащейся в них воды. Таковы, например, кристаллы соды, или угленатровой соли, которые, будучи выделены при обыкновенной температуре из водяного раствора, совершенно прозрачны, но выставленные на воздух теряют часть кристаллизационной своей воды, чрез что лишаются прозрачности и своего кристал-

лического вида, хотя и сохраняют первоначальную кристаллическую форму. Такой процесс выделения воды при обыкновенной температуре называется **выветриванием** кристаллов. Под колоколом воздушного насоса и особенно при слабом нагревании выветривание ускоряется. Внутри выветривающихся кристаллов обыкновенно находится невыветрившаяся масса, так что большие выветрившиеся кристаллы соды в изломе представляют прозрачное ядро, окруженное с поверхности выветрившеюся непрозрачною и порошкообразною массою. Замечательное здесь то обстоятельство, что выветривание происходит для разных кристаллов при различной температуре, но всегда оно идет совершенно правильно и однообразно, так что кристаллические углы и плоскости одинакового кристаллографического характера выветриваются единовременно, и в этом отношении кристаллическая форма определяет те части кристаллов, с которых начинается выветривание, и тот порядок, в котором оно продолжается. Многие кристаллы вовсе не выветриваются при обыкновенной температуре; таков, например, медный купорос, который может сохраняться неопределенно долгое время не выветриваясь, но и он под колоколом воздушного насоса легко выветривается выше 30°. Кристаллизационная вода в некоторых случаях удерживается с гораздо большею силою и отделяется только в то время, когда твердый вид тела нарушается, когда кристаллы плавятся при нагревании. Такое плавление носит название **плавления в кристаллизационной воде;** обыкновенно при этом после выделения воды остается твердое тело, так что при дальнейшем нагревании оно приобретает снова твердый вид. Особенно ясно это видно над кристаллами свинцового сахара, или уксусносвинцовой соли, которая плавится в своей кристаллизационной воде при температуре 75.5° и при этом начинает терять воду. Доходя до температуры 100°, свинцовый сахар затвердевает, потеряв всю воду, а потом, при температуре 280°, обезвоженная и затвердевшая соль снова плавится. Наконец есть такие тела, которые, будучи обезвожены, притягивают даже влагу воздуха, причем увеличиваются в весе; тогда говорится, что они **расплываются.** Таковы, например, поташ, хлористый кальций и проч. Они, значит, имеют уже значительное сродство к кристаллизационной воде при обыкновенной температуре. При возвышенной они, однако, как и все прочие, теряют эту воду.

В отношении к присоединению кристаллизационной воды важнее всего узнать, что ее отношение к количеству вещества, с которым она соединена, всегда есть величина постоянная. Сколько бы мы раз ни приготовляли медный купорос, всегда

в его кристаллах мы найдем 36.14% воды в 100 частях кристаллов, и всегда эти кристаллы при 100° потеряют только $^4/_5$ своего содержания воды и ровно 1% всей воды, заключающейся в кристаллах, остается при 100° и выделяется из кристаллов только при температуре около 240°. Такое определение содержания кристаллизационной воды легко сделать, если отвешенное количество кристаллов сушить при определенной температуре в воздушной или какой-либо другой ванне. Что сказано о кристаллах медного купороса, то относится к кристаллам каждого другого вещества, содержащего кристаллизационную воду. Нельзя увеличить здесь ни содержания соли, ни содержания воды без изменения однородности вещества. Лишь только потеряется часть воды, произойдет выветривание, кристалл помутится, и, очевидно, уже получится смесь, а не однородное тело, а именно, смесь вещества, лишившегося воды, и вещества, еще не потерявшего ее, тогда произойдет уже начало разложения. Это есть первый для нас пример того, что в химических соединениях количество составных частей совершенно определенно. Это есть пример так называемых **определенных химических соединений.** Их отличают от растворов и всяких других так называемых неопределенных химических соединений следующими признаками:

1) При образовании неопределенных химических соединений одну из составных частей по крайней мере, а иногда и обе, можно прибавлять в неопределенно большом количестве, не нарушая при этом однородности вещества, таковы, например, растворы; в определенных же химических соединениях ни одной из составных частей нельзя прибавить, не нарушая однородности целого.

2) Такие соединения, как растворы и им подобные неопределенные химические соединения, происходят нередко с поглощением тепла, иногда, впрочем, и с выделением его. Определенные химические соединения, подобные, например, присоединению кристаллизационной воды, сопровождаются обыкновенно выделением тепла. Для их разложения, значит, необходимо присоединить к веществу тепло; требуется известная работа, чтобы разрушить образовавшееся соединение. Безводные тела, способные давать соединения с кристаллизационною водою, растворяясь в воде, обыкновенно отделяют тепло. Те же вещества, соединившись с кристаллизационною водою и растворяясь в новом количестве воды, производят охлаждение, что ясно показывает, что в растворах уже образуется соединение с водою. Таков, например, хлористый кальций. Безводный, он притягивает влагу воздуха, употребляется для сушения, значит, имеет ясное сродство к воде. И действительно нагревается при действии воды, а из раствора его получаются кристаллы, содержащие

кристаллизационную воду, которые, растворяясь в воде, производят охлаждение. Раствор в избытке воды легко выделяет воду, а кристаллизационная вода его выделяется с трудом. Это показывает наглядным образом, что определенные химические соединения относительно более прочны, чем неопределенные.

3) В определенных химических соединениях менее ясно виден характер составных частей, нередко он меняется совершенно; нередко соединенное вещество, или соединение, не представляет никакого сходства по своим свойствам и общему виду с теми веществами, из которых оно получено. Так, в соли, содержащей кристаллизационную воду, вовсе не видно присутствия воды, жидкой при обыкновенной температуре; при образовании же растворов и тому подобных неопределенных химических соединений характер, по крайней мере одного из соединяющихся тел, сохраняется весьма ясно, и во всяком случае общий вид и вся совокупность свойств хотя не вполне, но промежуточна между свойствами составных частей. Такое различие, однако, не имеет никакой резкости. Различие во всех предыдущих отношениях только количественное, а не качественное. Так, например, при образовании многих определенных химических соединений отделяется весьма мало тепла, а иногда и поглощается. Притом мы видели, что при образовании таких соединений, как растворы, нередко выделяется тепло и в значительном количестве.

4) Остается один резкий признак, именно возможность получить определенное отношение между составными частями в телах одного рода и невозможность достигнуть этого в телах другого рода, но и этот признак не вполне резкий, потому что мы видели, что и в растворах нужно признавать существование таких же определенных соединений.[1]

Несмотря на это отсутствие резкости в разделении соединений того и другого рода, нельзя не видеть между ними значительного различия, по крайней мере во всех резких примерах. Это и дает повод упомянуть нам здесь об первом основном законе определенных химических соединений, о законе, который называют законом постоянства состава. Его должно выражать таким

[1] Наконец — и это может быть есть наилучшее различие определенных и неопределенных соединений — первые нельзя, а последние можно разделить такими способами, как диффузия, просачивание и растворение. Если имеем определенное соединение, то оно просачивается и растворяется целиком, а раствор и всякая однородная смесь этим способом легче или труднее, но разделяется. В статье о воздухе и двойных солях (главы 7 и 11) мы возвратимся к этому предмету.

образом: *какое бы мы ни получали* **определенное химическое соединение**, *всегда в нем весовое отношение частей будет постоянное*. Над множеством примеров, которые мы впоследствии будем рассматривать, справедливость этого закона найдет подтверждение и дальнейшее уяснение, что теперь сразу было бы для нас затруднительно. Заметим же, однако, сначала, что химия и занимается преимущественно, по крайней мере в настоящее время, определенными химическими соединениями, т. е. такими, в которых природа элементов гораздо больше скрыта, чем теми случаями соединения, которые не подчиняются этому закону. Соединение с кристаллизационною водою служит первым простейшим примером таких определенных соединений.

Не должно, однако, думать, как может показаться первоначально, что если вода и данное тело могут соединяться в известном весовом отношении между собою для образования определенного химического соединения, не должно думать, что они дают только одно такое соединение. Напротив того, нередко **два тела могут давать несколько** определенных химических соединений, и этому примеры можно видеть и в присоединении кристаллизационной воды. На предыдущих строках уже есть один такой пример. Медный купорос, высушенный при 100°, сохраняет еще воду, которую только при 240° он теряет. При 100° он становится зеленоватым, при 250° совершенно белым, при обыкновенной же температуре кристаллы его, содержащие воду, синего цвета. Здесь мы имеем, значит, два химических соединения безводного медного купороса с водою: одно зеленое, другое синее. В первом содержится на 63.9 безводной соли 36.1 воды, во втором на то же количество безводной соли содержится только 7.22 воды. Но этот пример не так ясен, как некоторые другие, в которых при новом содержании воды получается вновь кристаллическое тело. Должно заметить, что раствор одного и того же вещества в воде при разных температурах нередко выделяет кристаллы с различным содержанием воды. В этом случае кристаллы обыкновенно не имеют одного вида, одной и той же кристаллической формы, а всегда почти весьма ясно различаются в этом отношении. Одним из обыкновенных примеров может служить сода, или угленатровая соль. Если она выделяется при обыкновенной, а именно при 15°, температуре из раствора, не вполне насыщенного при нагревании, то она содержит 62.9 весовых части воды во 100 частях соли. Если же раствор той же самой соли выделяет ее при низкой температуре, около —20°, то в ней содержится на 28.2 части безводной соли 71.8 части воды. Кристаллы при этом получаются вместе со льдом и остаются, когда он тает. Если обыкно-

венную соду с 62.9% воды осторожно расплавить в своей кристаллизационной воде, то остается в твердом виде соль, содержащая только 14.5% воды, и получается жидкость, содержащая раствор соли, выделяющий при 34° кристаллы, не выветривающиеся на воздухе и содержащие 46% воды. Если, наконец, приготовить пересыщенный раствор соды, то он при температурах ниже 8° выделяет кристаллы, содержащие 54.3% воды. Таким образом известно до пяти соединений безводной соли с водою. И они не одинаковы ни по свойствам, ни по форме кристаллов, даже по растворимости. Так, первая соль (с 62.9% воды) при 0° имеет растворимость 7.0, а последняя 20.4; следовательно, при растворении первой на 100 частей воды приходится 2.5 части безводной соли (потому что в 7.0 частях соли содержится 2.6 безводной соли и 4.4 воды), а для последней 8.4 части безводной соли. Заметим, что наибольшее содержание воды в кристаллах соответствует —20°, а наименьшее температуре плавления. Повидимому, между вышеприведенными количествами воды и соли нет никакого соотношения, но это зависит только от того, что каждый раз содержание безводной соли и воды вычислено в процентах, но если его вычислить на одно и то же количество безводной соли или воды, то можно заметить весьма большую правильность в содержании составных частей во всех этих соединениях. Весьма простое вычисление по пропорциям показывает, что на 53 весовых части безводной соли в кристаллах, получаемых при —20°, содержится 135 частей воды; в кристаллах, получаемых при 15°, содержится 90 частей воды; в кристаллах, получаемых из пересыщенного раствора, 63 весовых части; в кристаллах, выделяющихся при 34°, содержатся 45 частей воды, а в кристаллах с наименьшим содержанием воды 9 частей ее все на те же 53 части безводной соли.[1]

Сравнивая эти содержания воды (135 : 90 : 63 : 45 : 9), можно легко видеть, что они находятся в простом между собою отношении, а именно все делимы на 9, и относятся как 15 : 10 : 7:5:1. В самом деле, чрез разделение соответственного содержания воды на приведенные числа получается каждый раз число одинаковое, а именно 9. Конечно, прямой опыт, сколько бы тщательно он ни был произведен, сопряжен с погрешностями, но, принимая во внимание эти неизбежные погрешности, можно видеть, что на данное количество безводного вещества в не-

[1] Так, например, в обыкновенной соде 62.9% воды, следовательно безводной соли 37.1, а следовательно на 53 части безводной соли содержится x, который найдется по пропорции $x : 53 = 62.9 : 37.1$, откуда x почти 90.

скольких его соединениях с водою приходятся количества воды, находящиеся между собою в весьма простом кратном отношении. Это самое замечается и во всех других определенных соединениях с водою и вообще во всех определенных химических соединениях. Такая правильность в отношениях составных частей носит название **закона кратных отношений**. Этот закон может быть выражен следующим образом: *если два тела соединяются между собою в нескольких определенных пропорциях*, т. е. если образуют несколько определенных соединений, *то на данное количество одной составной части во всех соединениях будут заключаться такие количества другой составной части, которые находятся между собою в простом кратном отношении*, т. е. будут выражаться соизмеримыми числами. Этот закон, теперь видимый нами в одном или двух примерах, уяснится, когда мы познакомимся с большим числом случаев образования определенных химических соединений.

Судя по предыдущему, можно думать, что и в растворах образуются определенные соединения, по крайней мере во многих случаях. Доказательством этому служит получение из раствора газов и жидкостей в виде определенных соединений с водою, имеющих постоянную температуру кипения; получение различных соединений с кристаллизационною водою при разных температурах; образование из пересыщенных растворов соединения с иным содержанием воды; большое выделение тепла в некоторых случаях растворения и т. п. Точнее сказать, нельзя провести границы между образованием определенных и неопределенных соединений. Можно думать, что те и другие происходят единовременно. Но если мы только представим себе, что могут образовываться при известных условиях сразу несколько определенных соединений и что эти соединения могут между собою смешиваться, как это нередко утверждали, то мы не разрешим вопроса об образовании неопределенных химических соединений, потому что совершенно столь же мало понятна возможность растворения безводной соли в воде, как и раствор ее соединения с водою в воде или однородное смешение двух соединений с водою. Одно только здесь несомненно, что определенные химические соединения составляют предел для неопределенных химических соединений. Это особенно ясно видно в других случаях определенных химических соединений, которые будут рассмотрены впоследствии, а именно для изоморфных смесей, для сплавов и для кремнеземистых соединений.

Необходимо заметить здесь также, что, выделяясь из водяного раствора, многие тела, не имея кристаллической формы, удерживают ее именно в таком же состоянии непрочном, как и в кристаллах, только эту воду нельзя назвать кристаллизационною, если выделяющееся тело не имеет кристаллического вида. Тем не менее, по подобию свойств этой воды, нередко говорится, что такие тела содержат кристаллизационную воду. Правильнее было бы назвать **водными определенными соединениями**, и тогда кристаллизационная вода была бы частным случаем таких водных определенных соединений. Такие некристаллические водные соединения составляют переход к тому случаю, о котором мы вслед за сим будем говорить, именно к случаю образования гидратов, а потому нередко их и назы-

вают гидратами. Если еще между растворением и присоединением кристаллизационной воды нельзя провести некоторую границу, то между этим последним и образованием гидратов существует ряд переходных форм или переходных случаев соединения, которые не дают никакой возможности с резкостью различить эти два вида соединений с водою. Примером некристаллических соединений с водою могут служить соединения глинозема и кремнезема с водою. Если из водного раствора эти вещества выделяются чрез химический процесс, то они всегда выделяются с содержанием воды, и, будучи высушены при определенной температуре, так, чтобы гигроскопическая вода могла удалиться, эти тела удерживают воду в определенном отношении. Здесь особенно очевидно образование нового химического соединения при содержании воды, потому что глинозем и кремнезем в безводном состоянии представляют иные свойства, чем в соединении с водою. Целый ряд коллоидальных тел, выделяясь из воды, образует такие соединения с водою, имеющие вид твердых тел, некристаллических и даже обыкновенно совершенно лишенных кристаллического вида. Такие соединения обыкновенно при содержании воды имеют вид клея или студенистый. В застывшем клее, в сваренном белке удерживается вода в значительном количестве. Прожиманием ее нельзя оттуда выделить; значит, здесь произошло какое-то соединение тела с водою. Эта вода легко, однако, выделяется при высушивании, но только не вся — часть удерживается, и эта удерживаемая часть воды принадлежит, как говорят, гидрату, хотя определенные соединения с водою здесь получить весьма трудно, если только возможно. Над подобными соединениями очевидны постепенные переходы в степени силы, с какою различные тела удерживают присоединенную к ним воду.

Гидраты. Мы переходим теперь к тем случаям соединения, в которых вода удерживается с наибольшею энергиею. В вышеприведенных примерах соединений с водою мы видели постепенно все более и более усиливающиеся связи между водою и телом, с которым она образует однородное вещество. Есть разряд таких соединений с водою, в которых вода удерживается с весьма большою силою, выделяется только разве при очень большом жаре, а иногда и вовсе не выделяется ни при каком жаре, без полного разложения тела. В этих телах обыкновенно вовсе не заметно никакого признака содержания воды. Из безводного тела и воды образуется совершенно новое вещество, в котором иногда не заметно свойств ни того, ни другого из взятых веществ. В большинстве случаев при таком соединении с водою отделяется значительное количество тепла. Иногда это отделение столь велико, что при соединении выделяется даже свет, происходит накаливание. Не мудрено вследствие этого, что при таком соединении образуются прочные тела. Для разрушения их нужно прибавить много теплоты, нужно произвести большую работу, чтобы разъединить те части, из которых они образовались. Все такие соединения суть определенные и обыкновенно совершенно резко определенные. Число таких определенных соединений с водою, или **гидратов**, обыкновенно незна-

чительно для каждого безводного тела; в большей части случаев образуется только одно соединение тела с водою, один гидрат, обладающий таким большим постоянством. Вода, в них находящаяся, носит название нередко **конституционной воды**, т. е. воды, вошедшей в строение или состав взятого вещества. Этим хотят выразить, что в других случаях частицы воды как бы находятся отделенными от частиц того тела, с которым вода соединена. Предполагают, что при образовании гидратов эта вода даже в малейших частицах вполне образовала одно целое с безводным телом. Многие примеры можно привести для образования гидратов. Особенно ясным примером таких гидратов может служить гидрат извести, или так называемая гашеная известь. Каждому должно быть известно, что известь получается чрез выжигание известкового камня, причем выделяется из него углекислый газ и остается белая каменистая масса, плотная и сплошная, довольно вязкая. В этом виде известь обыкновенно продается и носит название кипелки, или негашеной извести. Если такую известь облить водою, то тотчас или спустя некоторое время замечается весьма большое повышение температуры. Вся масса разгорячается, часть воды испаряется, каменистая масса, соединяясь с водою, рассыпается в порошок, и если воды взято достаточное количество и известь была чиста, хорошо выжжена, то нисколько не остается первоначальной каменистой массы, все рассыпается в порошок. Если воды взять избыток, то, конечно, часть ее останется в виде механической подмеси и образуется раствор. Такой процесс называется гашением извести. Гашеная известь и употребляется в практике в смеси с песком для скрепления кирпичей. Гашеная известь есть определенный гидрат извести. Если ее высушить при 100°, то она удерживает 24.3% воды. Только при температуре выше 400° эту воду можно выделить, и тогда остается негашеная известь. Температура, развивающаяся при соединении извести с водою, столь велика, что может служить для воспламенения дерева, серы, пороха и др. Даже при смешении со льдом температура извести подымается до 100°. Если известь облить небольшим количеством воды в темноте, то замечается отделение света. Но все-таки из этого гидрата можно еще выделить воду. При соединении одной части извести с водою выделяются только 144 единицы теплоты; повышение температуры здесь велико только потому, что теплоемкость продукта мала. Если же фосфор сжечь в воздухе, то получается белое вещество, называемое фосфорным ангидридом. Это белое вещество соединяется с водою столь энергически, что подобного рода соединения должно делать с большою осторожностью. При таком соединении замечается

накаливание весьма сильное и при нем воду нельзя уже выделить ни при каком нагревании. Гидрат, образованный фосфорным ангидридом, есть тело, не разлагаемое на первоначальные составные части от действия жара. Столь же энергичное соединение с водою происходит, когда серный ангидрид соединяется с нею. В том и другом случае происходит определенное соединение, но при избытке воды образующееся соединение может образовать и неопределенное соединение с водою. Так, например, серный ангидрид соединяется с водою и образует серную кислоту, или купоросное масло, которое растворимо в воде, а потому единовременно может произойти целый ряд различных соединений с водою. Если смешать с нею серный ангидрид, то на 80 частей серного ангидрида удерживается 18 частей воды с весьма большою прочностью, и при температуре 300° эта вода не отделяется от серного ангидрида. Только чрез прибавку фосфорного ангидрида или чрез ряд химических превращений можно эту воду выделить из соединения с серным ангидридом. Такое соединение и есть купоросное масло, или серная кислота. Если взять больше воды, то купоросное масло соединяется с водою; если взять, например, на 80 частей серного ангидрида 36 частей воды, то образуется соединение, кристаллизующееся на холоду, плавящееся при +8°, тогда как купоросное масло не застывает даже при —30°. Если взять еще более воды, то купоросное масло растворяется в остальном количестве воды, и если выпарить образованный таким образом раствор, то при температуре 300° испаряется вся вода, кроме гидратной. [При] нагрева[нии] дальше самый гидрат будет перегоняться; вода от него не отделяется, следовательно, она есть, как говорят, вода конституционная. Однако выделение тепла происходит не только при прибавлении конституционной воды, но и дальше, только в различной мере. Если на 80 весовых частей серного ангидрида прибавить 18 весовых частей воды, то отделяется 25 тыс. единиц тепла; при прибавлении еще такого же количества воды отделяется только 6 тыс. единиц тепла; при прибавлении еще такого же количества воды отделяется только 3 тыс. единиц тепла; при прибавлении опять такого же количества — только 2 тыс. единиц тепла. Мы видим, что здесь количественная разница существует, оттого, без сомнения, замечается и качественное различие в крепости удержанной воды, присоединяющейся к серному ангидриду. Для различных гидратов прочность, с какою они удерживают воду, весьма не одинакова. Некоторые гидраты весьма слабо держат воду, соединяясь с нею, выделяют мало тепла. От других же никакою степенью жара нельзя отделить воды, даже если она и обра-

зуется из ангидрида и воды с малым отделением тепла; например уксусный ангидрид, соединяясь с водою, отделяет незначительное количество тепла, но от него уже нельзя выделить воду. Если сильно разогревать образующийся, чрез такое соединение, гидрат (уксусную кислоту), то он или перегоняется без изменения, или разлагается на новые вещества, но первоначальных веществ, т. е. ангидрида и воды, не дает. Вот такие-то случаи и дают повод называть воду, входящую в гидраты, конституционною. Такова, например, вода, находящаяся в так называемом едком кали, или в гидрате калия. Если ангидрид, т. е. безводное соединение калия и кислорода, соединить с водою, то он ни при каком жаре не выделяет этой воды. Но есть гидраты, которые легко выделяют воду, однако эта вода не есть вода кристаллизационная, не только потому, что такие гидраты не имеют иногда кристаллического вида, но также и потому, что в совершенно аналогических случаях образуются весьма прочные гидраты. Свойство образовать более или менее прочные гидраты принадлежит к одной из характеристик соединений, способных образовать такие гидраты.

Во множестве других случаев, кроме рассмотренных выше, вода очень энергически действует на тела; такое взаимнодействие иногда весьма сходно с образованием гидратов. Я здесь хочу упомянуть о тех случаях, в которых при действии воды на тёло образуется не одно новое соединение, а несколько, весьма часто два тела. Так, например, при действии треххлористого фосфора на воду происходят фосфористая кислота и хлористый водород. Последний выделяется, потому что есть тело газообразное, а фосфористая кислота остается, потому что нелетуча. Здесь будет случай не соединения, а двойного разложения, и к этим-то случаям двойного разложения, в которых участвует вода, мы перейдем в главе 7-й, заметив предварительно, что в некоторых частных случаях между случаями соединений и двойного разложения нельзя провести резкой границы. Особенно это ясно при исследовании изменения объемов, происходящего при действии воды на различные тела. При растворении происходит сжатие, как мы упомянули и что видно из того, что при выделении кристаллов из растворов обыкновенно замечается увеличение объема. При образовании водных кристаллических солей также замечает я сжатие. Так, например, безводный гипс, соединяясь с водою, может давать кристаллический, находящийся в природе гипс. Определим изменение объема, при этом происходящее. Удельный вес безводного гипса, или ангидрила, встречающегося в природе, равен 2.95, удельный вес воды равен 1, а удельный вес происходящего соединения, содержащего 21% воды, равен 2.65. Отсюда легко найти, какое сжатие произойдет при соединении с водой.

Объем 79 частей безводной соли равен $\frac{79}{2.95}=26.8$, объем воды 21, следовательно объем до соединения равен 47.8, а после соединения объем равен $\frac{100}{2.65}=37.8$; следовательно, здесь происходит сжатие, равное почти $^1/_4$ происходящего объема. В других случаях сжатие обыкновенно, однако, менее,

но всегда присоединение кристаллической воды сопровождается сжатием, оттого, может быть, и отделением тепла.

Весьма поучительно то обстоятельство, что **величина сжатия**, происходящего при образовании кристаллических соединений воды с солями, в большинстве случаев весьма сходственна с величиною сжатия, происходящего при растворении этих солей в воде. Здесь говорится о сходстве не абсолютном, а относительном, т. е. о том, что величина сжатия относительно величины происходящего объема в том и другом случае незначительна. Заметим здесь, впрочем, наперед, что во всех тех случаях, когда твердые и жидкие тела соединяются между собою, обыкновенно происходит незначительное изменение объемов. Чаще всего объемы сокращаются, редко остаются те же самые. Изменение объемов обыкновенно не превышает $^1/_4$ происходящего объема. Различие, которое в этом отношении будет существовать, не столь поучительно, как в тех случаях, когда объемы могут меняться весьма значительно, в 2, 3 и более раз. Такое отношение изменения объемов представляют объемы в газо- и парообразном состоянии. Если два газа смешиваются между собою, образуя однородную смесь, ничем не отличающуюся от простой механической смеси составных частей, тогда из этой смеси легко выделить первоначальные составные части посредством даже одного проникновения чрез пористые и скважистые тела. В этом случае сжатие, если и происходит, то ничтожное, и говорится вследствие этого, что изменения объемов не происходит. Это и есть пример тех случаев образования однородного тела, при которых внутренние силы, удерживающие разнородные составные части, имеют ничтожнейшее напряжение. Связь преодолевается легко. Подобные же слабые связи существуют и в тех случаях, когда имеем растворы и их можно разделить посредством просачивания, или диффузии; но здесь уже сжатие значительнее и изменение объемов больше, а впрочем также сравнительно не велико. Если определить объем постоянного раствора хлористого водорода в воде, переводя такой постоянный раствор в парообразное состояние (а мы видели выше, что есть такие растворы, которые перегоняются без изменения), то такой раствор в парообразном состоянии представляет объем, равный сумме объемов составных частей: хлористого водорода и воды, как показал Бино. Не то произойдет, если образуется настоящее определенное химическое соединение. Оно целиком переходит в пар, если только раньше того не разлагается, и тогда из паров образованного сложного тела нельзя, чрез диффузию, получить отдельных составных частей; значит, в этом случае силы, связывающие между собою отдельные составные части, гораздо значительнее, чем в случаях предыдущих. Таков, например, случай соединения уксусного ангидрида с водою. В таких случаях нередко в парах не происходит изменения объемов, а иногда замечается весьма значительное в них изменение. Соединение с кристаллизационною водою представляет случай переходного явления. Примеры сжатия определенных соединений в твердом и парообразном виде, с которыми мы впоследствии познакомимся, ясно покажут то соотношение, о котором мы хотим здесь сказать.

Мы рассмотрели, таким образом, различные виды и степени соединения различных тел с водою или случаи **соединения воды**, когда из нее и других тел образуются новые однородные тела, которые в этом случае, очевидно, будут сложными, т. е. составленными из других тел; хотя они и однородны, но в них должно признавать существование тех составных частей, которые вошли в их состав, потому что эти части можно обратно из них полу-

чить. Не должно, впрочем, думать и говорить, что в гидрате извести находится вода, как, подобно тому, нельзя сказать, чтобы в воде находился водяной пар или лед. Если мы говорим, что в составе такого гидрата находится вода, то мы этим хотим указать только на то, что есть реакции, есть химические превращения, в которых посредством воды можно получить такой гидрат, и такие, в которых эту воду можно выделить из этого гидрата. Все это просто выражается словами, что вода входит в состав этого гидрата.

Обращаю внимание на то обстоятельство, что в этом случае, как и во всех других случаях химического соединения, составные части (вода например) не входят никогда со всеми свойствами. Образование сложного тела не есть простое сопоставление составных частей в одно целое; оно вовсе не подобно тому, что, например, из камней делается здание или из составных частей машина. В этом последнем случае каждую отдельную составную часть можно механически выделить, каждая составная часть имеет самобытное существование в целой массе полученного сложного вещества. Не то в химическом соединении. Входя в него, составная часть потеряла часть своего существования, перестала быть тем, чем была, выделяется часть тепла, составной части нельзя с ее свойствами заметить в целом. Лучше всего такие случаи уподобляются физическому переходу из одного состояния в другое. Совершенно так же справедливо сказать, что в гидрате извести находится вода, как и то, что во льду находится вода. Если последнее выражение не употребляется, а первое обыкновенно говорится, то это зависит только от укоренившегося обычая. В тех случаях, когда происходит неопределенное соединение, можно видеть совершенно ясный переход от явлений простого смешения к истинным явлениям химического соединения, которые и составляют, по крайней мере в настоящее время, ближайший предмет химического исследования.

Спрашивается, сама **вода не есть ли сложное тело?** Не может ли она быть образована из каких-либо составных частей чрез их взаимное соединение? Не может ли она распадаться на свои составные части? Без всякого сомнения, если она и распадается, если она и есть сложное тело, то **определенное**, характеризующееся прочностью связи тех составных частей, которые служат к ее образованию. Уже по одному тому, что вода переходит во все физические состояния, как однородное целое, нисколько не меняясь в своих свойствах и не разделяясь на составные части, уже из этого одного мы можем судить, что если вода и есть сложное тело, то определенное химическое соединение. Долгое время воду считали стихиею, составной частью

не разлагаемою. Для всех вышеописанных соединений она и есть элемент, не изменяющийся в совокупности своих составных частей, входящий в состав всею своею массою, а не своими отдельными частями. Концу прошлого столетия принадлежит, кроме всех других, и то важное открытие, что вода не есть простое тело, что она составлена из двух веществ подобно тому, как и множество других сложных тел. Это было доказано двумя теми способами, какими сложность тел может быть определена, путем анализа и синтеза, т. е. путем разложения и образования воды из ее составных частей. Так, можно доказать, например, сложность гидрата извести. Ее можно получить из извести и воды и ее можно разложить на ту же известь и воду. Так точно вода разлагается на две газообразные составные части, называемые водородом и кислородом. В 1781 г. английский лорд Кавендиш первый получил воду, сжигая ранее того полученный водородный газ в кислороде, также пред тем полученном. Из того он и заключил, что вода составлена из двух веществ. Но он не сделал еще точных опытов, которые бы показали количество содержания составных частей в воде и которые бы с несомненностью определили эту сложность воды. Хотя его опыты и были первыми и заключения из них совершенно верны, но такие новые истины, как истина о сложности воды, не признаются легко, пока нет ряда исследований, совершенно несомненно доказывающих справедливость подобного заключения. Основные опыты, доказавшие эту сложность воды путем синтеза и образования ее из других веществ, были сделаны в 1789 г. французскими химиками Монжем, Лавуазье, Фуркруа и Вокеленом. Они получили 4 унции воды, сжигая водород, и нашли, что вода состоит из 15 частей водорода и 85 частей кислорода. При этом было доказано, что вес воды равен сумме весов составных частей, в нее входящих; следовательно в воде заключается все вещество, входящее в кислород и водород. Для воды сложность ее была доказана, таким образом, посредством синтеза, и действительно, это есть способ, которым нагляднее всего доказывается сложность тел. Но мы теперь не будем останавливаться над этим синтезом воды, а обратимся к ее анализу, т. е. к разложению воды на составные части. Анализ в этом случае, как и во всех прочих, может быть более или менее полный. Можно все составные части получить в отдельности или только одну составную часть выделить, а другую перевести в новое тело, в котором содержание другой составной части можно определить чрез взвешивание. Так, например, был произведен первый анализ воды в 1784 [г.] Лавуазье и Менье. Прибор, устроенный ими, состоял из стеклянной реторты с водою,

конечно очищенною, и вес ее был предварительно определен. Горло реторты вставлено в фарфоровую трубку, помещенную внутри печи и накаленную докрасна посредством углей. Внутри этой трубки были положены железные опилки, которые при накаливании разлагают воду. Конец трубки соединен с змеевиком, предназначенным для сгущения воды, проходящей без разложения чрез трубку. Эта сгустившаяся вода стекала в особую склянку. Образовавшийся чрез разложение газ собирался в водяной ванне под колокол. Водяные пары, проходя чрез накаленное железо, разлагались, и из них образовался газ, которого количество можно было определить по объему, зная его удельный вес. Кроме той воды, которая прошла неизменною чрез трубку, часть воды исчезла в опыте, и именно количество исчезнувшей или уничтожившейся воды равно было, в опытах Лавуазье и Менье, весу газа, собравшегося в колоколе, и прибыли в весе железных опилок. Значит, вода разложилась на газ, собравшийся в колоколе, и на вещество, соединившееся с железом; следовательно она составлена из этих двух составных частей. Вот первый анализ воды, но он неудобен в том отношении, что здесь не все составные части воды получены в отдельности, а только одна газообразная составная часть воды собрана отдельно. Есть возможность, однако, получить сразу обе составные части воды в отдельном виде. Для этого может служить разложение, производимое гальваническим током или жаром.

В следующих главах мы и описываем способы разложения воды и свойства простых тел: водорода и кислорода как составных частей, в воде находящихся.

Такое разложение воды, однако, не окончательно может убедить в сложности воды. Так мы видим по истории науки. Деви, занимавшийся разложением воды гальваническим током, долго думал, что при разложении воды получаются, кроме газов, кислота и щелочь, потому что они при этом получаются. Убедился он в том, что из воды получаются только водород и кислород, только рядом долгих изысканий, которые ему показали, что появление кислоты и щелочи при разложении воды происходит от ее подмесей.[1] Истинное убеждение о сложности воды составляется только от совокупления сведений, полученных путем анализа и синтеза. Воду можно разложить гальваническим током на два газа: водород и кислород, и ее можно образовать соединением газов или сжиганием водорода в кислороде. Составные части при этом вновь соединяются и в результате соединения получается вода, как мы это и докажем опытами.

[1] А именно от азотноаммиачной соли.

описавши предварительно те составные части, которые получаются из воды. Окончательное понятие о составе воды получается из определения количества составных частей, в нее входящих. Таков длинный путь, коим достаются сведения о составе тела, т. е. об его превращениях. Что сказано о воде, то относится и до всех других сложных тел; изучение каждого, убеждение о его составе, получается совокупностью большого числа сведений, до него относящихся. Если мы вдаемся для воды во многие подробности, коих не будем приводить, описывая другие сложные тела, то делаем это для того, чтобы дать образец той формы изучения, какой подвергает химик сложные тела, и еще потому, что вода всюду встречается и важное в природе имеет значение.

Выводы. Вода смачивает и пропитывает бо́льшую часть твердых тел и поглощается ими в виде гигроскопической воды.

Для удаления такой воды достаточно слабого нагревания или оставления в сухом воздухе или в безвоздушном пространстве в присутствии тел, втягивающих воду.

К водяному раствору можно прибавить воды какое угодно количество, а растворимого тела до насыщения.

Сродство растворения определяет равномерность растворов.

Газы тем растворимее, тем легче сгущаются в жидкость, чем больше давление (закон Дальтона) и чем ниже температура.

Газы значительно растворимые не следуют закону Дальтона. Но при повышении температуры растворимость их ему подчиняются.

Из газовой смеси вода растворяет такое количество каждого отдельного газа, какое соответствует парциальному его давлению, которое найдется, если представим, что все прочие газы удалены.

Газ, следующий закону Дальтона, вполне выделяется из раствора в безвоздушном пространстве, при кипячении жидкости и в атмосфере другого газа.

Газы, значительно растворимые в воде, могут образовать растворы постоянного состава и способные перегоняться без изменения.

Твердые и жидкие тела различаются степенью растворимости в воде. Есть между ними такие, которые не растворимы, а между жидкостями и такие, которые смешиваются с водою во всех пропорциях, что объясняется из понятия о насыщении.

Сжатие при растворении твердых и жидких тел незначительно.

Давление пара уменьшается при нем. Температура кипения изменяется.

При растворении отделяется тепло от химического соединения и сжатия, а поглощается от плавления и разбавления водою.

Обыкновенно вещества, соединяющиеся с кристаллизационною водою, растворяясь в воде, выделяют тепло, а другие поглощают.

Кристаллизационная вода представляет случай соединения в определенных пропорциях, т. е. следующий законам постоянства состава и кратных отношений; но это случай перехода к неопределенным соединениям, судя по непрочности.

Кристаллизационная вода теряется при нагревании и выветривается.

Неопределенные соединения не теряют однородности при прибавлении одной из составных частей, чем отличаются от определенных, имеющих постоянный состав.

В растворах содержатся определенные соединения с водою, хотя сами растворы суть неопределенные соединения.

От присутствия других тел растворимость в воде изменяется.

Она обыкновенно для твердых тел увеличивается с нагреванием.

Пересыщенные растворы кристаллизуются от прикосновения некоторых твердых тел, содержат особые определенные соединения с водою.

Гидраты представляют определенные соединения с водою большей прочности, чем с кристаллизационною водою.

Присоединение конституционной воды развивает больше тепла, чем кристаллизационной.

Ясное различие гидратов от других соединений воды наступает только тогда, когда вода из гидрата при нагревании не выделяется или когда гидрат переходит в пар, не разлагаясь, т. е. вообще, когда происходит очень прочный гидрат.

Вода есть тело сложное, а именно определенное, прочное соединение двух газов: кислорода и водорода, что доказывается ее образованием (синтезом), распадением (анализом) и количественным содержанием, или составом.

Пятая глава

О РАЗЛОЖЕНИИ ВОДЫ И ВОДОРОДЕ

Вода есть тело сложное, а потому может разлагаться на свои составные части и чрез соединение их может быть снова получена. Она состоит из двух газообразных простых тел: кислорода и водорода. Разложение воды на обе ее составные части может быть произведено теми двумя способами, которыми разложение производится и в большинстве случаев; это именно: действием гальванического тока и действием жара.

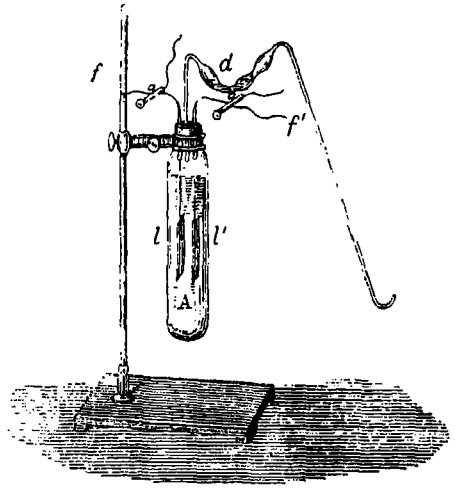
Вода есть худой проводник электричества, и потому непосредственно совершенно чистая вода не пропускает слабого тока; но если в воде растворить какую-либо соль или кислоту, то проводимость воды относительно гальванического тока увеличивается, и при этом **прохождении тока** чрез воду, подкисленную кислотою, **вода разлагается** на свои составные части. Обыкновенно к воде прибавляют несколько серной кислоты, для того чтобы увеличить ее электропроводность. Погружая в воду, таким образом подкисленную, платиновые пластинки (электроды), сообщающиеся с гальванической батареею,[1] можно видеть появление на этих пластинках газовых пузырьков. Это суть газы, образующиеся чрез разложение воды. Если такое разложение воды производить в закрытом пространстве и собирать те газы, которые при этом происходят, то можно набрать значительное количество газов, образовавшихся из воды.

Для этого опыта употребляют различные приемы. Проще всего для этой цели брать прибор, изображенный на прилагаемом рисунке. Это есть цилиндрический сосуд *A*, заткнутый пробкою. Чрез эту пробку проходят две платиновые проволоки *f* и *f'*, оканчивающиеся внутри сосуда двумя платиновыми пластинками. Проволоки эти в том месте, где проходят чрез пробку,

[1] Электроды берутся платиновые, потому что кислота на платину не действует, на многие другие металлы оказывает химическое действие.

вставлены в тоненькие стеклянные трубки, для того чтобы чрез пробку не проходила часть тока. Платиновые же пластинки *ll'* совершенно погружаются в подкисленную воду, налитую в сосуд *A*. Чрез пробку, закрывающую этот сосуд, пропущена, кроме проволок, стеклянная трубочка с расширением *d*. В расширение этой трубки наливается серная кислота, для того чтобы видеть быстроту выделения газа и газ высушить, потому что серная кислота удерживает в себе ту влажность, которую газы уносят вместе с собою.

Если проволоки *ff'* соединить (винтами *a*) с гальванической батареей, например с четырьмя парами Бунзена или шестью парами Даниеля, то на пластинках *l* и *l'* замечается быстрое отделение газовых пузырьков. Газ этот можно собирать, как и всякий другой, в цилиндре с водою, давая первоначально время выделиться воздуху, заключающемуся в приборе. Выделяющийся при этом газ носит название гремучего газа, потому что весьма легко дает взрывы. Для того чтобы наблюдать этот взрыв, лучше всего поступать таким образом.

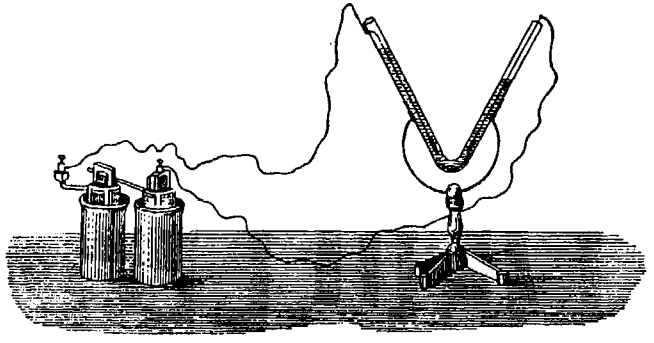


Фиг. 43. Прибор для получения гремучего газа [при разложении воды] гальваническим током. 1/6.

Приготовляют мыльную воду, дающую легко мыльные пузыри, и такую воду наливают в железную ступку. В эту воду опускают конец газоотводной трубки, проводящей гремучий газ. Получаются мыльные пузыри, им наполненные. Если теперь отнять прибор и к этим мыльным пузырям поднести зажженную лучину, то получится взрыв весьма сильный.

В вышеприведенных опытах происходит следующее. Сперва вода действием тока разлагается на два газа. Смесь этих газов и составляет гремучий газ. Когда гремучий газ придет в прикосновение с накаленным телом, например с зажженною лучиною, то при накаливании газообразные вещества соединяются вновь, образуя воду, причем отделяют большое количество тепла, и оттого пары образующейся воды значительно расширяются, что происходит быстро и вследствие того совершается взрыв.

Чтобы узнать, какие же газы получаются при разложении воды, должно в отдельности собрать газы, отделяющиеся на каждом электроде. Это можно произвести различными способами. Тот способ, который мы описываем вслед за сим, дает возможность очень легко исследовать свойства получающихся газов. Для этого берут изогнутую трубку, какая представлена на прилагаемом 44-м рисунке. Один конец ее открыт, а другой запаян. В этом закрытом конце впаяна платиновая проволока, оканчиваюшаяся внутри трубки пластинкою. На рисунке эта ветвь видна с правой стороны. Всю запаянную часть трубки

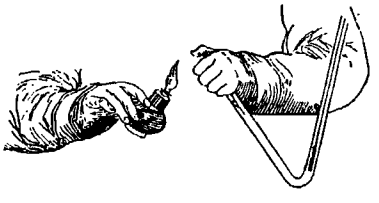


Фиг. 44. Разложение воды гальваническим током. В запаянной ветви собирается один из газов, что облегчает исследование его свойств. $^1/_{12}$.

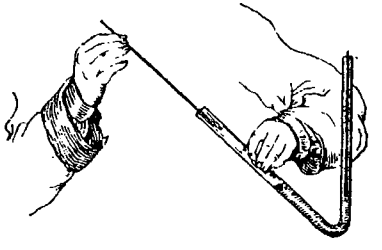
наполняют водою,[1] подкисленною серной кислотой, и в открытый конец погружают также платиновую проволоку с пластинкой. Если теперь пропустить чрез проволоки ток от батареи, то замечается выделение газов, и газ, который получается в открытой ветви, смешивается с воздухом, а в закрытой ветви скопляется над водою. По мере накопления этот газ будет вытеснять воду, и она в закрытом конце будет понижаться, а в открытом повышаться. Когда таким образом вода дойдет до верха открытого конца, то тогда пропускание тока прекращают и получают в приборе газ, отделившийся на одном из электродов. Этим способом легко доказать, что на каждом электроде появляется особый газ. Если закрытый конец был в соединении с отрицательным полюсом, т. е. с тем, который соединен с цин-

[1] Для наполнения водою трубку вынимают и наклоняют так, чтобы запаянный конец был обращен книзу, а открытый кверху, и тогда в последний вливают воду.

ком, то в приборе собирается газ, способный гореть. Это можно доказать следующим опытом. Изогнутую трубку вынимают из поддержки и затыкают открытый конец ее пальцем и наклоняют так, чтобы газ из закрытого конца перешел в открытый; тогда в прикосновении с лампою или зажженным телом этот газ загорается (фиг. 45). Этот горючий газ есть водород. Если тот же самый опыт произвести с переменою направления тока, т. е. если закрытый конец прибора соединить с положительным полюсом (т. е. углем, медью, платиной), то выделяющийся на нем газ сам уже не горит. По внешним признакам он сходен с водородом и воздухом, так же бесцветен, как и они, и так же не имеет запаха и вкуса, мало растворим в воде; но по химическому характеру он весьма резко отличается: водород заго-



Фиг. 45. Испытание горючести водорода, собранного при разложении воды гальваническим током. $^1/_{12}$.



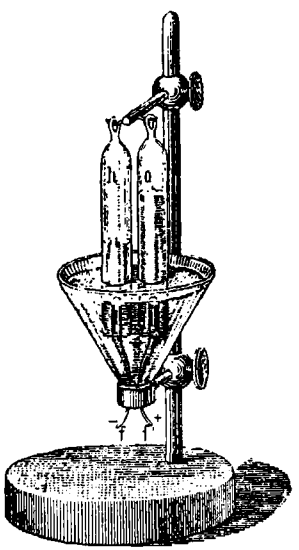
Фиг. 46. Испытание с помощью горящего тела кислорода, полученного при разложении воды гальваническим током. $^1/_{12}$.

рается на воздухе, а этот газ не загорается; напротив того, он поддерживает горение весьма деятельно, так что тлеющая лучина в нем тотчас воспламеняется (фиг. 46). Этот газ есть кислород, заключающийся в воздухе.

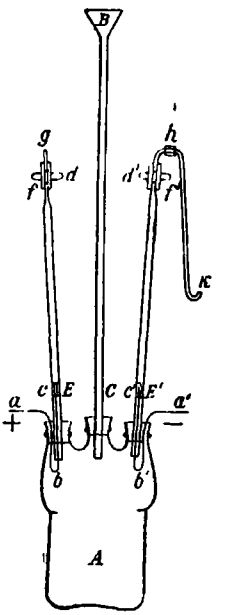
Таким образом на положительном полюсе при разложении воды появляется кислород, а на отрицательном водород, так что в гремучем газе будет их смесь. Водород оттого загорается на воздухе, что он при этом дает с кислородом воздуха обратно воду. Гремучий газ оттого взрывает, что происходит горение водорода в кислороде, с ним смешанном. Весьма легко измерить относительные количества того и другого газов, выделяющихся при разложении воды. Для этого берут воронку (фиг. 47), в отверстие которой вставляют пробку с двумя проволоками, сообщающимися с батареей. В воронку наливают подкисленную воду и над каждою из проволок ставят цилиндр, наполненный водою. При прохождении тока водород и кислород скопляются в этих цилиндрах, и легко можно видеть, что на 1 объем кисло-

рода выделяется при разложении воды 2 объема водорода. Это значит, что вода, разлагаясь, дает 2 объема водорода и 1 объем кислорода.

Разложение воды гальваническим током удобнее всего производится в приборе г-на Шмидта, представленном на фиг. 48. Три горла склянки *A* заткнуты пробками, в которых плотно укреплены трубки, снизу откры-



Фиг. 47. Разложение воды гальваническим током для определения отношения между объемами водорода и кислорода. [1/4]

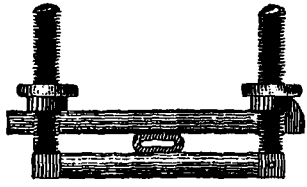


Фиг. 48. Полный прибор для разложения воды гальваническим током, могущий служить для измерений, собирания отдельных газов и других опытов. 1/10.

тые. Средняя трубка *BC* выше боковых и снабжена наверху воронкою *B*. Наливая в эту воронку воду, мы наполним ею и трехгорлую склянку и обе боковые трубки *EE'*, если они сверху не заперты. В эти боковые трубки проходят чрез пробки проволоки *ab* и *a'b'*, идущие от гальванической батареи. На проволоках укреплены платиновые пластинки *cc'*, помещающиеся внутри трубок *EE'*. Верхние части этих трубок вытянуты в тонкие трубки *ff'*, на которые надеты каучуковые трубочки, запирающиеся зажимными кранами *dd'* (фиг. 49). Если эти краны запереть, наполнив прибор водою, и пропустить ток, то можно собирать в трубках *EE'* кислород и водород. Выделяющиеся газы будут вытеснять воду, и она станет про-

ходить в воронку *B*. Этот прибор дает возможность легко собирать отдельные газы и исследовать их количество и качество. Для собирания газа достаточно в каучуковую трубку *h* вложить конец тонкой стеклянной газоотводной трубки, как представлено на рисунке. Погружая конец этой трубки в ванну под колокол, приливая в воронку *B* воду и открыв зажимной кран d', легко можно вытеснить газ из трубки в цилиндр, стоящий в ванне. Горючесть водорода легко испытать, зажигая его при посредстве трубочки *g*. Такой прибор легко собрать, и он может служить для всех разложений действием тока.

Чтобы доказать образование воды чрез соединение водорода с кислородом, можно употребить различные приемы. Мы рассмотрим их в особой главе, а теперь укажем на другой способ разложения воды и обратимся потом к описанию свойств тех газов, на которые вода разлагается.



Фиг. 49. Зажимной кран для запирания каучуковых трубок. $^1/_1$.

Вода разлагается **и действием жара** на составные части при температуре плавления серебра (900°); вода разлагается, и при этом кислород поглощается расплавленным серебром, растворяясь в нем, пока оно жидко. Но лишь только серебро застывает, кислород выделяется. Однако такой опыт не совершенно доказателен: можно думать, что разложение воды при этом произошло не от действия жара, а от влияния серебра на воду, что серебро разлагает воду, отнимая от нее кислород. Нельзя непосредственно показать разложение воды на ее составные части при действии жара, потому что составные части воды при возвышенной температуре вновь могут соединиться и дать обратно воду. Если, например, пропустить водяной пар чрез накаленную трубку, внутри которой температура достигает 1000°, то при этом вода разложится на свои составные части, получится гремучий газ. Но, проходя в более холодные части аппарата, этот гремучий газ вновь дает воду; полученные водород и кислород соединяются между собою при более низкой температуре. Нужно быстро охладить гремучий газ, чтобы он остался в газообразном виде и не дал бы воду. Этого достигают, когда расплавленную платину вливают в воду. Платина плавится при температуре гораздо высшей 1000°, и потому расплавленная платина, приходя в прикосновение с водою, разлагает ее, и при этом получающийся гремучий газ столь быстро охлаждается, что некоторая часть его остается в газообразном виде.

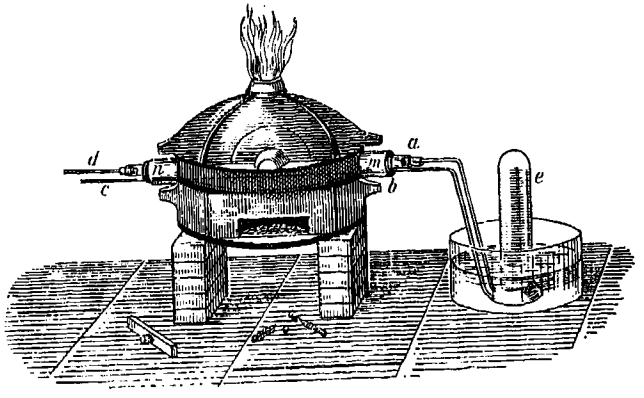
Еще поучительнее следующий опыт, доказывающий разложение воды действием жара. В печь, дающую сильный жар,[1] вставляют широкую фарфоровую трубку *mn*. В эту трубку вставляют другую *a*, меньшего диаметра, сделанную также из глины, но не муравленную или не глазированную, а потому пористую. С краев закрепляют эту трубку внутри широкой посредством глиняной замазки, в которой вставлены на обоих концах две трубки *c* и *b*, как показывает фигура. Чрез это получается возможность пропускать в кольцеобразное пространство, остающееся между стенками двух трубок, газ и собирать те газы, которые скопляются в этом пространстве. Во внутреннюю пористую трубку пропускают чрез *d* водяной пар, получаемый в реторте или колбе. Этот пар, проходя в накаленное пространство, разлагается на кислород и водород. Эти газы имеют весьма неодинаковую плотность, а именно, водород в 16 раз легче кислорода. Легкие газы проникают чрез пористые поверхности несравненно быстрее, чем более плотные газы, а потому водород пройдет чрез поры трубки в кольцеобразное пространство с гораздо большей быстротою, чем кислород. Выделяющийся в кольцеобразное пространство водород можно собирать только тогда, когда в этом пространстве не будет вовсе кислорода. Если в нем будет находиться воздух, то выделяющийся водород будет соединяться с кислородом воздуха и давать воду. По этой причине в кольцеобразное пространство впускают газ, неспособный поддерживать горения и соединяться с водородом, и именно берут азот или углекислый газ. Углекислый газ, значит, пропускают через трубку *c* и выделяющийся водород собирают чрез трубку *b*; он будет отчасти смешан с углекислым газом. Некоторая же часть углекислого газа проникает чрез поры неглазированной трубки во внутреннюю трубку. В этой последней будет оставаться кислород, и именно объем остающегося кислорода будет в два раза больше объема водорода, выделяющегося из кольцеобразного пространства. Часть кислорода также будет проникать чрез поры трубки, но, как сказано выше, гораздо меньшее количество, чем водорода, а именно, так как плотность кислорода в 16 раз больше плотности водорода, то объем кислорода, проходящего через пористую стенку, будет в 4 раза меньше объема водорода, проходящего через нее (см. стр. 41—43). Это зависит от того, что количества газов, проникающих чрез пористые стенки, тем больше, чем меньше плотность газа, и именно обратно пропорциональны квадратным корням из плотностей. Выделившийся в кольцеобразное пространство кислород соединяется при некотором охлаждении с водородом; но для этого потребуется на каждый объем кислорода только два объема водорода; а на каждый объем кислорода будет проходить чрез пористые стенки по крайней мере[2] четыре объема водорода; потому часть водорода остается свободною и будет выделяться из кольцеобразного пространства. Из внутренней же трубки будет выделяться соответственное количество кислорода, оставшегося от разложения воды. На каждый грамм воды, пропущенной в виде паров, таким образом, получится в *e* около кубического сантиметра гремучего газа. Девиль, произведший этого рода опыты, называет такое разложение воды **диссоциацией**, утверждая, что при 2500° существует полное разложение воды, и полагая, что при температурах, начиная от 900°,

---

[1] Для этого печь должна быть накаливаема мелкими отборными кусками кокса.

[2] Действительно, водорода будет проникать еще более, потому что его парциальное давление внутри трубки будет в два раза более, чем кислорода.

вода разлагается, но не вполне, а только отчасти. Он сравнивает подобного рода неполное разложение с испарением жидкостей при температурах ниже кипения. Это сравнение он даже подтверждает численными показаниями, что при каждой температуре давление выделяющихся газов может достигать только определенного максимума, выше которого оно не переходит, подобно тому, как давление паров жидкости, испаряющейся в пространство. Однако факты, которые приводит Девиль, могут быть понимаемы и иначе, как это и приведено выше. Девиль полагает, что при температуре 1200°, при которой он производил опыты, *часть* воды разложилась на свои составные части, и оттого получается мало гремучего газа из большого количества воды; но можно представить себе следующее: вода вся разложится при этой температуре, если доставить ей необходимое для разложения количество тепла. Если бы и вся вода разложилась, то и тогда



Фиг. 50. Разложение воды действием жара и отделение образующегося водорода с помощью просачивания чрез пористую трубку. [1/9]

должно мало получить водорода, потому что только часть полученного водорода и кислорода подвергается диффузии, или разделению посредством просачивания чрез пористую трубку, и, сверх того, часть водорода, проникшего в кольцеобразное пространство, соединяется еще с кислородом, проникшим туда же, и дает воду. Притом, когда вода разлагается, должно поглощаться тепло; следовательно, температура внутри трубки, где происходит разложение, должна чрез подобное поглощение теплоты понижаться, и, следовательно, может быть не все частицы воды успевают накалиться до температуры разложения, в особенности если был быстрый ток водяного пара. Девиль называет диссоциацией разложение части вещества на составные части при известной температуре; но такое частное разложение, для воды по крайней мере, ничем не доказывается, и наблюдаемые факты могут быть объяснены без допущения такого частного разложения. Весьма легко также объяснить и то обстоятельство, что при повышении температуры количество получающегося гремучего газа больше, чем при низшей температуре, потому что при этом большее количество частиц водяного пара будет накаливаться до высокой температуры разложения. Притом диффузия, или проникновение чрез пористую поверхность, уве-

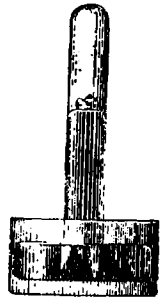
личивается при повышении температуры. Но этим замечанием насчет разложения воды мы не желаем отвергать существование диссоциации во всех известных случаях; в других она, вероятно, совершается.

Итак, мы видели реакции соединения воды и ее разложения. Теперь мы должны были бы перейти к общему обзору реакций образования воды из составных частей и тех реакций двойного разложения (когда два тела действуют и два происходят), к которым способна вода и при которых она происходит, но описание совокупности этого рода реакций требует знакомства с составными частями воды, а потому мы сперва опишем эти составные части воды. При этом мы будем уже иметь случай познакомиться со многими не описанными выше реакциями воды. Так, например, из воды можно получить ее составные части реакциями двойного разложения. Если мы прибавим к воде такое тело, которое отнимает от нее кислород, становится, значит, на место водорода, то выделится этот последний газ. Если прибавить к воде вещество, отнимающее от нее водород, становящееся на место кислорода, то получим из воды этот последний газ. Так, вода с натрием дает водород, а с хлором кислород. Описавши водород и кислород, мы возвратимся к обзору реакций двойных разложений воды.

Начнем с того из этих газов, которого содержится в воде в два раза более по объему, именно с водорода. Сколько известно, водород не встречается в природе в свободном состоянии, а, между тем, довольно значительное число опытов, произведенных в этом отношении, показывает, что при разложении органических веществ, при пищеварении и дыхании животных, выделяется некоторое, хотя, впрочем, и небольшое, количество водорода. Отсутствие же его в природе в свободном состоянии объясняется тем, что в воздухе всегда находится значительное количество кислорода, т. е. того элемента, в соединении с которым водород дает воду.

Получение же **водорода** в свободном состоянии производится посредством очень многих тел, но ближе всего, конечно, взять для этого воду и отнять от нее кислород. Понятно, что для этого нужно действовать на воду таким веществом, которое отнимало бы от воды кислород, имело бы бо́льшую степень сродства к кислороду, чем водород, образовало бы с кислородом более постоянное соединение. Таких веществ имеется довольно значительное число, но между ними самою наибольшею энергиею в этом отношении обладают два металла: калий, или потасий, и натрий, или содий. Первый находится в поташе, второй в соде, Оба они легче воды, мягки, легко изменяются на воздухе. Приводя тот или другой из них в прикосновение с водою, можно

получить количество водорода, соответственное количеству взятого металла. На 39 частей калия или на 23 части содия выделяется 1 весовая часть водорода. Опыт этот производится таким образом. В стеклянный цилиндр, налитый ртутью и опрокинутый над ртутной ванною, вводят сперва воду, которая по легкости всплывает вверх, потом вводят в цилиндр посредством щипцов, кусочек металлического натрия, обернутого в бумагу.[1] Так как металл этот легче воды, поэтому он всплывает чрез ртуть на поверхность воды в цилиндре и, оставаясь на ней, отнимает у нее кислород, с которым соединяется, тогда как водород воды выделяется в свободном состоянии; при этом уровень ртути в колоколе будет понижаться от образования водородного газа. Эта реакция (натрия и калия с водою) столь быстра, что невозможно следить за ходом образования газа. Чтобы еще нагляднее наблюдать это явление, чтобы яснее видеть образование газа, поступают следующим образом. В стеклянный цилиндр с водою наливают раствор натрия в ртути, или так называемую амальгаму натрия, которая, будучи тяжелее воды, тонет на дно цилиндра, причем содержащийся в ней натрий действует на воду, как в первом случае, выделяя водород. Ртуть здесь не действует, и сколько взяли ее для растворения натрия, столько же и получим в остатке. Водород при этом выделяется в виде ясно заметных пузырьков, проходящих чрез жидкость. Этот водород можно собрать, если в отверстие цилиндра вставить пробку и газоотводную трубку.



Фиг. 51. Образование водорода при разложении воды натрием.

Чтобы знать, какого рода происходит здесь реакция, нужно обратить внимание на *число* и *качество* как всех веществ, взятых для этой реакции, так и всех полученных в конце ее продуктов. Что касается *количества*, то легко видеть, что, кроме выделившегося водорода и оставшегося в водяном растворе твердого вещества (его можно получить испарением получившегося раствора), никаких других продуктов здесь не получается. Число тел, употребленных для этой реакции, тоже равно двум; следовательно, здесь из данного числа тел получается то же самое число новых тел, из чего заключаем, что реакция, происходящая здесь, есть реакция двойного разложения, или замещения. Для определения же, между какими телами происходит

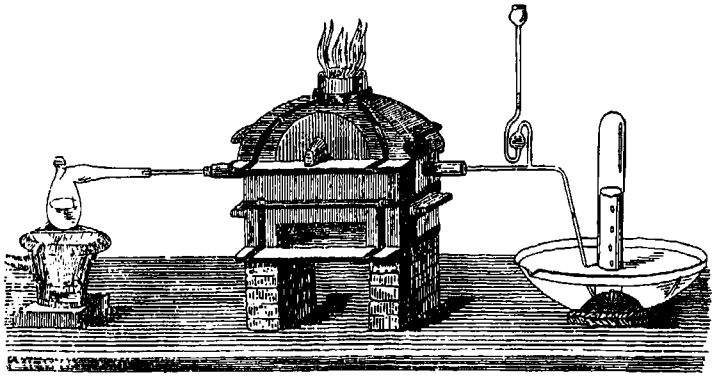
[1] Такой вид опыта безопасен, а если прямо наполнять цилиндр водою, то случается иногда взрыв.

здесь замещение, стоит только сравнить между собою *качества* веществ, взятых для реакции, с полученными от нее продуктами. Взяты: натрий в свободном состоянии и вода, состоящая из двух газов: кислорода и водорода; полученные продукты: водород в свободном состоянии и твердое вещество, которое есть не что иное, как так называемый едкий натр, содержащий в себе данное количество натрия, весь кислород воды, вошедшей в реакцию, и половинное количество заключавшегося в ней водорода. Значит, замещение произошло между натрием и водородом, именно натрий заместил в воде половину ее водорода, другая половина которого и выделилась в свободном состоянии. На основании этого можно сказать, что едкий натр есть не что иное, как вода, в которой половинное количество ее водорода замещено металлическим натрием. Но если натрий способен замещать водород, значит между этими двумя веществами есть некоторое сходство; и как натрий металл, значит и водород должен обладать некоторыми свойствами, приближающими его к металлам; и действительно, впоследствии мы увидим доказательства такого заключения.

Натрий и калий действуют, судя по этому, на воду при обыкновенной температуре. Другие металлы только при повышении температуры и уже не столь быстро и резко. Это металлы более тяжелые, чем натрий и калий. Так, магний и кальций выделяют из воды водород только при нагревании воды и действуют менее энергически. Причина последнего заключается отчасти в том, что получающиеся из них продукты (равные воде, в которой половина водорода замещена металлом), в воде не растворяются. Еще более тяжелые металлы, как цинк и железо, выделяют из воды водород только при накаливании, а целый ряд тяжелейших металлов, как медь, свинец, ртуть, серебро, золото и платина, вовсе не разлагают воды ни при какой температуре, не заступают в ней место водорода.

Из этого ясно, что можно получить водород разложением водяного пара посредством металлического железа при возвышенной температуре. Здесь в сущности происходит совершенно та же реакция, как и при действии на воду металлического натрия: как натрий замещает водород в воде, так и железо способно производить такое же замещение; вся разница в том, что натрий разлагает воду при обыкновенной температуре, а железо только при очень сильном накаливании. Опыт производится таким образом. В фарфоровую трубку помещают мелкие куски железа и подвергают ее действию сильного жара и, когда она и помещенное в ней железо уже достаточно накалены, пропускают чрез нее водяной пар, который, приходя

в прикосновение с железными опилками, отдает им свой кислород, чрез что водород его делается свободным и выходит из другого конца трубки вместе с неразложившимся водяным паром. Способ этот представляет, однако, то практическое неудобство, что при нем требуется возвышенная температура. Это неудобство, впрочем, легко устранить, употребляя, однако, для разложения железо или заменяя его цинком. Вместо воды следует взять известные гидраты, т. е. соединения, в которых находится конституционная вода. Берут обыкновенно серную кислоту, или купоросное масло. Гидрат здесь берется вместо



Фиг. 52. Разложение водяного пара посредством накаленного железа, причем выделяется водород. $^1/_{20}$.

воды потому, что из конституционной воды его водород вытесняется многими металлами несравненно легче, чем прямо из воды, и продукт в воде растворим.

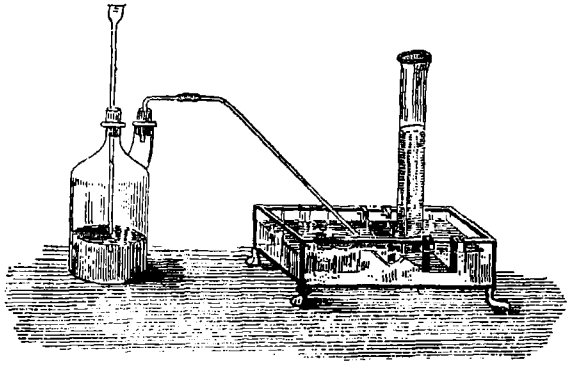
При действии цинка и железа на серную кислоту отделяется водород, потому что металл становится на его место. Когда в серной кислоте заменить водород металлом, то получается такое вещество, которое называют солью серной кислоты. Так, при действии цинка на серную кислоту получается водород и серноцинковая соль (цинковый, или белый купорос.) Последняя есть тело твердое, в воде растворимое. Чтобы действие металла на кислоту совершалось правильно и до конца, необходимо, чтобы была прибавлена к кислоте вода, растворяющая происходящую соль. Иначе соль обложит металлы и тем прекратит доступ кислоты к металлу. Потому-то, если действуют серной кислотою на цинк, то предварительно смешивают кислоту с водою. Много воды брать, однако, не следует, потому

что чрез то реакция замедлится. Берут обыкновенно на 1 объем купоросного масла от 3 до 5 объемов воды и этим раствором обливают металл. Металл для быстрого действия на кислоту должен представлять большую поверхность прикосновения, чтобы в данное время могли приходить в прикосновение наибольшие количества действующих веществ. Для достижения этого цинк берут возможно раздробленный, а именно, или полоски цинкового листа, или зерненый (гранулированный) цинк, т. е. расплавленный и вылитый с некоторой высоты в воду. Следовательно, действие кислоты на металл состоит в том, что из конституционной воды кислоты выделяется водород, а на место его становится металл, образуя соль. Значит, и здесь происходит реакция двойного разложения, так как из двух тел — металла и кислоты — получаются тоже два тела новых: водород и соль. Но должно заметить, что не все кислоты, а только некоторые, и не со всеми металлами, а только с некоторыми, способны с легкостью выделять водород. Так, например, при действии серной кислоты на серебро или платину водорода вовсе не получается, напротив того, он легко выделяется при действии как этой, так и многих других кислот на цинк или железо. Серная кислота выделяет водород в прикосновении с этими металлами даже при обыкновенной температуре, и при этом взаимнодействии выделяется теплота, отчего масса слабо нагревается. На этом основан обыкновенный способ получения водорода. Помещают в двугорлую, или вульфову склянку некоторое количество зерненого цинка. В это же горло склянки вставляется воронка, идущая до дна ее, для того чтобы прилитая жидкость препятствовала удалению водорода чрез эту воронку. Для выхода же газа употребляется особая газоотводная трубка, вставленная прочно, посредством пробки, в другое горло склянки и оканчивающаяся в водяной ванне под отверстием стеклянного колокола, наполненного также водою. Если станем теперь приливать в склянку серную кислоту, то в колоколе заметим отделение пузырьков газа, который и есть водород. Первое количество выделяющегося газа не должно собирать, потому что в нем находится подмесь воздуха, бывшего в приборе. Эту предосторожность должно соблюдать при каждом приготовле-

Фиг. 53. Двугорлая склянка с цинком и серною кислотою для получения водорода. Такой прибор употребляется во всех случаях, когда отделяется газ при действии жидкости на твердое тело и при обыкновенной температуре.

нии газов. Должно дождаться, пока выделяющийся газ не вытеснит воздух, бывший в приборе.

Полученный таким способом водородный газ содержит в себе обыкновенно некоторые подмеси, не так чист, как водород, выделенный из воды действием на нее металлического натрия. Это зависит от того, что цинк и серная кислота берутся здесь обыкновенно не в совершенно чистом состоянии. Впрочем, полученный таким способом водород легко очистить от содержащихся в нем подмесей, так как одни из них, именно подмеси, имеющие кислые свойства, поглощаются едким натром и по-



Фиг. 54. Прибор для получения водорода с помощью цинка и серной кислоты. [1/16.]

этому, для удаления их стоит только пропустить водород чрез раствор едкого натра; другой ряд подмесей поглощается раствором сулемы, и, наконец, третий раствором так называемого минерального хамелеона (т. е. марганцовонатровой соли). Под конец всего водород должно пропустить чрез вещества, поглощающие воду, например чрез купоросное масло или чрез хлористый кальций. Вещества, служащие для очищения водорода, помещают в вульфовы склянки или в трубки с пемзой, смоченной очищающими веществами. Тогда поверхность прикосновения больше и очищение совершается быстрее. Все приборы с веществами, назначенными для очищения водорода, соединяются с сосудом, отделяющим водород, который тогда будет уже выходить из всего прибора в чистом состоянии. Заметим, что так точно, как хлористый кальций или серная кислота удерживают воду, так едкое кали удерживает подмесь сернистого, сероводородного и углекислого газов, раствор сулемы — фосфористый и мышьяковистый водород, а хамелеон удерживает органические вещества. Газ, выделенный из продажного цинка,

имеет от исчисленных подмесей неприятный запах, а очищенный вовсе без запаха. Прибор в этом случае будет сходен с изображенными на фиг. 40 (а также фиг. 66).

Если желают иметь совершенно **чистый водород,** то употребляют иногда водород, получающийся при разложении гальваническим током воды, прокипяченной (чтобы удалить воздух, в воде растворенный) и смешанной с чистою серною кислотою. Собирают только газ, выделяющийся на отрицательном электроде. Или же употребляют прибор вроде того, который дает гремучий газ, но положительный электрод погружают в ртуть, содержащую в растворе цинк (см. фиг. 43). Тогда кислород, отделяющийся на этом электроде, тотчас по выделении соединяется с цинком и образует с серною кислотою сернокислую соль, а потому выделяющийся водород будет совершенно свободен от кислорода.

Действие металлов на кислоты служит обыкновеннейшим способом получения водорода, потому что оно совершается очень легко. Эту реакцию знал Парацельз в 17-м столетии, но только в 18-м столетии Лемери определил, что отделяющийся при этом газ есть особый, отличный от воздуха газ, способный гореть; даже Бойль смешивал его с воздухом. Кавендиш определил главнейшие свойства газа, открытого Парацельзом. Первоначально его звали воспламеняющимся воздухом, а когда узнали, что он, сгорая, дает воду, назвали водородом — Hydrogenium, от греческих слов: вода и произвожу. Впоследствии открыты были многие **случаи образования водорода.** Так, некоторые металлы выделяют водород со щелочами, например алюминий с едким кали, цинк с аммиаком. Некоторые металлы выделяют водород с известными только кислотами. Так, серебро — с иодистоводородною, олово — с хлористоводородною, кремний с — плавиковою кислотами. Многие водородистые вещества, разлагаясь от действия тока или жара, дают водород. Например, хлористый водород и аммиак при действии гальванического тока, все почти органические вещества при сухой перегонке. Оттого в светильном газе находится всегда водород. Некоторые из этих веществ при сплавлении или взаимнодействии дают водород. Так, муравьинощелочная соль при сплавлении с едкою щелочью выделяет водород. Так, алдегиды выделяют его при тех же условиях. Словом, число обстоятельств, среди коих образуется водород, весьма велико, но для получения в химической и технической практике пригодны только те способы образования данного тела, которые дают его легко и из веществ, малоценных и всюду находящихся. Необходимо поэтому отличать способ *образования* от способа *получения* данного вещества. Относительно образования водорода должно заметить, что множество случаев его образования не дают, однако, водородного газа. Это бывает тогда, когда образующийся водород встречает при своем образовании тела, его поглощающие или переводящие в другие соединения. Так, например, азотная кислота, действуя на металлы, в большинстве случаев не дает водорода, потому что содержит много кислорода и этот последний соединяется с выделяющимся водородом, образуя воду. Если азотную кислоту прибавить к воде и в нее прибавить амальгамы натрия, то водорода не выделяется. Он поглощается азотною кислотою. Если цинк облить серною кислотою, содержащею подмесь щавелевой кислоты, то отделится гораздо менее водорода, чем при одной серной кислоте, потому что часть выделяющегося водорода поглотится щавелевою кислотою. Такие видоизменения в ходе реакции носят название второстепенных реакций. Необходимо тщательно исследовать множество сходных реакций, чтобы иметь возможность отличить второстепенные реакции от главных. Образование водорода в природе не может часто встречаться,

потому что всюду находится кислород и в момент образования водород дает с кислородом воду. Если бы на земле не преобладал кислород, то в атмосфере нашей мог бы находиться водород. Весьма вероятно, что атмосфера некоторых светил содержит водород. Это видно из того, что свет этих светил дает спектральные черты, свойственные водороду, о чем мы скажем, описывая спектральные исследования. Здесь же заметим, сверх того, что это заключение подтверждается осязательно при помощи аэролитов, или падающих из небесного пространства камней. Некоторые из них состоят из железа. А железо не осталось бы в металлическом виде в присутствии кислорода, в присутствии же водорода оно, напротив того, легко получается в металлическом виде. Сверх того, железо (как и некоторые другие металлы, см. далее) обладает способностью при накаливании поглощать и удерживать водород при обыкновенной температуре и выделять при накаливании. Метеорическое (или аэролитное) железо, действительно, при накаливании выделяет водород, как показал Грем, а потому, можно думать, что оно образовалось в атмосфере, наполненной водородом. Это доказывает, с одной стороны, образование такого вещества вне нашей атмосферы, а с другой заставляет полагать, что атмосфера других светил, по крайней мере некоторых из них, содержит водород.[1] Не мешает обратить внимание на то, что подобные пути исследования могут дать со временем множество сведений о том, что совершается и находится вне нашей земли.

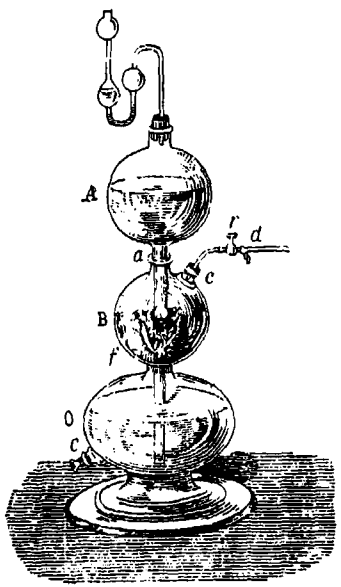
Для получения водорода технически выгоднейшим способом в большом виде употребляют способ разложения водяных паров накаленным углем. Накаленный уголь разлагает водяной пар. При этом часть воды остается неразложенною, другая часть с углем дает газы. Кислород воды, соединяясь с углем, дает окись углерода (газ) и углекислый газ, а водород воды получается в свободном состоянии. Смотря по степени жара, количеству угля и пара, смотря по длине накаленного угольного слоя, чрез который проникает водяной пар, и по продолжительности накаливания, относительные количества трех названных газов изменяются. Из них легко отделить углекислый газ, пропуская образовавшиеся газы чрез известь, в которой удерживается углекислый газ. Но подмесь окиси углерода удалить более затруднительно. Впрочем, приготовление в большом виде водорода делается для того, чтобы иметь горючий газ (для освещения и отопления), а окись углерода сама горит, а потому не составляет вредной подмеси. Смесь окиси углерода с водородом (последний всегда в большем количестве) называется в практике водяным газом. Такой газ может служить для освещения. Его проводят, как обыкновенный газ, а пред выходом в горелку насыщают парами летучих углеродистых водородов (например бензином, нефтяным эфиром и т. п.), и тогда он горит очень ярким светом.

Более чистый водород получают, пропуская в накаленный цилиндр смесь перегретых водяных паров и окиси углерода. Окись углерода отнимает кислород воды, образует углекислый газ, а от воды остается водород. Углекислый газ отделяют вышеупомянутым способом. Должно думать, что подобный способ добывания водорода будет употребляться в практике в тех случаях, когда потребуется водород для получения высоких температур. Ныне, однако, водяной газ не имеет большого технического применения. Прежде водород употребляли еще для наполнения воздушных шаров, или аэростатов, ныне чаще всего для этого берут гораздо более

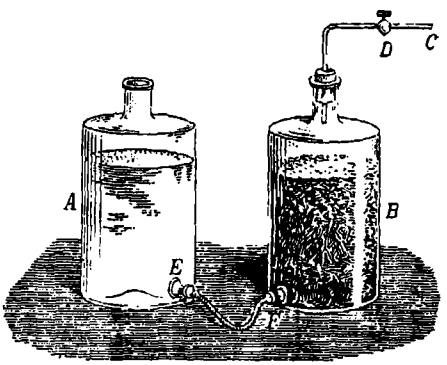
[1] Однако заключение, приведенное выше, может подлежать некоторому сомнению, явление допускает другое толкование. Аэролит, попадая в атмосферу, накаливается (вероятно от трения об воздух); накаленное железо разлагает водяной пар атмосферы и дает водород, который и поглощается железом. Требуется, значит, уяснение.

дешевый светильный газ, хотя он и тяжелее водорода. Однако иногда и ныне употребляют еще для этого водород. Его приготовляют тогда во многих бочках сразу. В них кладут железо, обливают его водою с серною кислотою, и газ из многих бочек пропускают чрез бочку с известью (для очищения), а потом в воздушный шар.

Практические приемы для приготовления и собирания газов. Когда в химической практике требуется иметь возможность по временам пропускать водородный газ (или другие газы, отделяющиеся без нагревания), то употребляют разные приборы. Первый прибор (фиг. 55) состоит из двух соединенных между собою шаров *O* и *B*. В верхний кладется цинк и вставляется плотно (в горле *a*) воронка *A*, доходящая до дна нижнего шара. В эту воронку наливается кислота. Если кран *r* открыть, то кислота втекает в нижний шар и, доходя до верхнего шара, действует на цинк,



Фиг. 55. Прибор Киппа для получения водорода и других газов, отделяющихся при обыкновенной температуре, например сероводорода и углекислого газа. 1/8.



Фиг. 56. Наиболее удобный прибор, назначенный для той же цели, как и прибор, изображенный на фиг. 55, а также могущий заменить аспиратор и газометр. Размеры разнообразные.

отделяет водород, который можно провести чрез каучуковую трубку *d*, куда требуется. Если кран *r* закрыть, то водород будет отделяться, давление его в шаре *B* увеличится и он вытеснит кислоту в шар *O* и воронку *A*. Тогда его выделение прекратится, а при открытии крана снова возобновится. Прибор этот, однако, вмещает мало цинка, ломок и потому мало пригоден для своего назначения. Другой прибор, изображенный на фиг. 56, состоит из двух склянок *A* и *B*. Обе имеют внизу отверстия *E* и *F*, в которые вставлены пробки с трубками, а на эти трубки надета соединяющая их каучуковая трубка (иногда с зажимным краном). В одну склянку кладется цинк, в другую наливается кислота. В верхнее горло первой из них вставляется пробка с газоотводной трубкой и краном. Если сообщить между собою названные сосуды и выпускной кран открыть, то кислота притечет к цинку и будет отделять водород. Если выпускной кран закрыть, то водо-

род вытеснит кислоту из сосуда *B*, и действие прекратится. Можно также сосуд с кислотою *A* поставить вниз, тогда из сосуда *B* вся жидкость стечет в сосуд *A*, а для того чтобы действие началось, можно сосуд *A* поднять выше *B*, и кислота перельется в сосуд с цинком. Такой прибор представляет простейшую форму постоянно действующего снаряда, оказывающего большую пользу при химических работах. Этот же снаряд может служить для собирания газов (как аспиратор или газометр). Представьте, что сосуд *A* наполнен водою,[1] а *B* наполним газом или воздухом. Отворив кран *D* и поднимая *A*, можно выгнать из *B* весь воздух или газ. Когда *B* наполнится водою, тогда газоотводную трубку *C* можно сообщить с прибором, отделяющим газ, и сосуд *A* опустить ниже *B*. От этого вода из *B* будет вытекать и вместо нее будет входить в этот сосуд отделяющийся газ. В этом последнем случае наш прибор исполняет роль *аспиратора*, т. е. вытягивает газ. Тогда газ в *B* будет иметь меньшее давление, чем наружный воздух. Разность давлений будет равна разности высот воды в обоих сосудах. Если желают собранный газ перевести в другой сосуд, то, заперев краны, сосуд *A* поднимают выше *B*. Тогда при отворенных кранах давление газа будет более атмосферного, а потому он будет выходить чрез газопроводную трубку. В этом случае наш прибор исполняет роль *газометра*. Его можно сделать из всяких двух склянок, не имеющих внизу боковых отверстий, если чрез горло пропустить стеклянные трубки, идущие до дна и сообщающиеся между собою каучуковою трубкою. Переливание воды здесь будет происходить, если раз каучуковую трубку наполнить водою и если наблюдать, чтобы газ чрез нее не проходил. Тогда две трубки и каучуковая трубка, их соединяющая, будут действовать как сифон. Такой прибор может сделать каждый, и он заменяет многие другие.

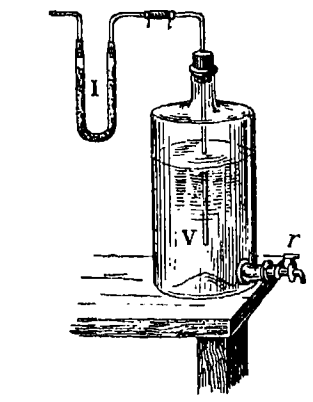
В лабораториях, однако употребляются обыкновенно и многие другие приборы для вытягивания, собирания и сохранения газов. Мы упомянем здесь об обыкновеннейших. Как *аспиратор* чаще всего употребляется сосуд, изображенный на фиг. 57. Это склянка *V* с выпускным краном *r*, помещенным внизу. В горло склянки вставляется плотная пробка со стеклянною трубкою. Если склянку наполнить водою до пробки и отворить кран *r*, то вода будет вытекать, а газ входить в аспиратор. Стеклянная трубка для этого сообщается с тем прибором, из которого нужно высосать или вытянуть газ. Для того чтобы при этом из аспиратора влажность не попала в прибор с газом, помещается между ними трубка *I* с кусками хлористого кальция. Емкость аспиратора можно разделить на части или просто узнать объем вытекшей воды и по этому судить об объеме газа, прошедшего в прибор.

Можно рекомендовать как простейший, долго действующий и легко составляемый аспиратор, изображенный на фиг. 58. Это есть трубка *ab*, вверху широкая, а внизу узкая и длинная. Отверстие последней не должно быть более толщины пера. В горло *a* вставляется плотная пробка с двумя отверстиями. Чрез одно вставляется трубка *fg*, втягивающая газ, чрез другое вставлена воронка *c*. В нее наливают воду (из большого сосуда или из водопроводного крана *d*). Нижнее отверстие воронки *c* должно быть меньше нижнего отверстия трубки *b*. От этого из воронки будет вливаться меньше воды, чем может вытекать из трубки *b*, а потому в трубке *hb* будут столбики воды перемежаться со столбиками газа и газ будет уноситься вместе с водою. Загибая конец *b*, погружая его в сосуд с водою и ставя над ним колокол, можно собрать газ, выделяющийся через *gfb*. Заменяя

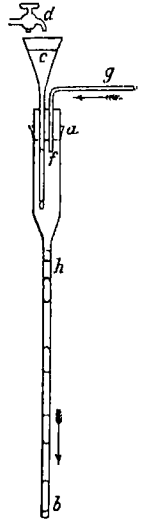
[1] Если для наполнения взять ртуть, то таким прибором легко действовать как насосом.

воду ртутью и делая *hb* более 760 мм, можно таким аспиратором действовать как воздушным насосом и из ограниченного пространства вытянуть весь воздух, сообщая, например, *g* с шаром. Это есть очень простая и удобная форма насоса (фиг. 72). Необходимо при действии этого аппарата наблюдать, чтобы в воронке *c* всегда был слой жидкости, иначе чрез отверстие воронки будет входить в прибор воздух.

Для собирания и сохранения газов часто употребляют **газометры**. Их делают из стекла, меди и жести. Обыкновенная форма медного газометра изображена на фиг. 59 и в большем размере на фиг. 40. Нижний сосуд *A* делается совершенно герметическим, т. е. не пропускающим газов, и наполняется водою. На этом сосуде (на нескольких ножках) прикреплена воронка *C*. Сосуд *A* сообщается с дном воронки *C*, краном *a* и трубкою *b*, идущею до дна сосуда *A*. Когда в *C* налить воды и открыть краны *a* и *b*, то вода будет втекать чрез *b*, а воздух выходить чрез *a*. Сбоку сосуда *A* приделана стеклянная трубка, сообщающаяся с ним вверху и внизу и позволяющая видеть, сколько воды и газа находится в газометре. Если газометр наполнен водою, то для наполнения его газом закрывают краны *a*, *b* и *c*, открывают пробку (с винтом) *d* и чрез нее вводят в газометр конец газоотводной трубки, из которой выделяется газ. По мере того как газ будет входить в газометр, вода из *d* будет вытекать. Если газ не имеет давления более атмосферного, а его требуется собрать в газометр, то кран *c* сообщают трубкою с пространством, содержащим газ. Тогда, отворив отверстие *d*, будут иметь аспиратор, газ будет входить чрез *c*, а вода вытекать чрез *d*. Закрыв краны, легко сохранять и переносить газ, собранный в прибор. Если требуется этот газ провести куда-либо, то на кран *c* надевают газопроводную трубку, кран *b* открывают (*a* и *d* должны быть закрыты) и тогда газ чрез *c* будет проходить, оттого что давление его в приборе будет более атмосферного, под влиянием давления воды, налитой в воронку. Если требуется наполнить газом цилиндр или склянку, то ее наполняют водою, опрокидывают в воронке *C*, и открывают краны *b* и *a*. Тогда чрез *b* будет входить вода, а чрез *a* газ будет выходить из газометра.



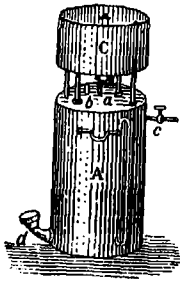
Фиг. 57. Обыкновенный аспиратор. Различные размеры.



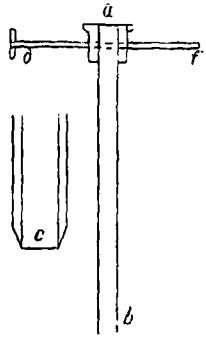
Фиг. 58. Аспиратор, действующий постоянно. Трубка *bh* должна быть длинная. [1/6]

Герметическое составление приборов. Приготовление, перевод и сохранение газов требуют, чтобы содержащие газ сосуды не имели никакого прямого сообщения с воздухом, иначе он входит в прибор и газ переходит в воздух. Поэтому все пробки, все соединения и проч. должны не иметь ни малейших отверстий. Для этого пробки, употребляемые в аппаратах, должны быть выбираемы с большою тщательностью, не должны иметь поздреватости. Пробку сперва должно размять, для чего лучше всего положить

под доску и катать. Отверстия пробок должно просверливать сколько возможно правильные и такого диаметра, какой имеют вставляемые газопроводные стеклянные трубки. Чтобы проделать такие отверстия в пробке, лучше всего употреблять пробочные буравы разных диаметров. Это суть латунные тонкостенные трубки. Нижний конец такой трубки обточен и подпилен так, что представляет острый режущий край, а верхний конец имеет рукоятку. Надавливая таким буравом на пробку и поворачивая бурав легко сделать в пробке цилиндрическое отверстие, имеющее диаметр бурава. Можно также прожигать и пропиливать круглым напильком желаемые отверстия. Стеклянная трубка, вставляемая в отверстие, обмазывается салом и должна входить в пробку туго, так же как и пробка в горло сосуда. И трубки, и горло сосудов должны быть цилиндричны, в разрезе представлять круг, а не эллипс, иначе нельзя получить плотного соединения. Иногда пробку вываривают в растопленном воске. Если пробка не держит и имеет отверстия, то ее примазывают к горлу сосуда замазкой или тестом или смесью хлористого цинка, крахмала и окиси цинка, или заливают клеем, смешанным с глицерином, или лаком и т. д. Но лучше всего употреблять каучуковые пробки как наиболее упругие и однородные. Для соединения стеклянных трубок для проведения газов и жидкостей в химической практике употребляются очень часто каучуковые или резинковые (неверно называют иногда их гуттаперчевыми) трубки. Их упругость позволяет надевать их плотно на твердые трубки и перетягивать нитками для плотнейшего соединения; их гибкость дает подвижность частям прибора, ими соединенным, и их неизменяемость позволяет употреблять их долгое время и даже для кислот и щелочей (только не для маслянистых жидкостей). Однако каучук в тонком слое отчасти проницается газами, а потому, если требуется полная непроницаемость, каучук должно покрывать сверху смесью клея с глицерином или лаком.



Фиг. 59. Газометр. $^1/_{20}$.



Фиг. 60. Пробочный бурав состоит из полой латунной трубки *ab*, нижняя часть которой представлена слева в естественную величину (*c*). Верхний конец бурава имеет поперечное отверстие, в которое вставляется стальная проволока *df*, служащая рукояткой. Этим прибором вырезываются в пробках круглые отверстия для вставки стеклянных газопроводных трубок.

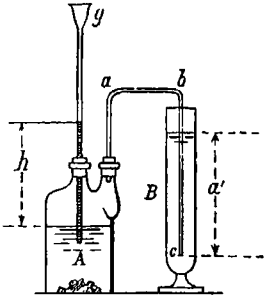
Необходимо всегда испытать прибор, назначенный для приготовления газа, относительно того, что все его соединения совершенно плотны, держат герметически, не имеют сообщения с воздухом. Для этого входное отверстие прибора запирают пальцем или другим способом, а из выходного вытягивают воздух ртом. Приложив к этому отверстию губу или палец, получим втягивание. Оно не должно уменьшаться. Если есть где-либо отверстие, то воздух будет входить чрез него в прибор и давление в нем уравновесится с наружным. Еще точнее это наблюдается, если одно отверстие прибора закрыть, например, пробкою, а к другому присоединить вертикальную трубку, которую погрузить в воду. Если теперь нагреть

(хотя бы просто руками) сосуд, имеющийся в приборе, то чрез воду выйдет несколько пузырьков воздуха, и по охлаждении сосуда (можно его прямо охладить, погрузив, например, в холодную воду) давление воздуха в приборе будет менее атмосферного. От этого вода, запирающая прибор, поднимется в трубочке на некоторую высоту. Если все части заперты герметически и температура прибора не меняется, то уровень поднявшейся воды будет постоянен, а если есть отверстие, то он будет падать, потому что наружный воздух будет входить внутрь прибора.

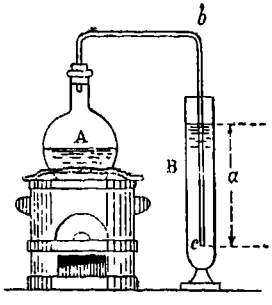
Газовое давление в приборах. Когда газ отделяется из данного прибора, то, накопляясь в нем, он может иметь упругость бо́льшую, чем атмосферный воздух. Это необходимо иметь постоянно в виду, составляя газовые приборы и приготовляя газы. От этой причины уровень в открытой трубке, погруженной в жидкость, отделяющую газ (особенно тогда, когда отделяющийся газ проникает слой другой жидкости), будет не одинаков с уровнем той жидкости, в которую трубка погружена. Если в сосуде (фиг. 61) A приготовляется газ, например водород, и если газопроводная трубка ab погружена в цилиндр B с жидкостью, имеющею плотность d, то выходящий газ непременно должен иметь внутри прибора давление, превышающее атмосферное, иначе не было бы выделения газа. Перевес давления будет равен высоте a' столба жидкости, чрез который должен газ проникать. Итак, в приборе A давление водорода будет более атмосферного на $\frac{d.a'}{13.6}$ мм, если мы выразим a' в миллиметрах, а перевес давления в столбе ртути, имеющей то же давление. Воронка g погружена в жидкость, подверженную этому усиленному давлению, другой ее конец сообщен с атмосферой, а потому в ней жидкость поднимется на высоту h. Эту высоту мы найдем, если узнаем плотность d' жидкости, находящейся в воронке (например серной кислоты или раствора цинкового купороса). По отношению к ртути она будет соответствовать давлению столба высотою $\frac{d'h}{13.6}$. Но эта высота должна быть равна высоте $\frac{d'a'}{13.6}$, потому что поднятие зависит от одного перевеса давления. Следовательно $\frac{d'h}{13.6} = \frac{da'}{13.6}$, откуда $h = a'\frac{d}{d'}$. Представим себе, что от охлаждения или поглощения газа, или от какой-либо другой причины давление газа в приборе уменьшилось и сделалось даже менее атмосферного. Что произойдет тогда? Тогда, конечно, отделение прекратилось бы и в трубке bc жидкость поднялась бы выше уровня сосуда B, а в воронке g опустилась бы ниже уровня сосуда A. Если б уменьшение давления продолжалось, то случилось бы одно из двух: или бы жидкость из сосуда B перешла бы в сосуд A, или бы чрез g стал бы внутрь прибора входить воздух. Вхождение воздуха, конечно, менее может вредить прибору и производству большинства опытов, чем перебрасывание жидкости из B в A, а потому стараются, чтобы такое перебрасывание жидкости из B в A не случилось. Для этого стоит только уменьшить погружение воронки g в жидкость. Тогда скорее взойдет в A воздух, чем из B жидкость. По этой-то причине воронка или трубка, погруженная в жидкость на малую глубину и открытая сверху, предохраняет газовые приборы от перебрасывания жидкостей из одной части прибора в другую при разных случайностях приготовления газов. Такая воронка или трубка носит по этой причине название *предохранительной трубки*.

Необходимость предохранительных трубок в особенности ощутительна при составлении приборов для получения газов, в воде растворимых или растворяющихся в том веществе, в раствор которого пропускают

газы. Представим себе (фиг. 62), что в колбе A добывается газ, растворяющийся в жидкости, помещенной в цилиндре B. Газ будет находиться в колбе под давлением атмосферным, увеличенным давлением столба жидкости a'. Помножая высоту этого столба на плотность жидкости, помещенной в сосуде B, и разделяя на плотность ртути, получим выражение высоты этого столба, если бы жидкость была ртутью. Представим теперь, что отделение газа в колбе A прекратилось и что жидкость, помещенная в B, поглощает оставшийся газ; от этого жидкость будет входить из цилиндра B в колбу A. Чтобы этого избежать, прибор располагают так, как изображает фиг. 63. В горло колбы вместе с газоотводной трубкой ac укрепляется так называемая предохранительная, или вельтеровская воронка gfe. В эту воронку наливается или та жидкость, которую должно приливать в колбу A для реакции, или, если такое прилитие не требуется, то в нее наливается ртуть. Эта воронка, во-первых, дает возможность приливать жидкость во время



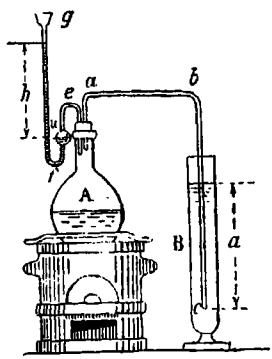
Фиг. 61. Положение уровней жидкостей в приборе, служащем для добывания водорода и тому подобных газов.



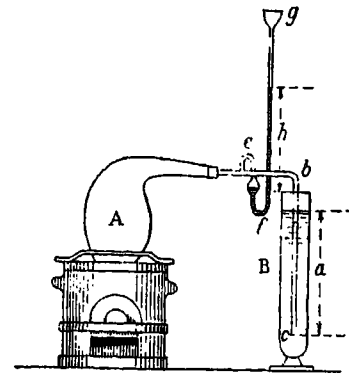
Фиг. 62. Выделение газа без предохранительной трубки. Жидкость из B может перебросится в A.

самого хода отделения газа, а во-вторых, она предохраняет от перебрасывания жидкости из цилиндра B в колбу A. Это предохранение от случайного перебрасывания жидкости производится вельтеровской трубкой на том основании, что в ней есть шарик u, расположенный так, как представляет фигура. Пока отделение газа совершается правильно чрез отверстие c, упругость внутреннего газа равна упругости атмосферной, увеличенной высотою столба a, как и в предыдущем примере. В это время в предохранительной трубке жидкость будет подниматься до высоты h, т. е. будет стоять в разных ее ветвях не одинаково и в наружной ветви будет стоять выше, чем в шарике u. Высота h будет соответствовать перевесу давления газа, помещенного в приборе, над атмосферным, и если плотность жидкости, помещенной в вельтеровской трубке, будет одинакова с тою, которая находится в цилиндре B, то высота h будет равна высоте a; если же плотность первой жидкости будет больше, чем последней, то h будет меньше a настолько, насколько плотность жидкости в вельтеровской трубке будет больше плотности жидкости в цилиндре B. Если теперь выделение газа прекратится, то одновременно с тем, как жидкость из цилиндра B будет подниматься по газоотводной трубке ca, в то же самое время в вельтеровской трубке жидкость будет опускаться. Когда уровень жидкости в газоотводной трубке ac достигнет до уровня жидкости в цилиндре B, тогда в вель-

теровской трубке уровни жидкости в шарике и в открытой ветви будут одинаковы. В этот момент давление газа в приборе будет равно атмосферному. Если еще будет далее продолжаться поглощение газа или его сжатие, например чрез охлаждение, то тогда жидкость из цилиндра *B* будет подниматься в газоотводной трубке *ac*, что будет зависеть от перевеса атмосферного давления над внутренним давлением газа в колбе. В это время в открытой ветви вельтеровской трубки жидкость будет опускаться, а в шарике она будет подниматься. Так как шарик имеет гораздо больший диаметр, чем трубка, то высота жидкости в шарике будет увеличиваться очень незначительно, и лишь только перевес атмосферного давления над внутренним достигнет такой величины, которая будет соответствовать давлению столба *uf*, тогда чрез воронку *gf* будет попадать в прибор воздух и, следо-



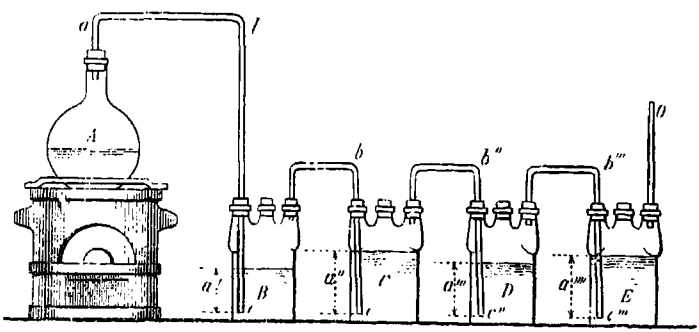
Фиг. 63. Добывание газа с предохранительною трубкою, дающею возможность приливать жидкость в воронку *g*, не открывая пробки, и не допускающею перебрасывание жидкости из *B* в *A*.



Фиг. 64. Перегонка или добывание газа в реторте с предохранительною трубкою.

вательно, жидкость из сосуда *B* не может перебросться в колбу *A*. Таким образом при всех случайностях приготовлений предохранительная трубка дает возможность избежать перебрасывания и позволяет в то же время приливать постепенно действующую жидкость в колбу, не открывая пробки. Для этого стоит только в воронку *g* вливать необходимую для реакции жидкость. Давление приливаемой жидкости заставит ее подниматься от *u* к *e*. Когда это поднятие достигнет до вершины изогнутой трубки *e*, тогда произойдет переливание в колбу *A*. Для этой-то цели и необходимо, чтобы ветвь *fg* была возможно высока. Столб жидкости, в ней помещающийся, должен уравновешивать не только высоту *fe*, но и давление того столба жидкости, чрез которую добываемый газ должен проникать. Устройство предохранительной трубки в тех случаях, когда сосуд, употребляемый для отделения газа (или пара), сообщен с одною газоотводною трубкой, изображено на фиг. 64. В этом случае в вельтеровскую трубку наливают ртути, потому что она по своей большой плотности представляет малую высоту поднятия, уравновешивающую большой столб жидкости, чрез которую должен проходить газ.

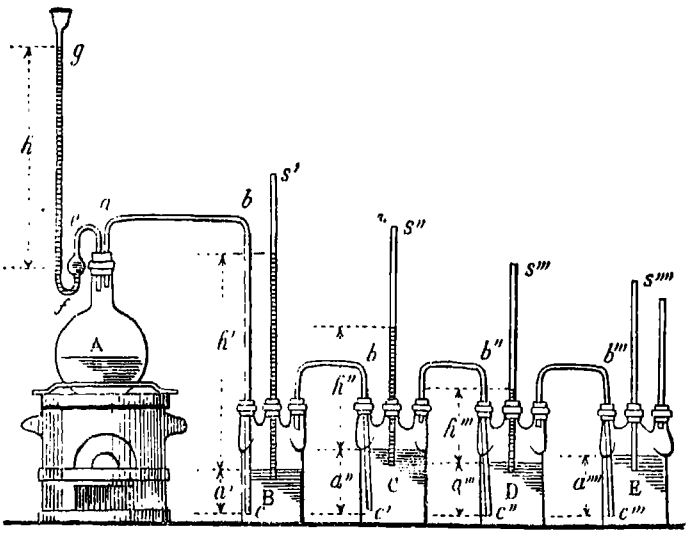
В тех случаях, когда газ должен проходить чрез несколько сосудов, является еще более опасности от перебрасывания. Такой случай представляется, например, тогда, когда требуется выделяющийся газ очистить пропусканием чрез подходящие жидкости, например чрез раствор едкого кали или чрез серную кислоту, для отделения влажности и т. п. Если прибор для этого составить так, как изображает фиг. 65, и пропустить газ чрез четыре вульфовых склянки B, C, D, E, то газ, находящийся в колбе A, будет иметь давление, превышающее атмосферное на сумму высот a', a'', a''', a'''' по причинам, весьма понятным из предыдущего рассуждения. Если жидкости различных вульфовых склянок имеют неодинаковую плотность, то, зная плотность каждой жидкости, помножая ее на соответственную высоту и разделяя на плотность ртути, можно узнать тот перевес давления, который производится прохождением газа чрез каждую склянку. Очевидно, что в сосуде E газ находится под атмосферным давлением, в сосуде D под



Фиг. 65. Прибор с вульфовыми склянками B, C, D и E для добывания и очищения (или насыщения) газа без предохранительных трубок.

давлением атмосферным и столба жидкости a'''' и т. д. Если в таком снаряде отделение газа прекратится, то может произойти перебрасывание из каждого сосуда в другой вследствие тех сжатий или тех поглощений, которые могут происходить в разных сосудах. Чтоб избежать этого, прибор составляют таким образом, как представляет фиг. 66. Не только колбу сообщают с предохранительной вельтеровской трубкой, у которой высота открытой ветви в этом случае должна быть большая, соответственно большому слою жидкости, чрез которую газ должен проникать, но и каждую вульфову склянку снабжают предохранительной трубкой, помещая в третье или среднее горло каждой склянки стеклянную трубку s, открытую с обоих концов. Нижний конец трубки погружается едва в жидкость, верхний же подымается до высоты, соответствующей тому давлению, которое имеет газ в данной вульфовой склянке. Поэтому трубку в склянке B берут длиннее, чем в склянках C и D. В склянке E можно не ставить предохранительной трубки, если газ из нее прямо выходит на воздух. Если же газ далее идет еще в жидкость, то и в E должно поставить предохранительную трубку. Во время отделения газа, если бы мы представили, что жидкости во всех склянках имеют одинаковую плотность, высоты h, h', h'', h''' будут уменьшаться, а именно высота h''' будет равна высоте a'''', если плотности жидкостей в сосудах D и E одинаковы. Если они будут неодинаковы, то высоты будут зависеть от плотностей, как сказано выше. Вы-

сота h'' будет равна сумме высот a''' и a''''; h' будет равна $a'' + a''' + a''''$; и, наконец, h будет равна сумме всех a. Если отделение газа прекратится и произойдет сжатие, например в колбе A, то тогда произойдет в ней уменьшение давления; жидкость в трубке g будет падать, и газ из прибора отделяться перестанет. Когда это уменьшение дойдет до того, что газ в колбе будет иметь меньшую упругость, чем атмосферный воздух, тогда в трубке bc будет подниматься жидкость, а в трубке s' она будет опускаться, так же как и в вельтеровской трубке; следовательно, трубка s' для вульфовой склянки B будет служить таким же предохранительным снарядом, как вельтеровская трубка для колбы. При уменьшении давления в каждой из вульфовых склянок перебрасывания не произойдет по той



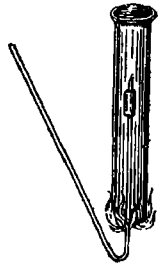
Фиг. 66. Такой же прибор, как и [на фиг.] 65, но с предохранительными трубками g, s', s'', s''' и s''''.

причине, что, прежде чем оно может произойти, чрез предохранительную трубку взойдет внутрь прибора воздух.

При всех описываемых далее способах приготовления газов необходимо прибавлять к прибору предохранительные трубки, и мы упоминаем здесь об этом потому, что несоблюдение этого условия может при добывании некоторых газов повести не только к неудаче опыта, но иногда даже к несчастным случаям, если, например, перебросится вода в нагретую серную кислоту. В этом случае, как и во многих других, может произойти от этой причины вдруг огромное развитие тепла, паров и газов, взрыв и потеря назначаемого для получения газа. Поэтому-то всем, кто хочет заниматься приготовлением газов, должно всегда советовать не забывать о предохранительных трубках. Их можно не брать только в тех случаях, когда отделение газа совершенно правильно и когда в приборе нет никаких поглощающих жидкостей; но и в этом случае нужно иметь в виду, что при охлаждении может быть перебрасывание жидкости, а потому для безопасности,

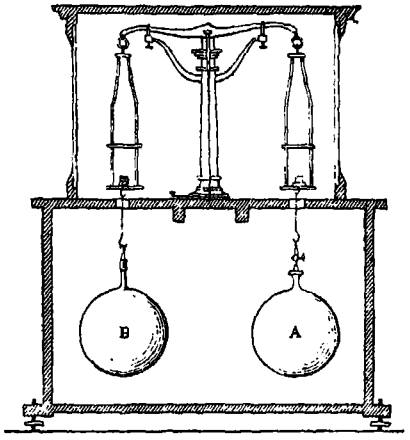
в особенности при долговременной работе с газом, и здесь полезно употреблять предохранительные трубки.

Свойства водорода. Водород представляет нам пример газов, на первый взгляд не отличающихся от воздуха. Оттого немудрено, что Парацельз, открывший, что при действии металлов на серную кислоту получается воздухообразное вещество, даже не определил его отличия от воздуха. Действительно, водород бесцветен и не имеет запаха, как воздух; но при ближайшем знакомстве с его свойствами этот газ оказывается совершенно отличным от воздуха. Первый признак, который был замечен над водородом, это есть его горючесть, признак столь ясный, что посредством него обыкновенно и узнают водород, если он выделяется при реакции. Но прежде чем говорить о горючести и других химических свойствах водорода, мы, как и для воды, опишем сперва физические свойства этого газа. Весьма легко показать, что водород принадлежит к числу весьма легких газов. Если его пропускать на дно склянки, наполненной воздухом, то в ней не останется водорода, потому что весь водород по своей легкости тотчас выходит, отчасти только смешиваясь с воздухом. Если водородом наполнить цилиндр и обратить его отверстием кверху, то в цилиндре также не останется водорода не только вследствие того, что он по своей легкости весьма легко смешивается с воздухом, но также и потому, что, будучи гораздо легче его, тотчас заменяется более тяжелым воздухом. Напротив того, если цилиндр с водородом опрокинуть так, чтобы отверстие было направлено вниз, то водород не будет выходить из цилиндра или, правильнее сказать, будет медленно смешиваться с воздухом. Это можно доказать тем, что зажженная свеча, как показывает фиг. 67, воспламеняет водород, а сама в нем тухнет, потому что водород, будучи сам горюч, горения не поддерживает. Большая легкость водорода служит причиной того, что им наполняют воздушные шары, приготовляя его для этого обыкновенно посредством действия серной кислоты на железо. Впрочем, в большинстве случаев наполнение воздушных шаров производят не водородом, а светильным газом, который приготовляется ныне всюду и потому представляет более удобств. Но светильный газ только в два раза легче воздуха, тогда как водород в $14\frac{1}{2}$ раз легче; а потому в тех случаях, когда стремятся выиграть в емкости шара, все-таки упо-



Фиг. 67. Свеча зажигает водород, но в нем тухнет.

требляют водород, как, например, во многих наиболее известных воздушных путешествиях на громадных аэростатах. Весьма простой опыт с мыльными пузырями может очень хорошо показать то значение, какое имеет водород по своей легкости для наполнения воздушных шаров. Если конец газоотводной трубки, отделяющей водород, погрузить в мыльную воду, какая употребляется для мыльных пузырей, то наполняющиеся водородом пузыри будут подниматься в воздух, тогда как мыльные пузыри, наполненные воздухом, как известно всякому, падают.



Фиг. 68. *Способ взвешивания, употребленный Реньо, для определения удельного веса газов.* Герметически запирающиеся шары *A* и *B* вмещают одинаковое количество воздуха, а потому не требуют при взвешивании поправки на вес вытесненного воздуха. Шар *A* взвешивается пустой и наполненный водородом. Шар *B* запаян. При всех взвешиваниях оба шара находятся в общем шкафу и привешены к чашкам весов, а потому их потеря в весе одинакова. Ср. стр. 20.

Точными опытами была определена плотность водорода по отношению к воздуху. Первое определение, сделанное Лавуазье, дало число, однако, не вполне точное, а именно, принимая плотность воздуха равною единице, плотность водорода равна 0.0769. Последующие определения исправили это число. Более точное определение принадлежит Томсону, который дал число 0.0693. Берцелиус и Дюлон определили эту плотность в 0.0688, Дюма и Буссенго — 0.06945. Самое точнейшее определение принадлежит, без всякого сомнения, Реньо. Он брал шары, имеющие значительную емкость, и делал все необходимые поправки и из этих определений (фиг. 68) нашел среднюю плотность водорода 0.06926, откуда следует, что один литр водорода при широте Парижа весит 0.089578 г. Это число и употребляется обыкновенно во всех вычислениях, когда требуется ввести плотность водорода. Таким образом водород почти в $14\frac{1}{2}$ раз легче воздуха. Эта малая плотность водорода определяет многие замечательные свойства этого газа; так, например, вследствие этой

плотности водород чрезвычайно скоро вытекает из тонких отверстий. Если склянку, имеющую трещины, наполнить водородом и опустить открытым концом в воду или ртуть, то эти последние будут подниматься в сосуд вследствие того, что водород будет чрез трещины выходить почти в 3.8 раза быстрее, чем воздух будет входить чрез эти трещины внутрь сосуда. Из поднятия жидкости можно ясно видеть эту особенность водорода. Точно то же самое еще легче наблюдать с точностью, если вместо склянки употребить трубку, конец которой заперт пористым веществом, таким, например, как графит, немуравленная глина или гипсовая пластинка.

Какие ни делали до сих пор усилия для превращения водородного газа в жидкость, все они были напрасны; водород остается газом даже под давлением бо́льшим, чем 1000 атмосфер.[1]

Будучи газом несжимаемым, водород имеет малую способность растворяться в различных веществах; до сих пор не известно ни одной жидкости, которая бы хорошо растворяла водород. Вода и спирт растворяют только очень малое количество этого газа, а именно при 0° один объем воды 0.019300 водорода, а спирт 0.0692.

По некоторым своим физическим свойствам водород представляет отличие от всех других известных газов и, что чрезвычайно характерно, как бы приближается в этом отношении к металлам; так что можно выразиться об водороде, что это есть газообразный металл. В самом деле, исследования Магнуса показали, что водород представляет весьма большую теплопроводность, сравнительно со всеми другими газами. Впрочем, большое отличие свойств водорода от свойств других газов зависит весьма много от того, что плотность его несравненно менее, чем большинства других газов.

Для характеристики физических свойств водорода весьма полезно заметить, что коэффициент расширения этого газа не изменяется под разными давлениями. По опытам Ренье, коэффициент расширения водорода при нормальном давлении в 760 мм и при давлении в 2542 мм ртутного столба остался один и тот же, а именно 0.003661, тогда как большинство других газов представляют в этом отношении значительное различие; например, воздух при давлении в 760 мм имеет коэффициент расширения между 0 и 100° 0.003670, а под давлением 2620 мм 0.003696. Углекислый газ представляет при 760 мм коэффициент расширения 0.003710, а при 2520 мм 0.003845. Что касается до изменения объема водорода с давлением, то в этом отношении водород также представляет нечто характерное,

[1] Но сколько мне известно, до сих пор не было сделано опытов произвести усиленное давление над водородом при самых низких температурах, каких можно достичь.

а именно его объем меньше того, который следует принять водороду, если бы он вполне следовал закону Мариотта; он, так сказать, представляет в себе необыкновенную упругость, изменяющуюся подобно упругости металлической пружины, представляющей сопротивление тем большее, чем большему давлению она подвержена. Тогда как воздух и все другие изученные до сих пор газы сжимаются под влиянием усиленных давлений больше, чем следует по закону Мариотта, водород занимает при этом меньший объем, чем тот, который вычисляется по этому закону; так, например, когда давление над водородом увеличилось в 5.041 раза, его объем уменьшился только в 4.975 раза, когда первоначальное давление было около 4000 мм, а окончательное около 20 000 мм.[1]

Теплоемкость водородного газа под постоянным давлением атмосферы, по опытам Реньо, равна 3.409, если этим числом выражается количество тепла, нужное для нагревания одной весовой части водорода, когда такая же часть воды требует для нагревания одну единицу тепла. Очевидно, принимая вышеприведенную плотность водорода и теплоемкость воздуха равною 0.2375, то теплоемкость такого же объема водорода, как и воздуха, для водорода равна 0.2359, т. е. почти та же, что и для воздуха. Теплоемкость водорода весьма мало притом изменяется с температурою. Теплоемкость водорода при постоянном объеме равняется 3.16.

Водород есть газ, не сгущающийся в жидкость и мало растворимый в жидкостях, как сказано об этом выше; напротив того, водород легко сгущается некоторыми твердыми телами, как, например, углем и губчатой платиной. Если в цилиндр, наполненный водородом и стоящий в ванне со ртутью, ввести кусок свежепрокаленного угля, то уголь поглощает в себя до двух объемов водорода, сравнительно с объемом угля. Губчатая платина, или пористое, порошкообразное состояние металлической платины, сгущает еще больше водорода, а именно при обыкновенном давлении до 750 объемов противу своего объема. Это сгущение газов свойственно почти всем пористым телам, но не в столь высокой степени, как двум вышеназванным. Такой вид поглощения принадлежит к разряду явлений притяжения, определяемых действием силы, сходственной с тою, которая вызывает явления прилипания. Капля эфира, налитая на чистое стекло, расплывается на нем, не сохраняет своей шарообразной формы, а распределяется по поверхности стекла не только тогда, когда стекло горизонтально, но даже и в том случае, когда оно стоит наклонно или вертикально. Здесь,

---

[1] Это замечательное отступление от всех других газов, однако, требует еще дальнейшего подтверждения, потому что водород, в отличие от других газов, повидимому, не сгущается на поверхности стекла, как показали мои наблюдения, и, таким образом, не дает погрешности, свойственной другим газам, сгущающимся на стекле. Это сгущение для других газов производит отклонение от закона Мариотта при наблюдениях в измерении объема. Оно, по всей вероятности, увеличивается при увеличивании сжатия газов, и потому объем газа будет при усиленном давлении от сгущения уменьшаться. Именно я сделал следующее наблюдение. Хорошо очищенный стеклянный сосуд, будучи нагрет и охлажден под колоколом воздушного насоса, отлично смачивается водою. Если же останется в воздухе или другом газе, то плохо смачивается водою, особенно содержащею в растворе соли. Это зависит от того, что газы сгущаются по поверхности стекла, однако не быстро. Если охлаждение произвести в водороде, то смачивание будет полное, как при охлаждении в пустоте. Конечно, эти наблюдения недостаточно полны, чтобы совершенно решить вопрос, но все же возбуждают сомнение относительно неточности закона Мариотта.

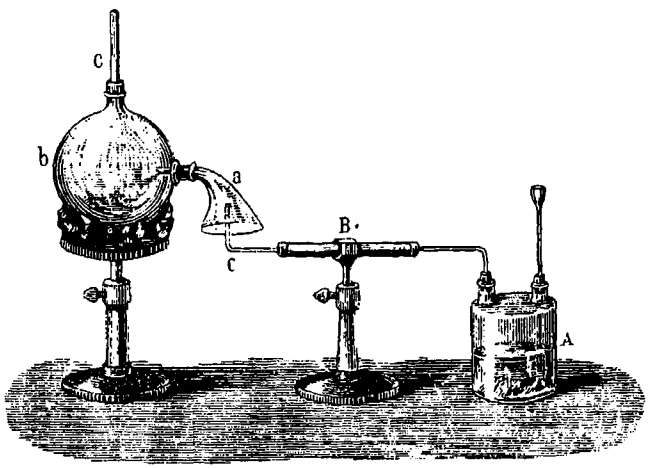
как при явлениях прилипания и растворения, существует частичное притяжение между различными телами, весьма неодинаковое; это не то, что явление волосности, которое зависит от свойств только одного вещества. Явления прилипания определяются взаимодействием притягивающего твердого тела и притягиваемой жидкости, тогда как явления волосности зависят только от взаимного сцепления жидких частиц в том слое жидкости, которая, так сказать, прилипла к стенкам волосной трубки. Конечно, без смачивания или прилипания невозможно и явление волосности, но те и другие [явления] нужно отличать совершенно ясно. Газы не имеют сцепления, а между тем прилипание или сгущение их на поверхности различных тел существует в весьма ясной степени, по крайней мере для многих тел, а именно пористых.

Девилль открыл, что при краснокалильном жаре железо и платина становятся проницаемыми для водорода. Он выражается об этом следующим образом: «Проницаемость таких однородных веществ, как железо и платина, совершенно различна от прохождения газов чрез такие несплошные тела, как глина и графит. В металлах проницаемость зависит от расширения, производимого нагреванием, оно доказывает в сплавленных и однородных металлах скважность». Однако Грем доказал, что только водород способен таким образом проникать названные металлы. Кислород, азот, аммиак и многие другие газы проникают в количествах совершенно ничтожных. Он показал, что чрез поверхность 1 м² платины толщиною в 1.1 мм при краснокалильном жаре в пустое пространство проходит около 500 см³ водорода в минуту, а других газов едва приметные количества. Каучук обладает такою же способностью пропускать водород (см. следующую главу), а именно при обыкновенной температуре 1 м² толщиною 0.014 мм пропускает, однако, только 127 см³ водорода в минуту. В опыте разложения воды накаливанием в пористых трубках (стр. 194), можно с выгодою заменять глиняную трубку платиновою. Грем показал, что, помещая в подобные условия платиновую трубку с водородом и окружая ее трубкою с воздухом, можно замечать выделение водорода по уменьшению давления в платиновой трубке. В течение часа почти весь водород (97%) выходит из трубки, не заменяясь воздухом. Далее Грем доказал, что железо (1 объем металла, 0.4 объема водорода), платина (от 1 до 5 объемов) и палладий (до 600 объемов) поглощают при краснокалильном жаре водород и, поглотивши, удерживают тогда его и при обыкновенной температуре, выделяют разве при накаливании в краснокалильном жаре. Эта способность поглощать водород объясняет и способность пропускать его.

Что касается до способности **водорода** к прямым присоединениям, или к реакциям **соединения,** то в этом отношении известно весьма немного случаев, когда бы водород в газообразном состоянии действовал энергически; только при изменении условий — при сжатии, при нагревании, при действии света, да в момент выделения — водород способен к соединениям. Однако и при этих обстоятельствах он соединяется непосредственно только с весьма небольшим числом тел. Из простых тел водород соединяется непосредственно с кислородом, хлором и углеродом; но ни с металлами, ни с азотом, фосфором и т. п. непосредственно он не соединяется. Однако соединения водорода с некоторыми из тех тел, на которые он прямо не действует, известны и получены не прямым путем соединения элементов,

а чрез реакции разложения или двойного разложения. Способность водорода к соединению с кислородом при накаливании и определяет горючесть водорода. Водород, выходящий из прибора, легко зажечь (см. фиг. 67 и 78), и он горит тогда бледным, т. е. несветящимся пламенем. Этот опыт нужно делать, однако, с некоторою осторожностью; нужно дождаться, чтобы выделяющийся из склянки водород вытеснил весь находившийся там воздух, иначе, при некотором количестве оставшегося воздуха может произойти весьма сильный взрыв, зависящий от того, что кислород оставшегося воздуха при зажигании внутри склянки будет соединяться с водородом, образовав гремучий газ, причем развивается значительное количество тепла. Воспламенение передается тогда внутрь склянки, так что весьма быстро происходит значительное количество тепла, что и расширяет остальной газ и производит таким образом взрыв. Если желают получить водородное пламя совершенно бесцветным, то его необходимо выпускать из платинового наконечника: стеклянный конец газоотводной трубки сообщает пламени желтое окрашивание, зависящее от присутствия в этом случае паров натрия, находящегося в стекле. Горение водорода состоит в его соединении с кислородом воздуха, и эта горючесть определяется тем, что водород не соединяется при обыкновенной температуре с кислородом воздуха, но при накаливании такое соединение происходит. Представим себе, что идет по трубке струя водорода, и разделим мысленно эту струю на несколько частей, постепенно выходящих из отверстия. Первая часть зажигается, т. е. накаливается и в накаленном состоянии соединяется с кислородом воздуха. При этом соединении отделяется значительное количество тепла. Выделяющаяся теплота накаливает вторую часть выделяющего[ся] водорода, так сказать, зажигает ее, и потому раз зажженный водород продолжает гореть, если беспрерывно будет притекать новый водород и если атмосфера, в которой происходит горение, не ограничена. Результат этого горения есть вода, т. е. соединение кислорода с водородом. Это есть **синтез воды;** а мы видели ранее ее анализ, ее разложение на составные части. Синтез воды весьма легко видеть, если над горящим пламенем водорода поставить холодный стеклянный колокол (фиг. 69) или, что еще лучше, если пламя водорода зажечь в трубке холодильника. Образующаяся вода будет на стенках холодильника сгущаться в каплеобразное состояние и стекать; ее можно собрать и видеть, что при горении водорода образуется только одна чистая вода. Соединение водорода с кислородом здесь происходит под влиянием жара. Такое соединение происходит до конца: последняя малейшая часть водо-

рода сгорает, превращаясь в воду, если встречает достаточно кислорода для своего соединения, т. е. если на 2 объема водорода находится по крайней мере 1 объем кислорода. Горючесть водорода может быть показана при непосредственном разложении воды натрием или калием. Если в чашку с водою бросить шарик натрия, то он плавает, отделяя водород, который можно зажечь. От присутствия натрия пламя получает желтое окрашивание. Если взять калий, то же разложение совершается, но только водород воспламеняется сам, потому что при этом



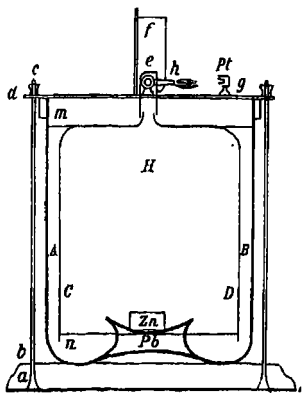
Фиг. 69. Образование воды при горении водорода. $^1/_{10}$. *A* — прибор для получения водорода; *B* — трубка с хлористым кальцием для его высушивания; *C* — трубка, из которой выходит водород. Его зажигают, и над пламенем устанавливают воронку *a*, идущую в шар *b*, воздух из которого вытягивают аспиратором чрез трубку *c*. В шаре скопляется образующаяся вода.

отделяется столько тепла, что его достаточно для накаливания и воспламенения водорода. Пламя получается фиолетовое от калия. Если натрий бросить не на воду, а на кислоту,[1] то он отделяет более тепла и тогда водород также воспламеняется. Должно делать эти опыты осторожно, потому что под конец происходит растрескивание происходящей массы, а потому лучше чашку закрывать стеклом.

Свет не помогает образованию соединения водорода с кислородом, так что смесь этих двух газов, оставленная на действии

[1] Или даже на густой раствор камеди.

света, остается неизмененною; но электрическая искра действует совершенно сходственно с пламенем, чем и пользуются для того чтобы воспламенять внутри сосуда смесь кислорода с водородом. Такая смесь называется гремучим газом, потому что при воспламенении такой смеси происходит сильный взрыв. Взрыв зависит от того, что при соединении водорода с кислородом развивается значительное количество теплоты, нагревающей воду и превращающей ее в пары высокого давления. Безопаснее всего производить такой опыт следующим образом. Смешивают каким-либо способом 2 объема водорода с 1 объемом кислорода и смесь заключают в пузырь или каучуковый мешок, снабженные краном. Чрез этот кран выпускают такую смесь в мыльную воду. Мыльная вода наполняется пузырями. Если теперь к одному из этих пузырей поднести зажженное тело, то происходит весьма сильный взрыв. Если гремучим газом наполнить склянку и поднести к ее горлу зажженное тело, то происходит весьма сильный взрыв, могущий измельчить склянку, если она довольно велика. Для безопасности такого опыта необходимо склянку обвертывать полотном, чтобы осколки стекла не могли повредить производящему опыт. Весьма замечательно, что водород соединяется с кислородом также под влиянием платины. Если в смесь водорода и кислорода бросить губчатую платину, то происходит взрыв. Это зависит от того, что газы сгущаются в губчатой платине; от этого сгущения происходит повышение температуры и воспламенение.



Фиг. 70. Схематическое изображение водородного огнива в разрезе. *a* — подставка; *AB* — стакан; *CD* — внутренний колокол, герметически закрепленный в оправе *e*. Пластинка *d* и винты *bc* удерживают стакан и колокол. Уровень кислоты в колоколе *n* ниже, чем вне его в *m*, отчего при открытии крана, находящегося в *e* и действующего с помощию крышки *f*, водород вытекает чрез наконечник *h* на платину *g*. [1/6] натуральной величины.

Таким свойством губчатой платины пользуются в так называемом *водородном огниве*. Водородное огниво состоит из цилиндра или стакана, на дно которого ставится свинцовая (потому что серная кислота не разъедает свинца) поддержка, на которую кладется цинк. Этот цинк покрывается колоколом, снизу открытым и сверху снабженным краном. В пространство между стенками стакана и колокола наливается серная кислота. Она будет сжимать газ, находящийся в колоколе. Если открыть кран этого колокола, то газ будет выходить из колокола, а серная кислота будет засту-

нать его место и тогда придет в прикосновение с цинком, отделит из себя водород, и этот водород будет выделяться чрез кран. Если кран закрыть, то выделяющийся водород будет увеличивать давление газа в колоколе и чрез это вытеснит опять серную кислоту в пространство между стенками стакана и колокола. Таким образом, открывая и затворяя кран, можно по произволу прекращать или возобновлять действие серной кислоты на цинк и, следовательно, иметь всегда струю водорода. Если теперь пред этою струею поставить кусок губчатой платины, то водород воспламеняется, потому что губчатая платина сгущает в себе водород, нагревается и воспламеняет водород. Значительное нагревание платины зависит, между прочим, от того, что сгущенный в ее порах водород встречает там же сгущенный предварительно кислород воздуха, и в этом сгущенном состоянии водород соединяется весьма легко с кислородом. Таким образом водородное огниво дает струю воспламеняющегося водорода, когда отворяют кран. Для того чтобы действовало оно совершенно правильно, необходимо иметь губчатую платину совершенно чистою и еще лучше обвернутою в тонкий (как листовое золото) листок металлической платины, потому что тогда ни пыль, ни нечистоты воздуха не будут примешиваться к платине. Во всяком случае чрез некоторое время необходимо очищать платину, для чего достаточно ее вскипятить в слабой азотной кислоте, не растворяющей платины, но удаляющей нечистоты, которые она могла поглотить и от которых теряет способность воспламенять водород. Это-то неудобство и заставило многих устроить другие виды водородного огнива, основанные на том, что при открытии крана происходит электрическая искра перед самым тем отверстием, из которого вытекает водород. Это устраивается таким образом, что во время вращения крана или погружается цинк от гальванической пары в элемент и дает ток, или вращается стеклянный кружок небольшой электрической машины, дающей также искру.

В тех условиях, при которых водород соединяется с кислородом, он способен соединяться и с хлором. Смесь водорода с хлором взрывает при пропускании искры или чрез прикосновение с накаленным телом, а также в присутствии губчатой платины; но, кроме того, для соединения водорода с хлором достаточно одного действия света: если смесь равных объемов водорода и хлора оставить на действии рассеянного света, то соединение происходит мало по-малу, при действии же непосредственных солнечных лучей соединение совершается со взрывом, быстро. С углеродом водород прямо не соединяется ни при обыкновенной температуре, ни при действии жара и давления; но если чрез угольные электроды пропускать гальванический ток так, чтобы образовалась светящаяся дуга, в которой частицы угля переносятся с одного (положительного) полюса на другой, что составляет весьма известный физический опыт освещения посредством электричества, то при том сильном жаре, которому подвержен в этом случае уголь, он способен соединяться с водородом. Из угля и водорода образуется при этом пахучий газ, называемый ацетиленом. Почти не известно других простых и сложных тел, с которыми бы водород непосредственно соединялся в свободном состоянии; но в состоянии своего выде-

ления он соединяется со многими простыми телами. Состоянием выделения (status nascendi) называют такую смесь веществ, которая выделяет данное вещество, например [для нас] водород; так, например, вода, на которую действует амальгама натрия, заключает в себе водород в момент его выделения; точно так же серная кислота, на которую действует цинк, или едкое кали, на которое действует алюминий, содержат водород в момент его выделения. Здесь водород выделяется из жидкостей и в первый момент своего образования должен иметь сгущенную форму, и в этом сгущенном виде он способен присоединяться к таким телам, к которым в газообразном состоянии не присоединяется. Между теми явлениями, которые происходят при действии губчатой платины, и явлениями действия в момент выделения существует тесная связь. В момент выделения водород присоединяется ко многим сложным телам, если эти последние будут находиться в растворе, выделяющем водород. Так, например, есть целый ряд веществ, содержащих в своем составе углерод, водород и кислород, но которые способны еще соединяться с водородом в момент его выделения; назовем пример присоединения водорода к алдегидам. Алдегид есть летучая жидкость ароматного запаха, кипящая при 21°, растворимая в воде, поглощающая на воздухе кислород и дающая чрез такое поглощение уксусную кислоту — вещество, находящееся в обыкновенном уксусе. Если в водяной раствор алдегида бросить амальгаму натрия, то бóльшая часть выделяющегося водорода присоединяется к алдегиду и тогда из алдегида получается спирт — вещество, также растворимое в воде, составляющее основное начало всех винных напитков, кипящее в отдельности при 78°. К распадению на два и несколько других тел водород как тело простое не способен, он также не переходит, как иные простые тела, ни в состояние более плотное, ни в состояние более редкое (не разлагается само по себе); но реакций двойного разложения, при которых образуется водород и в которые он вступает, чрезвычайно много. В этом отношении особенно замечательны те реакции, где **водород меняется своим местом с металлами;** они доказывают металлический характер водорода. Металлы, как мы увидим после, способны во многих случаях заменять друг друга; они так же, а иногда еще и легче, заменяют водород и заменяются им. Мы видели этому пример в образовании водорода из воды, серной кислоты и др. Во всех этих случаях металлы натрий, железо, цинк вытесняют водород, находящийся в этих соединениях. Точно таким же способом, каким водород вытесняется из воды, он может быть вытеснен из многих его соединений посредством металлов;

так, например, хлористый водород, образующийся непосредственно чрез соединение водорода с хлором, при действии очень многих металлов дает водород, как серная кислота. Из соединений водорода с азотом металлы калий и натрий также вытесняют водород; только из соединений углерода с водородом металлы не вытесняют последнего. Из них водород выделяется при действии хлора; но он является тогда не в свободном состоянии, а в соединении с хлором, потому что в момент выделения водород непосредственно соединяется с хлором и дает хлористый водород. В свою очередь, водород способен заменять металлы; особенно легко совершается это при нагревании. Если взять соединения многих металлов с кислородом и при накаливании пропускать чрез эти соединения водород, то водород отнимает кислород от металлов, так сказать, заступает их место, вытесняет их, как металлы вытесняют водород. Если чрез соединение меди с кислородом пропускать при накаливании водород, то получается металлическая медь; но водород способен заменять не все металлы при подобных обстоятельствах; так, он не заменяет, т. е. не вытесняет, калия, кальция, алюминия из их соединений с кислородом. Здесь мы имеем, действительно, явление двойного разложения: берем водород и соединение металла с кислородом, а получаем при накаливании металл и воду или соединение водорода с кислородом. Такого рода двойное разложение называется **восстановлением,** т. е. по отношению к металлам, которые при этом восстанавливаются в металлическом виде из своих соединений с кислородом.

При сжатии водорода он приобретает большую против обыкновенного своего состояния способность заступать место металлов и их восстановлять. При этом водород сгущается и тем приближается к тому сгущенному виду, в каком находится при выделении.

Весьма замечательны наблюдения Бруннера и Н. Бекетова над непосредственным восстановляющим действием водорода газообразного на различные соединения металлов. Бруннер показал, что из соединений платины и палладия с хлором в водяном растворе газообразный водород вытесняет платину и палладий, но золото не вытесняется газообразным водородом. Однако при увеличении давления Бекетову удалось выделить водородом многие металлы из их соединений. Серебро и ртуть при значительном давлении выделяются из растворов некоторых соединений посредством сжатого водорода. Взаимнодействие совершается уже при давлении 6 атмосфер, если взять слабый раствор серносеребряной соли; при более крепком растворе, однако, требуется гораздо более сильное давление для выделения водорода, что, между прочим, показывает влияние растворителя на ход химических реакций. В момент своего выделения водород, заменяя металлы, действует нередко весьма энергически; но такие примеры могут всегда подлежать сомнению, потому что действие можно приписывать не отделяющемуся водороду, а тому металлу, который выделяет водород. Однако

есть и такие примеры, где такое объяснение совершенно неприложимо; так, например, водород в момент выделения легко отнимает кислород от его соединений с азотом, если последние будут в растворе, и переводит азот в соединение с водородом. Здесь, так сказать, встречаются азот и водород в момент своего выделения и в этом состоянии соединяются. В подобном состоянии выделения водород способен вступать во множество реакций замещения и даже прямого соединения, как мы видели. Если хлор вытесняет водород из соединения его с углеродом и становится на место водорода, то в момент выделения водород вытесняет хлор, вступивший на его место, если будет взята вода и амальгама натрия.

Из этого очевидно, что упруго-газообразное состояние водорода, так сказать, полагает предел его энергии, препятствует ему вступать в те соединения, к которым он способен. В состоянии выделения мы имеем водород в негазообразном виде и действие его тогда гораздо энергичнее. Из понятия о химической энергии такое отношение представляется весьма ясным, потому что для перехода в газ требуется некоторое количество тепла и, следовательно, поглощается некоторая работа. Если происходит газообразный водород, то это значит, что уже есть условия, достаточные для передачи тепла выделяющемуся водороду, чтобы перевести его в газ. Очевидно, что в момент выделения то тепло, которое скрылось бы в газообразном водороде, передается его частицам, и, следовательно, они находятся в состоянии напряженности, причем и могут действовать на многие вещества. В особенности это должно относиться к тем химическим реакциям водорода, при которых не выделяется, а поглощается тепло, и такие реакции должны идти при водороде, выделяющемся легко, потому что та теплота, которая передалась бы водороду, если бы он перешел в газообразное состояние, передается здесь непосредственно его соединению. Так, например, хлор, заменяя водород в соединениях его с углеродом, развивает теплоту, значит обратная замена хлора водородом должна требовать поглощения тепла; а потому, когда водород выделяется из воды действием натрия, он становится способным вытеснять хлор из его соединения с углеродом. Теплота, могущая развиваться и развивающаяся при действии натрия на воду, по крайней мере отчасти поглощается в этом случае при замене хлора водородом. Должно заметить однако, что все те реакции взаимнодействия между хлором и водородом, об которых выше упомянуто, не сопровождаются никогда выделением хлора свободного или свободного водорода, а всегда сопровождаются появлением хлористого водорода. Если водород заменяет хлор, то одна часть его становится на место хлора, а другая соединяется с хлором, так что процесс, в сущности, этим значительно осложняется, и такое осложнение определяет то обстоятельство, что водород в момент выделения из кислот не действует на хлористые соединения углерода. Такое действие совершается только посредством жидкостей, образующих водород и вещества, способные соединяться с хлористым водородом; при действии, например, цинка на серную кислоту происходит, как мы видели, сернокислая соль, которая не соединяется с хлористым водородом; но при действии натрия на воду происходит едкий натр, который весьма легко реагирует с хлористым водородом и дает с ним поваренную соль. Подобными второстепенными взаимнодействиями объясняются нередко многие особенности в ходе химических превращений.

Заметим здесь также то обстоятельство, которое, по предыдущему объяснению, будет ясно пониматься, что водород, сгущенный в порах некоторых металлов, например палладия и платины, действует восстанавливающим образом на многие вещества. Далее будет понятно, что вещества, содержащие много водорода и легко его выделяющие, могут действовать восстанавливающим образом; так же будут действовать и те вещества

которые способны легко соединяться с кислородом. Органические вещества содержат именно много углерода, способного легко соединяться с кислородом, и водорода, оттого-то при действии жара и даже, хотя медленно, при обыкновенной температуре они восстанавливают многие кислородные соединения.

Выводы. Вода разлагается действием тока на кислород, отделяющийся на положительном полюсе, и на водород, появляющийся на отрицательном.

Вода разлагается также действием сильного жара, что можно особенно хорошо доказать, проводя сильно накаленный водяной пар чрез пористую трубку, стенки которой проницаются легче всего водородом.

Вода разлагается натрием и калием при обыкновенной температуре, а цинком и железом при возвышенной, причем выделяется водород, а металл становится на место водорода в воду.

Получается водород, [при] действии цинка на серную кислоту.

При накаливании вода разлагается углем с образованием водорода.

Водород легче воздуха в $14^1/_2$ раз. Литр его весит 0.089 г при 0° и 760 мм. Это легчайший газ, отчего зависят многие его свойства.

Водород горит, т. е. соединяется с кислородом воздуха, образуя воду. Такое соединение требует накаливания или действия губчатой платины.

Водород соединяется с хлором и углеродом при определенных условиях, но не прямо.

Водород в обыкновенном состоянии вступает в немногие химические реакции, но накаленный и сжатый, а также сгущенный в порах и особенно в момент выделения, действует очень явственно.

Водород заменяет многие металлы, как металлы заменяют друг друга, так что водород можно назвать газообразным металлом.

Шестая глава

КИСЛОРОД

Едва ли найдется в природе другое такое простое тело, которое было бы столь распространено, как кислород. Он находится в отдельном состоянии, хотя и в смеси с азотом, в воздухе, 100 частей которого содержат до 23 весовых частей кислорода. В воде содержится кислород в химическом соединении с водородом и составляет $^8/_9$ частей ее по весу. Все почти землистые вещества и камни состоят из соединений кислорода с металлами. Так, главная масса песка составлена из кремнезема, который есть химическое соединение кислорода и кремния; глина содержит воду, глинозем (состоящий из глиния и кислорода) и кремнезем. В землистых и каменистых веществах можно считать до 40 весовых процентов кислорода; растительные и животные вещества также весьма богаты содержанием кислорода. Не считая содержания воды, растения заключают кислорода до 40, животные до 20% своего веса. Таким образом на всей поверхности земли около половины (считая большое преобладание воды) веществ составляет то простое тело, описанию которого посвящена эта глава.

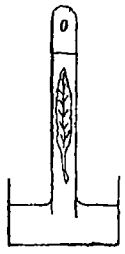
Будучи столь распространен в природе, кислород играет в ней весьма важную роль, потому что множество явлений, совершающихся пред нами, от него главным образом зависят. **Животные вдыхают** в себя воздух для того только, чтобы принять из воздуха, входящего в дыхательные органы (легкие у человека, зверей и птиц, жабры у рыб, трубочки у насекомых и т. д.), **кислород**; они, так сказать, пьют воздух для того, чтобы **напитаться кислородом.**[1] Горение органических веществ, т. е. веществ, составляющих растения и животные, происходит так же, как и горение многих неорганических веществ, напри-

---

[1] Это согласуется отчасти с тем, что животное вещество менее других веществ земной поверхности содержит кислорода.

мер серы, фосфора, железа и т. п., от соединения этих веществ с кислородом.

Итак, дыхание и горение (а также и многие другие сходные с ними процессы) служат к превращению кислорода воздуха в другие вещества, в новые сложные тела. Так как такие процессы совершаются повсюду в природе, то количество свободного кислорода в воздухе земли должно было бы уменьшаться, и уменьшение это должно бы было идти довольно быстро. Это в действительности и замечается там, где горение или дыхание совершается в замкнутом пространстве. В герметически запертом пространстве животные задыхаются, умирают, потому что истребляют кислород и оставляют уже воздух, негодный для дыхания. Точно так же в запертом пространстве горение со временем прекращается, что можно доказать весьма простым опытом — стоит только в склянку положить зажженное вещество, например опустить (в железной ложечке) горящую серу и плотно закупорить склянку, чтобы наружный воздух не входил в нее. Горение будет длиться некоторое время, пока в склянке будет еще свободный кислород, но оно прекратится, хотя и останется еще сера, когда весь кислород взятого воздуха соединится с серою. Из сказанного очевидно, что для правильности горения и дыхания необходимо возобновлять воздух, т. е. приводить к горящему или дышащему телу новый, свежий воздух. Это достигается в наших жилищах многими щелями, форточками, вентиляторами и тягою воздуха, происходящего при топке печей. Что же касается до воздуха всей земной поверхности, то количество кислорода в нем едва ли уменьшается, потому что есть процессы, вследствие которых выделяется в воздух кислород. Так растения, а именно листья, днем выделяют из себя свободный кислород. Итак, убыль кислорода, происходящая вследствие дыхания животных и горения, вознаграждается растениями. Если в колокол с водою, в которую пропускается углекислый газ (потому что из него-то и развивается кислород), опустить листья растений (фиг. 71) и весь прибор выставить на солнце, то в колоколе скопится кислород, выделяемый растениями при действии света. Подобный опыт сделан был в первый раз Пристлеем.



Фиг. 71. Расположение прибора для показания отделения растениями кислорода. В чашку, где стоит колокол, должно пропускать углекислый газ так, чтоб он не попадал в колокол, и прибор выставить на свет. 1/10.

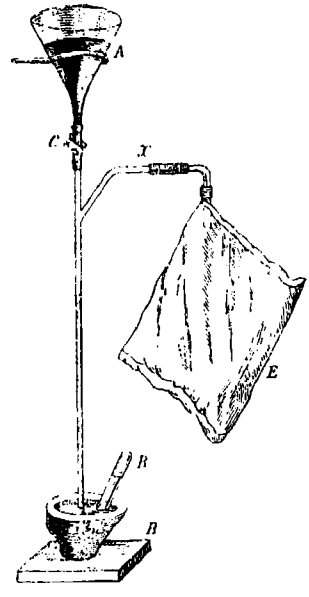
Получить свободный кислород возможно теми или другими путями из всех веществ, в которых он находится. Так, например, возможно кислород многих тел перевести в воду и разложить воду гальваническим током, причем, как мы уже видели, получается кислород. Мы остановимся теперь на способах извлечения кислорода из воздуха как вещества, всюду распространенного. Выделение из него кислорода сопряжено, однако, с затруднениями.

Из воздуха. содержащего *смесь* кислорода и азота, нельзя прямо удалить один азот, потому что он ни с одним из веществ не имеет стремления легко и прямо соединяться, и если соединяется с некоторыми веществами, то эти вещества в то же время соединяются и с кислородом воздуха.

Нельзя также воспользоваться здесь и различием в физических свойствах обоих газов, потому что они очень сходственны в этом отношении. Так, например, плотность кислорода в 16, азота в 14 раз более плотности водорода, а потому здесь нельзя употребить пористых сосудов, — разность во времени просачивания чрез пористые поверхности для обоих газов будет ничтожна.

Грем, однако, достиг обогащения воздуха кислородом с помощью пропускания воздуха чрез резину. Это делается следующим образом. Берется обыкновенная каучуковая подушка *E* (фиг. 72). Ее отверстие герметически сообщается с воздушным насосом или, что гораздо удобнее, с ртутным аспиратором (насос Шпренгеля, представленный здесь на рисунке и описанный на стр. 206). Когда аспиратор высосет весь воздух, что видно будет потому, что ртуть будет вытекать почти непрерывающеюся струею и будет стоять на высоте барометра (на 1—2 мм ниже), тогда можно ясно заметить, что чрез каучук проникает воздух. Это будет видно из того, что вместе со ртутью будут постоянно выходить пузырьки воздуха. Наливая в воронку *A* ртуть и зажимая кран *C* так, чтобы струя вытекающей ртути была невелика, можно постоянно поддерживать малое давление воздуха в подушке и уносить часть проходящего воздуха вместе с выливающеюся ртутью. Уносимый воздух можно собрать в цилиндр *R*. Он оказывается содержащим около 42 объемов кислорода на 57 объемов азота и 1 объем угольной кислоты, тогда как в воздухе содержится только 21 объем кислорода во 100 объемах. Квадратный метр каучуковой поверхности (обыкновенной толщины) пропускает в час около 45 $см^3$ такого воздуха. Такое явление ясно показывает, что каучук проницаем для газов. Это можно, впрочем, наблюдать над обыкновенными детскими летающими шарами, наполняемыми светильным газом. Они падают чрез день или два, но не потому, что имеют отверстия, а потому, что чрез поверхность каучука, из которого они сделаны, проникает внутрь воздух, а изнутри газ. Быстрота прохождения газов чрез каучук не зависит от их плотности, как показали Митчель и Грем, следовательно здесь проникновение не определяется отверстиями. Оно скорее сходно с диализом, т. е. проникновением жидкостей чрез коллоидальные поверхности (стр. 29 и 30). Равные объемы газов проникают каучук во времена, которые относятся между собою следующим образом: углекислый газ 100, водород 247, кислород 532, болотный газ 633, окись углерода 1220, азот 1358. Азот, значит, проникает медленнее кислорода, скорее других углекислый газ. В то время, в которое проникает 1 объем азота, проникнет 2.556 объема кислорода и 13.585 объема

углекислого газа. Умножая эти скорости на содержание газов в воздухе, получим: для азота $1.79 = 79$, для кислорода $21 \cdot 2.556 = 53.67$, для углекислого газа $13.6 \cdot 0.05 = 0.68$, числа, относящиеся между собою почти так, как относятся объемы газов, проникающих из воздуха чрез каучук. Если бы с прошедшим чрез каучук воздухом повторить процесс диализа, то получилась бы смесь, содержащая по объему 65% кислорода. Так то повторяя диализ несколько раз, возможно извлечь этим путем и чистый почти кислород. Явление такого диализа замечено поныне только для каучука. Можно думать, что причина этого явления заключается в поглощении (растворении) газов каучуком и в выделении растворенного газа в безвоздушное или газовое пространство. Действительно, каучук поглощает газы, особенно много углекислого газа, а именно равный себе объем, как металлы поглощают, особенно при возвышенной температуре, газы, как о том было говорено в прошлой главе. Вышеописанный способ разложения воздуха Грем назвал *атмолизом*. Поглощают и пропускают газы, как просачивают жидкости, только тела коллоидальные. Это может иметь значение для понимания их свойств.



Фиг. 72. Прибор Грема для разложения воздуха с помощию просачивания его чрез каучук. [1/24].

Впрочем, есть возможность выделить кислород из воздуха, заставивши его соединиться с веществом, могущим легко разлагаться, например от действия жара, и при этом вновь выделять поглощенный кислород.

Так, например, кислород воздуха легко можно заставить соединиться с металлом калием. Накаленный металлический калий горит на воздухе, образуя вещество, содержащее много кислорода. Это вещество при действии воды, кислот и других тел выделяет часть кислорода, в нем заключающегося. Точно так же, пропуская сухой воздух чрез накаленную докрасна трубку, содержащую окись бария, заставляют ее соединяться с кислородом воздуха. Чрез такое соединение получается из окиси бария так называемая перекись бария, а эта последняя при более усиленном накаливании выделяет поглощенный кислород и оставляет вновь первоначально взятую окись бария.

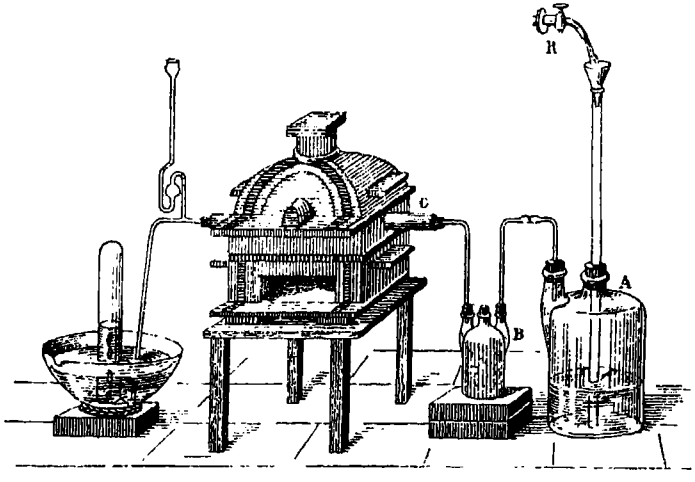
Получение кислорода по этому способу производится в фарфоровой трубке, которую помещают в печь (фиг. 73), нагреваемую углем так, чтобы оба конца трубки выдавались из печи.

В эту трубку помещают окись бария [1] и один конец ее посредством трубки сообщают с мехом или газометром, для того чтобы пропускать воздух. Воздух при этом предварительно пропускается чрез раствор едкого кали, чтобы отнять от него весь углекислый газ, в нем находящийся. При *темнокрасном* калении окись бария поглощает кислород из воздуха, а потом из трубки будет выделяться почти один только азот. Когда поглощение окончится, тогда чрез трубку будет проходить неизмененный воздух, что можно узнать по тому, что в нем может гореть зажженное тело, тогда как в азоте или в воздухе, содержащем мало кислорода, оно тухнет. При этом окись бария превращается в так называемую перекись, а именно 10 частей окиси бария поглощают около 1 части кислорода (по весу). Когда поглощение кончится, тогда один конец трубки запирают, а в другой вставляют пробку с газоотводной трубкой и жар в печи усиливают так, чтобы получить *яркокрасное* каление. При этой степени жара перекись бария отдает весь тот кислород, который приобретает при темнокрасном калении, т. е. из 11 частей перекиси бария выделяется около 1 части кислорода по весу. 1 г окиси бария выделяет таким образом около 73 $см^3$ кислорода. По выделении кислорода остается та первоначальная окись бария, которая была взята, так что можно вновь пропускать чрез нее воздух и таким образом большое число раз повторять получение кислорода из воздуха с помощью одного и того же количества окиси бария. Можно было бы думать, что такого рода добывание кислорода с помощью небольшого количества окиси бария можно продолжать бесконечное число раз; но окись бария действует на стенки фарфоровой трубки и теряет свою первоначальную способность поглощать кислород, вследствие того, что превращается из пористой массы, легко проницаемой воздухом, в сплошную массу, поглощающую мало кислорода. Подмесь водяных паров к воздуху благоприятствует, однако, сохранению окиси бария, а нечистоты, подмешанные к окиси, напротив, делают ее легко спекающеюся. Вследствие всего этого с данным количеством окиси бария можно повторить получение кислорода только несколько раз, но не бесконечное число раз. Примешивая к перекиси бария едкого натра и перекиси марганца, можно сообщить ей способность выдерживать накаливание гораздо более долгое время, чем в отдельном состоянии. Описанный здесь способ получения

[1] Ее можно получить, прокаливая азотнобаритовую соль, предварительно высушенную, или углебаритовую соль, смешанную с углем, подвергая последнюю сильному жару, а под конец обжигая остаток угля струею кислорода при высокой температуре.

кислорода дан Буссенго, и это был первый способ, которым можно было легко извлекать из воздуха находящийся в нем кислород.

Так как кислород может представлять значительное техническое применение по своей способности давать при сожигании тел высокую температуру и сильный свет, то добыча кислорода непосредственно из воздуха техническими приемами составляет задачу, над разрешением которой многие исследователи продолжают работать и в настоящее время. В последние годы для этого предложено было много способов; наиболее замечательный из них принадлежит французу Тессье де-Мотай. Он основан



Фиг. 73. Прибор для получения кислорода по способу Буссенго из воздуха с помощью окиси бария. В *C* кладется окись бария, в *A* содержится воздух, который можно пропускать, приливая из *R* воду. Если вода не протекает, то воздух не выходит из прибора. Воздух в склянке *B* очищается с помощью раствора едкого кали от углекислого газа. $^1/_{30}$.

на том, что масса равных по весу количеств перекиси марганца и едкого натра при начале краснокалильного жара поглощает кислород из воздуха. Если после того пропустить в смесь перегретый водяной пар при температуре около 450°, то обратно получаются первоначально взятые перекись марганца и едкий натр, а кислород, ими удержанный, выделяется. Такого рода приготовление можно повторять неопределенное число раз. Кислород, присоединяясь, выделяет воду, а вода, действуя на полученное вещество, выделяет кислород. Значит, здесь для

добывания кислорода из воздуха потребуются только топливо и наблюдение за тем, чтобы своевременно прекратить доступ воздуха и водяного пара. Таким образом все операции, нужные для производства кислорода, сводятся на самые простейшие технические приемы. Этот способ уже стали применять в практике; но еще не известно результатов постоянного добывания, произведенного по этому способу.

В тех случаях, когда требуется добывать кислород в малом количестве, можно пользоваться также кислородом воздуха, взявши для этого белую полухлористую медь,[1] смачивая ее водою и оставляя в плоском сосуде на воздухе при обыкновенной температуре. При этом полухлористая медь втягивает в себя кислород воздуха, становится зеленою, и, когда такое поглощение кончится, мы получаем вещество, отделяющее при накаливании кислород, происходящий, значит, из воздуха. После накаливания остается первоначально взятая полухлористая медь, так что с небольшим количеством этого вещества можно многократно добывать кислород из воздуха, а, имея несколько порций этого вещества, пользоваться этим способом постоянно.

Вышеупомянутые способы получения кислорода из воздуха отличаются простотою и легкостью выполнения. Можно было бы указать на множество других способов, которыми кислород может быть извлечен из воздуха и переведен в такие тела, которые при накаливании выделяют поглощенный кислород весь или отчасти; но такого рода способы здесь было бы неуместно описывать по их сложности и непрактичности. Впрочем, о некоторых из них далее будет упомянуто. Теперь же мы перейдем к указанию реакций, которыми кислород извлекается из воды, как другого обыкновеннейшего соединения, заключающего кислород. Бо́льшая часть, а именно $^8/_9$ по весу, воды состоит из кислорода. Извлечь его из воды, очевидно, можно двумя способами: или разложить воду на составные части, например действием гальванического тока, о чем было говорено в начале предыдущей главы, или посредством отнятия от воды водорода. Но мы видели и знаем уже, что водород с весьма немногими только телами вступает прямо в соединение и то только при особых обстоятельствах, а кислород, как мы увидим вскоре, соединяется почти со всеми телами. Таким образом один газообразный хлор способен разлагать воду, отнимая от нее водород и не соединяясь с кислородом. Хлор растворяется в воде, и если мы водяной раствор хлора, или так называемую хлорную воду, нальем в колбу и эту колбу опрокинем в чашечку, содержащую такую же хлорную воду, то будем иметь прибор, которым можно добывать кислород из воды. При обыкновенной температуре и в темноте хлор не действует на воду или действует весьма слабо; но при действии прямых лучей солнца хлор разлагает воду с выделением кислорода. При этом хлор соединяется с водородом и дает хлористый водород, в воде растворяющийся, и потому свободный кислород один будет выделяться из жидкости; он будет содержать только небольшую подмесь хлора, которую легко удалить, пропуская кислород чрез раствор едкого кали, удерживающего хлор. Такого рода выделение кислорода с помощью хлора идет весьма медленно и зависит от напряжения света и не составляет

[1] Ее можно получить, растворяя закись меди в кипящей соляной кислоте или растворяя окись меди в соляной кислоте в присутствии металлической меди при нагревании; разбавляя раствор водою, получим выделение полухлористой меди.

во всяком случае способа для его получения. Непрямым путем из воды также трудно получить кислород по той причине, что вода содержит уже соединение кислорода с водородом и это соединение, если разлагается, то выделяет водород и образует кислородные соединения, отличающиеся прочностью, разлагающиеся только разве с великим трудом и в немногих обстоятельствах. Таким образом с помощью воды нельзя легко получать кислород, а для добывания его пользуются различными другими телами, заключающими в себе этот элемент.

Подобно тому как из воды и воздуха можно получить кислород, так точно из многих соединений, содержащих кислород, более или менее легко извлечь чистый кислород. Особенно легко выделяют из себя кислород целые классы сложных кислородистых веществ, которых мы теперь и сделаем обзор.

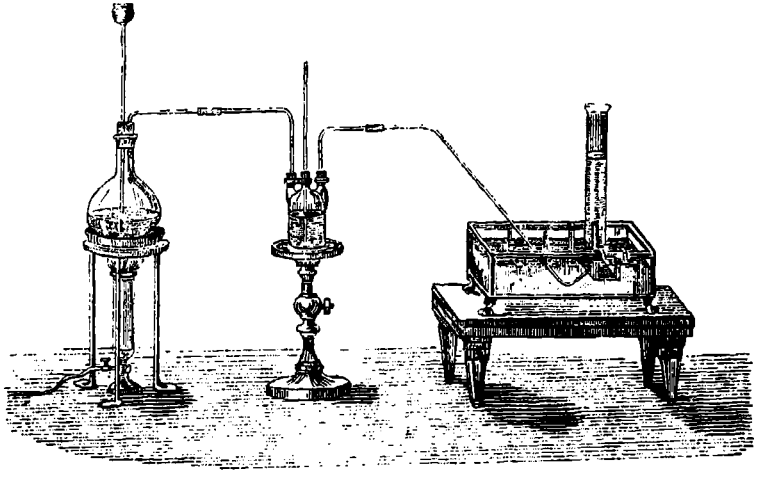
1. **Соединения кислорода** с некоторыми металлами, особенно же с так называемыми **благородными металлами**, а именно со ртутью, серебром, золотом и платиною, будучи раз получены, при обыкновенной температуре удерживают кислород, а при накаливании теряют. Эти соединения суть тела твердые, обыкновенно порошкообразные, не плавящиеся, а при нагревании легко разлагающиеся на металл и кислород. Пример подобного разложения мы видели уже, когда говорили о разложении красной ртутной окиси (стр. 57). Накаливая окись ртути посредством зажигательного стекла, Пристлей в 1774 г. получил в первый раз кислород и показал его отличие от воздуха. Он показал его характеристическое свойство поддерживать горение «с замечательною силою» и назвал дефлогистированным воздухом. Заметим, что серебро, золото и платина ни при какой температуре не соединяются с кислородом или, как говорится, не окисляются; их соединения с кислородом получаются путем косвенным. Разлагаясь, они выделяют весь свой кислород. Ясно, что эти соединения не прочны.

2. При более или менее сильном жаре (а также при действии многих кислот) выделяют кислород вещества, называемые металлическими **перекисями**. Они содержат обыкновенно металлы, соединенные с большим количеством кислорода. Перекиси суть высшие степени окисления, т. е. те металлы, которые образуют их, обыкновенно дают несколько соединений с кислородом или, как говорят, несколько степеней окисления. Низшие степени окисления, содержащие наименьшее количество кислорода, обыкновенно суть вещества, способные легко реагировать с кислотами, например с серною кислотою. Такие низшие окислы, или соединения металлов с кислородом, называются основаниями. Перекиси содержат больше кислорода, чем основания (образованные тем же металлом). Так, например, окись свинца содержит в 100 частях 7.1 [части] кислорода, она

есть основание, а перекись свинца содержит во 100 частях 13.3 части кислорода. Перекись бария, о которой мы уже упоминали (стр. 230), и перекись марганца могут служить примером этого рода веществ. Перекись марганца есть твердое тяжелое вещество, темного цвета, встречающееся в природе. Она употребляется в технике под названием марганца, или черного марганца (по-немецки Braunstein, бурый камень, минералоги ее называют пиролюзитом).

Перекиси способны выделять кислород при более или менее сильном накаливании. Они выделяют при этом не весь свой кислород, но только часть, превращаясь в низшую степень окисления. Так, например, перекись свинца при накаливании дает кислород и окись свинца. Разложение этой перекиси идет довольно легко при нагревании даже в стеклянном сосуде, но перекись марганца выделяет кислород только при очень сильном краснокалильном жаре, а потому из нее можно получить кислород только в железных или других металлических или глиняных сосудах. Так прежде и получали кислород. Перекись марганца выделяет только одну треть своего кислорода, две же трети остаются в твердом веществе, составляющем остаток от прокаливания. Перекиси металлов (содержащие больше кислорода, чем основания, способны выделять кислород при нагревании с серною кислотою. При этом они выделяют столько кислорода, что из перекиси получается основание, которое и реагирует со взятою серною кислотою, образуя с нею новое сложное тело. Так, перекись свинца или бария, при нагревании (в стеклянной колбе или реторте) с серною кислотою образует кислород и окиси, которые дают с серною кислотою особые вещества, называемые солями. Эта реакция идет обыкновенно легче, чем разложение перекисей при простом нагревании. Для опыта берут обыкновенно толченую перекись марганца, смешивают ее с крепкою серною кислотою в колбе (фиг. 74) и замыкают горло ее пробкою с трубочкою, которая и служит для отвода газа, образующегося при нагревании смеси. Чрез ту же пробку пропускают воронку для прилития серной кислоты. Нагревание производят осторожно; лучше, если под дно колбы будет поставлена железная чашечка с песком, как и представлено на рисунке. Песок нагревается равномернее, а потому колба будет нагреваться ровнее и не может лопнуть. Газ, выделяющийся из газоотводной трубки, пропускают чрез вольфову склянку с раствором едкого кали для очищения от углекислого и хлорного газов, сопровождающих выделение кислорода из природной (нечистой) перекиси марганца. Газ собирают только тогда, когда тонкая тлеющая лучинка, поставленная пред

выпускным отверстием, вспыхнет, что и показывает, что отделяющийся газ есть кислород. Первоначально же из прибора будет выделяться заключающийся в нем воздух. Выделяющийся кислород собирают по обыкновенному способу в стеклянном колоколе, газометре или аспиратором. При таком разложении перекиси марганца серною кислотою выделяется уже не $^1/_3$ кислорода, как при накаливании, а $^1/_2$ содержащегося в перекиси кислорода, а именно из 50 г перекиси около $7\,^1/_2$ г или около $5\,^1/_2$ л, при накаливании же обыкновенно не более $3\,^1/_2$ л.



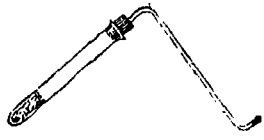
Фиг. 74. Получение кислорода из перекиси марганца с серною кислотою. Выделяющийся газ пропускается чрез вульфову склянку с раствором едкого кали. $^1/_{20}$.

Химики времен Лавуазье обыкновенно и получали кислород из перекиси марганца как природного продукта. Ныне мы имеем способы более удобные.

3. Третий источник для получения кислорода составляют **кислоты** и **соли**, содержащие много кислорода и могущие переходить чрез отдачу части или всего своего кислорода в другие (низшие продукты окисления), трудно разлагающиеся соединения. Эти кислоты и соли (подобно перекисям) выделяют кислород или при одном простом нагревании, или только при нагревании с серною кислотою, когда остающийся продукт способен легко реагировать с серною кислотою и образует с нею постоянные (трудно разлагающиеся) вещества. Примером кислот, разлагающихся от действия одного жара, может служить сама серная кислота, которая при краснокалильном жаре разлагается

на воду, сернистый газ и кислород. Сернистый газ содержит половину того кислорода, который заключался в серной кислоте, вода одну четверть кислорода серной кислоты, остальная же четверть выделяется при действии жара в виде свободного кислорода. Чтобы произвести подобного рода разложение, заставляют серную кислоту падать по каплям на кирпичи, накаленные докрасна. Серная кислота разлагается, образуются пары воды и газы — сернистый и кислородный. Смесь паров и газов заставляют проникать чрез воду, содержащую известь. Известь поглощает сернистый газ и дает вещество, растворяющееся в воде, а кислород выходит из прибора, не удерживаясь известью. Это есть один из дешевых способов получения кислорода в большом виде, на фабриках, тем более, что сернистый газ можно выделить (прокаливанием) из соединения с известью и вновь с воздухом и водою превратить в серную кислоту, как то будет показано при описании получения серной кислоты. Лучшим примером образования кислорода при накаливании солей может служить так называемая *бертолетова соль*, получившая название свое от имени французского химика Бертоле, открывшего это вещество. Бертолетова соль есть тело сложное, содержащее металл калий, хлор и кислород. Она имеет вид бесцветных, полупрозрачных чешуек, растворима в воде, особенно же в горячей. Она, подобно целому особому классу сложных тел, называется солью, потому что по химическим реакциям и по физическим свойствам сходна с обыкновенной (поваренной) солью. Бертолетова соль иначе называется хлорноватокалиевой солью. Она способна при нагревании плавиться и, сплавившись, начинает разлагаться, выделяя кислородный газ. Разложение это кончается тем, что весь кислород выделяется из бертолетовой соли и остается только химическое соединение калия и хлора (хлористый калий). Это разложение совершается при такой температуре, что его можно производить в стеклянном сосуде, сделанном из тугоплавкого стекла. Впрочем, при разложении сплавленная бертолетова соль вспучивается, пузырится, а потом по мере выделения кислорода застывает, а потому отделение кислорода неравномерно, и стеклянный сосуд, в котором происходит нагревание, легко может лопнуть. Чтобы устранить это неудобство, к истертой бертолетовой соли подмешивают порошок веществ, не способных соединяться с отделяющимся кислородом, не плавящихся и хорошо проводящих теплоту. Обыкновенно подмешивают перекись марганца. Тогда разложение бертолетовой соли значительно облегчается, происходит при низшей температуре (потому что вся масса лучше нагревается не только снаружи, но и внутри), без вспу-

чивания, а потому и удобнее простого сплавления одной бертолетовой соли. Так как этот способ приготовления кислорода весьма удобен, то его обыкновенно и употребляют, когда желают получить небольшое количество кислорода. Притом бертолетову соль легко получить в чистом виде, и она выделяет много кислорода. 100 г ее дают до 39 г или около 30 л кислорода. Для того продажную бертолетову соль растирают в ступке и смешивают с небольшим количеством толченой перекиси марганца, смесь помещают в небольшую реторту, на горлышко реторты надевают трубку из вулканизированного каучука, которая и служит для выхода выделяющегося кислорода, или присоединяют стеклянную газоотводную трубку; собирают кислород обыкновенными способами или в газометр, или в колокола, или в склянки над водою. Это есть легчайший способ получения кислорода, а потому к нему обыкновенно и прибегают, когда для опытов или других целей желают иметь чистый кислород. Для получения кислорода в этом случае могут служить самые простые приборы, даже просто трубка (так называемый пробирный цилиндр, фиг. 75), запаянная с одного конца, с пробкою и газопроводною трубочкою. Этот способ так прост и легок, что с приготовления кислорода этим путем и водорода с помощью цинка и серной кислоты начинают многие свою химическую практику, тем более, что два названные газа дают возможность слелать многие интересные опыты горения, поражающие своею особенностью.



Фиг. 75. Пробирный цилиндр для получения кислорода из бертолетовой соли. 1/8.

Подобно бертолетовой соли, многие другие соли выделяют при накаливании кислород, но они отдают его или только при очень сильном жаре (например обыкновенная селитра), или же неупотребительны по своей дороговизне (например марганцовопоташная соль), или же выделяют при сильном жаре нечистый кислород (например серноцинковая соль в краснокалильном жаре — смесь сернистого газа и кислорода), а потому в практике и не употребляются.

Примером солей (содержащих много кислорода), выделяющих кислород при нагревании с серной кислотою, может служить двухромопоташная соль (известная в торговле под именем кроншали, или хромпика), которая имеет красный цвет. При нагревании (фиг. 74) с серною кислотою цвет смеси переменяется, что и сопровождается выделением кислорода. После выделения кислорода в приборе остается зеленая соль (так называемые хромовые квасцы). Некоторые соли выделяют с серною кислотою кислород даже при обыкновенной температуре. Между ними особенно замечательна железнокалиевая соль, раствор которой имеет темнокрасный цвет и выделяет кислород тотчас при обыкновенной температуре от прибавления серной и многих других кислот, причем обесцвечивается.

4. Интересный способ образования кислорода состоит во **взаимном действии некоторых веществ, богатых кислородом**. Представьте себе, что два вещества, богатые кислородом, удерживают его, пока находятся раздельно друг от друга; но лишь только они приходят во взаимное прикосновение, как тотчас из них обоих выделяется свободный кислород. Примером подобного рода реакции может служить действие водного раствора перекиси водорода (содержащей вдвое более кислорода, чем вода) на окись серебра (содержащую серебро и кислород). Еще яснее идет реакция и выделяется еще более кислорода, когда смешать раствор перекиси водорода с раствором хромовой[1] или марганцовой[2] кислот. Тотчас при смешении выделяется кислород, и (если в растворе будет, кроме того, находиться кислота) раствор обесцвечивается. Эти реакции идут при обыкновенной температуре, и оба остающиеся (после выделения кислородом) вещества не соединяются между собою, из чего и можно заключить, что разложение обусловливается только одним свойством кислорода, а не стремлением остатков к взаимному соединению. Другими словами, эта реакция не есть двойное разложение.[3] К этому же разряду явлений относится и то, что смесь перекиси бария и марганцовопоташной соли с водою и с серною кислотою выделяет кислород при обыкновенной температуре. Сюда же принадлежит, по всей вероятности, и то явление, что раствор белильной извести, содержащей кальций, хлор и кислород, выделяет при слабом нагревании кислород, если к раствору прибавить небольшое количество некоторых окислов, например окиси кобальта. Сам по себе раствор белильной извести при нагревании кислорода не выделяет.

Указав главнейшие случаи образования и способы получения кислорода, перейдем к описанию физических свойств и химических реакций этого вещества. Но предварительно заметим, что при всех вышеупомянутых реакциях образование кислорода может быть прекращено подмесью веществ, могущих с ним соединяться, например угля, многих углеродистых (органических) соединений, серы, фосфора, разных низших степеней окисления и т. п. Эти вещества поглощают отделяющийся кислород, соединяются с ним; образуется не свободный кислород, а сложное тело, его содержащее, а потому свободного кислорода не отделяется. Так, смешавши бертолетову соль с углем при нагревании, мы не получим кислорода, а произведем взрыв, т. е. быстрое образование газов, происходящих от соединения кислорода бертолетовой соли с углем. Сверх того необходимо заметить, что кислород, полученный по одному из вышеописанных способов, редко бывает чист. Обыкновенно он содержит водяной пар, от которого можно освободить кислород, пропуская его чрез трубку с хлористым кальцием, удерживающим воду. Кроме того, кислород содержит почти всегда подмесь углекислого газа и очень часто небольшую подмесь хлора. Оба газа происходят часто от нечистоты продажных веществ, из которых получают кислород. Очистить кислород от этих подмесей возможно, пропустивши выделяющийся кислород чрез раствор едкого кали. Подобное промывание производится в вульфовых скляпках способами, описанными в прошлой главе. Если бертолетова соль суха и чиста, то она дает почти чистый кисло-

[1] Этот раствор красного цвета получают, прибавив к раствору двухромовопоташной соли серной кислоты.

[2] Раствор марганцовой кислоты получают, приливая серной кислоты к раствору марганцовопоташной соли. Раствор имеет темный цвет.

[3] В статье об озоне будет сказано о том способе, каким стараются изъяснить это взаимное действие некоторых соединений, содержащих много кислорода.

род, но лучше всего для получения прямо чистого кислорода брать хлорноватокалиевую соль, которая хорошо очищается и выделяет тогда чистый кислород.

Свойства кислорода. Он есть газ и притом газ постоянный, т. е. не сгущающийся в жидкость при тех давлениях и при тех низких температурах, каких только могли достигнуть. В самом деле, кислород остался газообразным при давлении в 300 ат, когда объем газа уменьшался более, чем в 300 раз, а также и при охлаждении (до —100°), соединенном со сжатием, когда полученный объем составлял менее $^1/_{500}$ взятого объема. Кислородный газ, как все газы, прозрачен и, как большая часть газов, бесцветен. Запаха и вкуса он не имеет, что понятно уже из того, что он всегда находится в воздухе. Удельный вес его (т. е. вес 1 см³ при 0° и 760 мм давления) равен 0.0014298 г,[1] литр весит 1.4298 г; следовательно, он немного плотнее воздуха. Плотность его по отношению к воздуху равна $\frac{0.0014298}{0.0012932} = 1.1056$. Плотность же кислорода в отношении к водороду (самому легчайшему газу) равна 16 (точнее $\frac{0.4298}{0.0896} = 15.96$). Теплоемкость при постоянном давлении 0.2175, следовательно, относится к теплоемкости водорода (3.409), как 1 относится к 15.6; следовательно, теплоемкости обратно пропорциональны весам равных объемов; это значит, что равные объемы обоих газов имеют (почти) одинаковую теплоемкость, т. е. требуют для нагревания на 1° одинакового количества тепла.

Кислород мало растворим в воде и других жидкостях, как большая часть постоянных газов. При обыкновенной температуре 100 объемов воды растворяют в себе около 3 объемов кислорода, а именно при 0° — 4.1 объема, при 10° — 3.3, а при 20°—3.0 (измеряя объемы при тех же температурах, какие имеет вода). Из этой растворимости кислорода видно, что вода, оставаясь на воздухе, должна поглотить, т. е. растворить, кислород. Оттого всякая вода, находящаяся на воздухе, содержит в своем растворе кислород. Этот-то кислород и служит для дыхания рыб. В отварной воде не могут жить рыбы, потому что не имеют кислорода, необходимого для дыхания.

Кислород **поглощается** из воздуха (или растворенный из воды) **животными,** а именно входит чрез оболочки дыхательных органов в кровь, удерживается в ней кровяными крупинками, передается с помощью их во все части тела, содействует их изменению, производя в них химические процессы и преимуще-

[1] При северной широте места наблюдения (Париж) 45°50, по наблюдениям Реньо.

ственно выделяя из них углерод и водород. Образуются чрез такое соединение кислорода так называемый углекислый газ и вода. Большая их часть выделяется в кровь же, растворяется в ее жидкости и выбрасывается легкими при дыхании, во время поглощения кислорода. Итак, при дыхании выделяется углекислый газ и вода, а поглощается кислород воздуха, от этого кровь становится из темной венозной яркокрасною, артериальною. Прекращение этого процесса производит смерть, потому что тогда прекращаются те химические процессы, то нагревание и вся та работа, какие производит вводимый кислород. Оттого в безвоздушном пространстве и в газах, свободного кислорода не содержащих (горения не поддерживающих), происходит удушье и смерть. Если животное ввести в чистый кислород, то первое время его движения очень деятельны и замечается общее оживление, но скоро наступает припадок и может следовать смерть. Вдыхаемый кислород воздуха разбавлен четырьмя объемами невдыхаемого азота,[1] оттого кислорода из воздуха поглощается кровью немного, из чистого кислорода поглощается большее количество, что и производит очень быстрые изменения всех частей организма, разрушает его: тепло, развиваемое химическими процессами, не может уже превращаться в движение.

Из предыдущего будет понятно, что кислород может иметь применение для дыхания, по крайней мере непродолжительного, когда дыхательные органы страдают так, что поверхность поглощения кислорода уменьшается, т. е. при известных видах удушья и стесненного дыхания. При болезнях этого рода стали употреблять в последнее время кислород для временного дыхания. Первое впечатление при этом весьма благоприятно: человек освежается, получает аппетит и бодрость, какие исчезают в этих болезнях. Коренной пользы до сих пор, однако, по утверждению многих, не замечается, хотя, повидимому, она и должна была бы существовать. В тех же, равно как и во многих других, болезнях употребляют ныне часто сгущенный, т. е. сжатый, воздух, помещая пациента в герметически закрытую комнату, в которой воздух сгущают нагнетательным насосом. Действие отчасти сходно с тем, какое производит кислород, по той причине, что в данном объеме сгущенного воздуха будет заключаться больше кислорода, чем в обыкновенном воздухе, а потому, как при кислороде, здесь данная поверхность легких при каждом вдыхании будет приходить в прикосновение с бо́льшим количеством кислорода, чем в обыкновенных обстоятель-

[1] Парциальное (стр. 149) давление его мало, оттого и поглощение меньше, чем в чистом кислороде.

ствах. Притом дыхание кислородом и сгущенным воздухом должно развивать и большее количество тепла, чем [дыхание] обыкновенным [воздухом], чему объяснение приведено далее, когда говорится о горении в замкнутом пространстве.

По химическим свойствам кислород замечателен тем, что **соединяется со многими веществами.** Впрочем, немногие тела и смеси тел (например фосфор, медь с аммиаком, гниющие органические вещества, алдегид, пирогаллин со щелочью и др.) соединяются с кислородом непосредственно при обыкновенной температуре, зато множество тел в накаленном состоянии легко соединяются с кислородом, и часто это соединение составляет тогда быструю химическую реакцию, сопровождаемую отделением большого количества теплоты. Должно заметить, что всякая быстро совершающаяся реакция называется **горением,** если она сопровождается столь большим отделением тепла, что происходит накаливание. Очень многие тела горят в кислороде. Для начала горения необходимо накалить горючее вещество или только некоторую часть его. Лишь только горение началось, т. е. лишь только накаленная часть вещества начинает соединяться с кислородом, то горение продолжается уже безостановочно до тех пор, пока не истребится все горючее тело или весь кислород. Для продолжения горения нет нужды в новом накаливании, потому что при самом горении отделяется такое количество тепла, которое совершенно достаточно для накаливания остальных частей горючего вещества. Примеры этого известны каждому из ежедневного опыта. Многие из тел, горящих в кислороде, горят и в воздухе по той причине, что в последнем заключается кислород. Азот, в воздухе находящийся, не участвует в горении, как не участвует и в дыхании. Дыхание, как и горение, состоит в соединении, поглощении кислорода, в образовании его соединений — продуктов горения. Продукты их одни и те же. Тот опыт с тлеющей лучинкою (стр. 58), посредством которого всегда узнается чистый кислород, легко объясняется на основании предыдущего. Уже этот опыт, равно как и многие другие опыты, ясно показывают, что горение в кислороде совершается с бо́льшею скоростью и сопровождается сильнейшим накаливанием, чем горение в обыкновенном воздухе. Это можно показать следующими весьма ясными опытами. В склянку, наполненную кислородом, опустим **уголь,** прикрепленный одним своим концом к проволоке и предварительно накаленный в пламени с другого конца. Уголь при этом весьма быстро раскаляется и горит, т. е. соединяется с кислородом, образуя газообразный продукт горения, называемый углекислым газом. Это тот самый газ, который выделяется при дыхании, потому что уголь

есть одно из веществ, получающихся при разложении всех органических веществ. Если опустить в склянку, наполненную кислородом, кусок зажженной **серы,** положенный в маленькую чашечку, прикрепленную на проволоке (фиг. 76), то сера, горевшая на воздухе весьма слабым пламенем, загорается в кислороде хотя бледным, но гораздо бо́льшим пламенем фиолетового цвета. Если вместо серы положить в чашечку кусок **фосфора** [1] и опустить его в кислород, то фосфор без накаливания весьма медленно соединяется с кислородом, если же его нагреть, хотя бы в одном только месте, то он загорается весьма ярким, невыносимым для глаз белым пламенем. Чтобы произвести это накаливание фосфора внутри самой склянки, проще всего должно прикоснуться к нему накаленным концом другой проволоки. Чтобы зажечь уголь, надо его сильно накалить; сера загорается также только при нагревании, только выше 100°, а фосфор воспламеняется даже при слабом разогревании, до 40°. Ввести в склянку уже зажженный в воздухе фосфор нельзя, потому что он горит и в воздухе очень быстро и большим пламенем.

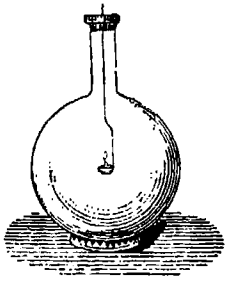
Если в такую же чашечку, какую употребили мы для сожигания фосфора, положить кусочек металлического **натрия,** расплавить его и зажечь в пламени, то натрий горит на воздухе весьма слабо. Если же такой горящий натрий погрузить в кислород, то горение усиливается и сопровождается довольно ярким желтым пламенем. Металлический **магний,** зажженный в воздухе и в нем уже ярко горящий, продолжает гореть в кислороде, причем образуется белый порошок (магнезия) и отделение света еще более усиливается. Сплошной кусок **железа** или стали не горит на воздухе, но в кислороде можно легко сжечь железную проволоку или стальную пружину. Можно было бы, конечно, сжечь и гораздо бо́льший кусок железа, если б только было удобно накалить его до надлежащей степени.[2] Чтобы про-

---

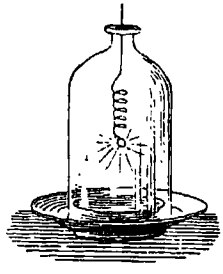
[1] Фосфор надо брать сухой [обыкновенно же он хранится в воде, так как на воздухе окисляется]. Отрезать его должно под водою, иначе при разрезе загорится. Для обсушивания должно осторожно и скоро обжать неклееною бумагою. Влажный, сгорая, дает брызги. Кусочек фосфора должно брать небольшой, иначе железная ложечка сплавляется. На дно сосуда с кислородом, в этом и других опытах сожигания, должно наливать воды, чем предохраняются склянки от трещин. Пробку, запирающую сосуд, назначаемый для сожигания, никогда не должно плотно запирать. Иначе от расширения и разогревания ее может выбросить вместе с ложечкой и горящим телом.

[2] Мы узнаем впоследствии, что, пропуская кислород и даже воздух на раскаленное железо или, еще лучше, в расплавленный чугун, можно сжечь все железо, потому что поверхность прикосновения тогда велика.

извести накаливание часовой пружины, к концу ее прикрепляют кусок трута (или бумаги, пропитанной раствором селитры и высушенной), трут зажигают и тогда проволоку опускают в кислород. Горящий трут накаливает конец пружины, накаленная пружина загорается и при этом накаливает дальнейшие части пружины, так что она вся может сгореть. Горение стали или железа в кислороде не сопровождается пламенем, но от горящей части железа разлетаются во все стороны накаленные искры. Горение железа можно легко произвести не только в кислороде, но и прямо на воздухе, если только железо будет в виде самого мелкого порошка. Так, при ковании накаленного железа по сторонам разлетаются мелкие железные осколки, которые



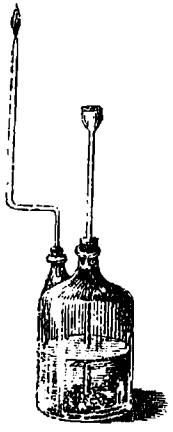
Фиг. 76. Способ сожигания серы, фосфора, натрия и т. п. в кислороде. $^1/_{15}$.



Фиг. 77. Способ сожигания стальной пружины в кислороде. $^1/_{15}$.

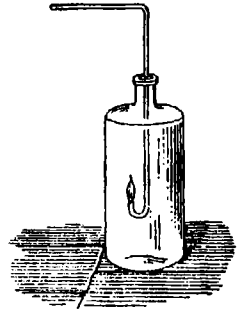
горят на воздухе, что можно видеть из того,что они, разлетаясь остаются накаленными, и из того,что эти брызги после охлаждения действительно представляют уже не железо, а соединение его с кислородом. То же происходит в огниве, когда им сильно ударяют о кремень. От трения и удара отделяются и нагреваются чешуйки стали огнива, и они горят в воздухе. Еще лучше можно видеть горение железа, если взять столь мелкий порошок его, какой получается чрез разложение некоторых его соединений, например чрез накаливание берлинской лазури или чрез восстановление (стр. 223) водородом соединений железа с кислородом; столь мелко раздробленное железо, высыпанное на воздух, само собой загорается даже без предварительного накаливания. Это зависит конечно от того, что порошок железа представляет бо́льшую поверхность прикосновения с воздухом, чем равный с ним по весу кусок железа. Итак, железо есть металл горючий. Таковы же и многие другие простые тела, кроме тел, которых горение выше упомянуто. Однако не все

горят. Но этот вопрос мы подробнее будем разбирать, описывая разные простые тела, а теперь остановимся подробнее над горением водорода как элемента, нами уже описанного, и разберем явления и продукты его горения.



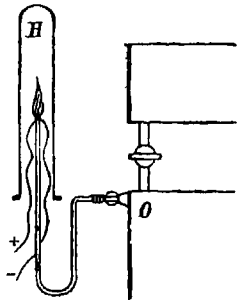
Фиг. 78. Простейшая форма прибора для показания горючести водорода. $^1/_{10}$.

Горение водорода в кислородном газе весьма сходно с горением его в воздухе. Для того чтобы производить такого рода опыт, должно из сосуда, выделяющего водород, провести газоотводную трубку, которую загнуть книзу, а потом крючком снова кверху, и этот короткий, конец газоотводной трубки вытянуть; пропуская чрез газоотводную трубку водород, должно зажечь его в воздухе и после зажигания опустить газоотводную трубку в склянку с кислородом (фиг. 79). Горение в кислороде будет продолжаться, пламя укоротится, но явление будет то же самое, как и в воздухе, пламя останется бледным, несмотря на то, что температура его весьма значительно повысится. Над горением водорода можно ясно показать, что горение состоит в соединении горящего тела с кислородом и что пламя есть именно то пространство, где происходит такое соединение с кислородом, потому что точно так же можно сжечь кислород в водороде, как водород в кислороде. Для того чтобы показать горение кислорода в водороде, наполняют газометр кислородом и проводят от его крана вертикальную трубку, кончающуюся тонким отверстием. Перед этим отверстием должно укрепить две проволоки на таком расстоянии, чтобы проходящий чрез них ток производил постоянный ряд искр. Это необходимо для того, чтобы зажечь выделяющийся кислород (для того же можно укрепить около отверстия трут и разжечь его). Когда около отверстия укреплены проволоки и чрез них проходит ряд искр, то газоотводную трубку вводят в колокол, наполненный водородом и обращенный, конечно (по легкости водорода), отверстием вниз. Если отверстие газоотводной трубки будет уже находиться в колоколе, то тогда (не ранее, иначе может про-



Фиг. 79. Горение водорода в кислороде. $^1/_{10}$.

изойти взрыв) отворяют кран газометра, кислород притекает в водород и зажигается искрой (фиг. 80). Получается пламя точно такое же, как при горении водорода в кислороде.[1] Здесь очевидно, что пламя не есть водород горящий, а есть то место, где кислород соединяется с водородом, потому что может быть получено пламя горящего кислорода, точно так же как и пламя горящего водорода. **Продукт** или вещество, получающееся при таком горении, есть во всяком случае **вода**, будет ли кислород гореть в водороде, или обратно, или будет водород в воздухе. Доказательство этому видно из того, что во время горения, если даже будут взяты совершенно высушенные газы, образуется вода, которая, охлаждаясь на стенках сосуда, в котором происходит горение, скопляется в капли и может быть собрана. Для такого собирания воды лучше всего над пламенем горящего в воздухе водорода укрепить воронку и из нее аспиратором (фиг. 69) вытягивать воздух. Струя воздуха унесет весь образовавшийся водяной пар, который можно собрать, пропуская воздух чрез холодильник или поглощая воду хлористым кальцием или другим поглощающим веществом.



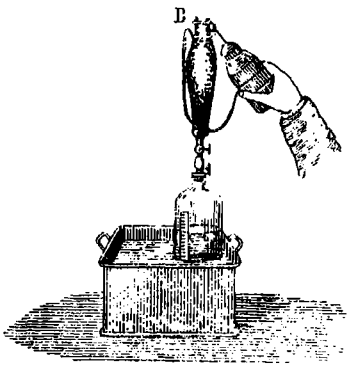
Фиг. 80. Расположение прибора для показания горения кислорода, выделяющегося из газометра *O*, в цилиндре с водородом *H*. 1/15.

Если вместо водорода взять какой-либо другой горючий газ, например светильный, то явление горения будет совершенно такое же, как и при водороде, только пламя получается яркое и продукты будут другие. Впрочем, так как в светильном газе находится значительное количество водорода, как свободного, так и соединенного, то и воды при его горении образуется также значительное количество. Причина, по которой горение водорода дает пламя бледное, а светильного газа яркое, будет рассмотрена нами далее.

Если смешать водород с кислородом именно в такой пропорции, в которой они дают воду, т. е. на 2 объема водорода взять 1 объем кислорода, то получится смесь, одинаковая с тою, какая образуется при разложении воды гальваническим током. Такая смесь носит название гремучего газа, как мы уже говорили (стр. 189). Мы уже рассмотрели в прошлой главе, что соеди-

[1] Можно производить опыт и без проволок, если зажечь водород (фиг. 67) и в это время ввести цилиндр на конец газопроводной трубки, идущей от газометра с кислородом (фиг. 80).

нение водорода с кислородом или образование воды из гремучего газа не может произойти иначе, как при нагревании или действии губчатой платины. Заметим еще, что такое же соединение может происходить при действии электрической искры, потому что искра накаливает то газовое пространство, в котором проходит, и действует, следовательно, как зажигание посредством прикосновения горящего или накаленного тела. Действительно, можно вместо искры просто взять тонкую проволоку и пропускать чрез нее ток, так, чтоб она накаливалась; искры не будет, но воспламенение будет, если только проволока будет взята довольно тонкая и от прохождения тока будет накаливаться, так что не искра действует здесь, а накаливание, которое воспламеняет гремучую смесь. Лорд Кавендиш в конце прошлого столетия произвел такой опыт зажигания гремучего газа в приборе, изображенном на фиг. 81. Воспламенение с помощью электрической искры тем удобно, что дает возможность производить его в закрытом сосуде, а потому химики с тех пор постоянно и употребляют этот способ воспламенения, когда требуется зажечь смесь кислорода с горючим газом. Так, этим способом легко было доказать состав воды. Если в колокол впустить 2 объема водорода и 1 объем кислорода и потом, открыв краны, перепустить эту смесь в верхний толстостенный сосуд, запереть краны и пропустить чрез гремучий газ искру лейденской банки, как показывает фигура, то произойдет горение внутри прибора. Отворяя кран, легко заметить по вхождению воды, что газы исчезли, превратившись в воду.



Фиг. 81. Прибор Кавендиша для взрыва гремучего газа. Колокол, стоящий в ванне, наполняют сперва 1 объемом кислорода, потом 2 объемами водорода, потом к нему привинчивается толстостенный сосуд *B* с краном. Из этого сосуда предварительно выкачан воздух. Когда открыт кран, сосуд наполнится гремучим газом. При закрытом кране производится взрыв лейденскою банкою, обкладка коей сообщается с одною, а шарик с другою проволокою, не сходящимися в сосуде *B*. После прохода искры и взрыва отворяют кран, и вода поднимается на объем, равный *B*.

Можно весьма точными опытами доказать, что **для воспламенения** гремучего газа требуется **определенная температура**, по крайней мере в какой-либо части смеси. Если температура будет ниже известной, то соеди-

нение происходить не будет, но если она в какой-либо части возвысится до температуры воспламенения, то тогда в этой части произойдет соединение и разовьется теплота, достаточная для воспламенения остальной массы или по крайней мере соседних частей гремучей смеси. Об температуре, необходимой для воспламенения, можно судить, разбавляя гремучий газ водородом или кислородом. Если к 1 объему гремучего газа ($^1/_3$ объема кислорода и $^2/_3$ объема водорода) прибавить 10 объемов кислорода или 4 объема водорода, или 3 объема углекислого газа, то, пропуская искру чрез такую разбавленную смесь, не получим уже взрыва. Это зависит от того, что при разбавлении гремучего газа другим температура, развивающаяся при соединении, будет понижена, потому что теплота, развивающаяся от соединения небольшого количества водорода и кислорода, накаливаемого искрой, передается не только воде, происходящей при таком соединении, но и подмешанному к гремучему газу посороннему веществу; притом подмесью другого газа изменяется как теплопроводность газовой смеси, так и способность ее пропускать лучистую теплоту. Таким образом $^1/_4$ объема окиси углерода, равный объем болотного газа, 2 объема хлористоводородного газа и аммиака и 6 объемов азота, так же как и 12 объемов воздуха, прибавленные к одному объему гремучего газа, препятствуют взрыву. Но чисто гремучий газ взрывает от накаленной докрасна железной проволоки и от угля, столь слабо накаленного, что свет его едва виден днем, так же как и от быстрого сжатия, причем, как известно, выделяется теплота. Если же сжатие производить медленно, так чтобы развивающееся от сжатия тепло успевало передаваться окружающему пространству, то при сжатии даже в 150 раз не происходит соединения кислорода с водородом, потому что они не нагреваются. Если бумагу смочить раствором платины (в царской водке) с подмесью пшатыря и потом сжечь, то получится зола, в которой находится мелко раздробленная платина; она представляет лучшую форму для воспламенения водорода и гремучего газа. Платиновая проволока зажигает водород, даже при полном очищении поверхности проволоки, только при слабом нагревании; губчатая платина и при обыкновенной температуре, а платина в столь раздробленном виде, в каком она находится в золе, даже при 20°. Многие другие металлы, как палладий, иридий, золото, действуют при слабом нагревании так же, как и платина; уголь воспламеняет гремучий газ только при 350°, так же как и большинство других тел; но ртуть при своей температуре кипения не воспламеняет гремучего газа. Причина, по которой платина и другие пористые тела воспламеняют гремучий газ, состоит, вероятно, в том, что эти газы сгущаются платиной и при быстром сгущении выделяется теплота, происходит накаливание, которое и воспламеняет газ.

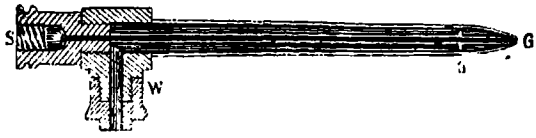
Соединение водорода с кислородом, происходящее быстро, сопровождается слабым отделением света, но всегда весьма значительным отделением тепла, а именно, по определениям *Фавра* и *Зильбермана*, 1 весовая часть водорода при образовании воды отделяет 34.462 единицы тепла. Так как это тепло передается происходящим при том 9 весовым частям водяного пара и как теплоемкость этого последнего равна 0.475, то легко получить понятие об той высокой температуре, которая должна получиться при взрыве гремучего газа. 34.462 единицы тепла нагрели бы 9 частей воды на 3830°; но 9 частей водяного пара они нагревают, судя по его теплоемкости, до 8061°, если во все

время горения давление не будет изменяться, и потому, при горении гремучего газа в открытом воздухе может получиться температура до 8000° Ц; в действительности же она будет гораздо ниже этой, потому что часть тепла будет передаваться лучеиспусканием окружающей среде. Если гремучий газ дает воду в запертом пространстве, то образующийся водяной пар не может расширяться, и потому для вычисления температуры горения нужно принять во внимание теплоемкость при постоянном объеме, которая для водяного пара равна 0.36. Это число дает возможность определить, что температура замкнутого гремучего газа во время его воспламенения равняется почти 10 000°. Этим объясняется весьма легко тот взрыв, который замечается при горении гремучего газа. При столь высокой температуре водяные пары, образующиеся чрез горение, должны занимать огромное пространство, по крайней мере в 20 раз превышающее то, которое занимал гремучий газ при обыкновенной температуре. Быстрое расширение должно происходить при горении гремучего газа оттого, что пары будут обладать огромною упругостью. Это и составляет причину взрыва. Гремучий газ производит звук не только вследствие того сотрясения, которое происходит от быстрого расширения нагретого пара, происходящего при горении, но также и оттого, что тотчас затем наступает охлаждение, превращение паров в воду и быстрое сжатие.

Очевидно после этого, что не только водород, но и всякий другой газ, способный гореть, будет давать с кислородом взрывчатую смесь. Оттого-то светильный газ, смешанный даже с воздухом, дает взрыв весьма сильный, если такая смесь будет воспламенена. То давление, которое получается при таких взрывах, может служить для движения машины, если по обеим сторонам поршня попеременно производить взрывы. При этом можно пользоваться не только тем давлением, которое происходит при взрыве, но и тем сжатием, которое происходит после взрыва. На этом взрыве действительно основано устройство нескольких двигательных машин, из которых наибольшею известностью пользуются машины Ленуара, пользующиеся расширением, происходящим при взрыве, и машины Отто и Лангена, основанные на сжатии, происходящем при взрыве. Для взрыва при этом обыкновенно берутся светильный газ и воздух. В машине Ленуара смесь светильного газа с воздухом воспламеняется посредством искры от румкорфовой спирали, а в некоторых других машинах воспламенение производится прямым зажиганием посредством пламени газового рожка.

Из предыдущего очевидно, что при горении гремучего газа должна получаться весьма высокая температура, и действительно, этим путем получается температура несравненно более высокая, чем каким бы ни было другим способом обыкновенного горения в воздухе. Поэтому-то и пользуются гремучим газом, а также и смесью различных других газов с кислородом, для получения самых возвышенных температур. С помощью

таких высоких температур удается в большом виде плавить такие металлы, как железо и платину, которые не могут быть расплавлены в горнах, а легко подвергаются плавлению в гремучем газе. Для употребления гремучего газа с этой целью устраивается горелка, изображенная на фиг. 82. Она состоит из двух вложенных друг в друга трубок. Они делаются из меди и скрепляются, как показано на фигуре. Внутренняя центральная трубка *S* проводит кислород, боковая же и охватывающая трубка *W* проводит водород. Газы не смешиваются между собою раньше выхода, и потому взрыва быть не может в самом аппарате. Для употребления такой горелки соединяют *S* с газометром, содержащим кислород, а *W* с газометром, содержащим водород. Посредством кранов легко регулировать количество протекающих к горелке *G* газов. Пламя получается самое ко-



Фиг. 82. Безопасная горелка для гремучего газа, описанная в тексте. [1/4].

роткое и наиболее развивающее тепло только тогда, когда на 2 объема водорода будет ровно 1 объем кислорода. Об степени жара легко судить по тому, что в газе, правильно составленном, тонкая платиновая проволока весьма легко плавится. Такую горелку, очевидно, можно сделать подвижною.

Вставляя ее в отверстие, сделанное в куске извести, выточенной внутри в форме чашки, мы получим прибор, в котором легко плавить платину даже в значительном количестве, если приток водорода и кислорода будет довольно велик и в особенности если увеличится давление притекающих газов. В сжатом состоянии, как видно уже из чисел, выше приведенных, температура, развиваемая горением, должна быть выше. Пламя гремучего газа служит также и для освещения. Оно само по себе весьма бледно, но по своей высокой температуре может служить для накаливания предметов не плавких, и при той большой степени жара, которая свойственна гремучему газу, это накаливание дает сильнейший свет. Для накаливания обыкновенно употребляют известь; потому что она не плавится даже в сильнейшем жару, развиваемом гремучим газом. Кусок извести, поставленный в пламя гремучего газа, надлежащим образом регулированное, дает весьма яркий и белый свет, который предложен

был в свое время для освещения маяков, но ныне заменен с большою выгодой, относительно постоянства и многих других свойств, электрическим светом. Такой свет от извести, накаленной в гремучем газе, называется *друммондовым светом*.

Заметим, что соединения простых тел с кислородом носят общее название **окислов.** Так, вода, судя по предыдущему, есть окисел водорода. В следующей главе мы рассмотрим общие химические свойства таких окислов.

Вышеуказанные случаи горения представляют примеры горения простых тел в кислороде, но совершенно подобные же явления замечаются и при **горении сложных тел.** Так, например, твердое, бесцветное, блестящее вещество, состоящее из углерода и водорода и называемое нафталином, горит на воздухе коптящим пламенем, а в кислороде продолжает гореть весьма ярким пламенем. Так же точно в кислороде (например, проводя кислород по трубке в пламя лампы) горят спирт, масла и прочие горючие вещества. При этом развивается высокая температура, чем иногда и пользуются в химической практике.

Чтобы понять, почему горение в кислороде идет быстрее и сопровождается сильнейшим нагреванием, чем горение на воздухе, должно припомнить, что воздух есть кислород, разбавленный азотом, не поддерживающий горения, а потому к поверхности горящего тела притекает меньше частиц кислорода в воздухе, чем в чистом кислороде. Впрочем, самая важная причина силы горения в кислороде состоит, конечно, в той высокой температуре, которую имеет горящее тело. Рассмотрим для примера горение хотя бы серы в воздухе и кислороде. Мы уже говорили, что многие реакции соединения сопровождаются отделением тепла. Если 1 г серы горит, в воздухе ли, в кислороде ли — все равно, он отделяет 2250 единиц тепла, т. е. отделяющаяся теплота способна нагреть 2250 г воды на 1° Ц. Эта отделяющаяся теплота в воздухе передается сернистому газу, образующемуся чрез соединение серы с кислородом, и азоту, пришедшему к сере вместе с кислородом. При горении 1 г серы образуется 2 г сернистого газа, т. е. с серою соединяется 1 г кислорода. Чтобы к сере имел доступ 1 г кислорода, необходимо, чтобы пришло к сере 3.4 г азота, потому что в воздухе на 23 части (по весу) кислорода 77 частей азота. Итак, при горении 1 г серы в воздухе 2250 единиц тепла передадутся по крайней мере 2 г сернистого газа и 3.4 г азота. Так как для нагревания 1 г сернистого газа на 1° Ц нужно 0.155 единицы тепла, то для нагревания 2 г нужно 0.31 единицы тепла. Точно так же для нагревания 3.4 г азота нужно 3.4 · 0.244, или 0 83 единицы тепла, поэтому для нагревания обоих газов на 1° нужно 0.31 + 0.83,

или 1.14 единицы тепла; а как при горении серы отделяется 2250 единиц тепла, то газы нагреваются до $\frac{2250}{1.14}$, или до 1974° Ц, т. е. высшая температура, могущая быть в пламени серы, горящей в воздухе, будет 1974° Ц. В действительности же она будет, конечно, меньше, потому что теплота горения передается не только сернистому газу и азоту, но и воздуху, окружающим предметам и др. При горении серы в кислороде развивающаяся теплота (2250 единиц) может перейти только к 2 г сернистого газа, а потому высшая температура пламени серы в кислороде будет равна $\frac{2250}{0.31}$, или 7258°. Точно так же можно вычислить, что температура угля, горящего в воздухе, не может быть выше 2700°, тогда как в кислороде она может достигнуть до 10 100° Ц. Итак, в кислороде температура горения выше, чем в воздухе.

Между явлениями, сопровождающими горение некоторых тел в воздухе, обращает на себя внимание явление **пламени.** Сера, фосфор, натрий, магний, нафталин и др. горят, как и водород, пламенем, тогда как при горении других тел пламени не замечается, например при горении угля и железа. Появление пламени зависит от способности горящего тела переходить при температуре горения в пары или газы. При температуре горения сера, фосфор, натрий и нафталин переходят в пары, дерево же, спирт, масла и проч. разлагаются при температуре горения на вещества газообразные и парообразные. Горение паров и газов и образует пламя, а потому *пламя есть горящие и накаленные от горения пары и газы.* Оттого газ, употребляемый для освещения, и всякий другой горючий газ и пар горят пламенем. Легко доказать, что в пламени таких нелетучих тел, как дерево, находятся образовавшиеся из него летучие и горючие тела, если в такое пламя вставить трубку и из нее вытягивать воздух аспиратором. Кроме продуктов горения, в аспиратор соберутся и горючие газы, и жидкости, бывшие в пламени в виде паров. Железо и уголь при температуре горения не превращаются в пар, а потому горят без пламени. Пламя имеет различную **яркость,** смотря по тому, находятся или нет в горящем паре или газе *твердые* накаленные частицы. Накаленные пары и газы сами по себе мало светят,[1] а потому образуют бледное пламя. Если в пламени не находится твердых частиц, то пламя прозрачно, бледно, издает мало света. Таково пламя

[1] Все прозрачные тела, хорошо пропускающие свет (т. е. мало поглощающие свет), при накаливании мало светящи. Точно так же и тела, поглощающие мало теплых лучей, при накаливании испускают мало лучей тепла.

горящего спирта, пламя серы, водорода. Бледное пламя можно сделать светящимся, помещая в нем мелкие части твердых тел. Твердое тело, накаливаясь, светит больше, чем газ (потому что оно менее прозрачно, чем газ).

Так, если в бледное спиртовое пламя поместить самую тонкую проволочку, например платиновую, то и она издает яркий свет. Еще проще это можно доказать, насыпая в пламя порошок негорючего вещества, например мельчайший песок, или помещая в пламя пучок нитей горного льна (асбеста), который представляет особый камень, кристаллизующийся столь тонкими призмами, что они гибки и подобны нитям. Во всяком ярком пламени всегда заключаются и какие-либо твердые частицы. Так, в ярком пламени фосфора заключаются твердые частицы окисленного вещества, происходящего от горения фосфора. Это вещество есть соединение фосфора с кислородом и называется фосфорным ангидридом. Пламя натрия, горящего в кислороде, имеет яркожелтый цвет, потому что в нем находятся частицы твердой перекиси натрия. Пламя магния ярко оттого, что при горении образуется твердая магнезия, которая раскаляется, точно так же как в друммондовом свете яркость зависит от того, что тепло накаливает твердую нелетучую известь. Пламя горящей свечи, дерева и т. п. веществ имеет яркость, потому что в таком пламени находятся частицы угля или копоть. Светит собственно не пламя, а накаленная копоть, в нем находящаяся. Эти частички угля, находящиеся в пламени, легко заметить, введя в пламя холодный предмет, например нож. Частички угля на наружной стороне пламени сгорают, если притекает к пламени достаточно воздуха, если же приток воздуха, т. е. кислорода, недостаточен для этого, то пламя коптит, т. е. эти не сгоревшие частички угля уносятся током воздуха.

Свет появляется только при накаливании до 600° Ц. Исследования Беккереля показали, что, принимая за единицу силу света, развиваемую при накаливании до 916° (температура плавления серебра), будем иметь следующие световые напряжения при других температурах: при 500° — 0, при 600° — 0.003, при 700° — 0.02, при 800° — 0.13, при 900° — 0.75, при 1000° — 4, при 1037° (плавление золота) — 8, при 1100° — 25, при 1157° (плавление меди) — 69, при 1200° — 146, при 1500° — 28 900, а при 2000° — 191 миллион.

Это значит, что 1 см² поверхности расплавленного золота испускает столько света, сколько 8 см² поверхности расплавленного серебра и сколько $^1/_{3610}$ доля квадратного сантиметра поверхности вещества, нагретого до 1500°. Здесь ясно, что при известных высоких температурах малое увеличение нагревания весьма значительно усиливает свет, а потому и понятна та разность в яркости горения, какая замечается при горении в воздухе и кислороде. В последнем значительно ярче, потому что температура значительно выше, чем в воздухе. Дешевые способы добычи кислорода могут со временем совершенно изменить яркость нашего обыкновенного освеще-

ния. Настанет, может быть, пора, когда к каждому газовому фонарю будут проводить, кроме светильного газа, и кислород, чтобы иметь яркий свет. Электрический свет как один из самых ярких видов искусственного света обладает этим свойством потому именно, что температура накаливания переносимых с одного угольного электрода на другой угольных частиц при этом весьма высока.

Говоря об освещении, нельзя не упомянуть о том, что Франкленд признает за причину яркости пламени не твердые частицы веществ, находящихся в пламени, а накаливание тяжелых паров, какие действительно должны находиться в обыкновенном ярком пламени. Подтверждением для такого мнения служат следующие факты: 1) взрыв сгущенного гремучего газа дает яркий свет, тогда как при обыкновенном давлении свет очень слаб; 2) такие вещества, как мышьяк, сгорая, не содержат в пламени нелетучих веществ, потому что и сам мышьяк и его окисел летучи, и между тем подмесь мышьяка придает значительную яркость свету, чем пользуются для сигналов и ракет. Сам мышьяк и его окисел дают пары очень тяжелые. Сущность учения о яркости пламени этим изменяется, хотя в действительности изменение понятий при этом и незначительно, потому что ни одно твердое тело нельзя вообразить вполне нелетучим, так что, по всей вероятности, и тяжелые пары и твердые частицы единовременно сообщают яркость обыкновенному пламени горящих углеродистых веществ.

Соединение тел с кислородом при накаливании может и не представлять признаков горения, когда при этом температура незначительно повышается. А это может происходить или оттого, что соединяющееся тело (например ртуть, олово, свинец) развивает мало теплоты, или оттого, что развиваемая теплота передается хорошим проводникам тепла, например металлам, или тогда, когда соединение с кислородом совершается медленно и развивающееся тепло успевает передаваться окружающим телам. Горение есть только частный, резкий, бросающийся в глаза случай соединения с кислородом. Дыхание есть тоже соединение с кислородом, оно также служит, как и горение, для образования теплоты, хотя не само собою (поглощением кислорода и выделением углекислого газа), но тем химическим процессом, который есть его следствие (превращением кислорода в углекислый газ). Лавуазье высказал это в ярком парадоксальном выражении: «Дыхание есть медленное горение».

Кислород может соединяться не только при накаливании и столь быстро, как это происходит при горении, но и медленно. Реакции медленного соединения тел с кислородом называются **окислением**, потому что чрез подобное соединение (как чрез горение) многие вещества дают вещества кислые. Оттого произошло и самое название кислорода (Oxygenium, oxygène, Sauerstoff). Горение есть только быстрое окисление. Примером окисляющихся тел могут служить фосфор, железо, виноградное вино и т. п. Если такие окисляющиеся вещества оставить в прикосновении с определенным объемом кислорода или воздуха,

то мало-помалу они поглощают кислород, что можно заметить по уменьшению его объема. Такое медленное окисление обыкновенно редко сопровождается ощутительным отделением тепла, но отделение тепла в действительности существует, только не замечается нами по незначительности происходящего повышения температуры, а это зависит от медленности хода реакции и от выделения (чрез лучеиспускание и проч.) образовавшегося тепла. Так, при окислении вина и превращении его в уксус при обыкновенном способе приготовления последнего нельзя заметить отделяющегося тепла, потому что оно длится целые недели, но при так называемом скором способе фабрикации уксуса, когда окисают довольно большие количества вина, уже становится заметным отделение тепла.

В природе совершается при действии воздуха бездна таких медленных процессов окисления. К этому особенно способны умершие организмы и вещества, из них полученные, например трупы животных, дерево, шерсть, травы и т. п. Они **гниют** и **истлевают**, т. е. их твердые вещества превращаются в газы под влиянием влажности, кислорода воздуха и часто под влиянием развития других организмов, как то: плесени, червей и г. п. Это суть процессы медленного горения, медленного соединения с кислородом. В почве содержатся и постоянно происходят такие процессы. Всякий знает, что навоз гниет и развивает тепло, что кучи влажной травы, что сырая мука, солома и т. п. разогреваются и при этом изменяются. Хлопчатая бумага, смоченная маслом (на фабриках ею обтирают масло, употребляемое для смазки машин), лежащая большими кучами, даже загорается. Значит, при этих процессах окисления развивается теплота, только не так быстро, как при горении. При всех этих изменениях образуются продукты горения, главные те же, какие заключаются в дыме: углерод дает углекислый газ, водород воду. Для них нужен, значит, кислород, как и для горения. Оттого совершенное устранение доступа воздуха препятствует этим изменениям, а увеличение доступа воздуха ускоряет их. Механическое разрыхление пахотного слоя паханием, бороньбой и тому подобными способами имеет целью не только облегчить распространение корней в земле и сделать землю легче проницаемою для воды, но также служит и для облегчения доступа воздуха к составным частям почвы. При этом органические остатки почвы тлеют, как бы дышат воздухом, выделяют угольную кислоту, поглощая кислород. С десятины хорошей огородной земли в лето выделяется более 1000 пудов углекислого газа. Когда желают сохранить запасы растительной и животной пищи, то часто для этого устраняют доступ

кислорода воздуха (а также и зародышей организмов, носящихся в воздухе). Потому-то сохраняют иногда хлебные зерна в герметических сосудах, из которых выкачивают воздух, овощи сушат и запаивают при нагревании в жестяные коробки (консервы), погружают, например сардинки, в масло и т. п. Для той же цели служит иногда удаление воды (сушение сена, хлеба, плодов), пропитывание веществами, поглощающими кислород (например сернистым газом) или препятствующими развитию организмов, составляющих иногда первую причину начала изменений, например при копчении, при бальзамировании, при сохранении рыб и других животных в спирте и т. п.

Не одни растительные и животные вещества подвергаются в присутствии воды медленному окислению. Сами металлы при этом ржавеют. Медь сама очень слабо ржавеет, но в присутствии кислот очень легко поглощает кислород. Многие сернистые металлы (например колчеданы) окисляются при доступе воздуха и влажности очень легко.Таким образом всюду в природе идут процессы медленного окисления. Это один из повсеместных процессов земной жизни.

Мы рассмотрели ранее горение и медленное окисление различных тел в кислороде и воздухе. Подобным же образом и множество других тел прямо соединяется с кислородом в разных условиях. Но должно заметить, что не все вещества способны соединяться с кислородом или окисляться, как говорят, что не все тела непосредственно соединяются с газообразным кислородом. Есть много и простых и сложных тел, вступающих в соединение с кислородом, но не горящих в нем. Уже из примера железа можно видеть это: масса железа не горит в воздухе, заключающем кислород. Горение железа происходит в обстоятельствах исключительных, вышеисчисленных. Но все-таки железо способно непосредственно окисляться, прямо соединяться с кислородом. Таковы же многие другие металлы, например цинк, медь, а в особенности легко окисляются такие металлы, как калий и натрий; цинк и медь при действии жара, а калий и натрий даже при обыкновенной температуре соединяются с кислородом воздуха. Но есть много простых тел, которые ни при каких условиях прямо с газообразным кислородом не соединяются, а между тем их соединения с кислородом могут быть получены; таковы, например, платина, золото, иридий, хлор и иод. В этом случае для **окисления** употребляют так называемые **косвенные пути,** т. е. соединяют данное тело с другим элементом и путем двойного разложения замещают этот элемент кислородом, или берут вещество, легко выделяющее кислород, и приводят с ним в прикосновение исследуемое тело. Тогда дей-

ствует кислород в момент своего выделения. Если условия таковы, что и взятое тело находится в состоянии выделения, то окисление совершается еще удобнее. Объяснение этого влияния выделения дано уже в прошлой главе. Должно заметить, что тела, прямо не соединяющиеся с кислородом, но образующие косвенным путем с ним соединения, нередко очень легко выделяют кислород, поглощенный ими при двойном разложении или в момент вытеснения. Таковы, например, соединения кислорода с хлором, азотом, платиной; они выделяют кислород даже при легком нагревании. Эти, равно как и другие вещества, легко выделяющие кислород при нагревании, могут служить для получения кислорода и для окисления; в присутствии веществ, способных соединяться с кислородом, эти вещества разлагаются, отдают им свой кислород и таким образом могут сами служить для непрямых окислений. В этом отношении особенно замечательны те окисленные вещества, которые употребляются в химической и технической практике для передачи кислорода ко многим телам. Сюда принадлежит прежде всего так называемая азотная кислота, или крепкая водка, — вещество богатое кислородом, способное выделять его даже при нагревании и легко окисляющее множество веществ; так, все почти органические вещества, заключающие в себе углерод и водород, при нагревании с азотной кислотой более или менее окисляются. Если взять крепкую азотную кислоту и нагреть ее, то накаленный уголь, погруженный в эту кислоту, продолжает в ней гореть, сгорая в этом случае на счет кислорода, заключающегося в жидкой азотной кислоте. Если азотную кислоту смешать с некоторыми маслами, например с терпентинным маслом, или скипидаром, то она его воспламеняет. Еще легче передает азотная кислота свой кислород многим металлам. Особенно ясно это при олове. Если олово накаливать на воздухе, то, соединяясь с кислородом, оно дает белый порошок — окись олова. Если олово (для опыта лучше брать листовое олово) облить водою и азотною кислотою, то тогда образуется гидрат (соединение с водою) той же самой окиси олова. Прокаливая его, легко выделить всю воду и получить ту самую окись олова, какая происходит при прямом соединении олова с кислородом. Точно так же, как азотная кислота, действует хромовая кислота; спирт загорается, будучи смешан с хромовою кислотою; кислая хромовокалиевая соль, выделяющая кислород в смеси с серной кислотою, служит отличным окисляющим средством. Для такого же окисления могут служить и весьма многие окисленные соединения, если взять вещество такое, как уголь или водород, способное легко соединяться с кислородом. Если нака-

ливать с углем или водородом, например окислы меди, железа, свинца и многих других металлов, не разлагающиеся при действии жара, то кислород этих окислов переходит к углю или водороду, а металлы, бывшие в окислах, получаются в металлическом виде, что и составляет ту реакцию восстановления, которая была исследована еще алхимиками и которою пользуются в большинстве случаев для получения металлов. Таким образом кислород, взошедший в соединение, может переходить из одного соединения в другое, и потому соединение с кислородом совершается не только на счет свободного кислорода, но и на счет кислорода соединенного.

Многие виды окисления, или соединения с кислородом, совершаются, сверх того, в присутствии губчатой платины или других пористых тел; так, например, спирт, не изменяющийся на воздухе при обыкновенной температуре и в кислороде растворяющий этот кислород довольно в значительном количестве, но не изменяющийся даже под влиянием растворенного кислорода, этот спирт окисляется очень легко в прикосновении различных пористых тел. В этом отношении особенно известна губчатая платина. Такое же действие производят и другие порошкообразные тела, например окись хрома в том виде, как она получается при прокаливании хромовоаммиачной соли. Даже уголь обладает этою способностью, потому что представляет массу пористую. Окисление, происходящее в присутствии этих веществ, зависит от того, что они сгущают в себе кислород воздуха. Они производят сгущение не только одного кислорода, но и многих других газов, и в этом сгущенном виде газы, лишенные до некоторой степени своей упругости, вступают в соединения гораздо легче, чем в упругом газообразном состоянии. От этого многие газы, неспособные непосредственно гореть и соединяться с кислородом газообразным, соединяются с кислородом сгущенным в порах платины. Так, сернистый газ, образующийся при горении серы, соединяется в присутствии накаленной губчатой платины с новым количеством кислорода и дает твердое тело, называемое серным ангидридом. Здесь происходит, так сказать, сжатие и кислорода и взятого газа, и в этом сгущенном виде они соединяются.

Выводы. Кислород свободный находится в воздухе в смеси с азотом, соединенный — почти всюду, составляет около половины всей массы тел земной поверхности.

Он выделяется растениями, поглощается животными. Дыхание животных есть медленное горение.

Из воздуха получается просачиванием чрез каучук и чрез накаливание таких твердых веществ, которые легко происходят (из окиси бария,

смеси перекиси марганца с едким натром, полухлористой меди и др.) чрез поглощение кислорода воздуха и потом его выделяют.

Из воды выделяется кислород на солнечном свете хлором и при электролизе.

Кислород образуется при накаливании некоторых окисей (ртути, серебра), всех перекисей (чаще марганца и бария) и некоторых кислот (серной) и солей. Из последних чаще всего употребляется бертолетова и двухромовокалиевая соль.

Кислород образуется при смешении некоторых кислородных веществ, например перекиси водорода с окисью серебра, даже при обыкновенной температуре.

Кислород есть газ постоянный, мало растворимый, [его] удельный вес по отношению к водороду 16.

При обыкновенной температуре многие тела медленно окисляются, т. е. соединяются с кислородом, но при накаливании очень многие даже горят.

Горение в кислороде дает высшую температуру, чем в воздухе.

Окисление совершается, кроме горения, медленно, а также и косвенным путем с помощью окислительных веществ в момент выделения и при помощи пористых тел. Сюда относятся тление, гниение, ржавление и т. п.

Для начала горения требуется определенная температура. Продолжается горение на счет отделяющегося при нем тепла.

При горении водорода образуется вода. При зажигании смеси водорода с кислородом происходит взрыв.

Пламя есть место горения паров и газов. Яркость его зависит от находящихся в нем накаленных тел.

Для окисления часто употребляют азотную и хромовую кислоты и губчатую платину.

Седьмая глава

ОКИСЛЫ

Обширное распространение окислов в природе, легкое образование и резкие химические свойства многих из них, так же как и многие технические их применения, заставляют обращать большое внимание на этот класс веществ. Чтобы иметь об них общее представление, рассмотрим те, которые произошли в опытах, описанных в прошлой главе. Мы видели, кроме водорода, горение угля, серы и фосфора (металлоидов) и металлов: натрия, магния и железа. Знаем уже, что при этом горении происходят окислы, что те же окислы можно получить разными путями, упомянем еще, что многие находятся и в природе.

При горении угля и серы получаются газообразные окислы, в первом случае не пахучий, во втором случае образуется газ неприятно пахучий. Его запах слышен, когда горит сера, и известен каждому. Если серы и угля взять избыток, то часть их останется после горения, потому что ограничено (в склянке) количество кислорода, с которым они могут соединяться. Тогда в сосуде, служившем для горения, будет оставаться разве немного свободного кислорода, а вместо него получится газообразный окисел. Это можно доказать тем, что горящая лучина или свеча, погруженная в такой сосуд, будет в нем тухнуть. Образовавшиеся окислы не поддерживают горения, но уже и не горят.

При горении фосфора и натрия получаются тела твердые, растворимые в воде, а потому, если в сосудах, служивших для горения, будет на дне вода, происходящие окислы соединяются с нею и растворяются в ней. Если кислород был совершенно сух, то после горения фосфора и натрия получатся твердые тела, которые с водою легко соединяются, образуя гидраты (стр. 180).

Железо и магний дают при горении окислы, в воде почти нерастворимые. Окисел первого металла красно-бурого цвета, второго — белого. Первый сходен с ржавчиной, второй с магнезией, как всякий знает.

Водород при горении дает воду — жидкость. Так, между окислами есть тела во всех трех состояниях. Вообще о физических свойствах окислов нельзя сказать что-либо общее. Даже отношение свойств окисла к свойствам простых тел весьма различно. Так, летучий металл магний дает окисел нелетучий, а нелетучий уголь дает окисел летучий — газ; водород, соединившись с кислородом, образует жидкость, а твердая сера — газ.

Мы, впрочем, не о физических свойствах окислов и намерены говорить здесь, а об их химических, т. е. об тех реакциях, в какие они вступают.

Одни из них не способны соединяться с другими окислами или соединяются только с немногими и образуют тогда непрочные соединения, с отделением весьма малого количества тепла; другие, напротив того, вступают в соединения с некоторыми окислами и обладают вообще значительной химической энергией. Окислы, неспособные к соединениям с другими или обладающие этой способностью в незначительной мере, называются **безразличными**, их примером могут служить перекиси, об которых было упомянуто ранее. Перекиси характеризуются тем, что заключают в себе по крайней мере часть кислорода в таком состоянии, что он легко выделяется из соединения; мы видели пример этому в накаливании перекиси марганца. Такой же точно пример представляют перекиси водорода, бария, свинца. Некоторые из перекисей способны соединяться с другими окислами, но преимущественно с такими, которые способны подвергаться дальнейшему окислению. При этом можно предполагать, что перекись отдает часть своего кислорода другому окислу и, раскислившись, т. е. потерявши часть кислорода, образует соединение с другим окислом, образовавшимся после соединения с кислородом перекиси. Так, например, бурая перекись свинца поглощает сернистый газ, образуя бесцветное вещество, которое может быть получено также из низшей степени окисления свинца и высшей степени окисления серы, так что здесь нельзя видеть способности самой перекиси вступать в соединение. Действительно, как мы увидим далее, окислы аналогических веществ вступают в аналогические соединения, а перекись свинца соединяется только с теми окислами, которые способны подвергаться дальнейшему окислению, с теми же, которые вполне окислены, она не соединяется. Правда, что перекиси способны давать соединения с некоторыми окислами,

но эти соединения непрочны. Другой разряд безразличных окислов составляют такие окислы, которые хотя и не выделяют легко своего кислорода, но, однако, неспособны к соединениям; но таких очень немного. Примером их может служить так называемая окись углерода, тело газообразное, образующееся при горении угля, если угля будет избыток. Она содержит вдвое менее кислорода, чем углекислый газ. Окись углерода не способна прямо соединяться с другими окислами; но зато она, подобно простым телам, как мы увидим далее, образует разнообразные соединения, так что может быть считаема сложным радикалом.

Другой разряд окислов распадается, по крайней мере в крайних своих примерах, на две главные группы. Члены каждой группы между собою не соединяются, но соединяются с членами другой группы. Представителями одной группы окислов могут служить окислы, образованные металлами: магнием, натрием, кальцием и т. п. Представителями другой группы могут служить окислы, образованные неметаллическими телами: серою, фосфором, углем, при их горении в кислороде и вообще при соединении с ним. Если мы возьмем, например, окисел кальция, или известь, и станем приводить в прикосновение с окислами второго рода, то происходит весьма легко соединение. Так, например, если смешать окись кальция с окислом фосфора, образующимся при его горении, то при слабом нагревании происходит соединение, с большим отделением тепла. Если в тот газ, который получается из угля и серы, положить кусок извести, то происходит поглощение этих газов, и образование соединений происшедших окислов с известью. Если чрез накаленные куски извести станем пропускать пары серного ангидрида, получающегося при соединении сернистого газа с кислородом (стр. 257), то эти пары поглощаются известью, и образуется вещество, называемое серноизвестковой солью, или гипсом. Окислы первого рода, соединяющиеся с окислами металлоидов, называются **основными окислами** или **основаниями**, общеизвестными представителями которых и может служить известь. Окислы второго рода, способные соединяться с основаниями, называются **ангидридами кислот** или **кислотными окислами,** представителем их может служить серный ангидрид, образованный чрез соединение серы с кислородом и чрез присоединение к полученному сернистому газу еще нового количества кислорода, посредством пропускания смеси сернистого газа с кислородом чрез накаленную губчатую платину. Углекислый газ, фосфорный ангидрид, сернистый газ — все суть кислотные окислы, потому что способны соединяться с такими

окислами, как известь, или окисел кальция, магнезия, или окисел магния, натр, или окисел натрия, и т. п.

Если данное простое тело образует один основной окисел, то он называется **окисью;** таковы, например, окись кальция, окись магния, окись калия. Окисями называют также и некоторые безразличные окислы, если они не обладают свойствами перекисей и в то же время не имеют свойств кислотных ангидридов; такова, например, окись углерода, о которой выше упомянуто. Если простое тело образует два основных окисла (или два безразличных окисла, не имеющих характера перекисей), то низшая степень окисления называется *закисью*; значит, в закиси будет меньше кислорода, чем в окиси. Так, например, при накаливании меди в печах при доступе воздуха происходит увеличение в весе меди и поглощение кислорода; пока на 63.5 части меди поглотится не более 8 весовых частей кислорода, образуется красная масса, именно закись меди; но если накаливание продолжать и доступ воздуха увеличивать, то поглощается на 63.5 части меди до 16 частей кислорода и образуется черная окись меди. Иногда для различения степеней окисления употребляют измененное прилагательное, происходящее от названия простого тела, образовавшего окись: ... *ною* окисью называют высшую степень окисления, а ... *истою* окисью — низшую степень окисления. Так, например, железистая окись и железная окись — все равно что закись и окись железа, но последнее обозначение, удобное в некоторых частных случаях, не может быть проведено чрез все случаи; так, например, для ртути неудобно произвести названия закиси. Если данное простое тело образует один ангидрид, то его название составляют из прилагательного, произведенного от имени простого тела, кончая его на *ный* и из слова *ангидрид*. Такое название придают и тем кислотным окислам, которые содержат наиболее кислорода. Для низших степеней окисления прилагательное, предшествующее слову ангидрид, оканчивают слогами: *ати-стый*, *истый*, *оватый*, если образуются 4 окисла (например хлорноватистый, хлористый, хлорноватый и хлорный ангидриды). Если происходит меньшее число ангидридов, то избирают для низших степеней окисей одно из приведенных окончаний; так, например, для серы употребляют названия: сернистый и серный ангидриды. Если происходят два ангидрида, то низшую степень окисления называют ... *истый*, а высшую ... *ый* ангидрид, например марганцовистый и марганцовый ангидриды.

Необходимо заметить, что некоторые простые тела образуют окислы всех трех главных родов, т. е. безразличные, основные и кислотные; таков,

например, марганец, о т образует закись, окись, перекись, марганцовистый и марганцовый ангидриды; хотя некоторые и неизвестны в отдельном виде, а только в соединениях, и при этом всегда существует та особенность, что основные окислы заключают меньше кислорода, чем перекиси, а перекиси — меньше, чем ангидриды кислот. Итак, относительно содержания кислорода нужно установить следующий общий нормальный порядок: 1) окислы основные: закись и окись, 2) перекиси, 3) ангидриды кислот. Для большинства простых тел, однако, неизвестно всех родов окислов, некоторые дают только всего одну степень окисления. Необходимо, сверх того, заметить, что существуют окислы, образованные соединением ангидридов кислот с основаниями или вообще окислов между собою. Собственно говоря, для каждого окисла, у которого есть и высшие, и низшие степени окисления, можно было бы допускать, что он образован чрез соединение высшей степени окисления с низшею; но такое предположение несправедливо в тех случаях, когда рассматриваемый окисел образует целый ряд самостоятельных соединений, тогда как окислы, действительно образованные чрез соединение двух других степеней окисления, таких самостоятельных или своеобразных соединений не дают, а во многих случаях распадаются на высшую и низшую степени окисления. Так как избыток кислорода, вступивший в соединение с данным телом, дает ангидрид кислоты (с водою он дает кислоту), и как многие простые тела (металлоиды), соединяясь с ним, дают точно только ангидриды кислот, то кислород и считается элементом, образующим кислоты, отчего он получил свое название. Мы увидим, однако, впоследствии, что есть кислоты такие, как хлористый водород, которые кислорода не содержат; узнаем, что органические кислоты обязаны своими свойствами не содержанию кислорода (ибо есть много тел более их богатых кислородом, а не кислот, как сахар, например), а элементам углекислого газа; поэтому вышеуказанная роль кислорода требует определенного толкования, без чего может вести к ложным представлениям.

Окислы как в свободном состоянии, так в особенности во взаимном соединении, очень часто встречаются и в природе, и в употреблении; оттого-то для них и составлена особая номенклатура. Но химические превращения с ними совершаются редко, в немногих только случаях; часто же подвергаются им и потому особенно важное значение имеют соединения многих окислов с водою. Большинство, если не все основные и кислотные окислы, или непосредственно соединяются с водою, или косвенным путем дают такие соединения, которые распадаются только на воду и на окислы этого рода. Мы уже знаем, что множество тел способны соединяться с водою; окислы обладают этой способностью по преимуществу, и здесь идет речь только о соединении с так называемой конституционной водою, т. е. об образовании *гидратов*. Как основные, так и кислотные окислы во многих случаях дают гидраты; мы уже видели этому пример в соединении извести и серного ангидрида с водою (стр. 179); также фосфорный ангидрид, окись натрия и калия способны соединяться с водою с отделением большого количества тепла. Чрез такое соединение происходят, значит, гидраты основные

и кислые. Кислые гидраты называются **кислотами,** потому что обладают кислым вкусом, если растворимы в воде; такие же кислоты, которые нерастворимы в воде, очевидно, не будут обладать вкусом, потому что это свойство принадлежит только веществам, в воде растворимым и могущим растворяться в слюне и действовать на нервы вкуса, рассеянные на языке. Уксус имеет кислый вкус именно оттого, что в нем заключается уксусная кислота; точно то же относится и до всех веществ, имеющих кислый вкус. Все они содержат кислоты, т. е. гидраты кислотных окислов. Но должно заметить, что не одни простые тела способны давать ангидриды кислот, а следовательно и кислоты; есть много сложных тел, которые при своем окислении и соединении с водою также дают кислоты. Это, впрочем, само собою понятно даже из самого порядка, в котором стоят ангидриды кислот по отношению к другим окислам. Это суть последние члены окисления, следовательно низшие члены окисления, низшие окислы; тела, значит, сложные, соединяясь с кислородом, могут давать ангидриды кислот. Та серная кислота, об которой нам приходилось упоминать уже много раз и об которой придется говорить весьма часто, потому что это есть кислота наиболее обыкновенная и в химической практике, и в техническом употреблении, есть не что иное, как гидрат, образуемый серным ангидридом чрез соединение его с водою. Но должно не забывать, что не все ангидриды кислот способны соединяться с водою и образовать прочные соединения; так, угольный ангидрид, или углекислый газ, как мы уже видели ранее, только растворяется в воде, не образуя с ней прочного соединения или гидрата. Точно то же самое должно сказать и об сернистом газе, или сернистом ангидриде. Кроме кислого вкуса, растворимые кислоты, или кислотные гидраты, обладают отличительною способностью изменять синий цвет некоторых растительных красок в красный. В этом отношении особенно замечателен и часто употребляется **лакмус** — синяя краска, извлекаемая из лишаев и употребляющаяся для окраски тканей; она дает синий настой с водою. Этот синий настой от прибавления кислоты краснеет. Бумага, окрашенная лакмусом, или, что еще лучше, пропускная, или неклееная, бумага, пропитанная раствором лакмуса, употребляется обыкновенно для открытия присутствия кислоты; такая бумага, нарезанная на полоски, носит название реагентной бумажки. Погружаемая в кислоту, она тотчас краснеет, и эта реакция может служить для открытия некоторых кислот в самом ничтожном количестве. Если 10 000 весовых частей воды смешать с 1 частью серной кислоты, то окрашивание еще совершенно ярко; разбавляя

еще в 10 раз водою, можно видеть весьма заметное окрашивание. Чтобы приготовить, однако, такую лакмусовую бумагу, которая была бы весьма чувствительна для открытия кислот, нужно употреблять некоторые предосторожности, а потому мы и приводим описание тех приемов, которые нужно для этого употребить.

Лакмус продается в виде синих комков или плиток. Берут, например, 100 г его. Его должно истолочь, облить чистою холодною водою в склянке, взболтать и слить воду, повторяя это раза три. Это служит для промывания, для удаления легко растворимых подмесей, особенно щелочей. Промытый пересыпают в колбу, обливают 600 г воды, нагревают и нагретый настой оставляют на несколько часов в покое в теплом месте. После того цедят и полученный раствор разделяют на две части. Одну половину смешивают с несколькими каплями азотной кислоты, чтобы получился слабокрасный цвет, а потом обе половины смешивают, к смеси прибавляют спирта и так сохраняют в открытых склянках (в закрытых легко портится). Такой настой прямо может быть употребляем в дело, — он от кислот краснеет, от щелочей синеет. Если его выпарить, то получается масса, растворимая в воде и сохраняющаяся без изменений неопределенно долгое время. Для получения бумажек, окрашенных лакмусом, берут крепкий раствор лакмуса, коим пропитывают чистую неклееную (пропускную) бумагу, сушат, разрезывают на полоски и употребляют для открытия кислот. Синяя бумажка краснеет от кислот. Для открытия щелочей приготовляют точно такие же бумажки красного цвета, употребляя раствор лакмуса чуть окрашенный в красный цвет при помощи нескольких капель кислоты; если кислоты взять много, то получится нечувствительная бумага. Лакмусовые, или реагентные бумажки должны быть хорошо высушены и сохраняемы в хорошо закупоренных склянках. Они имеют и техническое применение на заводах для открытия щелочей и кислот в растворах. Такие кислоты, как серная, окрашивают лакмус, особенно его настой, в кирпично-красный цвет, а такие, как угольная кислота, в слабокрасный, винный цвет. Употребляют также реагентные бумаги желтого цвета, окрашенные настоем куркурумового корня в спирте. Они буреют от щелочей, а от кислот вновь становятся желтыми. Многие синие и другие растительные краски также могут служить для открытия кислот и щелочей, например настой васильков, кошенили, фиалок, кампешевого дерева и др.

Основные окислы, соединяясь с водою, дают гидраты, из которых, однако, весьма немногие растворимы в воде. Те, которые растворяются в воде, обладают щелочным вкусом, т. е. вкусом, свойственным щелоку, или отвару золы; их зовут **щелочами.** Мыльная вода, содержащая в себе, между прочим, раствор таких гидратов, имеет всем известный вкус, свойственный щелочам. Щелочи, кроме того, обладают свойством восстановлять синий цвет красной лакмусовой бумаги, полученный чрез действие на лакмусовую бумагу кислоты, и потому красная лакмусовая бумага служит точно так же для открытия щелочи, как синяя для открытия кислоты. Примером наиболее обыкновенных основных гидратов может служить известь, пога-

шенная водою; она растворяется в воде; правда, требует для раствора большое количество воды, но все-таки дает раствор, имеющий ясно щелочный вкус, и весьма легко изменяет красный цвет лакмуса в синий. Гидраты окиси калия и натрия составляют примеры основных гидратов, весьма легко растворяющихся в воде. Это суть истинные щелочи, называемые обыкновенно едкими, потому что они действуют весьма сильно на ткани животные и растительные. И кислоты, и щелочи, по крайней мере растворимые, принадлежат к деятелям наиболее энергическим, изменяющимся и изменяющим большинство тел, потому действующим ядовито на жизнь растений и животных и употребляющимся в практике для многих химических превращений.

Итак, окислы способны между собою соединяться и с водою. Вода сама есть окисел и не безразличный, потому что она способна, как мы видим из предыдущего, соединяться и с основными и с кислотными окислами; она есть представитель целого ряда окислов **промежуточных**, способных соединяться и с основными и с кислотными окислами. Таких окислов немало; они, подобно воде, соединяются и с ангидридами основными, и с ангидридами кислот, например, окись свинца, окись алюминия, окись олова и т. п. Они соединяются с окислами обоих родов; некоторые при этом образуют более прочные соединения с окислами основными, другие с окислами кислотными, т. е. в одних преобладает больше основный характер, в других кислотный; но тот и другой в них существует. Из всего этого можно заключить, что все окислы относительно способности соединяться друг с другом могут быть расположены в один непрерывающийся ряд; на одном краю этого ряда стоят окислы, не обладающие способностью соединяться с основаниями, т. е. щелочные, на другом кислотные окислы; а в промежутке будут помещаться те, которые соединяются и с теми и с другими, а также и между собою. Но чем далее удалены члены в этом ряду, тем более прочные соединения между собою они образуют, тем энергичнее действуют они друг на друга, тем большее количество тепла отделяют при взаимном соединении, тем яснейший имеют химический характер. Вода есть истинный промежуточный окисел; с другими промежуточными окислами она прямо не соединяется; так, она не соединяется ни с глиноземом, ни с кремнеземом, ни с окисью свинца; но гидраты этих окислов могут быть получены путем косвенным, двойного разложения.

Мы сказали выше, что основные и кислотные окислы соединяются между собою, но они редко реагируют друг на друга; это зависит от того, что большинство их представляет тела твердые или газообразные, т. е. находятся в состоянии, наименее

удобном для реакции. Газообразно-упругое состояние нарушается вообще с трудом, потому что требуется преодолеть упругость, свойственную газовым частицам; твердое состояние характеризуется неподвижностью частей; для химической же реакции необходимо прикосновение, а следовательно и перемещение, подвижность. Если твердые окислы нагревать, а в особенности если их плавить, то тогда взаимная их реакция совершается уже с удобством. Но такого рода превращения встречаются не часто и в природе происходят редко. В немногих только огненных процессах приходится иметь с ними дело. Таково, например, образование стекла; его окислы соединяются между собою в расплавленном виде. Но когда окислы соединились с водою и в особенности когда они образовали гидраты, растворимые в воде, то тогда подвижность их частей весьма значительно увеличивается, и в этом-то виде взаимнодействие окислов обыкновенно исследуется. Основной гидрат весьма легко реагирует с кислотным гидратом, а промежуточный гидрат с теми и другими. Обыкновенно такое взаимнодействие происходит при обыкновенной температуре легко и быстро, так что этого рода реакции относятся к разряду таких, которые совершаются необыкновенно легко и потому употребляются и в практике весьма часто и в природе совершались и совершаются на каждом шагу, потому что вода есть окисел, всюду распространенный. И мы теперь рассмотрим взаимнодействие окислов в состоянии гидратов, не забывая при этом, что вода сама по себе есть окисел с определенными, исследованными нами уже свойствами, а потому она и имеет немалое влияние на ход тех превращений, в которых участвует.

Если мы возьмем кислоту в определенном количестве и, прибавив к ней настоя лакмуса, окрасим ее в красный цвет, предварительно разбавив водою, то прибавление к ней щелочного раствора не будет первоначально изменять красного цвета лакмуса; но наступит пора, когда красный цвет будет изменяться в фиолетовый и прибавление нового количества щелочи или щелочного раствора произведет, наконец, перемену в цвете жидкости, которая получится синею, щелочною. Такое изменение в цвете лакмуса есть следствие образования нового соединения. Реакция эта называется **насыщением** кислоты основанием или обратно. Раствор, в котором произошло насыщение кислых свойств кислоты щелочными свойствами основания, носит название **среднего** или **нейтрального** раствора. Такой раствор хотя и произошел из смеси основания с кислотою, однако не оказывает на лакмус реакций ни кислоты, ни основания, но многие другие признаки кислоты и щелочи сохраняются

в полученном растворе. При таком определенном смешении кислоты со щелочью замечается, кроме перемены в цвете лакмуса, нагревание, т. е. отделение тепла, что уже одно может служить указанием на то, что здесь совершается химическое превращение. И действительно, если выпаривать полученный фиолетовый раствор, то из него выделится по удалении воды не кислота и не щелочь, взятые для взаимнодействия, а вещество, не обладающее ни кислотными, ни щелочными свойствами, обыкновенно твердое и кристаллическое, имеющее солеобразный вид; это есть **соль** в химическом смысле. Она произошла, значит, от взаимнодействия кислоты на щелочь и притом при определенном отношении кислоты со щелочью. Вода, взятая здесь для растворения, не имеет другого значения, как только для облегчения хода реакции. Мы видели уже, что и ангидрид кислоты способен соединяться с основным окислом. При этом соединении происходит то же самое вещество, такая же точно соль, как и при взаимнодействии кислоты на щелочь, т. е. гидратов между собою. Значит, соль есть соединение определенных количеств основания и ангидрида кислоты, или соль есть вещество, образующееся при взаимнодействии кислоты и щелочи. При этом последнем взаимнодействии должна выделяться вода, если образуется вещество такое же, как и чрез соединение безводных окислов между собою. Для того чтобы показать, что при взаимнодействии кислотного и щелочного гидратов действительно выделяется вода, заменим воду другим промежуточным гидратом, например глиноземом или окислом цинка. Возьмем раствор глинозема в серной кислоте; он будет иметь, как кислота, кислую реакцию, следовательно сообщит красный цвет лакмусу. С другой стороны, возьмем раствор того же глинозема в щелочи, например в едком кали. Этот последний, как щелочь, будет иметь щелочную реакцию, будет красный цвет лакмуса превращать в синий. Прибавим такой щелочной раствор глинозема к кислому до тех пор, пока ни щелочной, ни кислой реакции на лакмус не будет происходить, тогда произойдет образование соли, составленной из ангидрида и окиси калия. При этом, как и при взаимнодействии гидратов, выделится промежуточный окисел, т. е. глинозем. Его выделение здесь будет очень ясно видно, потому что глинозем нерастворим в воде, а его соединения с кислотою и щелочью, точно так же и взаимное соединение щелочи с кислотой, т. е. соль, растворяются в воде, а потому при смешении растворов глинозема в кислоте и в щелочи выделяется глинозем. Но он выделяется не в безводном виде, а в виде гидрата, если взаимнодействие совершилось в водяном растворе, что показывает, что самый глинозем способен соеди-

няться с водою. Как в этом случае при образовании соли выделяется глинозем, т. е. промежуточный окисел, подобный воде, так точно при взаимнодействии гидратов щелочных и кислотных выделяется вода, но только выделение воды, когда действуют в водяных растворах, не заметно. Примеры образования солей из кислот и оснований из гидратов легко наблюдать, и очень часто такие способы применяются в практике. Если взять, например, нерастворимый в воде окисел магнезии, то он легко растворяется в растворе серной кислоты, и при выпаривании получается вещество солеобразное, горькое, как все соли магнезии, и известное всем под именем английской, или горькой соли, употребляемой как слабительное. Если едкий натр, получающийся, как мы видели (стр. 198), при действии натрия на воду или чрез действие воды на окись натрия (или продукт горения натрия в кислороде), если этот едкий натр, щелочь, влить в растворе в склянку, где сожигался уголь, или пропустить в раствор едкого натра тот углекислый газ, который происходит при столь многих обстоятельствах, то в растворе получается угленатровая соль, или сода, о которой мы говорили несколько раз (стр. 175) и которую часто употребляют на заводах и приготовляют в большом виде. Так, разные основания и кислоты образуют неисчислимое множество разнообразнейших солей.

Итак, соль по отношению к гидратам можно определить как продукт действия кислоты на щелочь с выделением воды; значит, при образовании соли из щелочи и кислоты происходит двойное разложение: образуется соль и вода. Если же действует ангидрид на щелочь или кислота на основание, то также выделяется вода и образуется соль. Но те же соли иногда могут получаться из основного и кислотного окислов, и тогда очевидно, что выделения воды не будет.

Взаимнодействие гидратов и способность их образовать соли может служить к определению характера таких гидратов, которые не растворимы в воде. Положим, дан гидрат неизвестного характера, и он не растворим в воде; следовательно, его реакцию на лакмус испытать невозможно; тогда его смешивают с водою и к такой смеси прибавляют кислоты, например серной или какой-либо другой. Если взятый гидрат был основной, то произойдет или непосредственно, или при нагревании взаимнодействие и образуется соль. В некоторых случаях такая образующаяся соль растворяется в воде, и чрез это можно уже тотчас видеть, что произошло соединение нерастворимого основного гидрата с кислотою, в результате чего получается растворяющееся соляное вещество. В тех же случаях, когда образующаяся соль не растворима, вода теряет кислотную реакцию после прибавления кислоты, конечно, если кислоты прибавлено не в избытке, и потому можно узнать, чрез прибавление кислоты, имеет ли данный гидрат основной характер. Примером таких гидратов может служить большинство основных гидратов, например гидрат окиси меди, свинца, цинка и т. д. Если кислота не действует на взятый нерастворимый гидрат, то он не имеет

основного свойства, и потому необходимо испытать, не представляет ли он характер кислотного гидрата. Для этого точно так же поступают с ним, только берут вместо кислоты щелочь и наблюдают, не происходит ли при этом растворения или не исчезает ли щелочный характер после прибавления щелочи. В этом последнем случае заключают, что образуется нерастворимая соль из кислоты и прибавленной щелочи. Таким, например, образом можно доказать, что гидрат кремнезема, или окиси кремния, есть кислота, потому что он растворяется в щелочах, но не растворим в кислотах. Если имеют дело с промежуточным гидратом, не растворимым в воде, то замечают взаимнодействие и с кислотою, и тогда, когда взята щелочь. Таков, например, гидрат глинозема, который растворяется и в едком кали и в серной кислоте. Но должно, однако, не забывать, что некоторые гидраты не соединяются между собою или образуют весьма непостоянные соединения. Это относится особенно к гидратам промежуточным; например, глинозем не соединяется ни с кислотными, ни с щелочными гидратами, имеющими не резкие свойства, подобно тому как вода не соединяется ни с угольным, ни с сернистым ангидридом.

Вышеприведенным способом можно узнать кислотный и основной характер не только гидратов, но и всяких окислов. Основной окисел способен реагировать с кислотою, причем выделяется тоже вода, бывшая в кислом гидрате, и, обратно, кислотный ангидрид действует на щелочный гидрат с выделением воды и образованием соли. Так, например, кремнезем, или окись кремния, растворяется при расплавлении в едком кали с выделением воды; так, окись меди растворяется в серной кислоте с выделением воды и образованием соли. Но должно заметить, что промежуточные гидраты в безводном состоянии нередко обладают большим упорством к образованию солеобразных соединений; так, глинозем, или окись алюминия, в безводном виде встречающаяся в природе и образующая кристаллическое вещество, не растворяется в этом виде ни в растворе щелочи, ни в растворе кислоты. Чтобы перевести его в растворимое состояние, нужно сплавить, измельчить в мелкий порошок и сплавлять с некоторыми неизменяющимися в жару, например щелочными, соединениями.

Степень сродства или химической **энергии**, свойственной окислам и их гидратам, не одинакова; некоторые крайние члены ряда обладают ею в бо́льшей мере; действуя друг на друга, они отделяют огромное количество тепла; действуя на промежуточные гидраты, они также отделяют еще тепло и нередко в значительной мере, как мы видели в соединении извести и серного ангидрида с водою. В таких случаях образуются соли прочные, трудно разлагаемые и нередко обладающие весьма характерными свойствами. Не таковы соединения промежуточных окислов между собою и даже с крайними окислами. Сколько бы мы не растворяли глинозема в серной кислоте, мы не насытим кислотных свойств серной кислоты; во всяком случае полученный раствор будет иметь кислую реакцию. Точно так же, какое бы количество его не растворяли в едкой щелочи, во всяком случае получится щелочный раствор. Если к раствору глинозема в серной кислоте прибавить какого-нибудь из крайних основных окислов, то глинозем выделится из соединения, и это выделение будет здесь ясно видно по образованию нерастворимого гидрата глинозема. Точно так же, если к раствору глинозема в щелочи мы будем прибавлять какой-либо кислоты, также глинозем будет выделяться; значит, он весьма непрочно удерживается в соединении и с основным и с кислотным гидратом, и об этом можно заключить уже из того, что при растворении глинозема в кислоте отделяется весьма мало тепла. В этом отношении степень энергии различных окислов может служить лучшею их характеристикою.

Чрез взаимнодействие кислот и щелочей или окислов получаются соли, составляющие **определенные** соединения окислов. Соли составляют тот пример определенных химических соединений, который и в истории и в практике науки чаще всего служит к утверждению понятия об определенных химических соединениях. Действительно, все признаки (стр. 173) определенных химических соединений ясно видны в образовании солей. Так, при определенном отношении окислов происходят соли, при образовании их отделяется теплота, характер окислов и многие физические их свойства скрываются в солях. Так, газообразный угольный ангидрид образует твердые соли, упругость газа совершенно исчезла при переходе в соль. Но есть и здесь переход к неопределенным химическим соединениям, бо́льшая или меньшая прочность соединения, как увидим впоследствии.

По отношению прочности, действию на реагентную бумажку и по количественному отношению кислого и основного гидратов между собою различают кислые, основные и средние соли. Кислою называют такую соль, которая содержит более кислоты, чем средняя соль. Такие **кислые соли** обыкновенно непрочны, разлагаются при накаливании легко и показывают кислую реакцию посредством лакмусового раствора, если кислота и основание, в них входящие, энергичны. Не должно, однако, забывать, что средние соли, образованные кислотою энергическою и основным гидратом, мало энергическим, имеют также кислую реакцию, например серномедная соль или медный купорос, образованный серною кислотою и гидратом меди, есть средняя соль, потому что есть единственная, которая получается чрез взаимнодействие этих гидратов. Кислые соли, судя по этому, не имеют определенного совершенно резкого характера: в некотором смысле и медный купорос есть кислая соль. Но, однако, во всех тех случаях, когда между двумя гидратами образуется только одна соль, ее считают всегда среднею. Основные и кислые соли различают только тогда, когда происходит из одного и того же основания и кислоты несколько солей. Основною солью называют такую, в которой преобладает или находится в бо́льшем количестве основание. Основные соли иногда имеют щелочную реакцию; впрочем, щелочную реакцию имеют и средние соли, в том случае, если основание энергично, а кислота весьма мало энергична, каковы, например, борная, фосфорная и угольная кислоты. Среднюю реакцию имеют в некоторых случаях и кислые соли, если основание энергично, а кислота слаба, как, например, кислая углекалиевая соль имеет среднюю реакцию на лакмус, а средняя соль показывает щелочную реакцию. Итак, не реакция на лакмус, но относительное количество основного и кислотного гидратов, вступивших в состав соли, дают возможность, до некоторой степени по крайней мере, различать три вышеупомянутые рода солей. В том случае, когда кислота и основание, образующие соль, энергичны, различить среднюю, кислую и основную соль очень легко; впрочем, основных солей в таком случае не получается. Гидраты калия и натрия, извести и барита не дают основных солей, а они именно и принадлежат к наиболее энергическим основаниям. Средние соли, ими образованные, представляют большое постоянство и легко образуются. Кислые соли происходят в немногих случаях и представляют при энергической кислоте всегда кислую реакцию. Если одно из вышеуказанных оснований будет насыщено кислотою, то получается средняя соль; например, из едкого натра и серной кислоты получается сернонатровая соль, которая при испарении легко может быть получена в кристаллическом виде и, очищенная кристаллизацией, показывает среднюю реакцию на лакмус. Но если к раствору этой соли прибавить столько кислоты, сколько взято было или сколько пошло для ее образования, и такой раствор выпаривать, то остаются кристаллы, которые содержат избыток кислоты, в растворе имеют кислую

реакцию, при нагревании выделяют серную кислоту и составляют пример кислых солей. Это будет кислая сернонатровая соль. Менее энергические основания, как, например, окислы свинца, меди, обыкновенно не дают кислых солей; даже и окислы кальция, бария, магния таких солей не образуют. Напротив того, такие окислы, как меди и свинца, легко дают основные соли. Если окись меди растворить в кислоте, например уксусной или азотной, но в таком количестве, чтобы кислая реакция еще сохранилась, то при испарении получится средняя соль, имеющая обыкновенно и кислую реакцию, но отличающаяся постоянством относительно состава и свойств. Впрочем, такие соли способны растворять еще дальнейшее количество основания и образовать основную соль. В этой основной соли количество основания обыкновенно в два и три раза более, чем в средней соли. Здесь применяется точно так же тот закон кратных отношений, какой мы видели при соединении с кристаллизационною водой. Можно даже думать, что присоединение основания и кислоты к средней соли составляет нечто подобное присоединению к ней кристаллизационной воды. Это видно из той непрочности, какая свойственна кислым и основным солям. Впрочем, и всякая соль не есть тело, обладающее большим постоянством; ни одна соль еще не переведена в пар без разложения. Все почти самые постоянейшие соли оказываются довольно легко разлагаемыми действием жара; даже такие соли, как сернонзвестковая соль, или гипс, или сернонатровая соль действием жара легко разлагаются. Если их накаливать при той температуре, при которой железо плавится, соль вполне теряет элементы серной кислоты; остается известь, а сернонатровая соль теряет элементов серной кислоты более, чем основания, и потому после прокаливания приобретает щелочную реакцию, хотя первоначально была средней солью. Здесь конечно проявляется бо́льшее сродство, чем при соединении с кристаллизационною водою; оттого температура разложения выше, но это зависит и от свойств самой кислоты. Летучие окислы дают соли, легче разлагающиеся; менее летучие — труднее разлагаемые; а нелетучие разлагаются легче, чем предыдущие, если находятся в соединении с более летучим окислом. Так, например, окисел кремния, или кремнезем, составляет кислотный окисел совершенно нелетучий, соли которого или соединения с основаниями при действии жара разлагаются таким образом, что часть основания улетучивается, если основание способно улетучиваться. Таким образом при первом понятии о солях нельзя еще строго различать понятия кислой, средней и основной соли, и только при дальнейшем изложении, когда количественный состав солей мы узнаем с большею подробностью, только тогда можно будет установить более точное различие этих трех классов солей. Говоря об этих родах солей, нельзя не упомянуть еще о так называемых **двойных солях**, которые образуются обыкновенно или одним основанием и двумя кислотами, или двумя основаниями и одною кислотою, или несколькими основаниями и несколькими кислотами. Такие соединения получаются иногда простым смешением нескольких солей, обладают нередко весьма большим постоянством в твердом виде, даже гораздо бо́льшим постоянством, чем простые соли, и имеют нередко характерные свойства, не принадлежащие основаниям и кислотам. Из двойных солей наиболее известная в практике есть двойная соль, образованная серною кислотою и окислами калия и алюминия. Это квасцы, кристаллизующиеся весьма легко из водных растворов, с содержанием кристаллизационной воды, в формах весьма определенных, правильной системы. Такие двойные соли представляют нередко ясное доказательство того, что они образованы подобно соединениям с кристаллизационною водою; так, например, горькая, или английская соль, как мы видели в главе 4-й, содержит в себе 120 частей безводной соли, 126 частей воды по весу. Если к этой

соли прибавить сернокалиевой соли, то тогда образуются кристаллы, содержащие также кристаллизационную воду, и состав этой соли оказывается таким, что на 120 [частей] безводной серномагнезиальной соли приходится 174 сернокалиевой соли, а воды кристаллизационной только 108 частей по весу. Значит, 18 частей кристаллизационной воды здесь заменились 174 сернокалиевой соли. Некоторые двойные соли, как кислые, так и основные, характеризуются непостоянством, подобным непостоянству соединений с кристаллизационною водою. Квасцы [например] легко разлагаются и даже в растворе посредством диализа (стр. 30). Из раствора квасцов чрез перепонку высачивается в воду не только сернокалиевая соль, но даже и серная кислота.

Судя по предыдущему, соль есть соединение ангидридов или окислов основного и кислотного или результат действия гидратов этого рода друг на друга с выделением воды. Но соли могут быть получены и иными способами. Припомним, что окислы основные образуются металлами, а кислотные часто металлоидами. Металлы же и металлоиды способны между собою соединяться, а чрез окисление таких соединений происходят нередко соли; так, например, железо весьма легко соединяется с серою, получается сернистое железо; на воздухе оно способно притягивать его кислород, в особенности же при возвышенной температуре или в прикосновении воды. Чрез это происходит такая соль, какая может произойти чрез соединение окислов железа и серы между собою или гидратов того и другого рода. Значит, нельзя сказать и полагать, что в соли находятся элементы окислов и что соль непременно содержит в себе два рода окислов. Этот же самый вывод можно получить, изучая различные другие способы образования солей. Так, например, многие соли вступают в двойное разложение с металлами, причем действующий металл заступает место того, который находится в соли. Если возьмем раствор серномедной соли, или медного купороса, и опустим в него железную пластинку, то весьма скоро железная пластинка покраснеет, оттого что покрывается выделившеюся медью; но на место каждой частицы выделившейся меди становится или поступает в соль железо. С другой стороны, если некоторые соли разлагаются при действии жара, оставляя окислы, то другие, напротив того, разлагаясь, оставляют металлы. Так, например, при накаливании известковых солей остается всегда известь, а при накаливании или разложении действием жара серебряных солей — серебро. Это связано, конечно, с бо́льшим или меньшим постоянством относительно жара самих окислов. Окись кальция, или известь, при действии жара не разлагается, окись же серебра разлагается; но нередко выделяется при этом несвободный кислород, как бы следовало, если бы соль разлагалась сперва на окисел серебра и ангидрид кислоты и еслиб потом оставшийся окисел серебра разлагался на кислород и металл. Так, например, щавелевосеребряная соль при накаливании и даже при ударе разлагается весьма легко, оставляя металлическое серебро и образуя только углекислый газ, нисколько не давая кислорода. Таким образом происхождение солей из окислов есть один способ их образования; а есть, кроме того, много других, и потому нельзя утверждать, что соль есть не что иное, как соединение двух окислов между собою. Мы видели, например, что в серной кислоте можно заменить непосредственно водород цинком и что чрез это образуется серноцинковая соль; так точно и во множестве других кислот водород можно заменить цинком, железом, калием, натрием и целым рядом металлов, с ним сходных, и получить соответственные соли. Водород в воде кислоты заменяется в этом случае металлом; получится из гидрата соль. Можно, конечно, это представить себе и так, что при этом из воды, находящейся в кислоте, получается окисел металла, а водород выделяется, и что полученный окисел соединяется

с ангидридом кислоты, бывшей в соединении с водою. Но подобное представление будет уже потому не верно, что такие металлы, как цинк и железо, при обыкновенной температуре не разлагают воды с выделением водорода, а на кислоты действуют с выделением водорода весьма легко; значит, они действуют в этом случае не на воду, входящую в состав кислоты, а прямо на самую кислоту, иначе они бы не выделили водорода из кислоты при обыкновенной температуре. В этом смысле соль можно определить таким образом, что **соль есть кислота, в которой водород заменен металлом.** Такое определение будет уже гораздо более точно, чем вышеприведенное, потому, что относится непосредственно к простым телам, а не к соединениям с кислородом. Оно показывает только, что кислота и соль, в сущности, составляют соединения одного разряда, с тем различием, что в первой находится водород, а во второй металл. Такое определение еще и в том отношении более точно, чем первое определение солей, что оно относится совершенно точно и к таким кислотам, которые не содержат в себе кислорода, а мы увидим далее, что есть ряд и таких кислот. Такие элементы, как хлор и бром, образуют с водородом соединения, в которых водород можно заменять металлом и получать вещества, по своим реакциям и по внешнему характеру сходственные с солями, образованными окислами. Такова, например, поваренная соль, которая может быть получена чрез замену в хлористом водороде водорода металлом натрием совершенно точно так же, как сернонатровая соль получается чрез замену в серной кислоте водорода тем же металлом натрием. Внешний вид получающихся продуктов, их средняя реакция, даже их соляный вкус показывают их взаимное сходство; так же как кислая реакция, способность насыщать основания, способность выделять водород с некоторыми металлами, их кислый вкус представляют общие свойства, принадлежащие хлористому водороду и серной кислоте. Из всего этого можно вывести такое заключение, что соль можно получить и определять различным образом. Конечно, не в определении дело; необходимо только познакомиться с общими методами образования известных соединений, каковы соли, а способы-то образования солей весьма различны. Впрочем, такое определение, как последнее, данное нами, представляет в себе много общего и может удовлетворять всем почти свойствам солей.

Соли, образованные каким-либо образом, представляют ту весьма важную особенность, что подвергаются легко при известных условиях двойным разложениям, именно такого рода двойным разложениям, что **металлы**, в них находящиеся, **меняются местами**. Такая мена металлов происходит между солями в том случае, когда чрез подобную мену может образоваться или более летучее соединение, или менее растворимое соединение, если взаимнодействие происходит в первом случае при нагревании, а во втором в растворе. Примером первого рода разложений может служить действие нелетучей серной кислоты на соли, образованные кислотами, способными улетучиваться, например уксусною, азотною и т. п. В серной кислоте роль металла занимает водород воды, потому что серная кислота образована водою и кислотным ангидридом, а именно серным. Если мы действуем серной кислотою на соль летучей кислоты, то водород и металл этой соли меняются местами. Если на место металла во взятой соли поставить водород, то получится кислота, потому что соль есть кислота, в которой водород замещен металлом, следовательно кислота есть соль, в которой металл заменен водородом, или, короче сказать, **кислота есть водородная соль**. Итак, в этом случае водород серной кислоты и металл соли меняются местами и получаются соль серной кислоты и кислота, соответствующая изъятой соли. Так, из уксусных солей можно получать уксусную кислоту, из солей азотной кислоты азотную. Но такое разложение идет только тогда до конца, когда при этом производится нагревание, удаляющее образую-

щуюся летучую кислоту. Без этого удаления реакция до конца не идет. Мы увидим в дальнейших примерах множество таких случаев, когда кислоты именно получаются этими общими способами. Как водород может менять место с металлами, так и два металла, находящиеся в солях, могут между собою меняться местами; но это происходит уже не вследствие летучести, потому что соли, вообще говоря, нелетучи или при улетучивании разлагаются, но происходит это вследствие возможности образования нерастворимого соединения. В предыдущем случае причину реакции должно искать в упругости могущего образоваться пара летучего соединения, в разбираемом же случае причину хода реакции должно видеть в сцеплении могущего образоваться нерастворимого соединения. Так, если смешать растворы азотносвинцовой соли и серной кислоты, то произойдет перемена мест между свинцом первой соли и водородом второй соли, потому что может образоваться нерастворимая серносвинцовая соль. Если мы возьмем вместо серной кислоты другую ее растворимую соль, например серноцинковую, то между цинком этой соли и свинцом азотносвинцовой соли произойдет опять перемена мест, потому что может образоваться нерастворимая серносвинцовая соль. Для того, чтобы такие двойные разложения совершались, необходимо действовать в растворах. В расплавленном состоянии разложения совершаются иначе, чем в растворах, потому именно, что не специальный характер, а отношение к обстоятельствам или условия влияют на направление реакции.

К основным свойствам солей нужно прибавить еще и то, что они способны при **действии гальванического тока** более или менее легко **разлагаться**. Разложение это бывает весьма разнообразно в результате, смотря по тому, возьмем ли мы раствор или расплавленную соль. Но все разложения солей можно представить себе таким образом, что на электроотрицательном полюсе появляется металл (как при разложении воды или ее смеси с серною кислотою — водород), а на положительном полюсе (где кислород из воды) появляются все остальные части соли, т. е. кислород и ангидрид кислоты. Если мы будем действовать, например, на сернонатровую соль в водяном растворе, то на электроотрицательном полюсе появится натрий, а на положительном полюсе кислород и ангидрид серной кислоты. Но в растворе будет иное, потому что натрий, как мы знаем, разлагает воду с выделением водорода и с образованием едкого натра; следовательно, на отрицательном полюсе будет выделяться водород и появляться едкий натр, а на положительном полюсе серный ангидрид тотчас соединяется с водою и образует серную кислоту; следовательно, около этого полюса будет образоваться кислота и выделяться кислород. Такого рода разложения весьма легко наблюдать, если в изогнутую в виде буквы V трубку (фиг. 44) налить раствора сернонатровой соли и в обе ветви опустить электроды; подкрашивая соль лакмусовым настоем, можно легко будет видеть, что на отрицательном полюсе раствор лакмуса будет синеть от образующегося едкого натра, а на положительном полюсе краснеет от образующейся серной кислоты. В других случаях, когда выделяющийся металл не способен разлагать воды, он будет выделяться в свободном виде. Таково, например, разложение серномедной соли: на цинковом полюсе появляется медь и, значит, водорода не будет, если только вместе с солью не разлагается и вода и образующаяся серная кислота; на положительном же полюсе будет появляться кислород и серная кислота; если ее не насыщать, то она, по основному свойству растворов, будет диффундировать во всю жидкость и дойдет, наконец, до меди, отложившейся на отрицательном полюсе, и будет на нее действовать. Но если на положительном полюсе, на котором она прежде всего является, укрепить медную пластинку, то выделяющийся кислород будет окислять медь и окисел меди будет растворяться в образующейся на этом

полюсе серной кислоте, и потому на положительном полюсе медь будет растворяться, а на отрицательном осаждаться, т. е. произойдет как бы перенесение меди с положительного полюса на отрицательный. На этом основана гальванопластика, т. е. осаждение металлической меди на электроде, имеющем определенную форму и фигуру, чрез что и получается медный оттиск того изображения, которое было поставлено на отрицательном полюсе. В других случаях разложения солей действием гальванического тока могут получаться обстоятельства гораздо более сложные; так, если металл, входящий в соль, способен образовать высшую степень окисления, то на положительном полюсе может образоваться такая высшая степень окисления при содействии отделяющегося на нем кислорода. Это совершается, например, при разложении солей серебра, свинца и марганца действием гальванического тока, причем образуются перекиси этих металлов. Если металл, выделяющийся на отрицательном полюсе, способен действовать на соль, находящуюся в растворе, то это действие может совершаться около этого полюса, и таким образом явления весьма значительно усложняются во многих случаях действия тока на соли. Но все явления, известные до сих пор, могут быть выражены вышеприведенным правилом, что от действия тока соли разлагаются на металл, появляющийся на отрицательном полюсе, и на все то, что с ним соединено, что и является на положительном полюсе. Такое разложение солей действием гальванического тока совершенно согласно с тем, что все сложные соединения разлагаются в тех или других обстоятельствах от действия тока. Соли же как соединения сравнительно мало прочные подвергаются этому разложению наиболее легко.

Соли принадлежат к разряду тел, давно известных в практике и потому изученных во многих отношениях издавна. Впрочем, первоначально смешивали понятие об основаниях, кислотах и солях; ныне же их можно обобщить таким образом, что кислота есть водородная соль или соль, в которой металл заменен водородом, а щелочь есть соль, в которой на место ангидрида кислоты находится вода. В половине 17 столетия Глаубер первый произвел несколько известных солей. До тех пор большинство солей получалось из естественных источников, и та соль, о которой мы говорили, именно сернонатровая соль, получила название, от имени этого химика, глауберовой соли. Руэль различил средние, кислые и основные соли, показал влияние их на растительные цвета; но он еще смешивал многие соли с кислотами; впрочем, и ныне мы должны считать всякую кислую соль кислотою, потому что в кислой соли содержится водород, способный заменяться металлами, т. е. водород кислоты. Боме оспаривал мнение Руэля об разделении солей, утверждая, что только средние соли суть истинные, а что основные суть простые смеси средних солей с основаниями, а кислые с кислотами, полагая, что одним промыванием можно отнять от них кислоту или основание. Руэлю в средине прошлого столетия принадлежит, однако главная заслуга изучения солей и распространения в своих увлекательных лекциях учения об этом роде соединений. Он, как и большинство химиков того времени, не пользовался при своих исследованиях весами, а довольствовался одним изучением качеств. Однако первые весовые исследования солей были сделаны Венцелем около того же времени. Он жил в Саксонии и вскоре был сделан управляющим Фрейбергскими рудниками. Венцель изучил двойные разложения солей и заметил, что при двойном разложении средних солей всегда получается средняя же соль. Путем взвешивания он доказал, что это происходит оттого, что для насыщения данного количества любого основания употребляются такие относительные количества разных кислот, которые способны насыщать и всякое другое основание. Взявши две средние соли, например сернонатровую соль и азотноизвест-

ковую, смешаем их вместе в растворах. При этом произойдет двойное разложение, потому что образуется мало растворимая серноизвестковая соль. Сколько бы мы ни прибавляли каждой из солей, все-таки средняя реакция сохранится; следовательно, чрез замену металлов не нарушается средний характер солей; значит, то количество серной кислоты, которое насыщало натр, достаточно для насыщения извести, и то количество азотной кислоты, которое насыщало известь, достаточно для насыщения натра, содержавшегося в соединении с серною кислотою в сернонатровой соли. Венцель, повидимому, даже был убежден в том, что вещество не пропадает в природе, и на основании этого в своем «учении о сродстве» он делал поправки результатов своих исследований, если замечал, что полученные им величины менее тех, которые он взял. Хотя Венцель и вывел совершенно точно закон относительно двойного разложения солей, но он еще не определил тех количеств, в которых кислоты и основания действуют друг на друга. Это сделано было в самом конце прошлого столетия Рихтером. Он старался определить весовые количества оснований, насыщающие кислоты, и кислот, насыщающих основания, и достиг до чисел уже довольно верных, хотя его выводы и неверны. А именно, он утверждал, что количества оснований, насыщающих данную кислоту, изменяются в арифметической прогрессии, а количества кислот, насыщающих данное основание, — в геометрической. Вслед за тем Рихтер открыл осаждение металлов из солей посредством других металлов и заметил, что при этом средняя реакция растворов не нарушается. Он определил и те весовые количества металлов, которые заменяют друг друга в солях. Он указал, что медь вытесняет серебро из солей, что цинк вытесняет медь и целый ряд других металлов. Те количества металлов, которые способны заменять друг друга, названы были **эквивалентами**, т. е. равнозначными количествами. Этим понятием определилось уже, что соль есть нечто постоянное, в чем один металл может заменяться другим.

Учение Рихтера не имело последователей, потому что он хотя и верил истинам, открытым Лавуазье, но, однако, держался еще флогистонного воззрения, вследствие чего его изложение очень темно. Труды шведского ученого Берцелиуса освободили данные Венцеля и Рихтера от неясности прежних основных понятий и привели к толкованиям в смысле мнений Лавуазье. Если бы Берцелиус с своими точными опытами и со своим языком, простым и ясным, и с понятиями, вполне согласными с идеями Лавуазье, не если бы Берцелиус не взялся вновь за предмет, отчасти разработанный Венцелем и Рихтером, то их труды пропали бы совершенно, потому что за высказанными выше выводами они заключали в себе целый ряд мало точных соображений и наблюдений не вполне верных. Прилагая к солям то, что вывел в этом отношении Берцелиус целым рядом исследований, замечательных по точности, должно вывести следующий закон эквивалентов: всякий металл заменяет в кислоте одну весовую часть водорода своим эквивалентом, ему вполне свойственным, а потому если металлы заменяют друг друга, то веса их относятся между собою в отношении эквивалентов. Так, например, на место 1 части водорода становится 23 части натрия 39 частей калия, 12 частей магния, 20 частей кальция, 28 частей железа 108 частей серебра, 33 части цинка и т. д., и потому, если цинк вытесняет серебро, то на место 108 частей серебра становится 33 части цинка или на место 33 частей цинка становится 23 части натрия и т. д. Это выражалось тогда другим законом, в сущности, однако, тождественным с этим. Формула закона была такая: в средних солях данной кислоты между количеством кислорода в основании и количеством кислорода в ангидриде кислоты существует всегда постоянное отношение. Тождество этих выводов будет поня но из следующего соображения. Если в кислоте водород заме-

няется эквивалентами металлов, то то же самое эквивалентное отношение существует и при замене водорода воды металлами. Если натрий вытесняет водород из воды, то на место 1 весовой части водорода становится 23 весовых части натрия; если водяные пары разлагаются цинком, то на место 1 части водорода становится 33 весовых части цинка и т. д. Следовательно, на эквивалентное количество водорода и металлов в их окислах будет заключаться одно и то же количество кислорода. Если водород заменяется эквивалентом металла в кислоте, то это можно выразить таким образом, что водород воды, заключающейся в кислоте, заменяется эквивалентным весом металла, и, следовательно, образуется вместо воды окисел металла, содержащий то же количество кислорода, как и вода, а потому если в данном количестве кислоты содержались вода с n частями кислорода и ангидрид с m частями кислорода, то при замене водорода воды металлом или одного металла другим кислород воды будет переходить от одного металла к другому, но его будет оставаться всегда n частей на m частей кислорода в ангидриде кислоты.

Учение об эквивалентах было бы совершенно просто, если бы каждый металл и каждое простое тело давало только одну степень соединения с кислородом, или один окисел. Он усложняется тем, что многие металлы дают несколько степеней окисления, следовательно, представляют в различных степенях окисления различные эквиваленты; таково, например, железо: существуют окислы, заключающие железо, в которых эквивалент 28; это соли, образованные закисью, и другой ряд солей, в которых эквивалент железа равен $18^2/_3$, т. е. заключающие меньше железа, следовательно больше кислорода, и соответствующие высшей степени окисления — окиси железа. Правда, что первые образуются легко чрез прямое действие металлического железа на кислоты, а вторые происходят только при дальнейшем окислении образующихся соединений, но это только в этом частном случае. При меди, ртути и олове в различных обстоятельствах происходят соли, отвечающие разным степеням окисления этих металлов, и потому многие металлы имеют два эквивалента в различных своих солях, т. е. в солях, отвечающих разным степеням окисления. Чрез это понятие об эквиваленте усложняется, и каждому простому телу нельзя придать одного определенного эквивалентного веса. Поэтому изображать состав солей на основании знания их эквивалента еще нельзя, и потому понятие об эквивалентах, играя весьма важную роль в историческом отношении, представляет при более полном изучении фактов химии только вводное понятие, подчиненное более высшим, с которыми мы впоследствии познакомимся.

С историею солей долго были связаны судьбы теоретических воззрений химии. Яснейшее представление об этом предмете ведет свое начало от Лавуазье и было особенно строго развито Берцелиусом. Это представление называется **дуализмом.** Все сложные соединения, а соли по преимуществу, представлялись состоящими из двух частей. Соли представляли себе как соединение основного окисла (основания) с кислотным (т. е. с ангидридом кислоты, его тогда называли кислотою), гидрат же представляли как соединение безводного окисла с водою. Такое выражение употребляли не только для того, чтобы выразить обыкновеннейший способ получения этих веществ (было бы совершенно верно), но также и для выражения того внутреннего распределения элементов, которым предполагали объяснять все свойства названных соединений. В серномедной соли предполагали две ближайшие составные части: окись меди и серный ангидрид. Это есть гипотеза. Ее развитие состояло в так называемой **электрохимической теории,** которая предполагает, что две составные части удерживаются во взаимной связи потому, что одна часть (в солях основания) имеет

электроотрицательные свойства, а другая (ангидрид кислоты) положительные. Обе части притягиваются, как тела, обладающие противоположными электричествами. Объяснение электролиза тогда выходило, повидимому, весьма просто: на положительном полюсе скоплялось электроотрицательное вещество, а на отрицательном положительное, по тому же закону полярных электричеств, какой лежит в основе всего представления. Это, конечно, новая гипотеза. Понятия дуализма применимы ко многим случаям, но не ко всем. Действительно, ток действует на разные соли в различных случаях неодинаково. Из одних в растворе выделяет на отрицательном полюсе металл (например соли меди), из других водную окись (соли калия, натрия). Поэтому уже гораздо вероятнее то представление, что одну часть соли составляет металл, а другую все то, что входит в нее, кроме металла. Действительно, тогда будут понятны оба случая. В тех, где появляется на отрицательном полюсе водяная окись, всегда входит металл, разлагающий воду и образующий при этом водную окись, щелочь, основание. Притом разложение расплавленных солей током дает всегда металл, а потому последнее представление о составе и разложении солей (оно выражено на стр. 275) более вероятно, чем предположение о составе солей из оснований и ангидридов кислот. Это представление называют **водородною теориею кислот**. Сущность его состоит в том, что причину кислотных свойств признают не в том, что кислота содержит ангидрид и воду, а в том, что в ней находится водород, способный замещаться металлами и с ними меняться местами при двойных разложениях. Этот водород при разложении током выделяется на отрицательном полюсе, как и металлы, заступающие в солях его место. Подтверждают это тем, что есть такие кислоты, как хлористый водород, которые кислорода не содержат, а следовательно не заключают воды и ангидрида. Оттого понятие о кислоте расширяется и обобщается. Но и так называемая водородная теория кислот есть гипотеза дуалистическая, она даже не противоречит электрохимической и скорее есть только ее изменение. Дуализм ведет начало от Руэля и Лавуазье, электрохимическое представление развивал с особою силою Берцелиус, а водородную теорию кислот Деви и затем Либих.

Эти гипотетические представления облегчали и обобщали изучение сложного предмета, давали опору в суждениях, но было почти безразлично удобно следовать тому или другому из противоречивых представлений, когда речь шла об солях. Но эти же соображения переносили на все другие вещества, на все сложные тела. Дуализм отыскивал во всех сложных телах две составные части, полярно противоположные, ход химических реакций стремился выразить электрическими или тому подобными различиями. Если цинк вытесняет водород из кислоты, то заключали, что он более электроположительный элемент, чем водород, а между тем забывали, что водород может в других обстоятельствах вытеснять цинк, например при накаливании из окиси цинка. Хлор и кислород считали полярно противоположными водороду, ибо они легко с ним соединяются. А между тем, и тот и другой способны замещать водород, и, что особенно характерно, чрез замену водорода хлором углеродистые соединения нередко не изменяются ни в химическом характере, ни даже во внешней форме, как то открыли Лоран и Дюма. Эти соображения и факты колеблют дуализм и особенно электрохимическую систему. Не в полярном различии тел, а в совокупном влиянии всех элементов на свойства образуемого соединения стали искать потом объяснения известных реакций. Это есть отрицание предыдущих гипотез.

Такое отрицание, однако, не ограничилось одним разрушением шатких основ предшествовавшего, оно выступило с учением новым, положило основание всему современному направлению нашей науки. Это учение носит название **унитарного учения**, т. е. такого, которое в сложном теле

строго признает совокупное влияние всех элементов, отрицает в нем существование раздельных и противоположных составных частей, смотрит, например, на серномедную соль как на известное соединение меди, серы и кислорода, отыскивает затем сходственные по свойствам и реакциям соединения и, сопоставляя их, стремится выразить влияние каждого элемента на совокупность свойств его соединения. Оно достигает в большинстве случаев системы рассмотрения, сходной с теми, какие получаются при гипотезах вышеназванных, но в некоторых частных случаях практические выводы унитарного учения идут прямо в разрез с понятиями дуализма и их следствиями. Такой случай встречается особенно часто при рассмотрении более сложных соединений, чем соли, особенно органических, т. е. соединений, содержащих углерод. Отыскав сходственные тела, унитарное учение распределяет их на группы, избирается между ними одно наиболее известное за **тип**, изучает общие всей группе реакции и свойства и относит их к типу. Так, вода по этому учению есть тип окислов. Но не в этом, хотя и весьма важном возвращении от искусственной систематики к естественной, главная заслуга и сила унитарного учения. Оно при простом взгляде на обширный запас сведений о реакциях типических тел успело при первом своем появлении выставить новый, важный закон, внесло в науку новое понятие, а именно понятие *о частице*, с которым мы вскоре познакомимся. Вывод закона и понятия частицы оправдался на деле во множестве случаев и это послужило поводом к тому, что большинство химиков нашего времени оставило дуализм и приняло унитарное учение, лежащее в основе и всего предлагаемого мною труда. Проповедниками унитарного учения должно считать Лорана и Жерара.

Рассматривая, относительно образования окислов и солей, роль воды, мы видим, что она представляет до некоторой степени тип всех соединений этого рода; основания представляют воду, в которой водород заменён металлами; ангидриды кислот представляют воду с заменой водорода металлоидами или в некоторых случаях металлами же. Но так как существуют разные степени окисления, то, значит, водород воды может замещаться различным количеством других простых тел или, что все равно, различные количества водорода могут замещаться эквивалентным весом различных тел, чрез что и образуются различные степени окисления. Так как в кислотных ангидридах, судя по предыдущему, содержится наиболее кислорода, то, значит, они образованы с заменою большого количества водорода эквивалентом элемента. Гидраты основных и кислотных окислов можно представить так же, как воду, в которой часть водорода замещена металлом или металлоидом, или его соединением с кислородом, т. е. сложным радикалом. Последнее должно допустить, как мы увидим впоследствии, если только мы захотим сравнивать все окислы с водою. Соль в этом смысле будет вода, в которой часть водорода замещена металлом, а другая — или металлоидом, или сложным радикалом, заключающимся в ангидриде кислоты. Конечно, такое представление воды как исходного соединения для обзора всех других кислородных соединений представляет некоторое искусственное построение; но оно имеет много естественного, потому что многие окислы, как мы видели, могут быть получены из воды чрез замену в ней водорода различными другими простыми телами. Все это заставляет обратить большое внимание на состав воды, тем более, что это есть вещество, играющее в природе весьма важную роль.

Химическая номенклатура. В древности и во времена алхимиков тела получали названия, большею частью совершенно лишенные всякой рациональности. Давались нередко названия, производимые от имен лиц, открывших данное вещество, или составлялись названия из греческих и латинских слов, выражающих какие-либо свойства данного тела. Эти

последние названия составляются и ныне для простых тел, вновь открываемых, или для таких сложных или мало исследованных соединений, которые, однако, требуют своего наименования. В то время когда химия изменилась введением учения Лавуазье, во Франции составлена была номенклатура химических соединений, основной принцип которой состоит в том, что каждому простому телу придается свое название, а названия всех сложных тел составляются из двух слов, выражающих содержание известных простых веществ в данном сложном теле. Для таких сложных тел, которые состоят только из двух простых тел, или для так называемых двоїіных соединений, подобного рода простые названия очень легко составляются на всех языках, в особенности если два тела соединяются не во многих отношениях. Так, например, соединение хлора с серебром называется хлористым серебром; его можно было бы назвать и серебристым хлором, но обычай, введенный французскими химиками еще во времена Лавуазье, требует, чтобы название металла всегда составляло существительное, а из неметаллического тела составляется определяющее слово в виде прилагательного или в какой-либо другой форме. Во всяком случае тогда, когда два тела соединяются в одном отношении, тогда составить название веществу весьма легко; но затруднение уже является и в том случае, если два тела соединяются между собою во многих пропорциях. Самое яснейшее выражение для таких случаев получается чрез обозначение количественного отношения между соединяющимися веществами; так, например, хлор с фосфором дает два соединения, и на данное количество фосфора в одном из соединений имеется такое количество хлора, что относится к количеству хлора в другом соединении, как три относится к пяти, и потому весьма естественно назвать первое соединение трехххлористым фосфором, а второе пятихлористым фосфором. Так точно легко выразить словами состав двух соединений ртути с хлором, называя их однохлористою и двухлористою ртутью. Этими словами, ясно обозначается, что во втором соединении вдвое более хлора, чем в первом соединении на данное количество ртути. Уже затруднительнее выразить такие отношения, в которых количество одного элемента по отношению к другому не выражается целым числом: так, например, железо с хлором дает два соединения, и если в первом, содержащем менее хлора, принять количество последнего равным единице, то во втором на то же количество железа, как и в первом, будет хлора в полтора раза более, чем в первом соединении. Такие соединения еще можно назвать, употребляя слово *полуторный* или *двутрех* . . . так, например, можно назвать первое соединение хлористым железом, а второе полуторахлористым или двутрехххлористым железом. Но когда отношения будут сложнее, тогда нет возможности составить название или получаются имена, чрезвычайно неудобные для произношения. Такой случай существует, например, для углерода с водородом. Таких соединений чрезвычайно много, и отношения между количествами каждого элемента весьма сложны, для того чтобы названием было возможно выразить такие отношения, не употребляя каких-либо условных выражений. Заметим при этом, что условились выражать именем существительным или металл, или такое тело, которое при разложении данного сложного тела является на отрицательном полюсе, как металлы при разложении солей или двойных своих соединений. Оттого соединение серы с водородом называется сернистым водородом, а не водородистой серой; а соединение хлора с серой называется хлористою серой, а не сернистым хлором. Для всех двойных соединений в дальнейшем изложении мы будем держаться, где только возможно, вышеприведенных правил. Кислородные соединения, как видно уже из предыдущего, имеют свою номенклатуру; их называют вообще *окислами*, и между окислами различают: окиси, закиси, перекиси, анги

дриды, и всем им придают прилагательные с различными окончаниями: *истый, стая, ная* и т. п., как объяснено выше. Этим условно обозначают с большим удобством те степени различия, какие полезно выразить в самом наименовании тела, чтобы его название сразу выражало характер тех химических превращений, к которым данное вещество способно. Употребляя для других двойных соединений названия, выражающие только состав, мы даем гораздо меньше, чем дает название, составленное для сходственных кислородных соединений. Говоря, что марганец дает однофтористый и двуфтористый марганец, мы выражаем этим только содержание фтора в разных его соединениях с марганцем; называя же кислородные соединения марганца одно закисью, а другое перекисью марганца, мы выражаем гораздо больше, потому что условились называть перекисью такой окисел, который не имеет способности соединяться с кислотами и заключает больше кислорода, чем окислы, способные соединяться с кислотами; а между тем в перекиси марганца заключается кислорода как раз вдвое более, чем в закиси марганца, так что мы бы назвали, аналогично с общею номенклатурою, первое соединение однокислородистым марганцем, второе двукислородистым марганцем. Это, конечно, выражало бы гораздо меньше, чем те названия, которые употребляются ныне. Сообразно этому нередко весьма выгодно составлять названия двойных соединений, имеющих соответственные окислы, согласно номенклатуре этих последних; так, например, железо дает два соединения с хлором: однохлористое железо и полуторахлористое, как и два окисла, способных соединяться с кислотами, а именно: закись и окись, и в этих последних количества кислорода относятся между собою точно так, как в вышеназванных хлористых соединениях. Сверх того, однохлористое железо действительно соответствует закиси, из нее легко получается, в нее легко превращается, а полуторахлористое соответствует точно так же окиси, и потому весьма полезно выразить в номенклатуре как окислов, так и других, им соответственных двойных соединений, ту аналогию в отношении, какая существует в действительности. Однохлористое железо в этом смысле можно назвать хлористым железом закиси и двухлористое — хлористым железом окиси. Этим мы придадим названиям других двойных соединений данного простого тела такую же ясность, какая свойственна названию окислов, образованных тем же телом. В этом отношении весьма полезно было бы изменить общеупотребляемое разделение окислов на закиси и окиси. Было бы полезно те и другие называть окисями и изменять только окончание прилагательного, составленного из названия того простого тела, которое дает окись и закись, совершенно аналогично с тем, как это делается для кислот и их ангидридов. Когда мы говорим, что фосфор дает фосфористый и фосфорный ангидриды, то нам при тех условных обозначениях, которые общеприняты, совершенно ясно, что в первом ангидриде меньше кислорода, чем во втором. Точно так же будет ясно, если мы назовем закись железа железистою окисью, а окись железа железною окисью. Тогда в номенклатуре основных и кислотных окислов будет одна и та же система; первые будут носить название окисей, а вторые ангидридов, и к этим существительным будет придаваться прилагательное, происходящее из названия того простого тела, которое соединено с кислородом. Это прилагательное кончается на *ный, ная*, когда образуется одна степень окисления или когда несколько, тогда такое окончание придается высшей степени окисления. Если образуется, сверх того, другая степень окисления, то ей придается название *истый, истая*. Для других степеней окисления придаются другие окончания: *атистый, новатый* и т. п. Например, можно было бы для окислов марганца употребить следующую номенклатуру. Марганец дает два основных окисла, низший должно назвать марганцовистою окисью, а высший марганцовою окисью;

затем марганец образует перекись и два ангидрида кислот; низший должно назвать марганцовистым ангидридом, а высший марганцовым. Для других двойных соединений данного тела можно нередко употреблять названия, в которых окончания дадут намек на сходство с известными окислами; так, например, соответственно фосфористому и фосфорному ангидридам существуют два соединения хлора с фосфором (а именно: трех- и пятихлористый фосфор); их можно было бы назвать хлористым фосфором и хлорным фосфором. Можно сказать относительно двух соединений железа с хлором, что железо образует хлористое железо и хлорное железо, соответствующие закиси и окиси, т. е. железистой окиси и железной окиси. В дальнейшем изложении мы будем приводить номенклатуру окисей ту, которая выражена в последних строках, но обыкновенно постараемся всегда ставить и ту номенклатуру окисей, которая наиболее в настоящее время употребима. Для других же двойных соединений будем употреблять как ту номенклатуру, которая упомянута в начале этой статьи, так и ту, о которой говорено в последних строках. Заметим, что в деле номенклатуры нельзя быть совершенно последовательным: есть известного рода обычаи, укоренившийся язык, от которых далеко отступить невозможно, иначе рискуешь быть непонятым даже теми, кто привык уже к химическому изложению. Из разных названий, более или менее рационально составленных, нужно избирать в данном случае не только такое, которое более ясно выражает особенности или состав данного вещества, но также и такое, которое не поражает ухо своим неудобством. Мы думаем, что номенклатуре химической до тех пор придется оставаться в невыработанном состоянии, пока не настанет в химии такая пора общей переделки понятий, какая была во времена Лавуазье. Химия находится еще в периоде, в котором общая переделка всех понятий вполне возможна, с этой переделкой многое уяснится, и тогда новые понятия повлекут за собой и новый язык, как во времена Лавуазье составился ныне господствующий химический язык.

Сообразно представлению о составе сложных тел из простых, легко дать двойным соединениям удобопонятные, хотя и условные названия; но в случае более сложных соединений, составленных из трех и четырех элементов, составление названий весьма затруднительно без какой-либо предвзятой идеи о распределении элементов в сложном теле.

Представим, что к окислу какого-нибудь металла присоединяется вода. В полученном теле будут заключаться металл, водород и кислород. Принимая во внимание то, что таких соединений может быть несколько, нельзя и думать составить название таких сложных тел из слов, означающих простые тела, входящие в это тело. Такое название было бы чересчур сложным и неудобным, и в то же время неясным. Тела, подобные вышеназванным, мы называем *гидратами*, т. е. водными соединениями — веществами, заключающими воду. Но это есть уже некоторого рода представление о распределении элементов в нашем сложном теле, потому что некоторые гидраты могут быть получаемы вовсе без содействия воды и могут распадаться, не давая воды. Вода есть только одна из форм тех продуктов, которые могут образоваться из вещества, содержащего водород и кислород. Так, например, фосфорноватистая кислота, или фосфорноватистый гидрат, распадается на фосфористый водород и фосфорную кислоту; а фосфорная кислота может быть получена не только из воды и фосфорного ангидрида, но также и из фосфористой кислоты чрез окисление. Если мы называем соединение хлора с водородом хлористым водородом, то мы имеем здесь полное право в настоящее время утверждать, что хлор здесь находится в соединении с водородом, потому что ни из каких других элементов не можем составить этого тела и ни на какие другие разложить его не в состоянии. Более сложное тело, например какую-нибудь соль, мы можем полу-

чить множеством путей и можем иногда разложить самыми разнообразными способами, а потому мы не можем утверждать, что в данной соли находятся основной и кислотный ангидриды. Тем не менее, однако, для простоты выражения необходимо составить номенклатуру по крайней мере обыкновеннейших сложных веществ. Язык есть выражение понятий, и в этом смысле названия, составленные на основании известных представлений, были бы самыми рациональными; но тогда пришлось бы менять химический язык с течением времени, потому что представление о составе сложных тел нельзя считать окончательно установившимся. В течение последних даже лет в этом отношении произошел переворот, который мы старались отчасти характеризовать на стр. 281, а потому пришлось бы иметь химическую номенклатуру, изменяющуюся, может быть, и в короткие периоды, потому что нынешнее состояние нашей науки еще не окончательно установившееся. Это дает повод требовать от химической номенклатуры такого рода выражений, которые бы по возможности не подчинялись никакому представлению о распределении элементов. Что касается до солей, то этого легко достигнуть, обращая внимание на условную номенклатуру окислов, приведенную выше. Исходя из этой номенклатуры, можно составить, однако, такую, в которой не будет проглядывать представление о том, что *соль* состоит из окислов — кислотного и основного. Основные окислы содержат в себе металл, а кислотные окислы, кроме кислорода, или металл, или металлоид. Поэтому название солей будет вполне ясно, если мы каждый раз будем употреблять слово соль. Этим последним словом выражается, так сказать, класс химических соединений, характеризующихся целым рядом своеобразных признаков. Присовокупляя к слову соль прилагательные, образованные из названия простых тел, входящих в состав кислотного и основного окислов, мы получим название соли, образованное из трех слов, сообразно тем трем элементам, которые входят в соль: металлу основания, радикалу кислоты и кислороду. *Соль* будет соответствовать кислороду, и потому название, содержащее в себе слово *соль*, будет уже соответствовать содержанию в этом веществе кислорода; так, например, медный купорос должно будет назвать серномедною солью, потому что медный купорос заключает в себе медь, из нее получается и ее может образовать; кроме того, он заключает в себе кислород и серу, что и видно в самом названии. Если данный элемент образует несколько кислот, то тогда, сообразно с бо́льшим или меньшим содержанием кислорода, в соли, составится и самое прилагательное, происходящее от названия элемента, дающего кислоту, служащую для образования соли. Так, например, сера дает, кроме серной кислоты, сернистую, и потому существуют соединения меди, серы и исклорода, из которых одно будет называться сернистомедною солью, а другое серномедною солью. Очевидно, что первая будет заключать меньше кислорода, чем вторая, точно так же, как и в сернистой кислоте меньше кислорода, чем в серной, или [в] сернистом ангидриде менее, чем в серном. Точно то же самое правило относится и до изменения окончаний в прилагательном, составленном из названия металла, если данный металл образует несколько оснований и они несколько разных солей. Так, например, железо, дающее два основания: закись и окись, будет давать со всякою кислотою две соли, например, с азотною кислотой — азотножелезистую и азотножелезную соли; вторая есть высшая степень окисления, содержит при прочных равных условиях, при одинаковом отношении между азотом и железом, больше кислорода. Должно заметить, что употребляют нередко номенклатуру солей, содержащую слово *кислый*; говорится, например, азотнокислая закись железа и азотнокислая окись железа. Эта последняя номенклатура имеет за собою преимущества давности ее употребления, потому что введена в большей части прежних

курсов химии на русском языке. Мы ее не употребляем по той причине, что в этой номенклатуре проглядывает уже ясно представление о том, что в состав солей входит кислота; кислотой же мы называем тело, содержащее в себе воду. Эта вода выделяется при образовании солей, по крайней мере многих, и потому в складе наших представлений нельзя допустить в названии солей слово *кислый*, потому именно, что существование кислоты мы не можем признать в составе большинства солей; только в тех случаях можно это прилагательное оставить, когда соль действительно образовалась с содержанием всех элементов, входящих в кислоту; но это случай частный, а не общий, а потому как общую номенклатуру прежнюю употреблять нам невыгодно. Предлагаемое нами видоизменение имеет за собою то преимущество, что составляемые названия солей кратче прежних; достаточно сравнить, например, название купоросов. Так, железный купорос по прежней номенклатуре называется сернокислою закисью железа, а по нашей — серножелезистою солью; медный купорос назывался сернокислою окисью меди, мы же его называем серномедною солью и т. д. В номенклатуре кислых солей, имеющих в действительности свойство кислот и содержащих, как последняя, водород, преимущество нашей номенклатуры еще яснее; так, например, кислая соль серной кислоты, заключающая в себе калий, по прежней номенклатуре называлась: кислая-сернокислая окись калия, а по нашей номенклатуре ее должно называть кислая сернокалиевая соль.[1] В практике, как и в общежитии, в аптеках и в торговле, на фабриках и заводах большинство обыкновеннейших тел носит технические названия; составление таких названий было случайное. Нередко они ведут свое начало от языка алхимиков, не заключают в себе рациональности и потому в научном изложении не могут быть последовательно употребляемы; но такие технические названия иногда так укоренились, что нельзя и думать о скором изменении языка в этом отношении, поэтому-то и неизбежно знакомиться рядом с химическими названиями и с теми, которые употребляются в практике.

Соли, содержащие несколько металлов или образованные несколькими окислами и кислотами, также и множество других, еще более сложных случаев химического соединения не могут быть подведены в настоящее время под строгую и простую номенклатуру. Обыкновеннейшие из многих соединений, употребляющиеся в практике, получили свое практическое наименование, которого во всех языках более или менее держатся. Таково, например, название квасцов, содержащих калий, алюминий, серу, кислород и водород. Это есть соль, содержащая кристаллизационную воду, могущая образоваться из глинозема, едкого кали и серной кислоты. Ее

---

[1] Необходимо заметить, что прежде называли кислотою то, что мы ныне называем ангидридом кислоты, и потому можно было составить при этом допущении названия соли, предполагая в ее составе кислоту. Мы не удерживаем этого языка потому, что кислотные окислы, или ангидриды, не имеют свойств кислоты, образуют кислоты только соединением с водою или в присутствии воды. Ангидриды даже не окрашивают лакмусовую бумагу без присутствия воды. Заметим еще, что прежние названия, употреблявшиеся в химии, составлены в подражание немецкой номенклатуре, но самые совершенные названия существуют и по сих пор во французской номенклатуре. Французской номенклатуре свойственны простота и краткость, которых можно было бы легко достичь и в нашем языке, если бы глубоко уже укоренившаяся прежняя номенклатура тому не препятствовала. Предложенная здесь номенклатура имеет ту выгоду, что понимается, как нам кажется, сразу и не представляет в практике затруднений.

можно бы назвать серноглиноземокалиевой солью, но такое и подобные названия не облегчают дела, а более запутывают его, и потому для таких солей и вообще случаев сложных мы будем употреблять или технические выражения, или описательное название, составленное на основании тех представлений о составе этих тел, какие вытекают из изучения их свойств. Это же самое касается до номенклатуры многих сложных углеродистых веществ. Все попытки составить рациональную номенклатуру даже для одних соединений углерода с водородом до сих пор не увенчались успехом, не вошли в химическую практику. Еще более затруднительно сказать что-либо общее о номенклатуре огромного числа соединений углерода, водорода и кислорода, которые, однако, имеют большое практическое значение. Здесь приходится ограничиться названиями наиболее краткими и наиболее употребляемыми в технической и научной литературе. В деле научной номенклатуры немаловажную роль играют составления такого рода названий, которые бы не представлялись чересчур далекими от тех, какие вкоренились в обычай. Употребляя хотя и рациональные, но, однако, необычные названия, всякий рискует быть непонятым не только теми, кто начинает изучение, но и теми, которые уже знакомы с предметом.

Выводы. Окислы разделяются на безразличные, основные (основания) и кислые (ангидриды кислот). Первые не соединяются с другими окислами или образуют с ними непрочные соединения. Последние же между собою соединяются, образуя соли.

Основания и ангидриды кислот образуют гидраты, которые, будучи растворимы, образуют едкие щелочи или кислоты. Между крайними примерами щелочей и кислот стоят в промежутке (по свойствам) другие основные и кислотные гидраты.

Вода есть промежуточный окисел между основными и кислотными.

Если простое тело дает окислы различных родов, то в основных менее кислорода, чем в перекисях и ангидридах кислот, а в последних более, чем в безразличных окислах.

Кислоты изменяют синие растительные цвета (например лакмус) в красные, а щелочи переводят обратно в синие.

Соль есть кислота, в которой водород замещен элементом основания, обыкновенно металлом. Кислота в этом смысле есть водородная соль.

Нет оснований утверждать, что в соли заключаются два окисла — основной и кислотный.

Соли суть определенные соединения, но не улетучиваются без разложения, хотя многие кислоты летучи. Гальванический ток выделяет из них на отрицательном полюсе металл, а на положительном все прочее, но часто от второстепенных реакций действие тока более сложно.

Соли, особенно в растворах, способны вступать в двойные разложения между собою, с кислотами, щелочами, основаниями и металлами, причем металлы или водород с металлами меняются местами.

При мене металлов они действуют определенными количествами, постоянными для каждого из них. Эти количества называют эквивалентами и относят к одной весовой части водорода, имеющего наименьший эквивалент.

Между солями различают средние, кислые, основные и двойные.

Химическая номенклатура в настоящее время может быть рациональною только для простейших соединений.

Восьмая глава

ДВОЙНЫЕ РАЗЛОЖЕНИЯ ВОДЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЕЕ СОСТАВА

Если бы вода была тело простое, то она могла бы только вступать в соединения с различными другими телами, не могла бы разлагаться на два тела и с каким-либо другим простым телом давала бы только один ряд продуктов прямого с ним соединения. Но так как вода тело сложное, то она, кроме явлений прямого соединения, вступает в целый разряд явлений двойного разложения, во-первых, целиком, всею своею массою, а во-вторых, своими элементами: водородом и кислородом. Всею своею массою вода заступает место весьма немногих только тел. Напротив того, большинство других окислов и вообще других сложных тел заступает весьма легко ее место в соединениях. Гидраты оснований и кислоты легко взаимно реагируют, вытесняя воду. При этом даже часто выделяется тепло, а потому обратно для получения водного соединения нужно израсходовать или поглотить теплоту; а такие реакции, в которых необходимо прибавление тепла, совершаются уже не так легко, как реакции, развивающие теплоту.

Итак, вода принадлежит к таким окислам, которые легко заменяются другими, но не может легко вытеснить этих других окислов. Впрочем, в некоторых случаях она действует подобным образом. Так, например, азотновисмутовая соль при разбавлении большим количеством воды выделяет гидрат окиси висмута, или основную азотновисмутовую соль, т. е. соединение неразложившейся азотновисмутовой соли с гидратом окиси висмута. Азотновисмутовую соль можно представить, судя по предыдущему, содержащею окись висмута и элементы азотного ангидрида. Действие воды можно себе представить таким образом, что вода заменяет часть азотного ангидрида. Значит, в этом случае пред реакциею были взяты азотновисмутовая соль и вода, а после реакции получаются основная азотновисмутовая соль

и азотная кислота; два тела действовали, два происходят, что и составляет случай двойного разложения, по крайней мере в общепринятом смысле этих слов. Впрочем, этот случай можно себе представить иначе. Между азотною кислотою, происходящею во время реакции, и водою, которая действовала на азотновисмутовую соль, существуют сходство в составе и некоторые общие элементы, кислород и водород. Можно представить себе, что не сама вода заменяла азотную кислоту, а что мена происходила только между водородом и тем, что в азотной кислоте остается кроме водорода и части кислорода, или, как говорят, между водородом и остатком азотной кислоты. Тогда и такие случаи действия воды должно будет отнести к тем, в которых действует вода не всею своею массою, а только своими элементами, водородом и кислородом. Конечно, есть и такие случаи, где до некоторой степени несомненно, что вода всею своею массою заменяет некоторые другие тела, например случай растворения. Если, например, скипидар растворить в спирте и прибавить к такому раствору воды, то скипидар выделяется, а вода растворяется в спирте. Было неопределенное соединение скипидара со спиртом. На него действует вода. После смешения происходит скипидар и соединение спирта с водою. Такого рода двойные разложения совершаются на счет того, что вода имеет сродство растворимости к некоторым телам, в этом случае к спирту, но не растворяет или имеет, значит, малое сродство растворимости к другим телам, в нашем случае к скипидару, и потом спирту приходится избирать себе место между скипидаром и водою. Спирт, очевидно, способен растворять то и другое. Сродство его к скипидару и воде, однако, не одинаково. Смешиваясь с водою, спирт нагревается весьма значительно, сжимается, смешение происходит во всех пропорциях, всегда получается однородная смесь, значит сродство между спиртом и водою значительно. При растворении скипидара тепла отделяется весьма мало, даже происходит охлаждение. Сжатие ничтожное. Спирт легко насыщается скипидаром, растворяет его, значит, только до определенной меры. Из этого можно заключить, что сродство скипидара к спирту гораздо менее, чем спирта к воде, и потому вода вытесняет скипидар из его соединения со спиртом. Как ни просто это явление двойного разложения с первого раза, однако оно, в сущности, весьма сложно. Хотя спирт с водою смешивается во всех отношениях, но тем не менее первая порция прибавленной воды не выделяет или выделяет очень малое количество скипидара. Сколько бы мы много ни прибавляли воды, всегда часть скипидара все-таки остается в растворе. Значит, здесь спирт разделяется, так сказать, между двумя телами, с которыми образует неопределенные соединения:

одна часть его соединяется с водою, другая часть остается соединенною со скипидаром. Этот спиртоскипидарный раствор растворяется в водном спирте. Еще более сложны иногда те двойные разложения, в которых участвует не вся вода, а ее элементы.

Если бы можно было в таких случаях делать измерение, то количество спирта, находящееся в соединении с водою и скипидаром, вероятно бы оказалось зависящим не только от массы веществ, находящихся в присутствии, но также и от степени напряжения силы сродства. Это особенно ясно обозначается в тех случаях, когда существует сродство растворимости между каждою из входящих составных частей. Например, если мы возьмем воду, спирт и эфир, то каждая пара этих тел имеет некоторую степень сродства друг к другу, растворяется друг в друге в некоторой мере, но не в одинаковой. Спирт с эфиром растворяется во всевозможных пропорциях, значит растворимость значительна, хотя при таком растворении и развивается мало тепла, значит напряжение сродства меньше, чем при смешении спирта с водою. Вода с эфиром не смешивается во всех пропорциях, а растворяется только до определенного, незначительного предела. Значит, их взаимное сродство мало, но существует, а потому, если мы возьмем раствор спирта в эфире и будем прибавлять к нему воды, то при некотором разбавлении водою, т. е. при некоторой массе действующей воды, часть эфира выделяется, но не весь эфир, и выделившийся эфир не будет вполне чист, выделится эфир, содержащий в растворе воду и спирт. Явление очевидно сложное. Объяснение таких сложных явлений, до сих пор по крайней мере, весьма затруднительно по той причине, что нет достаточных исследований, сделанных в этом отношении, и не открыто никакой законности, могущей объяснить те сложные факты, которые известны в этом отношении.

Еще сложнее будут те явления двойного разложения, в которых принимают участие непосредственно элементы, входящие в состав сложного тела, а не все сложное тело своею массою. Будут они сложнее потому, что не совершается ни одного более полного химического перемещения без влияния всей массы действующих тел, без влияния тех сил, которые определяют способность растворения, а при действии элементов друг на друга принимают участие сродства всех их между собою. Только простейшие случаи таких двойных разложений представляются ясно уму в своей первоначальной форме, и это представление совершенно подобно тому, какое рождается при рассмотрении вытеснения скипидара водою из спиртного раствора. В некоторых случаях действительно можно с точностью доказать, что подобные двойные разложения определяются мерою сродства, исследуя количество тепла и, следовательно, до некоторой степени меру сродств, существующих между отдельными элементами, вступающими во взаимнодействие при двойных разложениях. Возьмем, например, три элемента: кислород, водород и цинк. Спрашивается, как они распределятся между собою, если мы их приведем во взаимное прикосновение? Цинк с водородом не соединяется, если они будут в отдельности; даже до сих пор вовсе не получено соединения цинка с водородом. Можно, значит, считать, что цинк не имеет сродства или имеет только самое ничтожное сродство, не могущее победить того взаимного притяжения отдельных атомов, которое определяет существование твердых тел. Напротив того, и цинк и водород соединяются с кислородом, образуя окислы. Чтобы судить до некоторой степени о мере сродства, существующего здесь, нужно знать количество веществ, входящих в соединение, и количество тепла, при этом

развивающегося. Одна часть водорода, соединяясь с 8 частями кислорода, отделяет 34 500 единиц тепла; $32\frac{1}{2}$ части цинка, соединяясь с 8 частями кислорода, отделяют 42 500 единиц тепла. Значит, цинк имеет к равному количеству кислорода больше сродства, чем водород, не обращая внимания на то, что водород, сгорая, из газа делается жидкостью. Цинк, бывши в твердом состоянии, дает окисел также твердый. Мы можем заключить, что физический процесс превращения в жидкость в этом случае должен был дать повод к отделению еще некоторого количества тепла. Но это количество с достоверностью определить нельзя, и потому относительной меры энергии сродства между кислородом, с одной стороны, и водородом и цинком, с другой, нельзя с точностью установить. Может быть они окажутся почти одинаковыми. Что же может произойти в этом случае? Кислород должен разделиться между водородом и цинком, должны произойти окислы того и другого из этих простых тел. Действительно, это так и будет. Чтобы показать те факты, на которых этот вывод можно основывать, рассмотрим реакции двойного разложения, могущие привести к этому заключению. Возьмем, с одной стороны, воду и будем на нее действовать цинком, с другой стороны окись цинка и будем на нее действовать водородом. При обыкновенной температуре ни в том, ни в другом случае не происходит никакого действия. Это зависит, конечно, между прочим, от того, что существуют сцепления частиц воды и окиси цинка, которые препятствуют перемещению места простых тел. Но при накаливании взаимнодействие совершается в том и в другом случаях. Если действует водород на окись цинка, то он отнимает кислород от окиси цинка, при накаливании. Если действует цинк на пары воды, то цинк отнимает кислород от водяного пара и выделяет водород. В первом случае в результате получается то, что во втором существует вначале. Действительно, если мы возьмем окись цинка и водород, то получим воду и цинк, но если мы возьмем воду и цинк, то получим водород и окись цинка. Отчего же, спрашивается, эти противоположные разложения могут совершаться единовременно? Здесь преобладает **влияние массы** взятых веществ. Если чрез окись цинка пропускать при накаливании водород, то водород, находясь в значительном количестве, отнимет кислород от окиси цинка и образует воду и металлический цинк; кислород перейдет от цинка к водороду. Если, наоборот, взять металлический цинк и пропускать чрез него при накаливании водяной пар, то получится водород, т. е кислород перейдет из воды к цинку. Это можно выразить таким образом:

Окись цинка + водород = вода + цинк.

Такое двойное разложение идет в ту и в другую сторону. Это есть лучший, простейший пример двойного разложения, совершающегося при равенстве или близости степени сродства элементов, входящих в состав действующих и происходящих тел. В таком случае двойное разложение идет по направлению преобладающего вещества. Если будет преобладать, например, металлический цинк, а водород, который начнет образовываться из воды, будет постоянно уходить или уноситься, то будет образовываться окись цинка. Если же, напротив того, будет преобладать или постоянно приходить водород, а могущая образоваться вода будет постоянно уноситься, то будет образовываться металлический цинк. Если же смесь названных трех элементов (цинк, водород и кислород) заключить в определенное пространство и взять в определенных количествах, то кислород разделится между обоими элементами, образуется часть воды и часть окиси цинка. Часть цинка и часть водорода останутся свободными, если количество кислорода будет недостаточно для того, чтобы образовать определенные химические соединения с обоими из них.

В тех случаях, когда соединение кислорода с каким-либо элементом развивает гораздо меньше тепла, чем при соединении кислорода с водородом, водород при подходящих физических условиях уже весьма легко выделяет элемент из его соединения с кислородом и образует воду. Такой случай, например, представляется в соединении меди с кислородом. 31.07 части меди, соединяясь с 8 частями кислорода, развивают 19 000 единиц тепла, т. е. почти вдвое менее, чем водород, соединяющийся с тем же количеством кислорода. Оттого медь ни при какой степени жара не разлагает воды, не отнимает от нее кислород. Водород, напротив того, легко отнимает при накаливании кислород от окиси меди и дает воду, причем получается, конечно, металлическая медь, как мы это тотчас увидим в определении состава воды. Здесь от значительного неравенства химической энергии происходит двойное разложение совершенно ясно и только в одну сторону; следовательно, если мы заключим смесь меди, кислорода и водорода в ограниченное пространство, то при малом количестве кислорода образуется только вода и нисколько окиси меди не произойдет. Если же весь водород соединяется с кислородом, то тогда только начинается образование окиси меди. Конечно, для того, чтобы такого рода соединения происходили, нужно поставить такую смесь в условия, при которых происходит такое соединение, т. е. такую смесь нужно накалить.

Должно заметить, что весьма немного таких сложных и простых тел, которые бы развивали, соединяясь с кислородом, значительно больше тепла, чем водород. Напротив того, число таких тел, которые развивают меньше тепла, соединяясь с кислородом, чем водород, весьма велико, и потому при подходящих физических условиях водород отнимает кислород от большинства тел, соединенных с кислородом, или, как говорят, действует восстановляющим образом на окислы, подразумевая при этом или значительную массу водорода действующего, или действие водорода при самом большом перевесе его сродства к кислороду пред сродством того вещества, которое было в соединении с кислородом.

Водород в свободном виде действует восстановляющим образом только тогда, когда существует или усиленное давление, или накаливание; но водород выделяющийся, или, как говорят, в момент своего выделения, нередко действует при обыкновенной температуре весьма легко как восстановляющее средство, как мы видели в примерах 5-й главы. Здесь выделяющийся водород будет в сжатом состоянии и, следовательно, действует как бы сдавленный в жидкий вид.

Вышеразобранные примеры двойного разложения отличаются значительною простотою вследствие того, что металлы не имеют сродства к водороду и с ним не соединяются; если же на воду действуют вещества, имеющие способность соединяться с водородом, но не имеющие сродства к кислороду или имеющие к нему малое сродство, то тогда реакция двойного разложения идет совершенно иначе, но совершенно в том же смысле, как и предыдущие. Примером такого рода тел может служить хлор. Он при известных условиях, а именно при действии света или тепла, соединяется с водородом, но не соединяется с кислородом, напротив того, растворяется и дает кристаллическое соединение при низкой температуре с водою. Если раствор хлора в воде выставить на действие солнечного света, то происходит разложение: хлор соединяется с водородом, кислород становится свободным. Здесь опять весьма ясно различие в степенях сродства. Одна весовая часть водорода, соединяясь с $35^1/_2$ частями хлора, выделяет 24 000 единиц тепла; соединяясь с 8 частями кислорода, развивает 34 500 единиц тепла. Но образующийся в первом случае хлористый водород есть газ, а происходящая во втором случае вода есть жидкость; следовательно во втором случае отделилось некоторое количество тепла при переходе

двух взятых газов в жидкость. По этой причине должно думать, что степени сродств водорода к кислороду и хлору различаются весьма незначительно, и потому хлор способен при подходящих условиях разлагать воду. При других условиях кислород должен разлагать соединения хлора с водородом.

Было бы, конечно, наиболее интересно исследовать такие случаи, в которых тело, действующее на воду, имело бы сродство и к водороду и к кислороду. Явление было бы еще сложнее; но таких веществ сравнительно весьма мало, и ничего общего о них до сих пор сказать нельзя.

В предыдущем выставлены примеры двойных разложений при которых выделяется один из элементов воды, водород или кислород. Но гораздо многочисленнее такие примеры двойных водяных разложений, при которых образуется вода из двух веществ, заключающих элементы, необходимые для ее образования. Оно и понятно из того уже, что сродство элементов воды между собою весьма значительно. Следовательно, в тех случаях, где чрез взаимнодействие веществ может образоваться вода, она образуется. Явления этого рода весьма сложны, но они характеризуются в результате большою простотою и чрезвычайно часто будут встречаться в дальнейшем исследовании.

Представим себе два окисла, способные соединяться между собою, и вообразим себе, что эти окислы предварительно соединились с водою и образовали гидраты. Когда два таких гидрата привести во взаимное прикосновение, то окислы, входящие в них, взаимно соединяются, а вода выделяется. Это и есть обыкновеннейший случай двойного разложения, при котором образуется вода. Примеры из предыдущего уже ясны. При образовании всякой соли происходят такого рода двойные разложения. Кислотный гидрат, действуя на щелочный гидрат, дает соль и воду. Окись кальция или известь, соединяясь с водою и образуя гидрат, развивает некоторое количество тепла. Назовем его чрез a. Серный ангидрид, соединяясь с водою, также развивает некоторое количество тепла; назовем его b. Если полученные гидраты мы смешаем между собою, то образуются сернокальциевая соль и вода, причем развивается количество тепла, которое назовем мы чрез c. Спрашивается, отчего развивается здесь теплота и каково будет ее количество? Для того чтобы решить это, нужно узнать, какое количество тепла развивается от соединения окиси кальция с серным ангидридом. Назовем это количество d. Весьма простым рассуждением, которое нет нужды и приводить, можно заключить, что при действии гидрата извести на серную кислоту, развивается количество тепла, равное $c = d - a - b$. Оттого и происходит реакция, что d больше $a + b$, т. е., значит, сродство окислов, образующих соли, больше, чем сумма сродств этих окислов к воде. Вот простой механизм тех двойных разложений, при которых происходит вода. Но он представляется таким только с самого начала. В действительности он несравненно более сложен. Усложнение происходит нередко от влияния массы действующих веществ, от сродств растворений, т. е. от сродств, существующих между одним из могущих произойти или действующих веществ и растворителем. Оттого в спирте некоторые реакции двойного разложения, при которых выделяется вода, не происходят, тогда как в воде они совершаются. Так, например, серная кислота, растворенная в спирте, не разлагает солей угольной кислоты, тогда как водяной ее раствор производит весьма легко разложение этих последних. Усложнение нередко происходит также оттого, что могущие произойти вещества способны выделяться в виде газа, или, если взаимнодействие происходит в растворах, усложнение зависит от того, что одно из образующихся веществ нерастворимо. Совокупность тех законов, которым подчиняются вещества в этом отношении, известна под названием законов Бертолета. Мы рас-

смотрим их впоследствии с подробностью, а теперь обратимся к определению состава воды, на основании тех реакций разложения, при которых она происходит или которые с нею совершаются.

Должно заметить, что реакции двойного разложения представляют чаще всего легкий способ точно определить состав веществ. Весьма немного таких случаев прямого соединения, которые бы подлежали легкому исследованию. Таков, например, случай образования воды из простых тел, которые в нее входят. Мы имеем два газа, и из них образуется чрез соединение жидкость. Количество образующейся воды легко определить, но весовое количество тех газообразных веществ, которые пошли для ее образования, определить трудно, потому что всякое взвешивание газов представляет по их весьма большой легкости много неудобств. Нужно обращаться с большими количествами для того, чтобы находить малый вес. Сосуды нужно брать весьма тяжелые, заключающие, однако, мало газов; необходимо нужно делать точную поправку на взвешивание в воздухе, что представляет также повод к неточностям, потому что малое изменение в давлении и температуре воздуха изменяет довольно значительно вес большого легкого предмета, такого, как газ. Если есть возможность определить состав воды по исследованию ее образования, то только по объему действующих газов, а не по их весу. Конечно, от объемов можно перейти к весу, но такой переход не будет вполне точен, потому что объемы вообще измеряются не столь точно, как непосредственно вес. Вес и плотность газов определяются также не совершенно абсолютно точно, а потому в результате определения будут уже довольно значительные погрешности. Двойные разложения, напротив того, представляют нередко примеры, весьма удобные для анализа. Так, например, для определения состава воды можно взять окись меди, накалить ее в водороде, определить количество образующейся воды, а количество кислорода, в ней находящегося, найдется по убыли в весе окиси меди. Убыль эта будет зависеть от того, что ее кислород войдет в воду. Можно непосредственно взвесить окись меди до опыта и после опыта. Разность покажет вес кислорода, вошедшего в состав образующейся воды. Таким образом вместо газа здесь придется взвешивать только тела твердые, что представляет уже весьма большую выгоду относительно точности. Такое определение можно произвести в приборе, подобном изображенному на фиг. 40, стр. 136, если в *D* поместить окись меди, в газометре *A* водород, а в *E* собирать образующуюся воду. Так как определение состава воды представляет случай познакомиться с теми способами, какие употребляются для определения состава сложных тел,

то мы и остановимся над этим определением с некоторою подробностью.

Состав воды можно определить по ее разложению, производимому гальваническим током. Мы знаем, что из воды получаются 2 объема водорода и 1 объем кислорода. Стоит узнать отношение весов кислорода и водорода, взятых в вышеприведенных объемах, и мы узнаем состав воды. При нормальной температуре 1 л кислорода весит 1.43028 (потому что удельный вес кислорода равен 1.1523 и литр воздуха весит 1.29366) и 1 л водорода весит 0. 08961, следовательно 2 л водорода весят 0.17922 г. Следовательно, по весу будет заключаться в воде на 1.43028 г кислорода 0. 17922 г водорода, или во 100 частях воды будет заключаться x кислорода, что найдется из пропорции

$$1.\ 60950^{1} : 1.\ 43028 = 100 : x,$$

откуда $x = 88.87$. Но такое определение по существу своему не будет вполне точно, потому что и кислород и водород растворяются отчасти в воде, из которой они образуются. Притом кислород, как мы увидим в следующей главе, при таком разложении претерпевает некоторое изменение, а именно отчасти сокращается в своем объеме, а потому в действительности даже при непосредственном измерении выделяющегося газа мы не получим того простого отношения в объемах, которое выше указано. Отношение будет приближаться к вышеупомянутому, но не будет вполне точно, а потому такой способ не может давать точного результата ни в каком случае. Никакого другого более точного способа разложения воды на обе составные части не известно; таким образом непосредственный **анализ**, т. е. разложение **воды** на ее составные части, не годится к точному определению весового ее состава, т. е. весового содержания простых тел, в ней находящихся.

Синтез воды, или получение ее из составных частей (газов), может дать уже гораздо более точный результат, хотя объемный, а не весовой. Уже по одному тому результат здесь будет более точен, чем в анализе, что из большого объема действующих газов получается небольшой объем воды и в этом небольшом объеме растворяется мало газов и, притом, объем действующих газов может быть измерен с точностью вследствие того, что их можно взять сухие и, следовательно, не производить поправок на влажность, что всегда влечет за собою погрешности. Но необходимо производить самую тщательную поправку при измерении объемов на давление, под которым совершается измерение,

[1] Равно 1.43028 + 0.17922

и на температуру измеряемых газов и потому сравнивать объемы при одной температуре и одном давлении, а именно около тех температур и при тех давлениях, при которых определены удельные веса соединяющихся газов. Поправок придется делать, таким образом, значительное количество, что и влечет за собою неточность результатов. Для того чтобы производить подобные определения состава по объемам, употребляют обыкновенно прибор, называемый **эвдиометром**. Эвдиометр представляет стеклянную трубку, толстостенную, запаянную с одного конца и разделенную по длине на миллиметры. В верхнюю запаянную часть эвдиометра впаивают две платиновые проволоки, как показано на рисунке. Они не сходятся между собою внутри трубки. Они должны быть так впаяны, чтобы между стеклом и проволокою не оставалось ни малейшего отверстия. Чтобы узнать это, эвдиометр отчасти наполняют ртутью и опрокидывают открытым концом в ртуть. Давление в оставшемся воздухе будет меньше атмосферного, потому что столб ртути, находящейся в эвдиометре, будет уменьшать атмосферное давление, тянуть вниз, а потому, если будет малейшее отверстие около проволок, наружный воздух будет входить в эвдиометр и ртуть будет падать, хотя и не быстро, если отверстие тонко. Проволоки впаиваются в эвдиометр для того, чтоб было возможно пропустить чрез газ, находящийся в эвдиометре, электрическую искру, под влиянием которой водород с кислородом, заключенные в эвдиометр, будут соединяться и образовывать воду. Прежде чем приступить к эвдиометрическим определениям, необходимо нужно узнать емкость эвдиометра до каждого из его делений, или, как говорится, калибрировать эвдиометр. Для калибрирования эвдиометра употребляется небольшая стеклянная трубка с пришлифованным отверстием. Ее наполняют чрез край ртутью и закрывают шлифованным стеклом, чрез что остается в трубке определенное количество ртути, вес которой, а следовательно и объем, предварительно определяют. Вливая последовательно отмериваемое количество ртути и замечая то деление эвдиометра, до которого ртуть становится в нем, определяют емкость разных частей прибора, чем и пользуются при употреблении его для измерения газовых объемов. При этом необходимо, чтобы на стенках эвдиометра не оставалось пузырьков воздуха. Сверх того, необходимо при каждом отсчитывании

Фиг. 83. Эвдиометр. [1/6]

делений эвдиометра производить поправку на мениск, т. е. на выпуклость ртути, находящейся в эвдиометре. Для точного определения необходимо все это калибрирование произвести с большою тщательностью при обыкновенной температуре и принять впоследствии во внимание изменение в объеме эвдиометра, происходящее при его нагревании. Когда эвдиометр прокалиброван, тогда его необходимо вполне высушить и наполнить сухою чистою ртутью чрез длинную, до дна доходящую воронку, так чтобы не оставалось в нем нисколько воздуха и опрокинуть в сосуд с ртутью или ванну (фиг. 85), заперев отверстие эвдиометра пальцем или пробкой. Длина эвдиометра обыкновенно делается около 600 мм, а ширина около 20 мм, так что в эвдиометре вмещается около 160 см³. Толщина стенок в эвдиометре делается обыкновенно до 2 мм.

В такой эвдиометр вводят чистый сухой кислород. Когда эвдиометр и газ, в нем находящийся, примут температуру окружающего воздуха, что узнается по тому, что мениск ртути не изменяет своего положения в течение долгого времени, тогда замечают то деление, до которого ртуть находится в эвдиометре, и то деление, до которого она возвышается в ванне. Разность (в миллиметрах) покажет высоту ртутного столба в эвдиометре, и она, будучи приведена к высоте, которую имела бы при 0°, должна быть отнята от давления атмосферного, чтобы узнать давление, под которым находится измеряемый кислород.

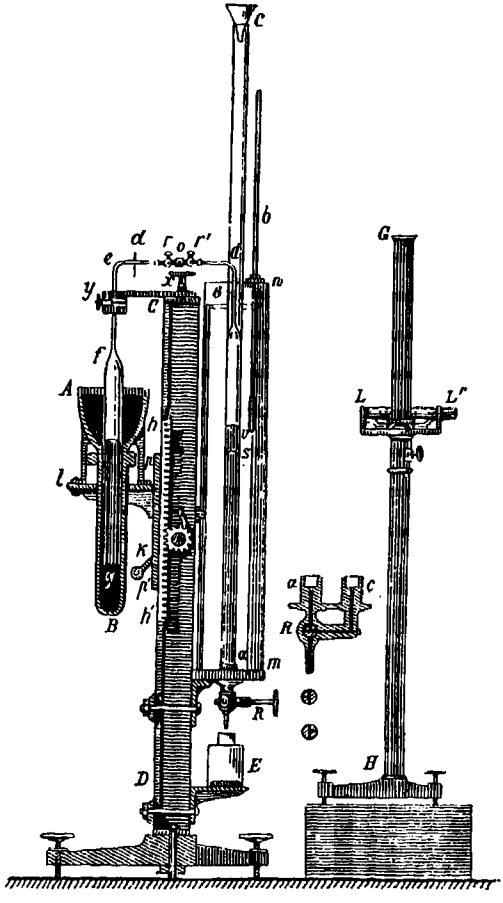
Высота ртути в эвдиометре покажет в то же время и объем кислорода. Необходимо в это самое время наблюсти температуру окружающего воздуха, чтобы узнать температуру, которую имеет кислород, и высоту барометра, чтобы узнать атмосферное давление. Эту последнюю высоту необходимо поправить на температуру ртути в барометре, чтобы можно было знать объем, который бы занял кислород при нормальном давлении и нормальной температуре. Предположим, например, что высота ртути в эвдиометре равна 47.3 мм, а высота в ванне равна 520.7 мм и что температура ртути и воздуха равна 10°. Показание барометра равно 742.7 мм. Кажущееся давление, под которым находится кислород в эвдиометре, будет равно

$$742.7 - 520.7 + 47.3 = 269.3.$$

Но действительное давление будет меньше, потому что давление измеряется столбом ртути, имеющим температуру 0°, а не 10°. При 0° давление будет равно $\frac{269.3}{1 + 0.000171 \cdot 10} = 268.8$. По калибрированию мы узнаем объем, который соответствует 47.3 мм длины эвдиометра. Положим, он равен 10.012 см³,

следовательно кислород занимает объем 10.352 см³ при 10° и 268.8 мм давления. По закону Мариотта и Гей-Люссака, при 0° и 760 мм давления он займет объем (стр. 46), равный 3.4234 см³.

Точно такая же поправка производится при каждом измерении объема газов, заключающихся в эвдиометре и в каждом измерительном сосуде. Объемы сравниваются всегда при нормальном давлении и нормальной температуре.



Фиг. 84. Прибор Реньо для анализа газов, описанный в тексте. 1/10.

Чтобы избежать многочисленных поправок, необходимых при употреблении эвдиометра, предложены разнообразные приемы. Самые точные приемы, употребленные Реньо, мы здесь вкратце опишем. Его аппарат, изображенный на фиг. 84, состоит из двух частей, могущих разъединяться. Первая часть — *измеритель* — служит для измерения газа, вторая часть служит для обработки газов различными веществами. Ее мы будем называть *поглотительною частью*. Измеритель состоит из трубки *ad*, деленной на миллиметры и кончающейся наверху тонкою трубкою *dr'*. Нижняя часть этой трубки впаяна в чугунную часть *m* с двумя трубками *a*, *c* и с краном *R*. Эта часть в увеличенном виде изображена направо от прибора в разрезе. Трубки *a* и *c* стоят в направлении, перпендикулярном к плоскости рисунка, и потому закрывают одна другую. Кран *R* может сообщать при своем повороте (изображенном на фигуре) трубки между собою или же поочередно каждую с выпускным отверстием, для чего в кране сделано три отверстия, из коих одно перпендикулярно двум другим. Трубка *c* (на нее

сверху на фигуре поставлена воронка) может таким образом при повороте крана R сообщаться с трубкою ad. Диаметр этой трубки тот же, как и a, и она также разделена на миллиметры. Весь аппарат, взятый вместе, составляет манометр, в котором можно, приливая ртуть в трубку c или выпуская ее из крана R, увеличить или уменьшить давление газа, находящегося в трубке a. Можно, значит, всегда так установить уровни ртути в обеих трубках, чтобы давление газа в эвдиометре было равно атмосферному. Весь этот манометр окружен стеклянным колоколом mn, наполняемым водою. Эта вода служит для того, чтобы измеряемые газы всегда держать при определенной температуре во все время анализа, чрез что можно избежать всяких поправок на температуру, потому что все равно (по крайней мере в большинстве случаев, когда верен закон Гей-Люссака), измерить ли объемы при какой-либо определенной температуре или при нормальной температуре 0°, но только всегда необходимо измерение относить к одной и той же температуре. Термометр b, опущенный в воду, показывает температуру этой воды, а следовательно и газа и ртути, находящихся в манометре. Весь прибор укрепляется на чугунной подставке CD, снабженной винтами для того, чтобы ее можно было поставить совершенно вертикально. В нашем примере было бы достаточно и этой части прибора, если бы в нем был укреплен вместо трубки a эвдиометр, но для других случаев анализа этого недостаточно, и вообще было бы неудобно обращаться с эвдиометром, укрепленным в приборе, а потому мы опишем и поглотительную часть, которою снабжен прибор Реньо.

Поглотительная часть состоит из стеклянного колокола gf, открытого внизу и оканчивающегося наверху капиллярною трубкою fer. Эта трубка погружена открытым концом в ртутную ванну AB, укрепленную на столике l, могущем по произволу подниматься и опускаться на поддержке CD. Для этого устроено зубчатое колесо, рукоятка k и собачка, служащая для установки аппарата в том месте, где требуется. Капиллярные тонкие трубки измерительного и поглотительного снарядов соединяются стальными кранами r, r', которых концы точно прилажены друг к другу и скрепляются посредством маленькой, охватывающей части o. Зажимка y позволяет укрепить поглотительную трубку fg в определенном положении.

В верхнюю часть измерительной трубки, а именно в b, впаяны две проволоки, как в эвдиометре. Посредством их пропускается в прибор электрическая искра, служащая для соединения. Вот устройство снаряда. Положим, требуется определить состав воды. Тогда измеритель a наполняют ртутью, которую вливают чрез трубку c. Когда ртуть вытекает чрез кран r' этот последний запирают. Поглотительный снаряд gf также наполняют вполне ртутью. Для этого его отделяют, открыв зажимку, и, понизив ванну AB и открыв кран r' всасывают чрез надетую каучуковую трубку ртуть, пока она не выделится чрез кран r', который тогда и запирают.

Тогда соединяют краны r и r' между собой и, поставив в надлежащее положение ванну AB, вводят в поглотительный снаряд кислород. Конечно, предварительно ванна AB наполняется достаточно большим количеством ртути. Когда кислород или другой газ введен в поглотительную трубку, то, открыв краны r и r' и кран R, переводят газ из поглотительного снаряда в измерительный. Это можно сделать до последнего следа газа. Обыкновенно останавливают перевод газа тогда, когда ртуть поднимается до черты a, означенной на трубке fr. Такой перевод газов совершается, очевидно, на счет разности давления в измерительном и поглотительном снарядах. Эту разность можно изменять, повышая или понижая ванну AB и выпуская ртуть из ab чрез кран R. Когда перевод сделан, тогда запирают кран r, перемешивают воду, окружающую манометр, производят посредством крана R сообщение между трубками a и c, стараются уравновесить давле-

ние в обеих трубках, приливая в трубку *c* ртуть или выливая часть ртути чрез *R*, и измеряют объем, заключающийся в измерителе. Тогда с точностью определяется температура воды и газа. *Катетометр GH* с трубкою *LL'* дает возможность с точностью определить разность уровней ртути в обеих ветвях манометра, т. е. разность давления от обыкновенного. Впрочем, всегда возможно с большею точностью привести газ к обыкновенному давлению, уравнивая высоты ртути в обоих столбах *a* и *c*. Необходимо, чтобы температура воды оставалась постоянною во все время опыта, а потому она не должна отличаться от температуры окружающего воздуха. Но эта вода дает газу возможность весьма скоро достигнуть температуры окружающего воздуха и чрез то весьма облегчает производство определения. Когда измерено количество кислорода, всегда можно ввести в поглотительный снаряд водород и перевести его снова в измерительный снаряд вышеописанным способом. Если после определения останется газ, то его можно легко исследовать, переводя из измерительного снаряда в поглотительный. Это достигается, наливая в трубку *c* в значительном количестве ртуть или понижая ванну *AB*, одним словом, увеличивая давление в измерителе и уменьшая его в поглотителе. Перед этим переводом можно ввести в поглотитель такие вещества, которые бы могли служить для определения природы оставшегося после взрыва газа. Так, например, кусок фосфора или смесь пирогаллина с едким кали может служить для поглощения и определения кислорода.

Прибор Реньо представляет все удобства для работы с газом, но он сложен и, вследствие того, дорог. Его можно упростить, хотя определения тогда и не будут столь точны, но все же они будут точнее обыкновенных приемов. Если эвдиометр окружить водою, как это делается в абсорбциометре (см. фиг. 42, стр. 145), или, еще проще, если эвдиометр поставить в высокий цилиндр со ртутью, как изображено на фиг. 28, стр. 48, и удерживать держалкою, так чтобы уровни ртути в стакане и в эвдиометре были одни и те же. Весь прибор можно опустить притом в воду и тогда температуру можно соблюдать постоянною, не нужно будет делать поправок ни на температуру, ни на давление, чрез что весьма значительно упростится весь анализ, если каждый раз уравновешивать давление в эвдиометре и в стакане, и наблюдать, чтобы вода, окружающая весь прибор, имела постоянную температуру. Для взрыва и введения газа прибор можно вынимать из воды.

Во всяком случае нужно или чрез вычисление или чрез непосредственное уравновешивание все измериваемые при исследовании объемы приводить к одной температуре и к одному давлению, чтобы получить результат точный. Далее мы не будем уже обращать внимания на изменение объемов от влияния температуры и давления и будем считать, что объемы приведены к постоянным давлению и температуре.

Когда объем кислорода измерен, тогда вводят в эвдиометр чистый сухой водород и снова измеряют объем газов, находящихся в эвдиометре. Тогда производят взрыв. Для того чтобы достигнуть этого, употребляют лейденскую банку, обкладку которой соединяют посредством цепочки с одною проволокою эвдиометра и, прикасаясь шариком к другой проволоке, впаянной в эвдиометр, производят искру (фиг. 85). Или употребляют электрофор, или, что всего лучше, употребляют небольшую румкорфову спираль, которая представляет ту выгоду, что

действует одинаково хорошо и в влажном и в сухом воздухе, тогда как лейденская банка и электрическая машина в влажном воздухе перестают действовать. Перед взрывом необходимо дать время газам смешаться равномерно.[1] Перед взрывом, кроме того, необходимо запереть нижнее отверстие [2] в эвдиометре, иначе ртуть и часть газов могут выброситься из прибора. Необходимо также заметить, что для полного сгорания, отношение между объемами кислорода и водорода должно быть не более, как на один объем кислорода 12 объемов водорода или на один объем водорода 15 объемов кислорода, потому что при большем количестве взрыва не происходит, потому что тогда температура горения (стр. 247) весьма значительно понизится и взрыва не совершится. Лучше всего брать смесь одного объема водорода и нескольких объемов кислорода. Тогда горение совершается полное. При этом очевидно происходит вода и объем уменьшается, так что при открытии конца эвдиометра ртуть в нем поднимется. Но к упругости газа, оставшегося после взрыва, прибавляется теперь упругость водяного пара. Ее нужно принять во внимание. Если газа осталось мало, то образовавшейся воды достаточно для полного насыщения оставшегося газа водяными парами. Если же газа осталось много, то образовавшаяся вода может не насытить его вполне. Это можно узнать по тому, видны ли будут капли воды на стенках эвдиометра, после того как ртуть войдет в него. Если их не будет видно, то в эвдиометр нужно ввести некоторое количество воды. Для этого служит пипетка, изображенная на фиг. 41. Ее наполняют водою, вводят загнутый конец в эвдиометр, предварительно его наклонивши (фиг. 85), и дают (вдуванием в пипетку или простым движением) воде войти из пипетки в эвдиометр.

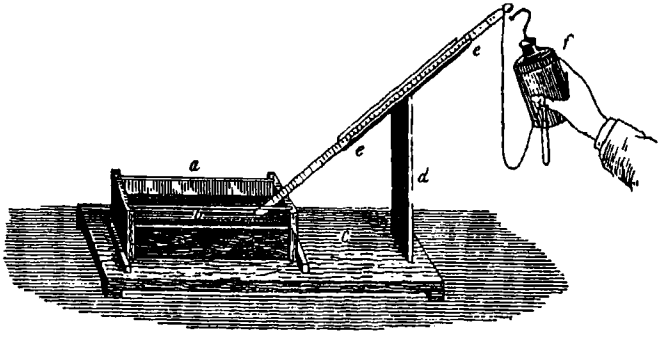
Необходимо, чтобы часть воды оставалась в жидком состоянии, чтоб быть уверенным, что оставшаяся жидкость насыщена водяным паром. То давление, под которым будет измеряться этот оставшийся газ, нужно уменьшить тем числом миллиметров, которое выражает давление пара, соответствующее температуре опыта, иначе результат будет неточный (стр. 129) Можно также высушить оставшийся газ, но это менее точно. Высушить его можно, введя в эвдиометр кусочек хлористого кальция, прикрепленный на платиновой проволоке, и потом его вытащить из барометра и повторять это, пока после нового

[1] В приборе Реньо этого достигают очень просто, перепуская газ из измерителя в поглотитель и потом обратно.

[2] Для этого эвдиометр, защемленный в щипцы, туго нажимают медным кольцом (края которого должны быть гладкие) на кусок резиновой пластинки.

введения куска хлористого кальция объем газа не перестанет изменяться при одной и той же температуре. Этот и подобные приемы неудобны в том отношении, что при введении в эвдиометр вещества, поглощающего воду, трудно избежать того, чтобы пузырьки воздуха не попали в эвдиометр и тем не изменили объем газа.

Вот такого-то рода определения сделаны были в первый раз Гей-Люссаком и Гумбольдтом с довольно большою точностью. Эти определения привели их к тому заключению, что вода состоит из 2 объемов водорода и 1 объема кислорода.

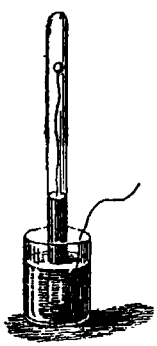


Фиг. 85. Положение эвдиометра в ванне *ab* со стеклянными стенками во время введения в него газов и способ взрыва с помощью лейденской банки *f*. $^1/_{10}$.

Каждый раз, когда они брали более этого количества кислорода, остававшийся после взрыва газ был кислород. Остававшийся газ был водород, если брали его избыток, а когда было взято вышеприведенное отношение водорода к кислороду, то не оставалось ни того, ни другого. Этим окончательно утвердился состав воды. Результат, добытый Гей-Люссаком и Гумбольдтом, не был, однако, вполне точен, по причинам вышеприведенным. Тем менее он имел в то время значения для точнейшего определения весового состава воды, что плотность водорода и кислорода в то время не были с точностью известны.[1] Но это был прием, давший начало другим, более точным определениям. Он утвердил состав воды с довольно большою уже точностью, потому что первое определение состава воды, сделанное в 1789 г.

[1] Тогда принималось, по определениям Био и Араго, для водорода 0.0792 и для кислорода 1.1036, откуда найдено было, что вода содержит на 100 частей кислорода 13.27 водорода, а действительно 12.5.

Монжем, Лавуазье, Ле-Февром, Менье, Фуркруа и Вокеленом, было еще гораздо менее точно. Французские наблюдатели получили 4 унции воды непосредственным сожиганием определенного объема, а следовательно и веса водорода. Они нашли, что вода состоит из 15 частей водорода и 85 частей кислорода. Лавуазье и Менье сделали в 1784 г. определение состава воды по способу двойного разложения. Они чрез накаленное железо пропускали водяной пар, определяли количество получающегося водорода и прибыль в весе железа, а также и количество разложившейся воды. Таким образом они разложили 5.32 г воды. Прибыль в весе железа показывала им количество кислорода, а количество водорода они определяли непосредственно по объему получаемого газа. Этот способ дал им еще менее точный результат. В первую эпоху приемы анализа, ныне доводимые до весьма большой точности, были сравнительно мало обработаны.



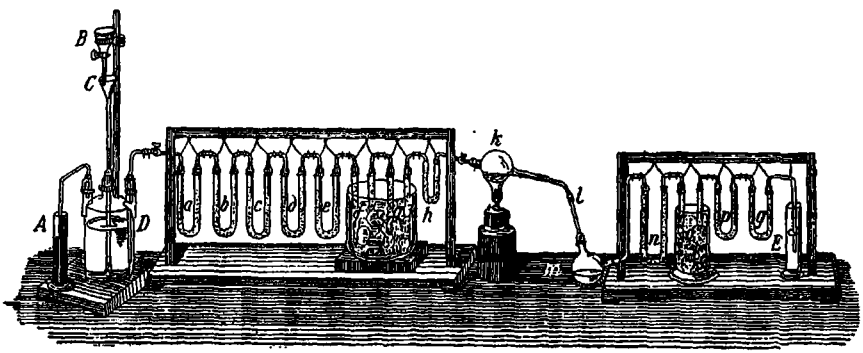
Фиг. 86. Способ для высушивания (и поглощения) газов при помощи шарика, прикрепленного на проволоке

Точнейшим образом состав воды определен чрез пропускание сухого и чистого водорода чрез накаленную окись меди, как упомянуто выше. Дюлон и Берцелиус сделали первые (1819) подобное определение и нашли этим способом, что вода содержит 88.91 кислорода и 11.09 водорода во 100 частях или на 1 часть водорода, 8.008 частей кислорода. Дюма (1842 г.) усовершенствовал этот способ, и в том виде, как он употребил его для определения состава воды, мы его здесь и опишем.

Для такого определения необходима чистая, сухая окись меди. Ее приготовляют, накаляя медь при доступе воздуха. Дюма брал столь значительное количество окиси меди, чтобы получилось каждый раз до 50 г воды. Чрез это точность определения увеличивалась. Так как окись меди взвешивалась до опыта и после опыта и по разности определялся кислород, который содержится в воде, то необходимо, чтобы при прокаливании окиси меди из нее не выделялось ничего другого, кроме кислорода. Водород также необходимо было иметь совершенно чистый, не только не содержащий нисколько влажности, но и никаких других примесей, могущих растворяться в воде или соединяться с медью и давать с нею какое-либо другое соединение. В приборе с окисью меди, который на фиг. 87 обозначен буквою k, не должно оставаться при накаливании нисколько воздуха, иначе кислород воздуха, соединяясь с пропускаемым водородом, может образовать воду, не поглощая кислорода:

от окиси меди. Образующаяся вода должна быть поглощаема вполне, чтобы с точностью знать количество происходящей воды. Прибор был расположен так, как изображено на прилагаемой фиг. 87. Водород получался в склянке *D* с тремя горлами. В среднее горло вливается чрез воронки *B* и *C* серная кислота, служащая для действия на цинк.

В *D* выделяется водород, в трубках *a*, *b*, . . . *h* он очищается, в *k* приходит в прикосновение с окисью меди, дает воду и оставляет металлическую медь, в *m* сгущается образовавшаяся вода, а остатки ее поглощаются в трубках *n*, *o*, *p*. Вот общее расположение прибора. Шар *k* с окисью меди взвешивается.



Фиг. 87. Прибор, употребленный Дюма для определения состава воды. Описан в тексте. $^1/_5$.

до и после опыта. Убыль веса покажет количество кислорода, вошедшего в состав воды. Шар *m* и трубки *n*, *o* и *p* удержат воду, прибудут в весе, и по этой прибыли судят о количестве происшедшей воды. Зная содержание кислорода в происшедшей воде, узнаем и количество водорода, в ней заключающейся, следовательно определим весовой состав воды. Вот сущность определения. Обратимся к частностям.

В крайнее горло склянки *D* вставляется трубка, погруженная в сосуд с ртутью *A*. Это служит для того, чтобы в приборе давление не могло значительно увеличиваться при быстром выделении водорода. Если бы давление значительно увеличилось, то тогда бы ток газов и паров был бы очень быстр и, вследствие того, водород не успел бы вполне очиститься и вода вполне поглотиться в трубках, назначенных для этой цели. В третье горло вульфовой склянки вставляется трубка, отводящая водород в очистительный снаряд, состоящий из 8 изогнутых трубок,

назначаемых для очищения и испытания водорода. Водород, выделяемый цинком из серной кислоты, очищается в этом случае пропусканием чрез трубки, наполненные кусками стекла, смоченного растворами азотносвинцовой соли (*a*) и серносеребряной соли (*b*). Едкое кали (*c*) удерживает могущие выделяться кислоты, азотносвинцовая соль удерживает сернистый водород, а мышьяковистый водород удерживается в трубке с серносеребряною солью. Следующие затем трубки *d* и *e*, наполненные кусками сухого едкого кали, назначены для поглощения углекислоты и влажности, могущей содержаться в водороде. Трубки *f* и *g* для той же цели наполнены порошком фосфорного ангидрида, перемешанным с кусками пемзы. Они погружены в охладительную смесь. Небольшая трубка *h* содержит вещества, поглощающие воду, и перед опытом взвешивается. Это служит для того, чтобы узнать, не осталось ли в водороде влажности. Если ее не было, то эта трубка сохраняет свой первоначальный вес во все время опыта, если же в выделяющемся водороде влажность еще осталась, то она прибудет в весе. Окись меди насыпается в шарик *k*, который предварительно в течение долгого времени высушивается с содержащеюся в нем окисью меди. Из него потом выкачивают воздух, запирая вытянутый конец каучуковой трубки, а другой конец запирают краном, чтобы взвесить окись меди в пустом пространстве и не иметь поправок на взвешивание в воздухе. Шарик *k* делается из тугоплавкого стекла, чтобы мог выдержать продолжительное (часов 20) прокаливание, не изменяя своей формы. Взвешенный шарик соединяют с очистительным снарядом только тогда, когда долгое время уже проходил чрез него водород и когда опыт покажет, что выделяющийся из очистительного снаряда (из *h*) водород чист и не содержит нисколько воздуха. Когда шарик соединен с очистительным аппаратом, кран шарика отворяют, и таким образом шарик наполняется водородом. Вытянутый конец шарика *l* соединяют посредством каучуковой трубки с шаром *m*, назначенным для удержания воды. После того как соединение посредством каучуковой трубки сделано, развязывают нитку, затягивающую каучук, чрез что движение газа свободно может совершаться. Из шара, назначенного для сгущения воды, газ и пары проникают чрез прибор, назначенный для поглощения остального количества образовавшейся влажности. Трубка *n* содержит куски прокаленного поташа, *o* и *p* — фосфорного ангидрида или пемзы, смоченной серною кислотою. Последняя, *p*, назначается для определения того, вся ли влажность поглощается, и взвешивается, вследствие того, отдельно. Трубка *g* служит только предохранителем для

всего аппарата, чтобы наружная влажность в него не могла проникнуть. *E* содержит серную кислоту, чрез которую выделяется избыток водорода. Посредством этого прибора можно легко судить, сколь быстро проходит газ чрез аппарат и, вследствие того, можно прибавлять или убавлять ток проходящего газа. Перед опытом, составивши предварительно снаряд, необходимо убедиться, что все его части держат хорошо, т. е. герметически, и не пропускают газа (см. стр. 206). Перед опытом взвешивают, как сказано ранее, шар *k* и шар *m*, а также трубки *n* и *o*. Три последние снаряда своею прибылью в весе покажут количество образующейся воды. Когда взвешенные части соединены между собою и сообщение во всем снаряде установлено, тогда шар *k* нагревают спиртовою лампою, происходит восстановление окиси меди и образование воды, которая сгущается в поглотительных снарядах *m*, *n* и *o*. Когда вся почти окись меди восстановится, тогда лампу удаляют и прибор охлаждают, пропуская во все время водород. После этого охлаждения запаивают вытянутый конец шара *k* и из него выкачивают остальной водород, чтобы снова взвесить в безвоздушном пространстве. Поглотительные снаряды останутся наполненными водородом, следовательно, будут представлять меньший вес, чем в том случае, если бы они были наполнены воздухом, как было до опыта, и потому, отделивши шар *k* чрез поглотительный снаряд, пропускают струю сухого воздуха, пока выделяющийся из стакана *E* газ не будет содержать нисколько водорода; тогда взвешивают шар *m* и трубки *n* и *o*, чтобы определить количество образующейся воды. Такое определение было сделано Дюма многократно. Результаты этого определения были следующие.

Потеря в весе шара с окисью меди или количество кислорода г	Количество образовавшейся воды г	На 10 000 частей кислорода приходится водорода г	Потеря в весе шара с окисью меди или количество кислорода г	Количество образовавшейся воды г	На 10 000 частей кислорода приходится водорода г
13.179	14.827	1250.5	52.508	59.078	1251.2
20.562	22.905	1249.0	59.798	67.282	1253.3
20.495	23.053	1248.1	62.090	69.899	1257.7
57.004	64.044	1250.6	51.838	58.360	1258.1
76.364	85.960	1256.2	56.483	63.577	1255.8
43.571	49.047	1256.3	36.780	41.390	1250.6
34.811	39.178	1254.6	34.162	38.458	1257.3
45.887	51.623	1250.0	32.133	36.175	1257.5
60.031	67.580	1258.3	30.827	34.677	1248.8
51.838	58.320	1250.4			

Средний результат: на 10 000 частей кислорода в воде водорода 1253.3. Исправляя эти числа на количество воздуха, содержащегося в растворе в серной кислоте, служащей для добывания водорода,[1] Дюма получил среднее число 1251.5, а крайние пределы 1247.2 и 1256.2. Это показывает, что на 1 часть водорода в воде заключается 7.9904 кислорода, с возможною погрешностью не меньшею $^1/_{250}$ или 0.03 в количестве кислорода на 1 часть водорода.

Эрдман и Маршан в восьми определениях нашли, что на 10 000 частей кислорода в воде содержится средним числом 1252 части водорода, с разностью от 1258.5 до 1248.7, откуда на 1 часть водорода в воде 7.9952, с погрешностью по крайней мере до 0.05, потому что, принимая число 1258.5, получается 7.944.

Средний результат наблюдений показывает, что на 1 часть водорода в воде заключается от 7.94 до 8.03 кислорода.[2]

Сколь ни тщательно произведены были определения, тем не менее в них возможны различного рода ошибки, которым и можно приписать некоторое различие цифр в определении состава.[3] Но эта неточность при соблюдении тщательности уменьшается, что видно, между прочим, здесь из того, что полученные числа чрезвычайно сходны с числами, находимыми другими способами. Средний результат опытов Дюма можно определить таким образом, что во 100 частях воды содержится 88.889 кислорода. Количество водорода найдется по остатку, т. е. будет равно 11.111. Это показывает, что если не вполне точно, то по крайней мере весьма близко к истине, в пределах неизбежных погрешностей опыта, состав воды выражается следующим весовым отношением элементов, в ней заключающихся: **9 весовых частей воды состоят из 1 весовой части водорода и 8 весовых частей кислорода.** В самом деле, это весо-

[1] Должно было бы взять совершенно чистую, чтоб не делать этой сомнительной поправки.

[2] Я нарочно привел для воды подлинные числа, полученные при определении ее состава, чтобы читатель мог судить о степени того доверия, которое можно придавать данным о составе тела. Абсолютного тожества чисел никакой способ исследования дать не может. Замечая, что эвдиометрический анализ и плотность газов показывает в воде на 1 часть по весу водорода 7.98 водорода, так же как переднее число весового анализа, можно думать, что вес кислорода не ровно в 8 раз более веса водорода.

[3] Так, например, медь поглощает водород и оттого увеличивается в весе; образовавшаяся вода растворяет воздух и от этого увеличивается в весе; приборы очень объемисты (трубки *a*, *b* метр длины), и потому часть воздуха может остаться даже при долгом пропускании водорода; в серной кислоте содержится растворенный воздух, которого кислород может давать воду; фосфорный ангидрид отчасти летуч, и т. д.

вое отношение подходит как раз к тому, которое дает опыт, потому что из этого состава легко по пропорции найти: если в 9 частях воды находится 8 частей кислорода, то во 100 частях находится x. Разрешая эту пропорцию, найдем $x = 88.888$, что и дает опыт. Замечательно здесь то обстоятельство, что вес кислорода, заключающегося в воде, можно принять ровно в 8 раз бо́льшим, чем вес водорода воды. Эта простота отношений весьма поучительна и, может быть, как увидим далее, имеет весьма важное значение для понимания природы простых тел.

Сколь ни тщательны определения, сделанные Дюма, тем не менее полезно было бы при усовершенствованных ныне методах определения проверить эти наблюдения, именно для того, чтоб определить, действительно ли вес водорода в 8 раз меньше веса кислорода. В обыкновеннейших химических исследованиях, точность которых меньше, чем в нормальных определениях, такое отношение может быть принимаемо как вполне точное, т. е. представляющее гораздо бо́льшую точность, чем в обыкновенных химических исследованиях.

Как бы мы ни получили воду, она всегда будет представлять один состав. Возьмем ли ее из природы и очистим, получим ли из водорода чрез окисление, выделим ли ее из каких-либо ее соединений или получим ее при каком-либо двойном разложении, — во всяком случае после очищения в воде будет содержаться на 1 часть водорода 8 частей кислорода. Это потому, что вода есть определенное химическое соединение. Гремучий газ, из которого ее можно получить, есть простая смесь кислорода с водородом, хотя смесь того же состава, как и вода. Все свойства обоих элементарных газов сохранены в гремучем газе. Легко прибавить к нему того и другого газа, однородность не нарушится. В воде нет уже основных свойств кислорода и водорода, к ней нельзя прибавить ни одного из элементарных газов. Но их из нее можно выделить. При образовании воды произошло отделение тепла, для разложения требуется присоединить тепло. Все это выражается в словах: *вода есть определенное химическое соединение водорода с кислородом.* Считая знак водорода H выражающим единицу весового количества этого вещества, а чрез O выражая 16 весовых частей кислорода, мы выразим все предыдущее одним химическим знаком воды H^2O. Такими формулами означаются только определенные химические соединения, и потому, означив формулу сложного тела, мы выражаем этим целый ряд понятий, соединенных с представлением о сложном определенном соединении, и в то же время выражаем количественный, весовой состав вещества. Притом, как увидим в 14-й главе, формулы

выражают и объемы газов, содержащихся в составе. Так, формула воды H^2O показывает, что в ней 2 объема водорода и 1 объем кислорода. Сверх того мы узнаем, что формула выражает и плотность пара сложного тела, а от нее, как мы видели, зависят многие свойства тел. Эта же плотность паров определяет, как узнаем, и количество веществ, вступающих в реакции. Таким образом две буквы H^2O говорят химику целую историю вещества. Это есть язык, придающий химии простоту, ясность и точность.

Выводы. Вода из соединений с другими окислами легко вытесняется, но редко сама вытесняет окислы.

При двойных разложениях, кроме сродства, или относительной энергии соединения, оказывает влияние относительная масса влияющих веществ и различные другие обстоятельства. Оттого реакция воды с цинком и окиси цинка (железа и др.) с водородом могут идти в одних условиях температуры.

Анализ воды гальваническим током, так же как и эвдиометрический синтез показывают, что вода образуется соединением 2 объемов водорода и 1 объема кислорода.

Эвдиометрическое определение основывается на сжатии, происходящем при взрыве смеси водорода с кислородом.

Точнейшее определение весового состава воды производится с помощью действия водорода на окись меди чрез взвешивание образующейся воды, и определение потери веса окиси меди. Такое определение показывает, что для получения 9 весовых частей воды требуется 8 весовых частей кислорода.

Девятая глава

ОЗОН И ПЕРЕКИСЬ ВОДОРОДА

Озон. Ван-Марун еще в прошлом столетии заметил, что кислород, находящийся в стеклянной трубке и подверженный действию ряда электрических искр, приобретает особенный запах и свойство соединяться со ртутью при обыкновенной температуре. Это первоначальное наблюдение подтвердилось впоследствии множеством новых опытов. Даже при простом движении электрической машины, когда электричество распространяется в воздухе или проходит чрез него, слышен особенный, характеристический запах, свойственный озону и происходящий от действия электричества на кислород воздуха. В 1840 г. базельский профессор Шёнебейн обратил внимание на это пахучее вещество и показал, что оно же образуется чрез разложение воды действием гальванического тока, и именно, выделяется вместе с кислородом на положительном полюсе. Характеристический запах вещества, подмешанного к кислороду, дал повод назвать это вещество «озоном», что происходит от греческих слов «чувствую запах». Шёнебейн показал характеристические свойства озона, а именно, способность его окислять множество веществ и притом действовать так, как кислород, но с тем различием, что кислород, на многие вещества при обыкновенной температуре не действующий, в виде озона действует весьма энергично. Достаточно указать, например, на то, что он окисляет при обыкновенной температуре, и весьма скоро, ртуть, уголь, железо. Можно было думать, что озон есть какое-либо новое вещество, простое или сложное, как и предполагали первоначально. Но тщательные наблюдения, сделанные в этом отношении, привели давно уже к тому заключению, что озон есть не что иное, как обыкновенный кислород, видоизмененный только в своих свойствах. Особенно разительным этому доказательством служит следующий факт. Шёнебейн наблюдал, и это наблюдение многократно повторено впоследствии, что

кислород, содержащий в себе озон, превращается вполне в обыкновенный кислород при пропускании чрез трубку, нагретую до 250°. Мариньяк и Деларив нашли, что при низкой температуре чистый кислород, не содержащий в себе никаких других тел, при пропускании чрез него электрических искр дает озон. Следовательно, и путем превращения в кислород и путем получения из кислорода доказывается, что озон есть тот же самый кислород, с которым мы уже познакомились, только с особенными свойствами или в особенном состоянии. Судя по первоначальным способам образования озона, его называют нередко электризованным кислородом. Должно, впрочем, заметить, что посредством действия электричества или посредством разложения воды гальваническим током нет возможности получить кислород с большим содержанием озона; его содержание не превышает $^1/_{250}$ доли всего кислорода по объему. Образование озона впоследствии замечено было во множестве других обстоятельств, что и может служить более прямым способом получения озона. Так, например, при действии кислорода на фосфор при обыкновенной температуре часть кислорода превращается в озон. Если оставить в течение нескольких часов при обыкновенной температуре палочку фосфора, погруженную отчасти в воду, отчасти в воздух, в какой-нибудь склянке, то воздух приобретает запах озона. Если пропускать воздух чрез ряд вульфовых склянок, содержащих в себе воду и куски фосфора, не вполне закрытые водою, то проходящий воздух весьма значительно озонируется. Должно, впрочем, заметить, что при оставлении на долгое время воздуха в прикосновении с фосфором или без присутствия воды образовавшийся озон разрушается фосфором или не образуется. Прибор, который употребляется при подобном получении озона, очень прост, и потому мы его не описываем.[1] К способам получения озона и его образования должно отнести также действие серной кислоты на перекись бария. Если облить эту последнюю крепкою серною кислотою, то при низкой температуре отделяющийся кислород содержит в себе озон и притом в количестве гораздо более значительном, чем те, в каких получается озон при действии электрической искры и фосфора. Для приготовления озона можно также разлагать крепкою серною кислотою марганцовокалиевую соль, особенно прибавляя к ней

[1] Лучше всего брать широкую лежачую стеклянную трубку с концами, загнутыми вверх, класть в нее куски фосфора и наливать водою. При получении озона должно избегать каучука и обыкновенных пробок, потому что они изменяют озон, поглощая часть, а другую превращая в кислород.

перекиси бария. Озон образуется также в обыкновенных условиях дыхания растений, что, впрочем, отвергается по сих пор многими. Самым лучшим способом получения кислорода, содержащего наиболее озона (а чистый его не могли до сих пор получить), должно считать способ Бабо́. Состоит он в действии тихого разряда [1] на кислород. Для этой цели приготовляют много (около 40 и более) длинных тонкостенных капиллярных стеклянных трубок и в каждую вставляют сквозную тонкую платиновую проволоку, так чтобы концы проволоки выходили из трубки. Концы трубок должны быть после того запаяны, т. е. припаяны к проволоке. Пучок таких трубок (штук 40 должны составить пучок, толщиною не более 10 мм) вставляется в общую стеклянную трубку, а концы проволок соединяются в два проводника и выставляются (впаиваются) по концам этой общей трубки. Чрез эту-то трубку пропускают сухой воздух или кислород для озонирования. Так как озон изменяется от пробок и каучука, то весь прибор должен быть стеклянный. Когда воздух проходит, а чрез проволоки пропускается ток от сильной румкорфовой спирали, тогда происходит озонирование, особенно сильное, если проволоки нигде внутри трубки не соприкасаются.

Г. Якоби, приготовлявший такой прибор, сообщил мне, что при сильной румкорфовой спирали и 40 трубочках озонирование столь сильно, что газ, пропущенный в раствор иодистого калия, не только освобождает иод, но и окисляет его в иоднокалиевую соль, так что в течение пяти минут газопроводная трубка засоряется кристаллами мало растворимой иоднокалиевой соли.

Свойства озона, кроме тех, которые указаны выше, весьма замечательны. Этими свойствами и пользуются обыкновенно для узнания и открытия, а также и для определения количества озона. Это есть газ очень пахучий, имеющий притом характеристический вкус, напоминающий вкус раков. Он обесцвечивает весьма скоро лакмусовую бумагу, окисляет серебро, окисляет также аммиак и превращает его, отчасти по крайней мере, в азотную кислоту. Фосфористый водород, не воспламеняющийся на воздухе, загорается в присутствии озона. Озон вытесняет хлор из соединения его с водородом, тогда как хлор, напротив того, вытесняет кислород из воды (стр. 232). Он поглощается очень быстро ртутью, окисляет многие тела, сравнительно трудно окисляемые, как, например, хром, иод; в присутствии же оснований, а именно щелочей, он соединяется с азотом, превращает низшие степени окисления в высшие,

[1] Тихим разрядом называют такое соединение электричества, которое не сопровождается искрами.

так, например, сернистую кислоту в серную, закись азота в окись. Но особенно характерно для озона разлагающее действие, оказываемое им на некоторые иодистые металлы, например на иодистый калий. Кислород не действует на иодистый калий, но озон, пропущенный в раствор иодистого калия, вытесняет иод, а калий получается соединенный с кислородом в виде едкого кали, которое остается в водяном растворе. Так как есть возможность посредством крахмального клейстера открыть очень малые следы свободного иода, потому что этот последний с крахмальным клейстером дает вещество, окрашенное в весьма темносиний цвет, то посредством смеси иодистого калия с крахмалом представляется возможность открыть весьма малые следы озона. Этим обыкновенно и пользуются, употребляя притом в большей части случаев бумагу, пропитанную единовременно растворами иодистого калия и крахмала. Такая бумага в сыром состоянии в присутствии озона окрашивается в синий цвет, и смотря по степени продолжительности действия и по содержанию озона в исследуемом газе, степень окрашивания бывает весьма различна. Можно даже, в некоторой степени сделавши предварительное испытание, по степени окрашивания иодокрахмальной бумаги судить о количестве содержания озона в данном газе. Впрочем, не мешает здесь заметить, что многие вещества точно так же действуют на названную выше реактивную бумагу, как и озон.[1] В прикосновении с известью, баритом, а также с перекисью марганца озон разрушается, превращаясь в обыкновенный кислород. Многие вещества органического происхождения: пробка, каучук, дерево и проч., окисляются на счет озона и его разрушают, что необходимо иметь в виду при работах с озоном. Гваяковая смола, растворенная в спирте, после смачивания таким раствором белой бумаги и высушивания в темноте дает также весьма хорошее средство для открытия присутствия озона. Желтоватый цвет бумаги, приготовленной вышеописанным образом, в присутствии озона превращается в голубой. Лакмусовая бумажка обесцвечивается озоном, но этот последний реактив должен быть употребляем с большою осторожностью, потому что и некоторые другие кислородные соединения производят

[1] Реактивную бумагу для озона приготовляют следующим образом. Берут 100 г дестиллированной воды, 10 г крахмала и 1 г среднего иодистого калия; растворяют эту последнюю соль в воде и разбалтывают крахмал в этой жидкости, а затем такую смесь нагревают до тех пор, пока крахмал не разварится и не превратится в клейстер. Тогда этот клейстер намазывают на хорошую пропускную или обыкновенную бумагу и сушат. После высушивания бумага готова для употребления.

такое же обесцвечивание. Многие красящие вещества, изменяющиеся от действия окислительных тел, как, например, индиго, изменяются точно так же от озона. Черный осадок сернистого свинца превращается при действии этого газа, а именно чрез поглощение кислорода, в белую соль, а именно серносвинцовую. Бесцветные соли, отвечающие закиси марганца, при действии озона дают бурую перекись марганца.

Итак, **озон** хотя представляет **состав кислорода,** но отличается от него тем, что **окисляет** множество веществ весьма **энергически.** В этом отношении озон сходен с кислородом, легко выделяющимся из некоторых сложных тел, и его действие — с тем действием, какое имеет кислород в момент выделения (стр. 256).

Судя по предыдущему, озон должен образовываться в природе не только при тех процессах окисления, каких совершается множество в природе, но и при действии земного электричества. Значение озона в природе неоднократно останавливало внимание наблюдателей; существует ряд озонометрических наблюдений, которые показывают различное количество озона в воздухе в разных местностях в различные времена года и при различных условиях, например при появлении эпидемических болезней. Но наблюдения, в этом отношении сделанные, не могут считаться достаточно точными, и не все их выводы до сих пор вполне достоверны, потому что прежние способы определения озона были не вполне точны. Однако несомненно уже, что количество озона в воздухе подвергается изменениям, и должно полагать, что это изменчивое количество оказывает влияние на многие процессы, совершающиеся в природе, в особенности органические, потому что озон действует на большинство органических тел, способствуя их окислению. Не желая, впрочем, вдаваться здесь в ряд соображений, лишенных твердой опоры, мы не приводим тех случаев, в которых действие озона, по всей вероятности, наиболее важно. Обратим только внимание на то, что исследование этого предмета, произведенное с надлежащею строгостью, может со временем разъяснить нам, вероятно, часть неизвестных процессов, совершающихся в органической жизни, распространение и исчезновение заразительных болезней, изменения в качестве воздуха в разных странах и местностях и т. п. Можно предполагать здесь о влиянии озона по той причине, что вероятнейшею причиною миазмов служат вещества органические, легко изменчивые и окисляемые, а озон оказывает на них влияние. Действительно, многие миазмы, как, например, запах (летучие вещества) гниющих организмов, ясно уничтожаются или изменяются не только озоном, но и многими сильно окисляющими веществами, как то:

хлором с водою (т. е. кислородом в момент выделения), марганцовокалиевою солью и др.

Озон, оказывая окислительное действие, может иметь и техническое значение, например для разрушения красящих веществ. Его даже начали употреблять для беления волокнистых веществ, хотя этот способ и не получил еще распространения.

В чисто химическом отношении, т. е. относительно видоизменений природы вещества, история озона представляет весьма важный интерес, в особенности при начале знакомства с разнообразными случаями химических превращений. Мы здесь видим одно и то же тело, и притом простое, являющееся в двух состояниях: в виде обыкновенного кислорода и в виде озона. Это показывает уже нам, что может быть видоизменена природа тела, даже простого, без изменения его состава. Таких случаев впоследствии мы узнаем весьма много. Общее название для такого случая химического превращения есть **изомерия;** в частности же изомерия простых тел носит название нередко **аллотропии,** хотя это последнее понятие не может быть ничем другим характеризовано, как только именно тем, что аллотропия есть случай изомерности простых тел. Понятие же о простом теле, как мы впоследствии увидим более ясно, ничем резким не отличается от понятия о сложном теле. Этому доказательство имеется даже и для самого озона, а потому слово аллотропия мы не будем впоследствии употреблять, удерживая только одно название изомерности. Изомерностью называется различие в свойствах при одном и том же элементарном составе. Причина изомерии, очевидно, лежит глубоко в сущности природы вещества, и ее исследование ведет и привело уже ко множеству результатов неожиданной важности и огромного теоретического значения. Весьма ясно понимается различие тел, содержащих различные элементы или одни и те же, но в разной пропорции. Здесь ясность представления о различии зависит от того, что вся совокупность знаний заставляет в наше время допускать коренное различие в простых телах. Но когда качество и количество простых тел (состав) один и тот же, а свойства различны, тогда ясно оказывается недостаточность одного понятия о простых телах для выражения всего разнообразия свойств тел природы.[1] Чтобы отдать себе отчет, необходимо было под-

[1] Можно представить себе при этом, что простые тела суть изомерные видоизменения друг друга, отличающиеся прочностью. Как есть соединения кислорода, легко его выделяющие, и есть такие, которые его выделяют с великим трудом, так можно представить себе изомерные формы тел, легко переходящие в другие формы (озон и кислород), и такие, которые этому

вергнуть озон тщательному исследованию. Чтобы дать понятие об том роде исследований, какие сделаны в этом отношении, я привожу затем извлечение из мемуаров Соре, помещенных в 1866 г. в записках французской Академии наук, дополняя их данными, полученными другими исследователями.

«То, что мы знаем относительно объемных отношений озона, может быть выражено в настоящее время следующим образом:

«1) Обыкновенный кислород, превращаясь в озон, например чрез действие электричества, показывает уменьшение в объеме». (Это нашли Эндрюс и Тейт).

«2) Действуя на озонированный кислород иодистым калием и другими веществами, способными окисляться, уничтожим озон, но при этом объем газа останется неизменным». Действительно, исследования Эндрюса, Соре, Бабо́ и других показали, что количество кислорода, поглощаемого иодистым калием, равно первоначальному уменьшению объема кислорода, т. е. при поглощении озона объем газа не изменяется. Можно было думать из этого, что озон, так сказать, не занимает места — бесконечно плотен».

«3) При действии жара озонированный кислород увеличивается в своем объеме, превращаясь в обыкновенный кислород. Это увеличение в объеме соответствует тому количеству кислорода, которое отдается иодистому калию, при его разложении». (Те же наблюдатели)».

«Эти наблюдения, доказанные точными опытами, ведут к тому заключению, что озон более сгущен, чем кислород, и именно, что при окислительном своем действии озон выделяет ту часть своего вещества, которая отличает его по плотности от кислорода обыкновенного». Если представим себе, что озон состоит из n объемов кислорода, соединенных с m объемами того же тела, и что при окислительном действии озон отдает m частей кислорода, то все предыдущие факты можно изъяснить — иначе должно предположить, что озон бесконечно плотен. Приведенное предположение о составе озона высказано было Вельциным. Для того чтобы узнать, какова же плотность озона (т. е. каково отношение m к n), нужно, значит, узнать, во-первых, сколько кислорода отдает озон иодистому калию и другим окисляющимся веществам, и, во-вторых, необходимо знать, какое количество озона при этом действовало. Все это, однако, основано на том предположении, что озон при своих

не подвергаются, — такими можно представить простые тела. Вот в этом-то отношении изучение изомерных тел и кратности паев (например, если $H = 1$, равно ли $0 = 8$?) представляет величайший интерес.

реакциях оставляет обыкновенный кислород, занимающий такой же объем, какой занимал озон, что, впрочем, по предыдущему необходимо допустить. «Чтобы узнать плотность озона (приводим опять слова Соре), нельзя употребить непосредственного определения веса данного объема газа, потому что нельзя получить озон в чистом состоянии. Он всегда смешан с весьма большим количеством газа, и именно с большим количеством кислорода. Нужно было, значит, прибегнуть к таким веществам, которые поглощали бы озон, не поглощая кислорода и не разрушая озон. Тогда можно было бы по уменьшению объема, происходящего с газом при действии на него этого вещества, и при сравнении с количеством кислорода, отдаваемого иодистому калию, судить о плотности озона. Можно также воспользоваться и определением увеличения объема, происходящего с озоном при прокаливании его, если знают при этом предварительно объем, занимаемый озоном до прокаливания».

Озан указал такое тело, поглощающее озон, именно раствор окиси свинца в едком кали. Но Соре нашел, что наблюдения посредством этого вещества дают весьма не согласные результаты, а потому считает вероятным, что действие его усложняется какими-то неизвестными обстоятельствами, может быть действием растворяющего вещества, а именно едкого кали, потому что, действительно, его наблюдения показали, что избыток едкого кали действует на озон сходственно с действием жара, т. е. разрушительно (превращает в кислород).

Соре нашел затем два других тела, которые для подобного определения более подходящи, а именно терпентинное масло, или скипидар, и эфирное коричное масло. «Обрабатывая озонированный кислород терпентинным маслом, замечают исчезновение озона. При этом наблюдается появление плотного пара, который наполняет сосуд небольшой вместимости (0.14 л) до такой степени, что чрез него не проходят прямые лучи солнца. Оставляя после этого сосуд в покое, замечается вскоре осаждение образовавшегося облака паров. В верхней части сосуда сперва замечается прояснение и на границе парового осадка при этом видны прекрасные цвета радуги». Коричное масло, т. е. летучее масло или пахучее вещество известной пряности корицы, дает при подобном обстоятельстве такие же пары, но они гораздо менее обильны. Измеряя газовый объем перед и после действия обоих летучих масл, замечается после их действия значительное уменьшение объема. При этом необходимо, конечно, было определить, растворяется ли в названных обстоятельствах весь озон или часть его остается в нерастворенном виде. В первом ряде опытов Соре наблюдал уменьшение

объемов, употребляя 250 см³ озонированного кислорода, полученного чрез разложение воды гальваническим током, и именно, взявши такой объем, в одной порции определил уменьшение, производимое растворением озона в масле, а в другой порции (того же объема) определилось уменьшение объема действием на него иодистого калия. Такой способ, однако, представляет некоторые сомнения. Иодистый калий дает весовое количество поглощенного кислорода, и по этому весу нужно вычислять его объем. Такое вычисление представляет неточность вследствие смешения газов с водяным паром и с парами терпентинного масла. Притом в обыкновенном аппарате уменьшение объема влечет за собою и уменьшение давления, что требует новые поправки результата. Оттого произведенные вышеуказанным путем прямые опыты не дали точного результата. «Большинство ошибок этого приема устраняется следующим образом. Две равные колбы, с длинными узкими горлами, вмещающие по 230 см³, наполняются озонированным кислородом, приготовленным по одному и тому же способу в одно время. Объемы собранного газа измеряются в обеих колбах над водою. Затем в одну из колб должно ввести летучее масло, а в другой колбе разрушить озон посредством нагревания (вводя предварительно проволоку и накаливая ее током). Затем объем газа измеряется в обеих колбах, когда температура и давление оставшегося газа будут одинаковы. На увеличение объема во второй колбе не нужно вводить никакой поправки, но уменьшение объема в первой колбе требует поправки от введения летучего масла, а именно вследствие изменения давления газов и капиллярности, т. е. смачивания стенок сосуда эфирным маслом, различным от смачивания, производимого водою». Для устранения этой последней поправки Соре ввел летучее масло и во вторую колбу, в которой озон был разрушен действием жара, и определил наибольшее изменение объема, при этом происходящее. Полученные им результаты сопоставлены в следующей таблице. [Стр. 318].

В третьем столбце приведены цифры, вычисленные на основании того предположения, что увеличение объема равно половине объема самого озона, и из результата сравнений, а в особенности трех последних опытов, при которых Соре употребил наибольшее старание для придания им точности, видно, что вышеприведенное предположение согласно с действительностью. Из этого должно вывести такое заключение, что плотность озона в полтора раза больше плотности обыкновенного кислорода. Из вышеприведенных наблюдений Соре действительно очевидно следует, что объем озона, растворяющегося в эфир-

Вещества, употребленные для поглощения	Изменения объема, происходящие чрез употребление летучего масла	Увеличение объема чрез накаливание, по вычислению	Увеличение объема по наблюдению	Разность вычисления опыта
	в кубических сантиметрах			
Терпентинное масло . . .	6.8	3.40	3.77	+0.37
Терпентинное масло . . .	5.7	2.85	3.20	+0.35
Коричное масло . . .	5.8	2.90	3.14	+0.24
Терпентинное масло . . .	5.6	2.80	3.32	+0.52
Терпентинное масло . . .	6.7	3.35	3.30	—0.05
Коричное масло . . .	6.9	3.45	3.45	0.00
Коричное масло . . .	5.7	2.85	2.72	—0.13

ном масле, в два раза более того увеличения объема, которое происходит чрез прокаливание озона, т. е. чрез превращение его в обыкновенный кислород, значит, если озон занимал 2 объема, то из него получится 3 объема кислорода. Таким образом при образовании озона из кислорода 3 объема его сгущаются и дают 2 объема озона.[1]

Озон есть, так сказать, окись кислорода, как вода есть окись водорода. Как водяной пар составлен из 2 объемов водорода и 1 объема кислорода, сгущенных при соединении (см. главу 14), так что происходит 2 объема водяных паров, так 2 объема кислорода соединились в озоне с 1 объемом кислорода (и этот-то кислород выделяется при окислительном действии озона на вещества), чтобы дать 2 объема озона. При действии озона на различные вещества действует и присоединяется к другим телам только та доля его состава, которою озон отличается от обыкновенного кислорода, а потому при подобных действиях объем озонированного кислорода не изменяется. Было 2 объема озона, выделяется $^1/_3$ его веса, и остаются 2 объема кислорода.

[1] Если мы сравним этот факт с известным нам сгущением, происходящим при образовании воды, то увидим разительную аналогию. 2 объема водорода, соединяясь с 1 объемом кислорода, т. е. всего 3 объема действующих газов, дают 2 объема водяного пара; значит, при образовании озона кислород соединяется сам с собою точно так, как соединяется он с водородом при образовании воды.

Вышеприведенные наблюдения Соре над способностью терпентинного масла растворять озон объясняют нам также и действие этого эфирного масла на многие вещества. Известно, что терпентинное масло, оставленное на воздухе, способствует окислению. При этом оно, по всей вероятности, растворяет озон воздуха и чрез то приобретает способность окислять многие вещества. Оно белит полотно, обесцвечивает индиго, способствует окислению и затвердению вареного льняного масла и т. д. Этими свойствами терпентинного масла пользуются в практике. Грязное белье и многие пятна легко отмываются терпентинным маслом не только потому, что оно растворяет жиры, но и потому что окисляет. Подмесь скипидара к олифе (вареному маслу), масляным краскам и лакам способствует их скорому засыханию, потому что привлекает озон. Также окисляет вещество различных масл, находящихся в растениях и входящих в духи, в различные пахучие эссенции. Они действуют подобно терпентинному и коричному маслам. Это объясняет нам, может быть, то освежающее действие, которое оказывают они в виде духов и тому подобных препаратов. В большем числе случаев можно предположить, что они содержат в себе растворенный озон и этому озону вероятно принадлежит, отчасти по крайней мере, действие духов и эфирных масл на организм.

Исследование озона показывает нам великое сходство между этим веществом и целым рядом других окисляющих веществ, между которыми особенно разительное сходство представляют реакции озона с реакциями хлора, перекиси водорода, азотноватого ангидрида, белильной извести, марганцовокалиевой соли и т. п. Сложные тела, весьма разнообразно составленные, входят в этом отношении в одну группу с простым телом, ибо заключают один и тот же элемент и, вероятно, в сходственном состоянии.

Литературное указание. Об озоне можно указать следующие сочинения: *G. Dachauer*. «Ozon, Eine gedrängte Zusammenstellung bisher gewonnener Resultate». München, 1864 г. Здесь собраны все главнейшие мемуары, явившиеся об озоне до 1864 г., так что желающий может почерпнуть в этом сочинении довольно полные исторические подробности. Из них читатель может видеть, что озон многими отвергался, но что дальнейшие исследования подтвердили его существование. Его долго считали содержащим азот или водород. *G. Meisner*. «Untersuchungen über den Sauerstoff». Hannover, 1863. Это сочинение имеет историческое значение по тому ряду опытов, которые приводятся для подтверждения взгляда Шёнебейна на полярность кислорода. Автор стремится получить и исследовать отношения озона отрицательного и антозона (положительного озона, например из перекиси бария).

Отличие антозона от перекиси водорода, однако, не доказывается, и это обстоятельство заставляет не допускать пока нового видоизменения озона (антозона).

Количественные исследования об озоне принадлежат *Andrews* and *Tait*. Annalen der Chemie und Pharmacie, CXII. *Babo* und *Claus*. Liebig's Annalen, 1864, Suppl., II—297. *Soret*. Comptes rendus, 1864, LVII—604; 1865, Annales de Chimie et de Physique, (4) VII—113; Comptes rendus, 1867.

Многочисленные мемуары Шёнебейна об озоне и сходных предметах помещены в Journal für practische Chemie за последние 4—5 лет. Статьи *Houzeau* помещались в Annales de Chimie et de Physique, например (3), LXVII.

Перекись водорода. Многие из тех свойств, какие мы видели в озоне, принадлежат особому веществу, содержащему кислород и водород и называемому перекисью водорода, или окисленною водою (eau oxygénée). Количество общих признаков для озона и перекиси водорода столь велико, что можно даже полагать, что нередко за озон считают только смесь кислорода с перекисью водорода; впрочем, вышеприведенные наблюдения над получением озона посредством электризования сухого кислорода показывают, что озон есть вещество, содержащее в себе только кислород, тогда как перекись водорода, о которой мы теперь будем говорить, есть соединение водорода с кислородом. Вещество это открыто в 1818 г. Тенаром и принадлежит к разряду тел, весьма интересных во многих отношениях. Перекись водорода, подверженная действию гальванического тока, разлагается совершенно точно так же, как вода, но при этом дает равные объемы водорода и кислорода, следовательно содержит вдвое более кислорода, чем вода. При нагревании по этой причине она разлагается на воду и кислород, выделяя именно столько кислорода, сколько заключается его в воде, остающейся после такого разложения. Таким образом определение ее состава в отношении к воде становится весьма простым и не требует дальнейшего разъяснения. Но необходимо сразу заметить, что та часть кислорода, которою перекись водорода отличается от воды, что эта часть кислорода выделяется очень легко. Достаточно для этого одного слабого нагревания — получается вода и кислород. Немудрено после этого понять, что между озоном и перекисью водорода будет сходство. Оба заключают кислород, легко выделяющийся из соединения и потому действующий как кислород в момент выделения.

Перекись водорода образуется во многих обстоятельствах, но при этом, сколько то до сих пор известно, всегда образуется в очень ограниченном количестве; так, например, достаточно взбалтывать цинк с серною кислотою или даже с водою, чтобы заметить образование в воде некоторого количества перекиси водорода. Шёнебейн утверждает, что при вся-

ком окислении в воде или в присутствии ее паров замечается образование перекиси водорода. Раствор олова в ртути, или жидкая амальгама олова при взбалтывании с водою, содержащею серную кислоту, дает повод к образованию перекиси водорода. Но железо при взбалтывании с водою, содержащею серную кислоту, не дает перекиси водорода. Присутствие малых количеств перекиси водорода в этих и подобных случаях доказывается многими реакциями. Между ними действие перекиси водорода на хромовую кислоту в присутствии эфира весьма характерно; перекись водорода, действуя на хромовую кислоту, превращает ее вероятно (?) в высшую степень окисления, имеющую темносиний цвет и растворимую в эфире. Такой эфирный раствор довольно постоянен, и потому для открытия перекиси водорода смешивают испытываемую жидкость с эфиром и прибавляют несколько капель раствора хромовой кислоты. При взбалтывании эфир растворяет образующуюся высшую степень окисления хрома и приобретает синий цвет. При употреблении большого количества хромовой кислоты и перекиси водорода реакция направляется иначе, вследствие того, что образующаяся высшая степень окисления весьма непостоянна и легко распадается, образуя окись хрома. Образование перекиси водорода при различных случаях окисления заслуживает весьма большого внимания. Повидимому, это образование замечается только тогда, когда окисление идет на счет кислорода воздуха или вообще кислорода свободного. Очень может быть, что при этом кислород, служащий для окисления, распределяется на две части: одна служит для окисления взятого вещества, а другая для окисления воды, т. е. для образования перекиси водорода. Впрочем, весьма многочисленные наблюдения, сделанные в этом отношении преимущественно Шёнебейном, заслуживают во многих случаях подтверждения более тщательными исследованиями, потому что тот же самый химик нашел, что во многих случаях окисления образуются окислы азота, которых реакции нередко очень сходны с реакциями озона и перекиси водорода. В своих исследованиях Шёнебейн показал, что тот озон, который выделяется из перекиси бария при действии серной кислоты, способен с водою давать прямо перекись водорода. Можно, впрочем, думать, что в этом случае просто образуется пар перекиси водорода.

Обыкновенный случай образования перекиси водорода и средство для ее получения состоит в двойном разложении между кислотою и перекисями некоторых металлов, а именно: калия, кальция, бария. Из этих перекисей легко и удобнее всего получается перекись бария; для этого, как мы видели в статье о кислороде (стр. 229), достаточно безводную окись бария накаливать при темнокрасном калении в струе воздуха или кислорода, или, еще лучше, в смеси с бертолетовой солью, отмывая потом образующийся из бертолетовой соли хлористый калий. Полученную таким образом нечистую перекись бария легко получить в чистом состоянии. Для этого перекись бария растворяют в уксусной кислоте, причем всегда остается некоторое количество нерастворимого осадка, от которого необходимо отделить полученный раствор посредством процеживания. В таком растворе заключается не только уксусное соединение перекиси бария, но также и уксусная соль самой окиси бария, часть

которой остается несоединенною с кислородом. Уксусные соединения перекиси и окиси бария весьма ясно различаются по своей прочности. Перекись (стр. 229) дает непрочное соединение, а окись более прочную соль. На этом основании их легко разделить. Прибавляя к полученному уксусному раствору водяного раствора окиси бария, можно выделить всю заключающуюся в растворе перекись бария в виде чистого водного соединения. Этот гидрат перекиси бария собирают на цедилку и промывают; тогда он представляет вещество совершенно определенного состава и весьма чистое. Для приготовления чистой перекиси водорода должно употреблять только такую очищенную перекись бария. Перекись бария дает перекись водорода при действии на нее кислот на холоду. Но не все кислоты к этому способны; так, серная кислота дает, как мы видели, озон; но соляная кислота, плавиковая кислота, кремнефтористоводородная, угольная дают перекись водорода. Способ разложения при этом весьма понятен: водород кислоты меняет свое место с барием перекиси, и из кислоты получается баритовая соль, а из перекиси бария перекись водорода; последняя остается в водяном растворе. При употреблении большинства кислот в этом же растворе остается и та соль бария, которая произошла из употребленной кислоты: так, например, при употреблении хлористого водорода в растворе остается перекись водорода и хлористый барий. Однако в таком растворе, содержащем соль, если нет в нем избытка кислоты, можно с легкостью доказать присутствие перекиси водорода и видеть большинство ее реакций. Но для получения перекиси водорода в чистом состоянии из такого раствора, содержащего в себе соль бария, должно употреблять сложные приемы. Гораздо лучше употреблять для получения перекиси водорода действие углекислого газа на чистый гидрат перекиси бария. Для этого в воде размешивают этот гидрат и в такую воду пропускают быструю струю углекислого газа. При этом образуется углебаритовая соль, в воде нерастворимая, и перекись водорода, остающаяся в водяном растворе, и потому одним процеживанием удобно уже разделить оба эти вещества. Но этим и другими способами, которые мы, впрочем, не считаем необходимым описывать, потому что они гораздо затруднительнее только что описанного, получается более или менее слабый раствор перекиси водорода. Такой раствор, сгущаемый под колоколом воздушного насоса, отдает серной кислоте большинство своей воды, и если имеется крепкий раствор перекиси водорода, то всю воду можно этим способом выделить из нее; только необходимо при этом работать при весьма низкой температуре и непродолжительное

время держать перекись водорода в разреженном пространстве, иначе и сама перекись водорода переходит в пары и разлагается действием серной кислоты. Из весьма слабых растворов перекись водорода можно извлекать эфиром, который растворяет ее, и в смеси с ним перекись водорода можно даже перегонять. Для сгущения водяного раствора перекиси водорода можно также употреблять охлаждение до низких температур, причем вода кристаллизуется, т. е. превращается в лед, а перекись водорода остается в растворе, так как она не застывает даже при весьма низких температурах. Необходимо заметить, что перекись водорода, в особенности в сгущенном растворе и чистом виде, чрезвычайно непостоянна даже при обыкновенной температуре, и потому ее нужно сохранять в сосудах, постоянно охлаждаемых, иначе она выделяет кислород и дает воду. Это уже показывает большое непостоянство тех связей какие существуют между водою и новою частью кислорода, прибавленного к ней. Связь эта слаба, присовокупленный кислород едва-едва держится в определенном соединении с водою и потому при множестве условий выделяется. Это пример непрочного определенного химического соединения. Понятно поэтому, отчего кислород (не озон) прямо не присоединяется к воде. Образование перекиси водорода совершается чрез двойное разложение:

Перекись бария	+ и	*Кислота*	=	*Перекись водорода*	+ и	*Соль бария*
Эквивалент бария и 2 эквивалента кислорода		Содержит водород, как все кислоты, или есть гидрат, т. е. содержит воду	образует	На месте бария в его перекиси встал эквивалент водорода		В кислоте на место водорода становится эквивалент бария

Она происходит, как говорится, путем косвенным и именно тем общим путем мены мест между металлами и водородом, какой служит столь часто для получения множества тел. Его мы видели много раз в статьях, посвященных реакциям воды.

В чистом виде перекись водорода представляет бесцветную жидкость, не имеющую запаха и представляющую вкус весьма неприятный, свойственный солям многих металлов, — так называемый металлический вкус. Вода, которая содержится в цинковых сосудах, представляет этот вкус, вероятно от содержания перекиси водорода. Давление паров перекиси водорода слабее, чем воды, а потому ее и возможно сгущать в безвоздушном пространстве. Безводная перекись водорода имеет удельный

вес 1.452. При нагревании, даже начиная от 20° Ц, чистая перекись водорода разлагается, выделяя кислород. Она обесцвечивает лакмусовый и куркумовый растворы и действует точно таким же образом на многие красящие вещества органического происхождения.

Ее реакции во многих отношениях чрезвычайно замечательны и характерны: **многие тела,** не претерпевая, повидимому, никакого видоизменения, **разлагают перекись водорода,** образуя воду и кислород. При этом вещества в мелкораздробленном виде оказывают несравненно более ясное действие, чем сплошные массы. Достаточно привести, таким образом, перекись водорода в прикосновение с углем, золотом, перекисью марганца и свинца, со щелочами, с металлическим серебром и платиной чтобы произвести вышеупомянутое разложение.

При этом, по всей вероятности, происходит сложный процесс, до сих пор нам не известный. Но мы увидим впоследствии много таких случаев, где малое количество вещества может производить химическое действие, на большую массу вещества, оставаясь само по себе, повидимому, неизменным, хотя, в сущности, в хорошо исследованных процессах уже доказано, что в этих обстоятельствах введенное вещество даст первоначально новый продукт, действующий на остальную массу вещества и заставляющий ее разлагаться. В результате этого последнего разложения в этих случаях происходит возобновление первоначально взятого в малом количестве вещества, и потому, возобновившись, оно снова действует на остальную массу тела, разлагающегося под его влиянием. Таково, например, действие малого количества серной кислоты на обыкновенный спирт, когда из него образуется эфир; таково же действие малого количества окиси азота на смесь сернистой кислоты, воды и кислорода, когда из этой смеси образуется серная кислота; вероятно таково же действие и вышеупомянутых веществ на перекись водорода. Представим себе, например, что при действии перекиси водорода на серебро образуется вода и перекись серебра такого свойства, что она с перекисью водорода выделяет кислород, оставляя металлическое же серебро. Такого предположения достаточно, чтобы объяснить действие серебра на перекись водорода. Такое предположение об действии серебра на перекись водорода подтверждается тем обстоятельством, что перекись водорода, приведенная в прикосновение даже с окисью серебра, отнимает от последней кислород и отделяет половину заключающегося в себе кислорода, так что из окиси серебра и перекиси водорода образуется под конец только металлическое серебро, вода и свободный кислород. Недостаток точных исследований в этом отношении, однако, не позволяет придавать вышеприведенному объяснению значения несомненной истины, хотя и не позволяет, как это делают многие, группировать мало исследованные факты действия чрез одно присутствие в особенный разряд явлений под названием каталитических, и приписывать причину таких явлений особенной силе или предполагать особый ряд явлений, которые называют в таком случае каталитическими явлениями, т. е. явлениями химического изменения, происходящими только при одном присутствии веществ, не участвующих будто бы в тех изменениях, какие происходят под их влиянием. Некоторые из вышеупомянутых каталитических явлений получили при тщательном исследовании совершенно точное объяс-

нение, которое показывает участие присутствующего вещества в ходе реакции. Если для других такое участие не было определено с достоверностью, то это показывает для нас только необходимость рассмотреть данный факт и исследовать его с гораздо большею полнотою, чем в настоящее время, прежде чем делать на основании его какое бы то ни было новое гипотетическое представление. Перекись водорода и те разложения, которые совершаются с нею, служат обыкновенно для каталитиков лучшим подтверждением их предположения об существовании особого рода явлений, происходящих чрез прикосновение. Может быть, впрочем, и существует ряд изменений, происходящих только от механического действия веществ, как это мы видели при рассматривании действия губчатой платины на газообразные смеси: подобно тому как в губчатой платине сгущаются газы, так, может быть, на поверхности пористого тела сгущается перекись водорода, и если мы предположим только, что в этом сгущенном состоянии она не может существовать, например, хоть бы вследствие того, что при этом сгущении ее частицы приходят в новое состояние движения, то нам может быть понятно действие в так называемых каталитических явлениях. До тех пор пока данное явление в гипотезе можно объяснять различными способами, его нужно считать еще недостаточно ясным, и потому на основании его не следует делать никаких теоретических представлений; можно только составлять гипотезы, свобода которых, разумеется, предоставлена всякому.

Другой разряд явлений, возбуждаемых перекисью водорода, относится также к числу не совершенно ясных еще для нас явлений, потому что число подобных явлений до сих пор еще весьма не велико: именно **перекись водорода,** в присутствии многих кислородных тел выделяет кислород не только свой собственный, но и кислород тех веществ, которые приведены с нею в прикосновение, т. е., содействуя выделению из них кислорода, **действует восстановляющим образом.** Сюда относятся окислы серебра, ртути, золота и платины и перекись свинца. В прикосновении с ними перекись водорода, в особенности в сгущенном состоянии, выделяет огромное количество кислорода, так что если взять сухие порошки этих веществ и заставить перекись водорода в сгущенном состоянии падать на них капля по капле, то происходит взрыв и замечается чрезвычайно сильное отделение тепла. Можно было бы думать, что разложение вышеназванных веществ происходит именно от возвышения температуры, но так как такое же точно разложение происходит и в разбавленных растворах, то подобное предположение невероятно. Гораздо изящнее предположение (гипотеза, но не более), выставленное Броди, Клаузиусом и Шёнебейном, которые полагают, что обыкновенный кислород составляет электрически или полярно-среднее вещество состоящее, так сказать, из двух полярно противоположных видов кислорода — положительного и отрицательного. В перекиси водорода нужно предположить при этом один вид такого полярного кислорода, а в окислах названных металлов кислород

другой полярности. Предполагают именно, что в окислах металлов кислород электроотрицательный, а в перекиси водорода электроположительный, и от взаимного прикосновения этих тел выделяется обыкновенный средний кислород вследствие взаимного притяжения полярно противоположных кислородов. В таком случае вышеуказанные реакции объясняются с помощью гипотезы о строении обыкновенного кислорода из двух его видов. Такое предположение, как мы увидим впоследствии, находит себе подтверждение в химическом учении о частице веществ. Оно до некоторой степени объясняет и то обстоятельство, что перекись водорода, весьма мало постоянная в присутствии металлических окислов, заключающих в себе электроотрицательный кислород, становится гораздо более постоянною в присутствии кислот, в которых по этой гипотезе должно предполагать по крайней мере часть кислорода в электроположительном состоянии. Образование озона чрез электролиз и участие его во многих реакциях такого же вида, в какие вступает и перекись водорода, заставляют предполагать, что это вещество заключает в себе также полярно наэлектризованный кислород. Приводя вышеупомянутое объяснение реакциям перекиси водорода с металлическими окислами, легко разлагаемыми, мы, однако, считаем необходимым заметить то, что такого рода представление принадлежит по сих пор к разряду гипотез, требующих для утверждения еще обширного ряда исследований, чего недостает в настоящее время. В вышеуказанных реакциях перекись водорода действует как вещество, отнимающее кислород или раскисляющее, восстановительное.

Для выражения вышеуказанного взгляда на кислород, перекись водорода и т. п. можно употребить следующие формулы. Назовем положительный кислород (перекиси водорода) $\overset{+}{O}$, а отрицательный окислов $\overset{-}{O}$. Тогда обыкновенный кислород будет $\overset{+}{O}\overset{-}{O}$, озон $\overset{+}{O}\overset{-}{O}\overset{+}{O}$, окись серебра $Ag_{+}^{2}\overset{-}{O}$, перекись свинца $Pb\overset{+}{O}\overset{-}{O}$, вода $H_{+}^{2}\overset{-}{O}$, перекись водорода $H_{+}^{2}\overset{-}{O}\overset{+}{O}$ и т. п. Реакция с окисью серебра выразится тогда уравнением: $Ag_{+}^{2}\overset{-}{O} + H_{+}^{2}\overset{-}{O}\overset{+}{O} = Ag + H_{+}^{2}\overset{-}{O} + \overset{+}{O}\overset{-}{O}$. Броди признает, однако, полярность кислорода в соединениях, а не в отдельном состоянии, а Шёнебейн и в отдельном состоянии, считая озон отрицательным кислородом. По заключению Броди, полярность определяет связь элементов в сложном теле и возбуждается при взаимнодействии. Допущение в озоне другого кислорода, чем в перекиси водорода, противоречит тому факту, что из перекиси бария серная кислота образует озон, а соляная — перекись водорода.

Наконец **перекись водорода** представляет **реакции** понятного для нас рода, потому что этими реакциями она сходна с множе-

ством веществ, содержащих легко выделяемый кислород. Это суть **окисления.** Как вещество, заключающее много кислорода, а именно на 1 весовую часть водорода 16 весовых частей кислорода, или во 100 частях около 94% кислорода, это вещество действует как сильное окисляющее начало, подобно тому как действуют другие окисляющие вещества; как действует, например, азотная кислота, смесь хромовой кислоты с серною; как действует в некоторых случаях губчатая платина в присутствии кислорода. Конечно, и здесь механизм явления не имеет для нас полной еще ясности, но такого рода явления находят себе много аналогических, а потому их привыкли считать понятными и ясными. Так, перекись водорода окисляет множество простых тел, например мышьяк, натрий; многие окиси превращают в перекиси, например известь в перекись кальция, окиси цинка и меди в их перекиси; отдает свой кислород многим сернистым металлам, превращая их в соли серной кислоты. Так, например, черный сернистый свинец превращает она в белую серносвинцовую соль, сернистую медь в серномедную соль и т. д. На этом действии перекиси водорода основывается ее применение к оживлению старых масляных картин. В масляных красках обыкновенно находится подмесь свинцовых белил. Цвета масляных красок во многих случаях темнеют по прошествии более или менее короткого времени. Это зависит от сернистого водорода, заключающегося в воздухе и действующего на свинцовые белила. При этом образуется сернистый свинец — тело черного цвета. Подмесь черной краски затемняет остальные. Обрабатывая картину раствором перекиси водорода, превращают черный сернистый свинец в белую серносвинцовую соль, и краски выступают, потому что исчезает затемнявшее их черное вещество. Для подобного восстановления картин посредством перекиси водорода можно употреблять прямо раствор перекиси бария в соляной кислоте. Перекись водорода особенно энергично окисляет вещества, заключающие водород и способные легко отдавать его окисляющим веществам; так, она разлагает иодистый водород, делая иод свободным и переводя заключающийся в нем водород в воду; совершенно точно так же разлагает она сернистый водород, делая сперва серу свободною. Крахмальный клейстер с иодистым калием, однако, прямо не окрашивается от перекиси водорода, но чтобы это произошло, достаточно прибавить к смеси некоторое малое количество железного купороса или уксусносвинцовой соли. Это составляет очень чувствительный реагент (средство для открытия) на перекись водорода, так же как и хромовая кислота с эфиром. Окислительным действием перекиси водорода объясняется также

обесцвечивание посредством нее многих растительных красок, например куркумы, лакмуса, индиго, красящего вещества кожи, волокон и т. п. В этом отношении перекись водорода могла бы найти себе много технических применений, если бы известны были способы дешевого ее приготовления. Она бы могла заменить тогда хлор, употребляемый ныне для беления тканей и волокон, и заменила бы при этом с выгодою, потому что хлор способен разрушать самую ткань, чего не производит перекись водорода. В последнее время усилия многих химиков обращены именно на приготовление перекиси водорода для технических целей.[1]

Говоря о перекиси водорода, нельзя умолчать об веществах аналогических с нею; подобно тому как воде соответствует целый ряд металлических соединений, а именно окисей и гидратов их, точно так же и перекись водорода имеет много аналогических тел. Эти аналогические тела можно рассматривать как продукты, происходящие чрез замещение водорода в перекиси его различными телами, простыми и сложными. Так, например, перекись кальция относится к перекиси водорода совершенно точно так же, как окись кальция, или известь, относится к воде. В обоих случаях водород замещен металлом, именно кальцием. Но всего характернее то обстоятельство, что существуют простые тела, не содержащие в себе кислорода, но оказывающиеся по своим реакциям весьма сходными с перекисью водорода. Между этими телами всего ближе стоит к перекиси водорода хлор; даже внешние действия его на красящие, например, вещества, его способность окислять, выделять кислород из многих окислов, сходственны с тем, что представляет перекись водорода. Даже самое образование хлора чрезвычайно аналогично с образованием перекиси водорода: хлор получают из перекиси марганца и соляной кислоты, а перекись водорода из перекиси бария и той же самой соляной кислоты. В одном случае образуется, в сущности, хлор и хлористый марганец да, кроме того, еще вода; а в другом случае происходит хлористый барий и перекись водорода. Вода и хлор, значит, соответствуют перекиси водорода, и оттого действие хлора, а именно в присутствии воды, аналогично с действием перекиси водорода. Хлор прямо соединяется с металлами и многими телами; перекись водорода прямо не присоединяется к металлам, но чрез замещение в воде половины водорода металлом происходят такие вещества, которых состав равен составу, могущему произойти чрез прямое соединение металла с перекисью водорода. Поэтому можно рассматривать водные окислы металлов, по аналогии с хлористыми металлами, как соединения металлов с перекисью водорода, и такое представление во многих случаях чрезвычайно полезно, а именно при сравнении металлических гидратов с хлористыми соединениями металлов. **Водяной остаток** есть то, что останется от воды, если отнять от нее водород, но не весь, а половину. Едкий натр будет при этом способе выражения соединение натрия с водяным остатком, потому что (стр. 197) он образуется из воды с выделением из нее половины водорода. Это выражается следующими формулами: вода H^2O, едкий натр, или гидрат натрия, или соединения водяного остатка с натрием NaHO, подобно тому как хлористый водород есть HCl, а хлористый натрий NaCl. Значит, водя-

[1] В этом отношении можно цитировать попытки, сделанные во Франции Марешалем и Мотай.

ной остаток есть HO, сложный радикал, подобно тому как хлор Cl есть простой раликал. Они дают водородные соединения HHO — воду — и HCl — хлроистый водород; натриевые соединения NaHO и NaCl и целый ряд других аналогических соединений. Свободный хлор в этом смысле будет ClCl, а перекись водорода HOHO, что действительно и выражает ее состав, потому что она заключает вдвое более кислорода. Этим выражается очень просто аналогия действия хлора и перекиси водорода, а также и все многочисленные случаи замены между хлором и водяным остатком (например превращение NaHO в NaCl, $CuCl^2$ в $Cu(HO)^2$, SO^2ClHO в $SO^2(HO)^2$ и т. п.), с которыми в дальнейшем изложении нам придется познакомиться. Мы здесь упоминаем о водяном остатке только потому, что он имеет состав перекиси водорода, а более точное понятие о нем постараемся дать впоследствии.

Все вышесказанное относительно перекиси водорода заставляет желать более подробного исследования этого вещества, богатейшего из всех известных до сих пор кислородом и представляющего, так сказать, лучший пример сгущенного кислородного соединения. Весьма было бы важно узнать калорические отношения перекиси водорода, т. е. количество тепла поглощающегося или получающегося при образовании перекиси водорода и при ее действии на различные тела. Можно думать, что при образовании перекиси водорода из воды и кислорода происходит значительное поглощение тепла, потому что при действии ее на металлы, и именно при ее разложении на воду и кислород, отделяется много тепла, несмотря на то, что при этом выделяется газообразный кислород и происходит, следовательно, физический процесс перехода из жидкого состояния в газообразное, который сам по себе требует уже значительного количества скрывающегося тепла. Суля по этому, можно даже предполагать, что кислород перекиси водорода, соединенный с большим количеством тепла, потому именно и оказывает сильное действие, что он заключает в себе больше энергии, чем свободный кислород. Поэтому мне кажется вероятным, что и озон при своем образовании поглощает тепло. Кислород в состоянии озона и перекиси водорода действует энергичнее свободного кислорода, при этом предположении, по той причине, что он содержит в себе больше скрытого тепла, находится, значит, в состоянии высшего механического напряжения; словом, он обладает большею химическою энергиею. Исследования, направленные в этом отношении, могли бы многое разъяснить относительно механизма химических явлений.

Итак, водород образует с кислородом две степени окисления: воду и перекись водорода, — воду или окись водорода и окисленную воду или перекись водорода; значит, соединяется в двух определенных пропорциях: на одно количество водорода в перекиси его заключается вдвое более кислорода, чем в воде. Это есть для нас новый пример, подтверждающий справедливость закона кратных отношений, об котором мы упоминали, говоря об кристаллизационной воде (стр. 177). Теперь мы можем формулировать этот закон уже вполне ясно. **Закон кратных отношений:** *если тела простые или сложные образуют между собою несколько определенных соединений, то, выразивши состав всех этих соединений так, чтобы количество (весовое или объемное) одной составной части было величиною постоянною, мы*

замечаем всегда, что количества другой составной части находятся между собою в соизмеримых отношениях, а именно обыкновенно в простых кратных отношениях.

Так, например, рассмотрим в этом отношении соединения водорода: воду и перекись водорода.

Анализ воды показывает, что 100 весовых частей (например золотников, граммов и т. п.) содержат в себе 11.111 весовых частей водорода и 88.888 кислорода, а анализ перекиси водорода показывает, что в ней заключается на 5.888 весовых частей водорода 94.111 кислорода.

При этом анализ, как всегда, выражен в процентах, т. е. дает содержание элемента в сотых долях вещества. Сравнение процентного состава воды и перекиси водорода не дает никакого простого вывода. Но этот простой вывод тотчас замечается, если мы перечислим состав воды и перекиси водорода, принявши или количество кислорода, или количество водорода за постоянную величину, например за единицу. Самые простые пропорции показывают, что в воде на 1 часть водорода заключается 8 частей кислорода, а в перекиси водорода 16 частей; а на 1 часть кислорода в воде $^1/_8$ доля водорода, а в перекиси водорода $^1/_{16}$ доля водорода, или в первой 0.125 водорода, а в перекиси водорода 0.0625 водорода. Конечно, анализ не дает чисел, вышеприведенных, абсолютно, — он дает их с известной степенью погрешности; но они стремятся при уменьшении погрешности к тому пределу, который приведен здесь. Сравнение количеств водорода и кислорода в названных двух телах, принимая одну из составных частей за постоянное количество, показывает пример применения закона кратных отношений, потому что в воде на 1 часть водорода 8 частей кислорода, а в перекиси водорода 16; а эти последние числа соизмеримы между собою и находятся в простом отношении, как 1 : 2.

Такая же точно кратность отношений замечается при образовании всех остальных хорошо исследованных определенных химических соединений, и потому на основании этих примеров принимается в химии закон кратных отношений как исходная точка для суждений и всех остальных соображений. Исключений из него до сих пор не встречалось при тщательном исследовании.

Когда данное тело образует несколько соединений с кислородом, оно всегда дает окислы, подчиняющиеся закону кратных отношений. На данное количество металла, например, количества кислорода в разных степенях его окисления относятся или как 1 : 2, или как 1 : 3, или как 2 : 3, как 2 : 7 и т. д. Так, например, медь соединяется с кислородом в двух по край-

ней мере отношениях, образуя даже находящиеся в природе окислы, называемые закисью меди и окисью ее, и в окиси в два раза более кислорода, чем в закиси; свинец представляет также две степени окисления: окись и перекись, и в последней в два раза более кислорода, чем в первой. Вещество, известное под названием сурика и составляющее довольно общеупотребительную красную краску, есть только смесь этих веществ, что доказывается не только непостоянством его состава, но и тем, что реагенты, способные извлечь окись свинца, а именно кислоты, действительно извлекают ее и оставляют перекись свинца.

Закон кратных отношений открыт был в начале нынешнего столетия Дальтоном при исследовании соединений углерода с водородом.

Оказалось, что в двух газообразных соединениях этих простых тел — в болотном и в маслородном газах — на одно количество водорода содержатся количества углерода кратные между собою, а именно: на одно и то же количество водорода в болотном газе вдвое менее углерода, чем в маслородном. Хотя анализ того времени не был точен и не дал Дальтону чисел вполне согласных с истиною, но справедливость закона, так сказать, предугаданного Дальтоном, подтвердилась дальнейшими точными исследованиями. Выставляя закон кратных отношений, Дальтон дал и гипотетическое объяснение этому закону. Объяснение это основывается на атомической теории вещества. Такое представление об веществе имеет многих последователей, принадлежит к разряду гипотез чрезвычайно распространенных, и потому я считаю не лишним посвятить этому предмету особую главу, тем более, что обыкновенно в суждении об атомах ссылаются на доказательства из химии и основываются на законе кратных отношений, давшем повод к утверждению в химии атомического представления об строении вещества. В самом деле, закон кратных отношений необыкновенно просто понимается при допущении атомического строения вещества. Атомы тел соединяются между собою только как целые, неделимые части, и потому к атому одного тела может присоединиться или один, два, три атома другого вещества, или к двум, трем и т. д. атомам одного тела присоединяется один, два, три атома другого тела. Говоря об атомической гипотезе и придерживаясь ее, нужно, однако, ясно отличать самый закон от гипотезы, которая, так сказать, служит приемом для объяснения закона, способом для удержания его постоянно в памяти, средством для облегчения его применения.

Выводы. Озон есть пахучий газ, в чистом виде до сих пор не полученный. Его плотность в полтора раза более кислорода.

Озон есть сгущенный кислород, получающийся в виде подмеси к кислороду при действии электричества при некоторых окислениях и из некоторых перекисей.

Озон превращается обратно в кислород от действия жара, причем происходит увеличение в объеме.

Озон действует как сильное окисляющее вещество при обыкновенной температуре и этим сходен со сложными окисляющими веществами.

Действуя окисляющим образом, озон оставляет равный своему объему объем обыкновенного кислорода.

Озон растворяется в некоторых эфирных маслах, что дает возможность показать, что 2 объема озона состоят из 2 объемов обыкновенного кислорода и 1 объема кислорода легко окисляющего.[1]

Различие в свойствах при одном и том же составе, или *изомерия*, доказывает, что свойства вещества зависят не от одного только качества и количества простых тел, в них входящих, но и от их состояния или распределения.

Перекись водорода есть жидкость не замерзающая, не перегоняющаяся без разложения, растворимая в вод., обесцвечивающая многие вещества.

Перекись водорода содержит вдвое более кислорода, чем вода.

Она образуется в незначительном количестве при окислительном действии кислорода в присутствии воды и при действии некоторых кислот на перекись бария и т. п., причем водород кислоты становится на место бария.

Перекись водорода легко выделяет половину своего кислорода при нагревании, при действии серебра, платины и др.

Она отнимает кислород от окиси серебра, перекиси свинца и др., сама превращаясь в воду и образуя обыкновенный кислород.

Перекись водорода действует как сильное окисляющее вещество.

Если два тела дают несколько определенных химических соединений, то на данное количество одного из элементов приходятся в разных соединениях кратные количества другого элемента — закон *кратных* отношений.

---

[1] Вывод этот был бы тогда только несомненно доказан, когда бы определено было, что при растворении озона он нисколько не изменяется в своем составе. Однако вывод о плотности озона Соре подтвердил и опытами над скоростью истечения озона.

Десятая глава

АТОМИЧЕСКАЯ ГИПОТЕЗА О СТРОЕНИИ ВЕЩЕСТВА

Наблюдая явления, мы всегда стараемся проникнуть в их причину. *Начальная причина всякого явления может быть постигнута нами* не иначе, как путем предположений; но предположения эти, или гипотезы, получают значение только после того, как дадут следствия, оправдывающиеся на деле. Обыкновенный путь при этом состоит в следующем. Сперва наблюдают факты, и чем больше их количество, тем несомненнее справедливость дальнейших выводов. Наблюденные данные приводятся в систему. В таком состоянии находится еще большинство человеческих знаний. Система облегчает изучение, показывает связь отдельных фактов, заставляет иногда отыскивать недостающие члены системы. Высшая форма систематики есть сравнительное изучение разнороднейших предметов (например сравнительная филология, анатомия). Собранные сведения нередко обобщаются сперва практическими правилами (например Мариотта, Гей-Люссака, Ома и т. п. в физике), а потом законами, т. е. такими же данными, как и каждый отдельный случай, но только относящимися к более или менее обширному ряду явлений. Таковы, например, кеплеровы законы в астрономии. Таковы также те два закона определенных химических соединений (законы постоянства состава и кратных отношений), с которыми мы уже познакомились. Очевидно, что правило и закон есть особые формы систематики. Отличия здесь резкого нет. Однако обыкновенно закон науки есть такая форма знания, которая допускает по своей простоте математическую (т. е. логическую) точность выражения и применения. Найден такой закон природы, и все его следствия, выведенные вычислением или рассуждением, должны быть точны, согласны с действительностью. Таков, например, закон вечности вещества. Систематика не дает незыблемых выводов и следствий, она только позволяет делать гадательные заключения. Закон, если возможно, поверяется посредством опытов, т. е. таких искусственным образом сопоставленных явлений, в которых более или менее резко и совершенно выделены посторонние обстоятельства, и явление наблюдаемое должно при этом совершаться таким образом, как следует по выведенному закону. Пока выведенный закон еще не подтвержден путем опыта или его следствия не оправдались чрезвычайно большим числом наблюдений, до тех пор такой закон не может еще получить полного права гражданства в науке.

Когда утвердится в ней несколько законов, обнимающих более или менее обширное поле науки, тогда возможны уже научные гипотезы. Нередко, однако, гипотезы являются ранее законов, но история точных наук показывает, что такие гипотезы столь же скоро падают, как и по-

являются. Это, однако не вредит, а оказывает пользу науке, потому что гипотеза направляет исследователя по определенному пути, его наблюдения становятся не отрывочными данными, а приобретают известное направление, является больший интерес оправдать или опровергнуть гипотезу. Гипотезы служат стимулом, двигателем для дальнейших исследований. В то же время ряд фактов, освещенный гипотезою, становится стройным и легче уловимым. Таковы, например, из рассмотренных нами гипотезы о полярности кислорода (глава 9), о причине яркости пламени (стр. 233) и т. п. Такие гипотезы всегда выводятся из неполного ряда наблюдений. Если кто принимает такие гипотезы, рождающиеся при взгляде на ряд наблюдений, за истину, тот легко впадет в ошибку. Нередко в данное историческое время нельзя отвергать или опровергать многие подобные гипотезы, потому что нет большого числа наблюдений, могущих служить опорою. В здравой гипотезе, однако, проявляются всегда такие стороны, которые допускают возможность проверки опытом, наблюдениями, вычислениями, сопоставлением с известными уже выводами и т. п. Бесполезны только те гипотезы, которые этого не допускают, основываются на небольшом ряде данных, не вытекают из законов, объясняют только узкий круг явлений, и притом если они не могут считаться следствием других гипотез, допускающих их проверку. Науки выигрывают наиболее в том случае, когда две здравые, но несогласные между собою гипотезы представляются уму разных исследователей. Тогда являются в летописях наук лучшие страницы, противники, руководимые своими нередко противоположными мнениями, отыскивают новые данные, говорящие в пользу того или другого мнения. Такою борьбою нередко быстро подвигается наука. Примеров этому много. Так, например, в конце прошлого столетия Прут с Бертоле были не согласны в отношении объяснения наблюденных данных относительно состава сложных тел. Прут считал состав постоянным, Бертоле изменчивым под влиянием условий. Наука выиграла тем, что получила от Прута закон постоянства состава для определенных химических соединений, и Бертоле должен был согласиться с мнением своего противника, что он и сделал. В то же время наука выиграла чрез ясное отделение другого ряда химических соединений (неопределенных), для которого было справедливо мнение Бертоле, и этому же исследователю она обязана открытием законности относительно влияния условий на ход реакций и даже на состав многих тел. Таким образом гипотезы, составленные ранее законов, ведут нередко к открытию этих последних, становятся иногда, со временем, законами. Но которая из гипотез окажется верною ранее дальнейших исследований — сказать нельзя.

Гипотезы, не основанные на законах, не опирающиеся на них, а построенные только на немногих фактах, нередко в истории наук оказывались совершенно преждевременными и ложными. Гипотеза должна прежде всего оправдываться законом; затем, она и ее следствия не должны противоречить ни одному из фактов, известных в данное время. Очевидно, таким образом, что гипотеза имеет характер и достоинство только по отрицательным признакам; положительные же признаки, т. е. приложимость гипотезы к ясному пониманию явлений, приобретаются только путем более или менее продолжительных и резких наблюдений и опытов. Гипотетическое представление о причине явлений или об их соотношении превращается в теорию, когда гипотеза подтвердилась всеми возможными опытами; когда она согласна с законами, известными до сих пор; когда ее следствия вызывают новые законы, также оказавшиеся приложимыми к явлениям. Развиваясь, наука дает теории больший и больший круг явлений. Тогда из немногих положений науки вытекает множество разнообразнейших следствий

путем строгого следствия. И следствия те выражаются в наблюдаемых явлениях в высшей степени точно. Таково состояние теории тяготения или притяжения небесных светил, теории света и теории тепла. Сперва является, например, теория затмений, потом теория движения планет и т. д., а потом общая теория тяготения. Таким образом между теорией и гипотезой нередко существует незаметный переход. Из всего предыдущего следует, что тот или другой вид представлений о причине известного рода явлений может быть в действительности неверен, может принадлежать только известному времени и известному числу фактов, принимаемых в соображение. Вид несомненной истины теоретические представления получают только после того, когда их сущность достигнет до такой простоты и ясности, что одно положение определит огромную совокупность явлений, когда ясность представления достигнет до возможности вывода следствий математическим путем.

Не только огромное количество гипотез, но и множество теоретических представлений, уже достаточно выработанных, с ходом наук лишалось своего значения и заменялось новыми. Это обстоятельство, однако, не должно мешать и отбивать охоту от развития гипотез и теоретических представлений, потому что только этим путем и возможно правильное движение в науке. Множество наблюденных явлений и самых разительных опытов вызваны только путем гипотетического представления об известных уже нам явлениях. Те ошибки, которые неизбежны в этом деле, служат лучшими уроками для дальнейшего построения науки; только путем ошибок и есть возможность дойти до истины; она никогда, сколько то известно по сих пор, не открывалась сразу, не предугадывалась, а находилась только долгим трудом, попытками. Оттого в открытии истинной теории обыкновенно участвуют сразу многие исследователи.

Существует, притом, еще другая сторона предмета, имеющая также не маловажное значение, а именно: следуя известному теоретическому или гипотетическому представлению, нередко возможно немногими словами выразить большое число фактов; гипотеза в этом случае представляет вид и свойства языка, приема, схемы. Не мало таких гипотетических представлений во всех науках. Так, например, в химии существует гипотеза простых тел. Такие гипотетические представления допускаются, несмотря даже на то, что нередко такое гипотетическое представление с первого раза допускается совершенно бездоказательно. Это облегчает самые исследования, дает возможность из сложного ряда явлений выбирать простейшие и на них решать желаемые вопросы. Если гипотеза имеет это свойство, то она нередко после вывода совершенно оставляется, как математик оставляет представление об кривой, составленной из прямых, когда этим путем доходит до выводов свойств самой кривой.

Атомическое представление о строении вещества имеет более всего этот последний характер.

Представляя себе материю, составленную из бесконечно малых, но уже нелелимых затем частей, мы переносим, так сказать, на эти части свойства, замечаемые нами в телах; решаем затем с этим предположением многие вопросы сравнительно весьма простым образом и потом можем оставить нашу гипотезу, не делая чрез это какой-либо существенной ошибки, а облегчая только путь исследования.

Сущность атомического учения состоит в том, что вещество предполагается состоящим из совокупности малых, уже более неделимых частей — атомов. Формы и свойства веществ определяются расположением атомов в пространстве и их состоянием.

движения, а явления, совершающиеся с веществами, понимаются как перемещения взаимного положения атомов и перемена того движения, в каком можно предполагать атомы. Таким образом все частичные явления, совершающиеся на бесконечно малых расстояниях, сводятся на механические, уподобляются тем, которые совершаются на заметных расстояниях с массами тел.

Прежде чем говорить о тех попытках, которыми старались подтвердить или опровергнуть атомическое учение, считаю необходимым указать на применимость атомного представления о веществе к изучению химических явлений. Родилось оно еще в древности, и до последнего времени борется с другим гипотетическим представлением о природе вещества; это последнее учение носит название динамического и считает материю только проявлением сил. Как атомное учение переносит все изучение о веществе на атомы, так динамическое учение сводит все явления на изучение сил, считает материю только их проявлением. Еще у древних философов существовали эти две школы; в новейшее же время большинство натуралистов держится атомической гипотезы, в особенности опираясь при этом на то, что дает химия. Когда **Дальтон** (1804) открыл закон кратных отношений, он высказался в пользу атомного учения, потому что при нем понимание закона кратных отношений становится весьма простым. Если делимость каждого простого тела имеет предел, а именно — атом, то образование сложного тела из простых должно состоять в совокуплении нескольких атомов в одно целое, и так как атомы могут соединяться только целыми своими массами, то очевидно, что к соединениям атомов между собою должен применяться не только закон постоянства состава, но также и закон кратных отношений, потому что один атом вещества может соединяться с одним, двумя, тремя атомами другого вещества, или вообще один, два, три атома одного тела могут соединяться с одним, двумя, тремя атомами другого тела, а это и есть сущность закона кратных отношений. Известные в то время данные химии очень хорошо объяснялись с помощью атомического учения. Вытеснение одного элемента другим следует закону эквивалентов. При этом один или несколько атомов данного тела становятся на место одного или нескольких атомов другого элемента в его соединениях. Соединение или образование сложных тел есть не что иное, как образование группы атомов из разнородных веществ, есть, так сказать, атомное смешение. Как песок можно смешать с глиной, так атомы разных тел друг с другом. Совмещения, полного слияния ни в том, ни в другом случае не происходит, происходит

только сопоставление, из отдельных частей образуется однородное целое. Разложение есть не что иное, как процесс, обратный предыдущему. Вот первая самая простая форма приложения атомического учения к объяснению химических явлений. Мы увидим вскоре другие законы химических явлений, которые так же ясно понимаются при допущении атомного учения, как эквивалентность и закон кратных отношений. Потому-то обыкновенно и говорят, что атомические понятия подтвердились над исследованием о количествах веществ, вступающих в химические соединения. Вопрос, впрочем, не так прост, как многие полагают. Кроме определенных химических соединений, существует ведь ряд других химических явлений, а именно — соединения тел в неопределенных отношениях. Они настолько же говорят против атомного учения, насколько ряд определенных химических соединений говорит в его пользу. Если к определенному химическому соединению нельзя прибавить одной из составных частей в любом количестве, а можно прибавлять только скачками, известным, более или менее значительным количеством атомов, то в другом ряде химических явлений можно, напротив того, одного по крайней мере из составных веществ прибавлять понемногу, разбавлять раствор любым количеством растворителя. До тех пор пока атомное учение не даст возможности ясно понимать и этот разряд явлений, нельзя утверждать, что химия дала подтверждение этому гипотетическому представлению. Но так как ныне исследование определенных химических соединений занимает главное место в химии, потому что они действительно составляют предельную форму образования химических соединений, и так как к этому разряду явлений атомическое учение применяется с большою выгодою относительно простоты понимания, то его и возможно держаться в химии при рассматривании определенных соединений. Но при этом должны употреблять атомное учение как средство, как гипотезу, которую нужно оставить, лишь только мы достигли посредством нее простого рассмотрения предмета. В дальнейшем изложении основ химии читатели найдут много случаев, в которых атомное учение применяется к рассмотрению химических явлений с весьма большою выгодою для ясности и простоты изложения, а теперь мы перейдем к указанию тех приемов, которые употребляли для подтверждения или опровержения атомного учения о природе вещества. Из разнообразных способов доказательств правильности атомного учения выбираю здесь один способ, показывающий те приемы, какие может естествоиспытатель употреблять для того, чтобы отыскать истину. Избранный мною пример не относится к предмету химии.

Нарочно избираю такой далекий пример, чтобы показать хотя здесь ту тесную связь, какою скреплены все части естествознания. Атомическое учение может связать все части науки о природе. Проверка гипотезы должна быть самая общая.

Атомное учение допускает, что материя делима только до известного предела — атома; как бы мал он ни был, во всяком случае это есть предел делимости вещества, следовательно и предел делимости газов. На основании этого Волластон предложил способ исследования относительно атомного строения вещества, а именно исследование **атмосферы небесных светил.** Если делимость материи бесконечна, то упругий воздух должен распространяться во всем небесном пространстве, как он распространяется всюду на земле при помощи упругости и диффузии. При допущении бесконечной делимости вещества нет и не может быть нигде во вселенной пространства, совершенно лишенного составных частей нашей атмосферы. Если же материя делима только до известного конца, т. е. до атомов, то *могут быть* небесные светила, лишенные атмосферы, и если найдутся такие, то это может служить одним из важных наведений для допущения справедливости атомного учения. Таким светилом, лишенным атмосферы, давно считалась луна, и это обстоятельство, в особенности вследствие близости луны к земле, приводилось как лучшее доказательство справедливости атомного учения. Правда, что такое доказательство лишается отчасти своей силы вследствие возможности перехода газообразных составных частей нашей атмосферы в твердое и жидкое состояния на огромных высотах от поверхности земли, где в небесном пространстве существует весьма низкая температура. Возможность сгущения азота и кислорода, находящихся в воздухе, в жидкость при низкой степени холода не подлежит сомнению, и такое сгущение могло бы произойти как в верхних слоях атмосферы, так и около поверхности самой луны, которая должна иметь сравнительно невысокую температуру. Этот способ опровержения, впрочем, колеблется вследствие того, что ряд физических исследований показал (Пулье), что температура небесного пространства сравнительно не очень низка, а именно достижима в наших опытах. Поэтому в отсутствии атмосферы на луне все-таки можно видеть хорошее подтверждение атомного учения. Но такое отсутствие лунной атмосферы подлежит сомнению. Доказательством отсутствия атмосферы на луне приводится то обстоятельство, что луна в своем самостоятельном движении между звезд (что зависит от ее обращения около земли и от движения последней около солнца), прикрывая звезды, т. е. проходя между глазом и звездой, не представляет на своих краях никаких

следов лучепреломления. Изображение звезды не меняет своего места на небе около края луны; следовательно, нет в этом месте на луне атмосферы, способной преломлять лучи света. Таково заключение, по которому признают отсутствие лунной атмосферы. Но это заключение весьма ненадежно и даже находит себе точные опровержения, которыми доказывается существование лунной атмосферы. Точные измерения, произведенные на лунном диске, показали, что вся поверхность луны усеяна множеством гор, имеющих в большей части случаев форму коническую, свойственную вулканам. Вулканический характер лунных гор в недавнее время подтвердился замеченным на луне извержением, переменившим форму одной из лунных гор. Эти горы должны находиться и на крае лунного диска. Видимые в профиль, они заслоняют друг друга и препятствуют делать наблюдения около лунной поверхности, так что нам приходится наблюдать явления не на поверхности луны, а на вершинах лунных гор, когда мы смотрим на край лунного диска. Эти горы выше наших земных, а следовательно на вершинах их лунная атмосфера должна быть чрезвычайно разрежена, если она и имеет заметную для наблюдений плотность около самой лунной поверхности. Зная массу луны, которая в 82 раза меньше массы земли, можно приблизительно определить, что наша атмосфера на поверхности луны должна быть почти в 25 раз легче земной атмосферы;[1] следовательно, и около самой поверхности луны преломление света в лунной атмосфере должно быть незначительно, но на вершинах лунных гор оно должно быть ничтожно и должно исчезать в пределе погрешности наблюдения. Поэтому отсутствие преломления света около края диска не может еще говорить про отсутствие атмосферы на луне. Но есть ряд наблюдений, которые доказывают существование этой атмосферы. Этот ряд наблюдений преимущественно дан Джоном Гершелем. Вот что пишет он в этом отношении: «Часто замечали при закрытии звезд луною особую оптическую иллюзию: звезда пред исчезанием, казалось, переходила край луны, видима была чрез лунный диск иногда довольно долго. Я сам наблюдал это явление, и для него есть несомненные свидетели. Я отношу это явление к оптическим иллюзиям, но нельзя считать невероятным, что звезда видима на лунном диске чрез глубокие щели, находящиеся на луне». Женилле (Geniller) в Бельгии,[2] следуя мнениям Кассини, Эйлера, Шретера и др.,

[1] Масса комет имеет столь ничтожную плотность, что также не производит преломления света.

[2] Его исследование помещено в мемуарах Бельгийской академии наук 1856 г.

дал объяснение этому явлению; он считает, что это зависит от преломления света в долинах лунных гор, существующих на краях лунного диска. Действительно, хотя эти долины и не представляют (по всей вероятности) форму прямых щелей, но в них может иногда так преломляться свет звезды, что ее изображение будет видимо, несмотря на отсутствие прямого пути для прохождения света. Притом он замечает, что плотность лунной атмосферы на ее поверхности должна быть весьма неодинакова в разных ее частях вследствие большой продолжительности ночей на луне. На темной или неосвещенной части луны, вследствие этих длинных ночей (которые длятся 13 суток), должен быть сильный холод, а потому и более сгущенная атмосфера около поверхности; напротив того, на освещенной части она должна быть гораздо реже. Это различие в температурах разных частей луны объясняет также и отсутствие облаков на видимой части луны, несмотря на присутствие воздуха и водяного пара. Таким образом нельзя отвергать существования атмосферы на луне, и можно даже считать, что она там существует, и вследствие того допускать, что воздух распространен всюду в небесном пространстве. Существование атмосферы около солнца и планет, судя по астрономическим наблюдениям, можно считать вполне доказанным. Упругость воздуха в наших наблюдениях кажется бесконечною; воздух должен быть газообразен и при тех низких давлениях, которые он должен иметь в небесном пространстве. Границы между атмосферами различных небесных тел, по всей вероятности, значит, не существует. Этому всеобщему распространению воздуха в пространстве может быть принадлежит и то замедление, которое испытывают планеты и кометы в своем движении.

Итак, конечной делимости материи противоречит образование неопределенных химических соединений и распространение атмосферы до весьма далеких пределов, а потому атомное учение, допускающее эту конечную делимость, должно быть, по сих пор по крайней мере, принимаемо только как прием, подобный тому приему, который употребляет математик, когда сплошную кривую линию разбивает на множество прямых линий, и только в этом последнем смысле можно допускать справедливость атомной гипотезы. Решать же вопрос одним гипотетическим построением естествоиспытателю никогда не следует. Рассматривая же атомное учение как прием или схему, можно видеть в нем весьма большую пользу, потому что многие понятия выражаются тогда очень кратко и просто. Вес тела, входящий в реакции образования определенных химических соединений и избранный так, чтобы в состав всех определенных соединений данного

тела входили целые части этого веса, такой вес будет выражать вес атома данного тела. Конечно, такой атомный вес можно отыскивать только для тел простых, потому что тела сложные уже делимы на простые, а следовательно не составляют уже чего-то неделимого. Группа разных атомов, образовавшая сложное тело, неделима при известных условиях, например при перемене состояний, если вещество при этом не разлагается, но она делится на части разнородные при химических процессах. Это заставляет допускать непременное существование атомных групп, имеющих известную степень постоянства. Такие группы атомов, неделимые механически и разделяющиеся только при химических процессах, носят название **частиц.** Частицу (molécule) можно представить состоящею из совокупности атомов, и очевидно, что эти атомы могут быть однородны и разнородны. Когда они однородны, получится простое тело, разнородны — сложное. Эти понятия мы будем развивать впоследствии, а теперь заметим только то, что понятие о частице может быть выведено независимо от учения об атомах, из одного сопоставления химических сведений, как это мы и сделаем в одной из следующих глав (а именно в 14-й). Сверх того заметим, что изомерия требует допущения понятия о частице. Тогда, например, различие озона и кислорода становится совершенно ясным, допуская, что в частицу кислорода входят 2 атома, а в частицу озона 3 таких же атома.

Рассматривая соединения водорода с кислородом и принимая вес атома водорода за единицу, мы должны допустить, что вес атома кислорода будет равен или 8, или 16, или величине, соизмеримой с этими двумя, т. е. 4, 2, 32 и т. д. Которую же из этих величин избрать для атомного веса кислорода? На основании закона кратных отношений нельзя отдать предпочтения ни одной из этих величин: употребляя каждую из них, есть возможность выразить в атомическом смысле образование обоих соединений водорода с кислородом. Атомное количество простых тел обыкновенно выражают буквою или двумя, взятыми из начального слога латинского названия простого тела; так, например, кислород обозначают чрез букву O от латинского названия этого тела Oxygenium, водород чрез H от слова Hydrogenium, углерод чрез C — Carbonum, азот N — Nitrogenium, хлор обозначают чрез Cl, потому что одна буква C употребляется уже для обозначения углерода, фосфор — P, и т. д. (стр. 77). Для сравнения атомных весов необходимо принять вес атома какого-либо вещества за произвольную величину и по отношению к ней определить атомный вес других простых тел. Избирают обыкновенно для этого водород как легчайший элемент и вхо-

дящий притом в состав большинства тел (гидраты и водородные соединения), вступающих в химические реакции, наиболее характерные, и вес атома водорода принимают за единицу. Буква H означает, таким образом, одну весовую часть водорода, атом водорода означается H и принимается за 1 для определения веса атомов других тел. По этому весу определяется вес атомов других тел. По закону кратных отношений вес атома кислорода может быть принят или за 8, или за 16, или за 4, или [за] 2 и т. д. Если принять вес атома кислорода равным 8, то состав воды будет: один атом кислорода и один атом водорода, что изображается чрез HO; состав перекиси водорода будет тогда: два атома кислорода и один атом водорода, т. е. HO^2. Принимая же за вес атома кислорода величину 16, состав воды будет H^2O, перекиси же водорода HO; принимая за вес атома кислорода 4, состав воды будет HO^2, а перекиси водорода HO^4 и т. д. Таким образом есть возможность выбрать для веса атома какого-либо тела кратную величину из тех отношений, в которых данное тело соединяется с одною весовою частью водорода. Пока ничто не заставляет предпочитать одну величину другой, нет возможности узнать истинного отношения между весами атомов; но мы увидим далее, что есть законы химии, которые стесняют произвол в этом отношении, и есть такие, которые требуют непременно только одного атомного веса для каждого элемента. Но, пока мы дойдем до них или сделаем этот выбор, будем употреблять, однако, химические обозначения, основанные на допущении атомного строения материи, и изберем из возможных величин те, к которым приведут нас дальнейшие выводы. Приводим таблицу атомных весов обыкновеннейших простых тел.

Водород	H = 1	Магний	Mg = 25
Кислород	O = 16	Цинк	Zn = 65.3
Азот	N = 14	Медь	Cu = 63.5
Углерод	C = 6	Ртуть	Hg = 200
Хлор	Cl = 35.5	Свинец	Pb = 207
Иод	J = 127	Фосфор	P = 31
Натрий	Na = 23	Алюминий	Al = 27.4
Калий	K = 39	Хром	Cr = 52
Серебро	Ag = 108	Марганец	Mn = 55
Сера	S = 32	Железо	Fe = 56
Кальций	Ca = 40	Кремний	Si = 28

Эти *атомные веса*, *или паи*, простых тел мы будем употреблять при последующем изложении.

Таким образом простые тела различаются между собою не только тем, что друг в друга не превращаются, но еще и тем, что имеют различные паи, или веса атомов.

Частица сложного тела будет не что иное, как совокупность атомов простых тел. Чем их больше соберется, тем сложнейшее получится вещество. Равновесие разнородных атомов может быть при этом более или менее прочно, и они оттого дадут более или менее прочные сложные тела. Это уже ясные следствия гипотезы.

Сложные тела, составляемые из простых, обозначаются формулами, составленными из знаков простых тел, вместе поставленных. Составленная таким образом формула сложного тела сразу показывает по значению букв качество простых тел, входящих в его состав, а по весовому значению, свойственному каждой букве, показывает и количественное отношение между весами входящих элементов; так, например, формула хлористого водорода HCl показывает качество элементов, а их количество видно по значению паев, в хлористом водороде на одну весовую часть водорода будет 35.5 частей хлора. Состав воды H^2O, перекиси водорода HO. Вода есть, значит, водородистое соединение перекиси водорода, как хлористый водород есть водородистое соединение хлора. Серная кислота H^2SO^4 образуется из ангидрида SO^3 и воды; известь имеет состав CaO, едкое кали, или гидрат калия, KHO, а окись калия K^2O. Последняя с водою дает едкое кали, потому что $K^2O + H^2O = 2KHO$. Сода (стр. 176) имеет состав Na^2CO^3, а ее соединения с кристаллизационною водою $Na^2CO^3H^2O$, $Na^2CO^35H^2O$, $Na^2CO^37H^2O$, $Na^2CO^310H^2O$ и $Na^2CO^315H^2O$ (стр. 176). Бертолетова соль содержит $KClO^3$, распадается на KCl и 3O и т. д. Малые цифры, вверху направо от знака простого тела, показывают число атомов, или паев простых тел, входящих в состав сложного тела. Если нет такой цифры, то, значит, входит один пай. Так, в бертолетовой соли O^3, значит на 39 частей калия в ней 35.5 хлора и 3 раза 16 частей, или 48 частей, кислорода. Строчная цифра означает, какое число раз следующее затем вещество входит в атомный состав. Так, $Na^2CO^310H^2O$ означает, что на Na^2CO^3 (т. е. на 106 весовых частей, выражаемых формулою) находится $10H^2O$, или 180 частей воды, потому что H^2O означает $O = 16$ и $H^2 = 2$, т. е. в сумме 18. Чтобы вычислить на основании подобных формул процентное содержание простых тел в данном сложном теле, должно составить весьма простую пропорцию. Так, например, для получения процентного содержания водорода в хлористом водороде эта пропорция составляется на основании следующих соображений: HCl показывает содержание 35.5 хлора и 1 части водорода. Следовательно, в 36.5 частях хлористого водорода содержится одна весовая часть водорода; следовательно в 100 частях хлористого водорода весовых частей

водорода будет более единицы во столько раз, во сколько 100 более 36.5; значит, пропорция будет следующая: $x : 1 = 100 : 36.5$, откуда $x = \frac{100}{36.5} = 2.739$. Следовательно, во 100 частях HCl заключается 2.739 части водорода. Вообще, когда требуется от формулы перейти к процентному составу, тогда вместо букв нужно подставить отвечающие им атомные веса, найти сумму их и, зная в ней содержание весовых частей данного простого тела, по пропорции легко найти содержание этого элемента в 100 или в любом другом количестве весовых частей. Наоборот, если требуется по данному процентному составу найти формулу, то нужно поступать таким образом: разделить процентное содержание каждого тела, входящего в состав вещества, на вес его атома и полученные таким образом частные сличить между собою; они должны быть в простом кратном между собою отношении. Так, например, по процентному составу перекиси водорода:

5.88 . . . . . водорода,
94.12 . . . . . кислорода,

легко найти ее формулу, стоит только содержание водорода разделить на единицу, а содержание кислорода на 16, получатся числа 5.88 и 5.88, которые относятся между собою, как 1 : 1. Значит, в перекиси водорода на один атом водорода приходится один атом кислорода.

Привожу доказательство того практического правила, что *для отыскания по процентному составу отношения в числе паев нужно процентные содержания делить на паи соответственных тел и найти взаимные отношения полученных таким образом частных*. Положим, что имеем два элемента (простых или сложных), паи и знаки которых суть A и B, и представим, что мы получили их соединение, составленное из x паев A и y паев B. Формула тела будет A^xB^y. По этой формуле в нашем сложном теле содержится xA весовых частей первого тела и yB второго. Во 100 частях нашего сложного тела заключается (по пропорции) первого тела $\frac{100 \cdot xA}{xA + yB}$, а второго тела $\frac{100 \cdot yB}{xA + yB}$. Разделим эти числа, выражающие процентное содержание, на соответствующие паи, получим для первого тела $\frac{100 \cdot x}{xA + yB}$, для второго $\frac{100 \cdot y}{xA + yB}$. Эти частные относятся между собою, как $x : y$, т. е. как количества паев обоих тел.

Итак, по формуле можно узнать процентное содержание, а по процентному пайное отношение элементов, входящих в состав данного сложного тела, если только даны паи, или

веса атомов простых тел, входящих в данное сложное. Таким образом химическая формула ясно и кратко выражает качество и содержание простых тел, входящих в данное сложное тело.

Из применения атомического воззрения к выражению состава тел ясно следует, что известный вес вещества, или его атомный вес, соединяясь с известным весом другого вещества, дает возможность определить вес атома этого последнего или по крайней мере величину, кратную весу атома этого вещества. Найденные таким образом атомные веса для простых тел по соединению их с одним каким-либо простым телом покажут те отношения, в которых и между собою данные вещества образуют сложные тела. Этот последний вывод составляет так называемый закон паев, к которому мы возвратимся далее, потому что он составляет один из существенных законов химии, выводимых практически, без какого-либо теоретического соображения, а прямо из исследования фактов. Если мы коснулись здесь этого закона, то только ради того, что допущение атомной теории вещества вызывает этот закон, как ясное следствие из допущения и, должно заметить, что исторически закон паев был открыт вследствие допущения атомного строения вещества, когда был открыт закон кратных отношений. Такое открытие послужило, конечно, для того чтобы убедить большинство химиков в справедливости применения атомного учения к исследованию химического состава тел, по крайней мере определенных их соединений. Но закон паев, точно так же как закон кратных отношений, должен быть рассматриваем как нечто несомненное, тогда как атомическое учение нужно принимать с осторожностью и не смешивать те практические выводы, которые несомненно вытекают из фактов, с теми теоретическими построениями, которые иногда служат к открытию этих законов. Одной и той же цели нередко можно достигнуть множеством способов, руководствуясь иногда соображениями весьма разнородными, иногда даже противоречивыми, чему примеры нередки в науках.

Все, что сказано выше, имеет для нас то практическое значение, что теперь мы станем употреблять для выражения состава и хода превращений или химических реакций уже не описательные фразы, а формулы, имеющие определенные значения. Судя по этому, каждое химическое превращение есть равенство весовых количеств действовавших и происходящих тел. Каждое химическое превращение должно быть выражаемо равенством при употреблении химических знаков или формул. При этом заметим, что принято знаком + соединять тела, взаимно действующие и единовременно происходящие в данной реакции;

так, например, реакция получения водорода посредством цинка и серной кислоты выразится уравнением

$$\underset{\text{Серная кислота}}{H^2SO^4} + \underset{\text{Цинк}}{Zn} = \underset{\text{Серноцинковая соль}}{ZnSO^4} + \underset{\text{Водород}}{H^2}.$$

Это уравнение показывает, что цинк становится на место водорода в серной кислоте. По этому уравнению легко узнать, какое количество цинка действует на серную кислоту и какое получается количество новых веществ. Формула серной кислоты, зная, что пай серы равен 32, выражает вес 98, пай цинка выражает вес 65.3, а потому 98 частей серной кислоты, действуя на 65.3 части цинка, дают, судя по уравнению, 161.3 части серноцинковой соли и 2 весовые части водорода. Составить уравнение реакции возможно только при хорошем изучении ее, зная весовые количества действующих и происходящих тел. Конечно, в каждом исследовании на практике получится некоторое отступление от чисел, получаемых по уравнению, но такое отступление зависит всегда или от некоторых второстепенных реакций, происходящих во время хода главной реакции, или от неточности наблюдения, свойственной каждому из них. Возможность образования при ходе данной реакции второстепенных продуктов сама собою ясно понятна; например в вышеприведенной реакции некоторая доля серы из серной кислоты переходит в сернистый водород, а некоторая доля водорода идет не только на раскисление серной кислоты, но и для действия на элементы азотной кислоты, обыкновенно, хотя в малом количестве, подмешанной к серной кислоте. Значит, в практике мы получим меньше водорода, чем дает уравнение; но это отступление будет невелико и при изучении явления находит свое объяснение. Очень понятно, что если бы мы ввели в массу действующих тел такое вещество, которое может соединяться с водородом, то мы бы нисколько не получили водорода; потому нередко уравнения реакций выражают, так сказать, идеальный случай данной реакции, потому что иногда нет возможности уничтожить хода второстепенных реакций; выражать же в одном уравнении все главные и все второстепенные реакции в настоящее время нет никакой возможности, хотя попытка на это уже и существует в науке (она принадлежит Момнс). Такая попытка ныне еще преждевременна, и, усложняя задачи химии, она могла бы сразу затемнить многие явления, в сущности весьма простые.

Химические формулы и уравнения реакций весьма упрощают изложение предмета, дают возможность весьма просто

и скоро запоминать множество явлений; без них изучение химии было бы делом весьма затруднительным. Написавши формулу или уравнение, мы выражаем так много, что для описания этого потребовалось бы, вместо нескольких букв и строк, целый ряд страниц. Чтобы упростить дальнейшее изложение, я здесь и привел понятие об формулах и уравнениях, которыми буду далее пользоваться. Значение их, однако, может быть уяснено и понятно в надлежащей степени только при более полном знакомстве с другими фактами и выводами химии.

Привожу уравнения некоторых тех реакций, о которых было выше упомянуто, и рекомендую для начинающих знакомство с химиею изучить эти уравнения, определить по ним, *сколько* (в граммах, фунтах и т. п.) *такого-то* вещества (например в первом уравнении едкого натра или водорода) получится, если *такое-то* вещество (например в первом уравнении вода или натрий) будет взято в *таком-то* (в граммах, фунтах и проч.) количестве.[1] Такого рода упражнения значительно помогут получению навыка в употреблении химических равенств. Познакомиться с **формулами** и смыслом химических **равенств** — значит узнать тот простой и рациональный **язык химии,** какой облегчает изучение этой науки и имеет общечеловеческое значение как способ выражения, употребляемый химиками всех стран. Химические формулы составляют прекрасный пример того упрощенного и точного способа выражения целой совокупности идей и сведений, какой желательно было бы иметь для всех человеческих знаний. Они, как цифры и математические формулы, составляют предвестники будущего общечеловеческого языка. В конце 8-й главы указано, сколько понятий заключается в формуле воды H^2O; в каждом химическом равенстве совокупляется еще большее количество данных.

Стр. 197. $H^2O + Na = NaHO + H$
Вода Натрий Едкий натр Водород

Стр. 199. $3Fe + 4H^2O = Fe^3O^4 + 8H$ (и обратно, стр. 223, 290),
Железо Вода Железная окалина Водород

[1] Для примера беру последнее уравнение, выражающее действие железа на медный купорос. Подставляя на место букв их значение, нахожу, что 156 частей медного купороса, или серномедной соли, с 56 частями железа образуют 152 части железного купороса, или серножелезистой соли, и 63.5 части меди. Отсюда можно найти, например, ответы на следующие вопросы: 1) на фунт серномедной соли сколько нужно взять железа? 2) взявши пуд железа, сколько получим меди? 3) сколько было медного купороса, если получилось 5 фунтов меди? и т. д.

Стр. 202. $2Al + 2KHO = 2KAlO^2 + 2H$

Алюминий — Едкое кали — Глинозе-мокалиевое соединение — Водород

Стр. 202. $CHNaO^2 + NaHO = CNa^2O^3 + 2H$

Муравьинонатровая соль — Едкий натр — Сода, или угленатровая соль — Водород

$2H + O = H^2O$ (и обратно)

Водород — Кислород — Вода

Стр. 221. $H + Cl = HCl$ (и обратно)

Водород — Хлор — Хлористый водород

Стр. 221. $C + H = CH$

Углерод — Водород — Ацетилен

$NH^3 = N + 3H$ (и обратно)

Аммиак — Азот — Водород

Стр. 293. $CuO + 2H = Cu + H^2O$

Окись меди — Водород — Медь — Вода

Стр. 290. $ZnO + 2H = Zn + H^2O$ (и обратно)

Окись цинка — Водород — Медь — Вода

Стр. 57. $HgO = Hg + O$ (и обратно)

Окись ртути — Ртуть — Кислород

Стр. 233. $Ag^2O = 2Ag + O$

Окись серебра — Серебро — Кислород

Стр. 230. $BaO + O = BaO^2$ (и обратно)

Окись бария — Кислород — Перекись бария

Стр. 234. $3MnO^2 = Mn^3O^4 + 2O$

Перекись марганца — Промежуточная перекись марганца — Кислород

Стр. 236. $KClO^3 = KCl + 3O$

Бертолетова соль — Хлористый калий — Кислород

Стр. 231. $MnO^2 + 2NaHO + O = Na^2MnO^4 + H^2O$ (и обратно)

Перекись марганца — Едкий натр. — Кислород — Марганцовистонатровая соль — Вода

Стр. 237. $K^2Cr^2O^7 + 4H^2SO^4 = 2KCr(SO^4)^2 + 4H^2O + 3O$

Двухромовокалиевая соль — Серная кислота — Хромовые квасцы — Вода — Кислород

Стр. 325. $2HO + Ag^2O = H^2O + 2Ag + 2O$

Перекись водорода — Окись серебра — Вода — Серебро — Кислород

Стр. 241. $C + 2O = CO^2$

Уголь — Кислород — Углекислый газ

Стр. 179. $CaO + H^2O = Ca(HO)^2$ (и обратно)

известь, или окись кальция — Вода — Едкая известь, или гидрат кальция

Стр. 178. $CaO + CO^2 = CaCO^3$ (и обратно)

Известь — Углекислый газ — Углеизвестковая соль

Стр. 265. $Ca(HO)^2 + CO^2 = CaCO^3 + H^2O$

Едкая известь — Углекислый газ — Углеизвестковая соль — Вода

Стр. 271. $KHO + H^2SO^4 = KHSO^4 + H^2O$

Едкое кали — Серная кислота — Кислая сернокалиевая соль — Вода

Стр. 266. $2KHO + H^2SO^4 = K^2SO^4 + 2H^2O$

Едкое кали — Серная кислота — Сернокалиевая соль средняя — Вода

Стр. 268. $2Al(HO)^3 + 3H^2SO^4 = Al^2(SO^4)^3 + 6H^2O$

Гидрат глинозема — Серная кислота — Серноглиноземная соль — Вода

Стр. 268. $Al(HO)^3 + KHO = AlKO^2 + 2H^2O$

Гидрат глинозема — Едкое кали — Глиноземокалиевая соль — Вода

Стр. 327. $PbS + 8HO = PbSO^4 + 4H^2O$

Сернистый свинец — Перекись водорода — Серносвинцовая соль — Вода

Стр. 322. $BaO^2 + CO^2 + H^2O = BaCO^3 + 2HO$

Перекись бария — Углекислый газ — Вода — Углебаритовая соль — Перекись водорода

Стр. 312. $2KJ + O + H^2O = 2KHO + 2J$

Иодистый калий — Озон — Вода — Едкое кали — Иод

Стр. 370. $CuSO^4 + Fe = FeSO^4 + Cu$

Серномедная соль — Железо — Серножелезистая соль — Медь

Внимательное рассмотрение этих уравнений покажет ясно всю простоту большинства химических превращений: или атомы и частицы (примеры 6,7 и др.), бывшие в раздельности, образуют одно целое, или они меняются местами (1, 2, последнее и др.), или происходят реакции, им противоположные. Если совершаются соединения, то происходят и разложения, им противоположные. Реакции двойного разложения обыкновенно совершаются и в ту, и другую сторону (стр. 290), так что для всякой почти реакции существует ей **обратная реакция.** Существование их придает особое значение изучению условий, при которых совершаются реакции.[1]

Выводы. Атомическое учение можно признать гипотезою полезною, хотя она и не подтверждается ни изучением распространения атмосферы во вселенной, ни существованием неопределенных химических соединений.

Атомическая гипотеза легко и ясно прилагается к пониманию законов состава и реакции определенных химических соединений. Она укрепилась законом кратных отношений и служила для открытия закона паев, указывает причину закона постоянства состава.

Вес атома водорода принимается за 1, а вес атомов, или паи других простых тел суть или те количества, которые соединяются или замещаются одною весовою частью водорода или им кратные.

Принимая паи кислорода за 16, вода будет H^2O, перекись водорода HO.

В химических формулах и уравнениях знаком простого тела означают известное условное, паиное или атомное его количество.

Химические формулы и равенства составляют краткий и ясный способ выражения состава, реакций и количественных отношений.

---

[1] Если бы реакции шли только в одну сторону, то тогда можно было бы считать, что причиною их хода служит электрическое, полярное или какое другое прирожденное свойство атомов, но так как большинство реакций имеют и обратный характер, то одного понятия о сродстве недостаточно для выражения химических превращений.

Одиннадцатая глава

АЗОТ И ВОЗДУХ

Свободный и газообразный **азот** составляет около $^4/_5$ (по объему) воздуха; следовательно, в воздухе его масса чрезвычайно велика. Входя в этом значительном количестве в состав воздуха, азот, повидимому, не играет никакой роли в атмосфере, действие которой определяется содержанием в ней кислорода. Но такое представление об азоте было бы несправедливо, потому что подмесь его к воздуху препятствует энергическому действию кислорода во множестве случаев. Достаточно указать на то, что в чистом кислороде животные не могут существовать; окисление совершается в нем чрезвычайно быстро, и вследствие того происходит ненормальное для животных состояние, и даже наступает смерть. Это отрицательное значение азота в воздухе дополняется тем положительным значением, какое имеют соединения азота. Без них ни одно растение не может ни жить, ни расти, а масса тела животных преимущественно состоит из этих веществ. Накопление азотистых веществ в организмах ведет свое начало от азота воздуха, что доказано уже точными опытами, показавшими, что в растении, выросшем в почве, содержащей данное количество азотистых веществ, содержится или может содержаться этих последних гораздо более, чем во взятой почве. Значит, часть азота воздуха переходит в растения. Но тщательные исследования, произведенные в этом отношении, заставляют утверждать, что не в свободном состоянии азот входит в растения и их состав; они дают право утверждать, что, прежде чем послужить на пищу растениям, азот вступает в состояние различных соединений, которые уже поглощаются растениями, именно: из азота воздуха при различных условиях образуются его соединения с водою и кислородом воздуха. Они с дождями и росой поглощаются почвой и входят в растения, служа для образования в них более сложных азотистых веществ. Азотистые вещества, заключающиеся в животных, ведут свое начало от тех веществ,

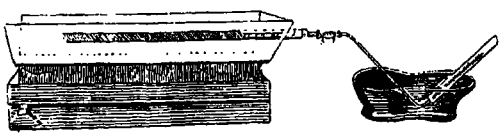
которые образовались в растениях. Таким образом началом для всех азотистых веществ, в животных и растениях находящихся, служит азот воздуха, но не прямо, а перешедши предварительно в соединение с другими элементами воздуха, а потому роль азота в воздухе имеет совершенно определенное и деятельное значение, хотя и не столь резкое и сильное, как действие кислорода, в воздухе заключающегося. Азотные соединения, входящие в состав растений и животных, имеют в них первостепенное значение; ни одной растительной или животной клетки, т. е. элементарной формы организма, не существует без содержания в ней азотистого вещества; жизнь организма прежде всего проявляется в этих азотистых веществах. В зародыше и семенах и в тех частях, которыми клетки размножаются, обыкновенно изобилует азотистое вещество, и можно думать, что совокупность явлений, которые свойственны организмам, зависит прежде всего от тех азотистых веществ, которые входят в состав организма. Достаточно, например, указать на то, что ясно отличаемые растительные и животные организмы характеризуются различной степенью энергии в своих проявлениях и в то же время различным содержанием азотистых веществ. В растениях, сравнительно с животными мало деятельных, неспособных, например, к произвольному движению, количество азотистого вещества весьма мало по отношению к животным, ткани которых все содержат в себе почти исключительно азотистые вещества. Замечательно, что органы растений, преимущественно низших, иногда представляют и формы и свойства, приближающие их к животным организмам; таковы, например, крупинки размножения, или так называемые зооспоры водорослей, или те части, которыми последние размножаются. Эти зооспоры, выходя из водоросля, представляют во многих отношениях сходство с низшими животными, а именно, имеют свойство двигаться подобно последним. При этом они и по своему составу приближаются к животным, содержа в наружной своей оболочке азотистое вещество. Лишь только зооспора покрывается тою безазотистою или клетчатою оболочкою, которая свойственна всем обыкновенным клеткам растений, она теряет всякое сходство с животным организмом и становится миниатюрным подобием растения, делается неподвижною и, развиваясь далее, превращается в растение. Можно из этого думать, что причиною различия в жизненных отправлениях животных и растений служит именно различная степень содержания в них азотистых веществ. Те азотистые начала, которые находятся в растениях и животных, принадлежат к разряду весьма сложных химических соединений; уже один элементарный состав их это показывает: они

содержат в себе, кроме азота, углерод, водород, кислород и серу. Притом они отличаются и весьма большим непостоянством при множестве таких условий, при которых большинство других сложных тел остается неизменным; их называют **белковыми веществами.** Пример таких тел всякий знает из белка куриного яйца, из мяса животных, творожистых начал молока, из вязкого вещества хлебной муки, или так называемой клейковины, образующей главную массу макарон, и т. п. Между азотом, находящимся в воздухе, т. е. свободным и газообразным, и азотом этих сложных органических веществ существует весьма далекое соотношение; изучая азот в свободном виде, нельзя и думать, что этот мало энергический элемент составляет существеннейшее начало тех веществ, которые определяют органическую жизнь. Это зависит от того, что переход от газообразного азота до вышеназванных сложных азотистых веществ весьма длинен, он даже не вполне изучен до сих пор химиею и принадлежит к разряду реакций, для нас еще весьма мало ясных. В дальнейшей истории азота мы встретим обстоятельство, которое дает нам некоторое объяснение этого мало понятного соотношения между свободным азотом и азотом сложных органических веществ. Изучение соединений азота даже только с такими элементами, как кислород и водород, покажет нам, что в форме таких соединений нельзя уже нередко узнать тот недеятельный азот, который встречается в воздухе. Азотистые соединения, содержащие водород и кислород, уже характеризуются весьма большою энергией, и потому неудивительно, что в дальнейших превращениях азот дает вещества, определяющие жизнь организмов. Изучить этот постепенный переход от недеятельного газообразного азота к той форме его, в которой он находится в растениях и животных, составляет одну из задач химии весьма большой важности; но до сих пор еще весьма мало подвинулись мы на этом пути, представляющем множество затруднений.

В земной коре азот находится в виде соединений, составляющих или остатки растений и животных, или имеет происхождение из азота воздуха, перешедшего в соединения с его элементами; в других формах его не нашли в земной коре, так что азот должно считать, в отличие от кислорода, элементом чисто поверхностным на земле, не распространяющимся в ее глубь, и, следовательно, когда-то, прежде образования массы земной коры, содержание азота в отношении к кислороду было весьма ничтожно: масса кислорода находится всюду в земной коре в виде различных соединений, азота же в этих соединениях не встречается. Из того, что азот ни с какими почти телами прямо

не соединяется, а соединенный легко выделяется (противоположно кислороду), можно объяснить отсутствие азота в массе земли.

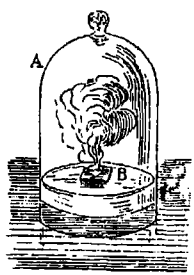
Азот образуется в свободном состоянии при разрушении организмов, хотя большая часть его в этом последнем случае и выделяется **из азотистых органических веществ,** входящих в них, в соединении с водородом. Других источников для его образования в природе нет. Получить азот можно и искусственно чрез накаливание многих азотистых веществ с веществами окисляющими; так, все органические вещества, заключающие азот, при накаливании с окисью меди сгорают: кислород окиси меди соединяется с углем, серою и водородом, а азот выделяется в свободном состоянии, потому что при возвышенной температуре с кислородом окисляющих веществ не образует каких-либо прочных соединений, а становится свободным; потому-то и понятно, между прочим, что в массу земной коры не вошли азотистые вещества, если образование последней произошло путем огненным, как предполагают в геологии. При сильной степени жара, которая должна была происходить при образовании твердой массы земли чрез горение различных тел в кислороде, не могли образоваться азотистые соединения, они разрушались, если и происходили, оставляя свободный азот. Когда при горении азотистого органического вещества получается свободный азот, то вместе с ним образуется из угля углекислый газ, а из водорода вода, и потому, чтобы получить чистый азот, необходимо удалить из полученных при этом газообразных продуктов углекислый газ. Это последнее производится, как известно нам уже, весьма легко посредством действия щелочи, например едкого натра. Производя сожигание посредством окиси меди в трубке, запаянной с одного конца, и проводя образующиеся газообразные продукты в колокол, поставленный в ванне, получают в этом колоколе смесь углекислого газа и азота. Если в этот колокол ввести теперь едкую щелочь, например просто налить в водя-



Фиг. 88. В стеклянную трубку кладется смесь органического азотистого вещества с окисью меди, и эта трубка накаливается на угольях в узкой железной жаровне. Выделяется смесь азота с углекислым газом и водяным паром. Газы собираются над ртутью, и потом выделяют углекислый газ, поглощая его щелочью. [1/18].

ную ванну, над которой собираются газы, раствора едкого натра, то в этом последнем будет удерживаться весь углекислый газ, а в колоколе будет собираться один газообразный азот. Этим способом определяют содержание азота в органических веществах.

Получить **азот из воздуха** весьма легко, потому что кислород можно поглотить, т. е. ввести в соединение с разными веществами. Для отнятия кислорода от воздуха употребляют обыкновенно или фосфор, или металлическую медь; но, конечно, можно употреблять и множество других веществ. Если на поверхность воды положить пробку *B*, а на ней прикрепить чашечку *C* с фосфором и этот фосфор зажечь, а потом всю чашечку закрыть колоколом, как показывает фигура, то воздух, оставшийся под колоколом *A*, лишится при горении фосфора всего своего кислорода, и под колоколом останется азот, от чего после охлаждения вода в колоколе поднимается на некоторую высоту. Той же цели (получения азота из воздуха) достигают гораздо удобнее и совершеннее, когда воздух пропускают чрез накаленную трубку, содержащую в себе медные стружки, т. е. металлическую медь. При накаливании металлическая медь соединяется с кислородом и дает черный порошок окиси меди. Если слой меди будет длинен и ток воздуха медлен, то весь кислород поглощается и остается один азот воздуха. Для того чтобы получить медленный ток воздуха, конец трубки с медью соединяют с аспиратором (фиг. 57). Открывая понемногу кран, заставляют вытекать воду, а на место вытекшей воды чрез трубку будет проникать воздух, который и будет лишаться в трубке всего содержащегося в нем кислорода. Очевидно, впрочем, что до начала опыта необходимо вытеснить весь воздух, как находящийся в водяном растворе, так и в верхней части аспиратора и в трубке, если желают получить азот, не содержащий в себе нисколько подмеси кислорода. Этого можно достичь проще всего, пропуская чрез аспиратор струю углекислого газа, который вытеснит таким образом весь воздух из всего аппарата перед началом опыта. Когда опыт кончится, нужно удалить из аспиратора оставшееся в нем количество углекислого газа, что и достигается посредством введения в него щелочи.



Фиг. 89. Азот остается от воздуха, если в нем горит фосфор или другое вещество.

Металлическая медь в присутствии кислот и аммиака поглощает кислород воздуха при обыкновенной температуре. Особенно легко происходит

это поглощение, когда взят аммиачный раствор (нашатырный спирт). Тогда медь дает с кислородом окись меди, соединяющуюся с аммиаком. Если в склянку (например в сосуд, фиг. 5б) положить тонкие медные листы или стружки (доверху) и налить аммиачного раствора в таком количестве, чтобы раствор только смачивал медь, а потом пропустить медленно воздух, то весь кислород его поглотится. Это самый простой способ поглощать кислород из смеси его с азотом. Он может даже служить для анализа воздуха, а также при других аналитических исследованиях.

Азот можно получить также **из многих соединений его с кислородом и водородом;** но лучше всего для этой цели служит смесь, содержащая в себе, с одной стороны, соединение азота с кислородом, называемое азотистым ангидридом, а с другой стороны, раствор, содержащий в себе аммиак, т. е. соединение азота с водородом. При нагревании такой смеси кислород азотистой кислоты соединяется с водородом аммиака, образуя воду, а газообразный азот выделяется. Это превращение, в сущности, выражается следующим уравнением:

$$\underset{\text{Аммиак}}{2NH^3} + \underset{\text{Азотистый ангидрид}}{N^2O^3} = \underset{\text{Вода}}{3H^2O} + \underset{\text{Азот}}{4N}.$$

Добывают азот по этому способу, например, следующим образом. Раствор едкого кали насыщают азотистым ангидридом, получаемым чрез действие азотной кислоты на крахмал; азотный ангидрид удерживается едким кали, потому что дает с ним азотистокалиевую соль KNO^2, подобно тому как каждый ангидрид кислоты соединяется с щелочью, выделяя воду. С другой стороны, приготовляют раствор, содержащий в себе хлористый водород, поглотивший аммиак, потому что он образует с аммиаком солеобразное вещество, называемое нашатырем NH^4Cl. Приготовленные таким образом растворы смешивают между собою и нагревают. Эти реакции выражаются уравнениями:

$$\underset{\text{Едкое кали}}{2KHO} + \underset{\text{Азотистый ангидрид}}{N^2O^3} = \underset{\text{Азотистокалиевая соль}}{2KNO^2} + \underset{\text{Вода}}{H^2O},$$

$$\underset{\text{Аммиак}}{NH^3} + \underset{\text{Хлористый водород}}{HCl} = \underset{\text{Нашатырь}}{NH^4Cl},$$

$$\underset{\text{Азотистокалиевая соль}}{KNO^2} + \underset{\text{Нашатырь}}{NH^4Cl} = \underset{\text{Хлористый калий}}{KCl} + \underset{\text{Вода}}{2H^2O} + \underset{\text{Азот}}{N^2}$$

Без нагревания эта реакция не совершается, а при слабом нагревании идет очень легко. Из происходящих таким образом тел только азот газообразен, а хлористый калий нелетуч и остается в приборе, в котором производят нагревание; вода же, если перегоняется, то сгущается. Высушивая полученный газ и взбалтывая его с слабою серною кислотою или пропуская чрез ее раствор (потому что при реакции отделяется некоторое количество аммиака), получают чистый азот.

Должно заметить, что при действии веществ, отнимающих кислород, как, например, некоторых металлов при накаливании, кислородистые соединения азота дают свободный азот, а при действии веществ, отнимающих водород, например при действии хлора и кислорода, в известных обстоятельствах, аммиак, или соединение водорода с азотом, также дает свободный азот. На этом основываются способы получения азота: 1) пары окислов азота пропускают чрез накаленную трубку с медью; 2) при действии хлора на водный раствор аммиака, взятый в избытке; 3) при действии раствора хлорной, или белильной, извести также на раствор аммиака, и т. п. Разлагая кислородные и водородные соединения азота гальваническим током, также можно получить газообразный азот; но все эти способы образования азота неудобны для его получения по сравнению с вышеприведенными.

Азот представляет газообразное вещество, не отличающееся ничем на вид от воздуха; плотность его по отношению к воздуху равна 0. 9714, а по отношению к водороду приблизительно равна 14, т. е. азот в 14 раз тяжелее водорода, 1 л азота весит 1.25617 г. Он, значит, немного только легче воздуха и в смеси с кислородом, немного более тяжелым, чем воздух, образует последний. Это есть газ постоянный, до сих пор не сгущенный, подобно кислороду и водороду; он мало растворим в воде, как уже указано ранее; даже другие жидкости, как спирт, масло и проч., растворяют мало этого газа. Признаки, которыми узнается азот как газ, все отрицательного свойства, потому что азот ни сам не горит, не поддерживает горение, не дает взрыва с избытком кислорода, не поглощается ни одним из реагентов, при обыкновенной температуре по крайней мере; одним словом, представляет целый ряд отрицательных признаков, что зависит от того, что этот элемент не обладает энергией к соединениям. Хотя он способен образовать соединения как с водородом, так с кислородом, углем и некоторыми металлами, но эти соединения образуются или только весьма медленно, или при особых условиях. При прямом действии азота на простые тела он ни с одним не соединяется, исключая разве титан и кремний; но

в момент выделения, а также при условиях возможности образования некоторых более постоянных азотистых веществ, азот способен присоединяться к другим телам или образовать с ними сложные тела — обстоятельство весьма замечательное и могущее найти объяснение только в том, что азот обладает весьма малой химической энергией в свободном состоянии. Перечислим наиболее исследованные обстоятельства, в которых свободный азот вступает в соединение.

Еще в прошлом столетии Кавендиш показал, что при **действии электричества азот соединяется с кислородом.** Электрические искры, проходя смесь азота с кислородом, например чрез воздух, заставляют соединяться эти элементы с образованием красно-бурых паров окислов азота. Особенно энергично это соединение в присутствии водяного пара, тогда происходит соединение, заключающее в себе азот, кислород и водород, а именно азотная кислота NHO^3. Присутствие последней легко узнать не только потому, что она окрашивает лакмусовую бумажку, но и потому, что она действует как сильное окисляющее вещество даже на ртуть. Благоприятнейшим обстоятельством для образования азотной кислоты посредством газообразного азота служит взрыв гремучего газа в присутствии воздуха. Если в эвдиометр ввести один объема воздуха и два объема гремучего газа, то после взрыва остается менее $^9/_{10}$ взятого воздуха, потому что часть его азота и кислорода входит в состав азотной кислоты, которая в этих обстоятельствах, образовавшись, действует на ртуть, находящуюся в эвдиометре. Если же на один объем воздуха взять только пол-объема гремучего газа, то после взрыва остается весь взятый объем воздуха и, значит, нисколько не образуется азотной кислоты. Из этого должно вывести практическое правило для употребления эвдиометра: необходимо, чтобы количество воздуха, прибавляемое для уменьшения силы взрыва, не было меньше половины взрывчатой смеси, потому что иначе образуется азотная кислота при взрыве; оно не должно быть, притом, больше четверного объема взрывчатой смеси, потому что тогда взрыва не происходит; следовательно, на 100 объемов негорючего газа нужно брать гремучего газа от 25 до 50 объемов; если будет меньше 25 объемов, то взрыва не происходит от понижения температуры, как было изъяснено прежде. Образование азотной кислоты и окислов азота посредством действия электричества на смесь азота с кислородом и водяным паром удобнее наблюдать при прохождении ряда электрических искр, получаемых посредством платиновых электродов, идущих от румкорфовой спирали. Обстоятельства, подобные этим, существуют в природе во время

гроз и при других электрических разряжениях, совершающихся в атмосфере; оттого и понятно, что в воздухе находится всегда азотная кислота, а в дождевой воде ее довольно значительное количество; впрочем, эти количества, сравнительно с количеством азота и кислорода, остающихся несоединенными, ничтожны, как будет показано в статье об составе воздуха и об содержании в нем соединений азота.

Азотная кислота происходит из свободного азота в присутствии кислорода и воды, также и при многих других обстоятельствах. Если смешать 1 объем азота с 13 или 14 объемами водорода и эту смесь сожигать, то при горении образуется значительное количество азотной кислоты. Должно заметить, что и здесь требуется для образования азотной кислоты избыток горящего водорода, как и при взрыве электрической искрой; следовательно, всякий раз, когда будут обстоятельства горения избытка водорода в смеси с азотом, можно ждать образования азотной кислоты; оттого при медленном окислении азотистых веществ, содержащих в себе водород, происходит при избытке окисляющего вещества некоторое количество азотной кислоты. Этому особенно благоприятствует присутствие щелочи, с которою может соединяться образующаяся азотная кислота; оттого-то органические вещества, окисляясь в присутствии извести как основания, дают нередко азотную кислоту, в благоприятных обстоятельствах по крайней мере. На этом основано, как мы увидим впоследствии, получение селитр, т. е. солей азотной кислоты.

Если пропускать чрез воду, содержащую в растворе азот и кислород воздуха, гальванический ток, то освобождающиеся водород и кислород соединяются с азотом, образуя аммиак и азотную кислоту; при этом кислород, как мы знаем, озонируется, и в этом озонированном состоянии он способен действовать на азот в присутствии воды, давая азотную кислоту. Если происходят процессы окисления, то тогда также часть кислорода озонируется и потому замечается при этом образование кислородных соединений азота. Особенно разительно проявление таких соединений азота с кислородом при процессах окисления в том случае, когда медь окисляется на счет кислорода воздуха при обыкновенной температуре в присутствии аммиака. При этом кислород воздуха поглощается не только для соединения с медью, но также и для образования азотистой кислоты, поглощаемой аммиаком, так что кислород воздуха при этом разделяется между медью и аммиаком; одна часть его соединяется с медью, другая с водородом и азотом аммиака, и образовавшиеся окислы азота и меди растворяются в аммиаке,

т. е. с ним соединяются. Здесь мы опять видим, как и в предыдущих реакциях, что азот вступает в соединение только при сложных обстоятельствах реакции, — не прямо с кислородом, например, а только по мере образования другого вещества. Мы увидим впоследствии такие факты, которые дают возможность, до некоторой степени по крайней мере, объяснить причину такого странного на первый взгляд обстоятельства.[1] Наиболее важно заметить, что при соединении азота с кислородом, например хотя бы при действии искры, не происходит соединение вдруг, как при действии искры на смесь кислорода с водородом. Это можно объяснить, предполагая, что при соединении N с O не развивается, а поглощается тепло. Действительно, тогда не будет той передачи тепла от частицы к частице, какая существует при взрыве при соединении H с O. Каждая искра будет содействовать образованию некоторого количества соединения азота с кислородом, но не будет того же возбуждать в соседних частицах. Рассматривая окислы азота, мы будем иметь случай остановиться на этом предмете.

В особенных обстоятельствах азот непосредственно соединяется с водою, причем, сколько то известно до сих пор, не происходит никаких посторонних реакций. Шёнбейн указал, что достаточно одного испарения воды, чтобы часть азота воздуха, правда весьма малая, соединилась с водою, образуя азотисто-аммиачную соль, здесь, так сказать, азот соединяется и с водородом и с кислородом воды, а образовавшиеся продукты, между собою реагируя, дают соединение, состав которого равен составу воды + азот:

$$N^2 + 2H^2O = NH^3 + HNO^2.$$

Азот Вода Аммиак Азотистая кислота

Если это наблюдение Шёнбейна совершенно справедливо, то условия для образования азотистого вещества из воздуха всюду находятся в природе при испарениях воды, существующих повсеместно. Но достаточно и одних процессов медленного окисления и действия электричества, чтобы видеть возможность перехода газообразного азота в сложные тела. В этих же обстоятельствах уже несомненно доказано образование соединений

[1] При процессах окисления можно объяснить себе образование азотисто-кислородных соединений полярным характером кислорода, о чем говорено было в статье о перекиси водорода. Можно предполагать, что одна часть кислорода соединяется с окисляющимся веществом, а другая с азотом, хотя такое объяснение и будет гипотезой, лишенной до сих пор твердых оснований.

азота. Чтобы привести еще один пример этому, достаточно указать на то, что при медленном окислении фосфора в присутствии воды всегда образуется белое облако, содержащее в себе соединения азота, а именно вышеупомянутую азотистоаммиачную соль.

Азот вступает в соединение при высокой температуре, когда действует на смесь, содержащую *уголь* и *щелочь*; при этом происходит азотистое вещество, содержащее щелочный металл, уголь и азот, или так называемый синеродистый металл, например KCN, что будет более подробно объяснено впоследствии. И здесь мы видим опять то же обстоятельство сложности реакции, какое заметно и для других случаев прямого перехода азота в его соединения. Таким образом существует ряд реакций, в которые вступает азот; он образует при этом обыкновенно тела со сложным составом, из которых, однако, можно получить уже и более простые соединения азота, содержащие в себе только азот и какой-либо другой элемент; мы и опишем далее получаемые этим путем соединения азота с водородом и кислородом, а в следующих статьях познакомимся с соединениями азота с углем и некоторыми другими элементами.

Непосредственных применений азот сам по себе для практической жизни не имеет, что понятно из его недеятельности относительно образования сложных тел; но должно думать, что настанет время, когда будут уметь приготовлять из азота воздуха разнообразные азотные соединения. Это будет весьма важным успехом для практической жизни, потому что, имея соединения азота и употребляя их как удобрительные вещества, легко можно достичь весьма высоких урожаев культурных растений; [хотя соединения азота и] находятся в естественном состоянии в почве [но] сравнительно в малом количестве для произведения богатой жатвы. Большой избыток в почве всех других питательных веществ не дает еще высокой жатвы, если нет достаточного количества азотистых веществ [необходимых] для произведения обильной массы органического вещества. Из воздуха попадает на пространство десятины с дождями не более одного пуда азота в различных соединениях его, тогда как при обильной жатве колосовые хлеба содержат в себе 6 пудов азота в виде соединений. Поэтому для произведения обильных жатв, кроме прочих условий, благоприятствующих произведению растений, необходимо вводить в почву большое количество азотистых веществ. Употребление навоза находит свое объяснение не только в том, что посредством него возвращаются почве отнятые от нее питательные почвенные вещества, но также и в том, что навоз содержит в себе азотистые вещества,

изверженные животными, а именно: в 1000 пудах навоза содержится около 4 пудов азота в виде различных соединений. Употребление гуано, т. е. извержения морских птиц, собираемого на островах близ Перу и других, оказывает изумительное влияние на плодородность почвы, что находит свое объяснение в том, что 1000 пудов такого гуано содержат около 140 пудов азота в форме различных соединений; по той же самой причине для благоприятного урожая весьма полезны многие другие азотные вещества: чилийская селитра, аммиачные соли, сырые кости, кровь и мясо животных, шерсть, обрезки рогов, кожи и т. п.; все это вещества, содержащие более или менее значительное количество азота в разных формах. Этот азот удобрительных веществ, поступая в почву, передается растениям; его называют в этом отношении **ассимилируемым азотом**, т. е. таким, который может поглощаться растениями и давать в них азотистые вещества, служить для питания растений, тогда как газообразный азот в этом отношении называется азотом неассимилируемым, т. е. не поглощаемым растениями, не переходящим в их плоть. Одну из задач прикладной химии составляет отыскание технически выгодного способа получить из азота воздуха его соединения, заключающие ассимилируемый азот. В пище животных неизбежно должны находиться уже готовые азотистые вещества (а именно белковые), потому что животные их не образуют, а, напротив того, истребляют, т. е. переводят в простейшие азотистые вещества. Из крови часть переработанных азотистых веществ поступает в мочу и другие извержения, а потому и понятна та роль, какую играют животные извержения для удобрения земли.

Приведенный выше случай перехода свободного азота в различные соединения показывает нам, что такое превращение совершается в природе и может быть произведено в малом виде искусственно; но необходимо найти условия, в которых бы такой переход происходил быстро, в больших массах и по произволу. Будущность сельского хозяйства много зависит от открытия подобного способа.

Об атмосферном воздухе. Атмосферный воздух содержит смесь нескольких газов и парообразных веществ. Одни из них встречаются в нем почти всегда в одинаковых пропорциях, другие же, напротив того, очень изменчивы в своем содержании. Главнейшие составные части воздуха, встречающиеся в нем постоянно и исчисленные в последовательном порядке своего относительного количества, суть следующие: азот, кислород, водяной пар, угольная кислота, азотная кислота, пары аммиачных солей. Кроме этих веществ, в воздухе обыкновенно нахо-

дятся вода в виде пузырьков, капель или снежинок и частицы твердых тел, имеющих, может быть, космическое происхождение, по крайней мере в некоторых случаях, но в большинстве случаев происходящие от механического перенесения твердых частей ветром с одного места на другое. Эти твердые и жидкие части висят в воздухе подобно тому, как муть висит в воде; они отстаиваются или оседают нередко на поверхность земли, но никогда не выделяются из воздуха вполне, потому что он не находится в полном покое. Затем в воздухе находятся нередко случайные подмеси различных веществ, что всем известно из практики жизни. Эти случайные вещества нередко относятся к разряду тех мало ясных для нас веществ, которым придают название миазмов и которых вред для органической жизни известен каждому.

Рассмотрим же состав воздуха относительно каждой из этих составных частей и укажем значение их и способы для определения количества и потом перейдем к указанию приемов, могущих в практике содействовать удалению желаемых подмесей воздуха. Заметим при этом, что под именем атмосферного воздуха химики и физики подразумевают обыкновенно воздух, содержащий только кислород и азот, несмотря на то, что другие составные части воздуха имеют весьма важное значение для жизни земной поверхности. Такое допущение в науке основывается на том, что только названные две составные части воздуха встречаются в нем в постоянном количестве, а остальные в изменчивом, и притом от них есть возможность всегда очистить воздух. Для выделения из воздуха, служащего для физических и химических исследований, твердых подмесей пыли служит простое процеживание чрез длинный слой ваты, положенной в трубку. Подмесь органических веществ удаляется из воздуха пропусканием его чрез раствор марганцовокалиевой соли. Содержание угольной кислоты в воздухе уничтожается чрез поглощение ее посредством щелочей, лучше всего натристой извести, которая в сухом виде в пористых кусках поглощает угольную кислоту чрезвычайно скоро и вполне. Для удаления же водяного пара, находящегося в воздухе и происшедшего чрез испарение в различных сосудах, чрез которые проходит воздух до очищения для удаления этой воды, воздух пропускается чрез осушающие вещества, а именно чрез сухой хлористый кальций, крепкую серную кислоту и фосфорный ангидрид. Последний лучше и скорее всех действует в этом отношении, но менее удобен, потому что требует особенного приготовления, тогда как серная кислота находится в руках химика постоянно. Воздух, очищенный всеми этими способами

от подмесей, принимается содержащим только кислород и азот, хотя в действительности в нем заключается еще некоторое количество водорода и углеродистых водородов, от которых можно очистить воздух пропусканием чрез накаленную окись меди. Окись меди окисляет при этом водород и углеродистые водороды, сожигает их, образуя угольную кислоту и воду, которые можно отнять вышеприведенными способами. Такой очищенный воздух представляет во многих отношениях иные свойства, чем обыкновенный атмосферный воздух. Так, например, в нем не могут растения увеличиваться в своем весе и погибают, но он именно и считается за нормальный воздух, и если говорят, что вес воздуха принимается при определении плотности газа за единицу, то говорят при этом именно о таком воздухе, очищенном от подмеси и содержащем только кислород и азот. Именно вот такой воздух и весит при 0° и 760 мм давления и при широте в 45° в количестве одного литра, или одного кубического дециметра, 1.1293 г. Прежде всего и рассмотрим именно такой очищенный воздух, а потом уже перейдем к рассмотрению воздуха обыкновенного. Впрочем, при обыкновенных наблюдениях над воздухом не прибегают ко всем вышеуказанным способам его очищения, потому что количество тех подмесей, какие находятся в воздухе и удаляются из него сложными приемами, столь незначительно, что результат изменяется посредством этого только чрезвычайно слабо и в пределах погрешностей обыкновенного наблюдения эти разности нечувствительны. Для самых же точных иследований необходимо прибегнуть к полному очищению воздуха.

В очищенном воздухе разнообразных стран земли и с разных широт, с разных высот над ее поверхностью, с моря и суши, словом — в воздухе в разнообразнейших местах находится везде постоянное отношение между количеством кислорода и азота. Это, впрочем, и понятно само по себе вследствие того, что воздух постоянно движется, перемещается, уравнивается в своем составе на всей поверхности земли. Он всюду одинаков также вследствие того обстоятельства, что причины для изменения состава воздуха существуют во всех местах земли. В тех же случаях, где воздух подвергается изменению, находясь в более или менее замкнутом пространстве или по крайней мере в пространстве не проветриваемом, воздух может изменяться весьма сильно в своем составе, если будет обстоятельство его изменяющее. Оттого-то воздух жилых помещений, подвалов и колодцев, в которых находятся вещества, поглощающие кислород, содержит менее этого газа, тогда как воздух, находящийся на поверхности стояче воды, в которой растут многие низшие растения

и выделяют кислород, [содержит] избыток этого последнего газа. Постоянство состава воздуха на всей поверхности земли доказано было множеством весьма тщательных исследований. Чтобы определить относительное содержание в воздухе кислорода и азота, можно употребить различные средства, и мы опишем здесь, во-первых, самые грубые, но скорые из них и потом точнейший способ.

Во всяком случае **анализ воздуха** состоит в превращении кислорода в такое соединение, которое было бы не газообразно и потому выделялось бы из воздуха. При этом измеряется первоначально объем всего воздуха и потом объем оставшегося азота. По разности или по весу образовавшегося кислородного соединения судят о количестве кислорода. Все измерение объема при этом, очевидно, необходимо производить, принимая во внимание давление, под которым измеряется газ, и его температуру, и для сравнения необходимо привести измеряемый объем остального азота к первому давлению и к первой температуре, при которых измеряется воздух (стр. 297). Необходимо также наблюдать, чтобы при этом измерении газообразных объемов не содержалось в них водяного пара, потому что этот последний увеличивает объем газа, или сделать поправку на влажность. Если же нет возможности удалить пар, то нужно принять в соображение то давление, которое производит он в смеси с измеряемым газом (стр. 128). Средство, которое употребляется для превращения кислорода в негазообразное вещество, должно обладать способностью отнимать от азота весь кислород до самого конца и при этом не выделять каких-либо газообразных веществ. Оттого-то смесь пирогаллина, или так называемой пригорело-орешковой кислоты, с едкой щелочью хотя и поглощает кислород очень удобно, однако не годится для точного определения содержания кислорода, потому что чрез действие на нее этого газа происходит, правда незначительное, количество газообразной окиси углерода. Последняя, оставшись вместе с азотом, даст ошибочный результат анализа. Однако это средство столь сподручно и количество окиси углерода, которое оно выделяет, столь незначительно, что для довольно грубых определений кислорода в газообразных смесях его употребляют нередко. Для этой цели в воздух или в другую газообразную смесь, помещенную в колокол, деленный на равные объемы и помещенный в ртутную ванну, вводят раствор или смесь пирогаллина с едким кали. После взбалтывания или продолжительного действия кислород поглощается этой смесью.

Самый простейший прием, которым первоначально и определялся состав воздуха, состоит в употреблении фосфора. Это

вещество поглощает кислород не только при нагревании, но и при обыкновенной температуре и притом производит это поглощение до конца. Это окончательное потребление кислорода заметно потому, что фосфор в обыкновенном воздухе, содержащем кислород, при обыкновенной температуре светится, а в азоте, совершенно лишенном кислорода, перестает светиться. На этом основывается следующий способ определения содержания кислорода в воздухе или в других газообразных смесях. В трубку, сверху запаянную и разделенную на части равной вместимости, вводят исследуемый газ, поместивши трубку в обыкновенную чашку с водою. Способ такого наполнения должен быть нам понятен и из предшествующих примеров работ с газами. Затем трубку оставляют при обыкновенной температуре, чтобы газ, в ней находящийся, принял температуру воздуха, и потом замечают не только объем газа, введенного в трубку, но и высоту поднятия воды в трубке. Чтобы избежать при дальнейших исчислениях поправки на давление, которому подвержен газ в трубке, лучше всего так поместить ее, чтобы уровень воды в трубке и в том стакане или чашке, в которую она поставлена, был одинаков. Тогда газ, находящийся в трубке, будет подвержен обыкновенному атмосферному давлению. Понижая и повышая трубку или прибавляя и убавляя исследуемый газ, можно достигнуть такого равенства уровней. Чтобы не изменилась температура при измерениях, необходимо опыт производить в комнате с постоянной температурой. После этого в газовое пространство вводят палочку фосфора, прикрепленную, например, на проволоке или каким-либо другим образом. Тогда кислород поглощается фосфором, и это продолжается до тех пор, пока фосфор перестает светиться, что и показывает окончание поглощения. Светимость фосфора, конечно, при этом нужно узнать в темноте. При температуре 20—30° и в присутствии воды полное поглощение совершается в 20—30 минут времени, при низкой температуре долее. Тогда вынимают фосфор, запирают нижнее отверстие трубки пальцем или каучуковой пластинкой, колокол взбалтывают и ставят обратно в сосуд с водою, устанавливая снова уровни сосуда и трубки на одну высоту. Затем узнают, какой объем газа остался в трубке; разность первого и второго наблюдения над объемом показывает объем кислорода, поглощенного фосфором, а отношение этой разности к первоначально взятому объему — содержание кислорода в данной газовой смеси, например в воздухе. Этот способ, впрочем, не может дать точных результатов. Он очень удобен по своей простоте и особенно должен быть рекомендован для определения кислорода в воз-

духе, который содержится раствор[енным] в воде или в воздухе, испорченном каким-нибудь образом. Для этих в практике встречающихся случаев не требуется большой точности, а между тем необходимо нередко узнать содержание кислорода для определения относительного достоинства воды, назначенной к употреблению, или воздуха различных помещений. Неточность способа зависит от растворения части воздуха в воде, от соединения части азота с кислородом вследствие образования озона, от необходимости вводить и вынимать фосфор, что не может быть совершено без введения и выделения воздушных пузырьков, и т. п.

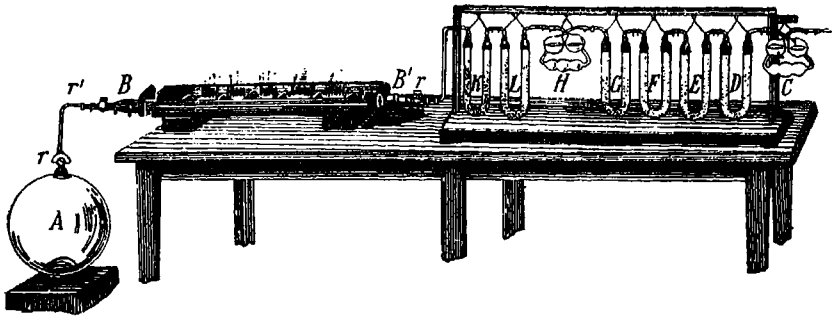
Гораздо более точные результаты дают правильно произведенные определения в эвдиометре, если при этом ввести все необходимые поправки на измерение давления, температуры и влажности. Сущность такого определения состоит в том, что в эвдиометр (стр. 295) вводится воздух, измеряется его объем, узнается давление и температура этого воздуха (для этого лучше всего эвдиометр окружить снаружи широкою трубкою, погруженной внизу в ртуть и наполненною водою, температура которой при этом и определяется) и потом определяется объем, который бы занимал воздух при 0° и при давлении в 760 мм. Затем в эвдиометр вводится некоторый объем водорода, определяется давление и температура смеси, а следовательно, узнается опять объем ее при нормальном давлении и температуре. Разность первого и второго определений покажет объем введенного водорода; последний газ, конечно, должен быть введен сухой. Тогда производят взрыв посредством лейденской банки или румкорфовой спирали, как указано было при определении состава воды, причем эвдиометр снизу запирается надавлением на каучуковую пластинку, чтобы при взрыве, производимом искрою, не выбросилась часть жидкости и газа из эвдиометра. При взрыве из водорода и кислорода образуется вода. Происшедшую воду должно удалить перед новым измерением, иначе давление ее паров окажет влияние на результат. Для этой цели в эвдиометр вводят платиновую проволоку, на конец которой прикреплен кусочек хлористого кальция, который и втягивает в себя водяные пары, образовавшиеся при взрыве. Повторяя такое высушивание несколько раз и вынимая под конец хлористый кальций, получают в эвдиометре сухой газ. Можно также употребить коксовый шарик, смоченный серною кислотою. После высушивания оставшийся объем газовой смеси снова измеряют, определяя и температуру и давление и переводя замеченный объем к нормальной температуре и давлению. Полученный объем будет меньше второго из наблюденных объемов.

Уменьшение объема зависит от того, что кислород с водородом дали воду, удаленную из прибора. Уменьшение объема показывает относительное содержание кислорода, если взято было достаточно водорода для полного превращения кислорода в воду. Из трех исчезнувших объемов один принадлежит кислороду, а два водороду; следовательно $^1/_3$ уменьшения объема показывает содержание кислорода. Необходимо, значит, убедиться в том, что в приборе не осталось больше кислорода и заключается только смесь водорода и азота или только этот последний газ. Для этого можно ввести новое количество водорода и произвести новый взрыв. Если при этом не замечается никакого уменьшения в объеме, значит не осталось после первого взрыва нисколько кислорода. Впрочем, судя по тому, что сказано было прежде о взрыве, нельзя производить его при малом относительном содержании кислорода или гремучего газа, и потому необходимо при этом проверочное испытание: ввести в смесь некоторый объем гремучего газа, а именно около половины всего оставшегося объема. Гремучий газ при взрыве даст воду, которую можно удалить, а потому его подмесь не окажет никакого результата на измерение объема после взрыва; а между тем, при значительном содержании гремучей смеси и при прибавленном избытке водорода малые следы оставшегося кислорода сгорят при взрыве, и потом можно будет узнать по уменьшению объема о том, произошло ли при первом взрыве полное горение или часть кислорода осталась. Во всяком случае $^1{}_3$ *всего* замеченного сокращения показывает количество кислорода, а следовательно и процент его содержания по объему. Анализ, веденный по этому способу, при соблюдении всех вышеуказанных условий, дает числа весьма согласные между собою и уже довольно точные, но не допускает, однако, большой степени точности, потому что требуется для получения результата очень много приемов и измерений, каждый из которых сопряжен с известного рода погрешностями и потому часть их может влиять и на результат.

Самый точный, сопровождающийся наименьшим количеством погрешностей способ определения состава воздуха состоит в прямом, по возможности, взвешивании кислорода и в измерении объема оставшегося азота. Для этой цели воздух, предварительно очищенный чрез пропускание в разные приборы, указанные выше, проводится в трубу, содержащую в себе мелкораздробленную металлическую медь и предварительно взвешенную. Длинный слой такой меди при накаливании поглощает весь кислород воздуха, и остается чистый азот, которого объем и должен быть измерен. Собирая азот, происходящий при этом, в взвешенном

пустом шаре, можно даже прямо определить вес оставшегося азота, а взвешивая трубку с медью до опыта и после опыта, по прибыли веса узнать весовое количество кислорода. Впрочем, и при этом способе определения состава воздуха требуется много мелких приемов, которые затрудняют его исполнение, хотя здесь и допускается возможность точного определения весового содержания составных частей воздуха.

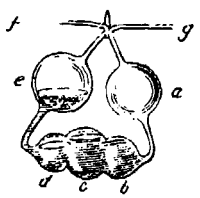
Весовой анализ воздуха, произведенный Дюма и Буссенго в Париже при разных состояниях погоды многократно, от



Фиг. 90. Прибор, употребленный Дюма и Буссенго для весового анализа воздуха. Шар *A* вмещает 10—15 л. Из него выкачивают насосом воздух и его взвешивают пустой. Трубка BB^1, соединенная с ним, наполнена медью и пустая взвешена. Ее накаливают в печи на угольях. Когда медь раскалена, открывают понемногу первый кран *r* (подле *B'*). Воздух проходит чрез сосуды *C* с раствором едкого кали (фиг. 91), *D*, *E*, *F* и *G* с раствором и кусками едкого кали, отчего и лишается углекислого газа, а потом в *H*, *L* и *K* с серной кислотою (прокипяченною, чтобы изгнать растворенный воздух) и пемзою, ею смоченною, отчего лишается влаги. Чистый воздух оставляет в *BB'* кислород меди. Когда воздух войдет в *BB'*, отворяют кран *r* шара *A*, и этот последний также наполняется азотом. Когда воздух более не входит, затворяют краны и взвешивают шар и трубку. Потом из трубки выкачивают азот и пустую снова взвешивают. Прибыль противу первого веса трубки покажет количество кислорода, а разность второго и третьего взвешиваний трубки и обеих взвешиваний шара покажет вес азота. [1/21].

27 апреля до 22 сентября 1841 г., показал, что весовое количество кислорода изменяется только от 22.89 до 23.08%, среднее же содержание равняется 23.07%; Бруннер в Берне в Швейцарии и Браве на Фаульгорне в Бернских Альпах на высоте двух верст над уровнем моря в это же время анализировали воздух и нашли, что состав воздуха этих мест не выходит из пределов, определенных для Парижа. Мариньяк в Женеве, Леви в Копенгагене, Стас в Брюсселе подтвердили то же самое.

Исследования, сделанные с воздухом, взятым из различных частей света, с поверхности океана и с различных высот над уровнем моря, приводят к тому заключению, что всюду воздух имеет одинаковое содержание кислорода, и если оно меняется, то в пределах весьма незначительных. Большая часть наблюдений сделана посредством эвдиометрического анализа, при котором находится не весовой, а объемный состав воздуха. Впрочем, по весовому составу легко найти и объемный, и наоборот. Мы знаем, что плотность кислорода равна 1.0564, а плотность азота равна 0.9713 по отношению к воздуху. Из этих чисел легко отыскать отношение этих газов по объему, зная, что в 100 частях воздуха по весу заключается средним числом 23.07 кислорода. Объем кислорода в воздухе равен 23.07: 1.1056, что равно 20.866. Точно так же для азота найдем объем 76.93 : 0.9713 = = 79.203. Сумма этих объемов равна 100.069.[1] Следовательно, по пропорции легко найти, какой объемный процент занимает кислород в воздухе, а именно: 100.07 : 20.87 = 100 : x, откуда $x = 20.85$. Следовательно, во 100 частях воздуха по объему заключается кислорода 20.85, а азота 79.15. Такое же отношение находится по эвдиометрическому анализу. Бунзен, производя анализы посредством эвдиометра, нашел действительно следующее количество кислорода в обыкновенном воздухе: 20.97, 20.96, 20.93, 20.91 и т. д. Среднее содержание кислорода, найденное этим путем, оказывается почти тожественным с тем, какое найдено путем прямого весового исследования. Гей-Люссак на высоте почти 7 верст над уровнем земли, во время полета на аэростате, собрал воздух и нашел в нем 21.49 объемов кислорода. Сводя все то, что известно в этом отношении, должно утверждать, что состав воздуха во всех обыкновенных условиях повсюду одинаков



Фиг. 91. Прибор с жидкостью для поглощения газов, употребляющийся очень часто и называемый Либиховым кали-аппаратом, потому что чаще всего употребляется для поглощения углекислого газа раствором едкого кали. Газ входит чрез f, давит на поглощающую жидкость, входит [из] a в b и постепенно в c, d и e, выходит в g, проникая чрез жидкость, причем ею и поглощается.

[1] Весьма курьезно, что содержание кислорода x и азота y в воздухе можно найти почти точно, зная плотности d и d' обоих названных газов и допуская, что $x + y = 100$, так же как и $\frac{x}{d} + \frac{y}{d'} = 100$. Отсюда находим $x = 100d\frac{1-d'}{d-d'} = 23.6$, что близко к действительности.

и колебание, замеченное в этом отношении, можно приписать отчасти неизбежной неточности опыта, отчасти же некоторым незначительным изменениям в составе воздуха. В доказательство того, что некоторые обстоятельства могут действительно изменить состав воздуха более или менее значительно, можно привести несколько хорошо известных наблюдений; так, например, по исследованиям Бишофа воздух одной каменноугольной копи содержал 22.93 кислорода по объему, а воздух, заключающийся во впадинах ледников (вечного горного льда) и выделяющийся чрез их трещины, содержит только 10.22 объема кислорода. Это последнее зависит, конечно, от того, что при низкой температуре кислород гораздо более растворяется в снеговой воде и в снегу, чем азот; а потому, проходя чрез длинный холодный ледник, воздух отдает воде ледника большое количество кислорода и становится им беднее.

Чрез взбалтывание с водою состав воздуха должен изменяться и изменяется потому, что вода растворяет неодинаковое количество кислорода и азота, а потому воздух, содержащийся в воде, имеет иной состав, чем атмосферный воздух. Зная, по определениям Бунзена, что 1 часть воды при 0° растворяет 0. 02035 части азота и 0.04114 части кислорода, можно найти состав воздуха, растворяющегося в воде, а именно способом, указанным на стр. 150 и 151.

По определениям Бунзена, воздух, выкипяченный из воды, насыщенной при 1°Ц, содержит 34.91 кислорода и 65.09 азота. Замечательно, что растворимость кислорода и азота в воде с температурой уменьшается столь однообразно, что отношение кислорода к азоту в водяном растворе, насыщенном этими газами в воздухе, остается при самой разнообразной температуре почти одинаковым. Понятно из этого будет и то обстоятельство, что над морем, как нашли некоторые наблюдатели, воздух беднее кислородом, чем на суше: вода растворяет больше кислорода, чем азота. Разность, однако, не превышает 0.3%, и иногда ее нет.

Возможность изменения состава воздуха посредством простого действия растворяющего вещества, так же как и при помощи просачивания (стр. 228), показывает самым ясным образом, что в воздухе составные его части находятся в простом смешении, в каком могут находиться между собою всякие газы; они не образуют здесь определенного тела, хотя состав атмосферы и оказывается однородным всюду, по крайней мере в обыкновенных условиях. Непостоянство этого состава в разных особых обстоятельствах подтверждает справедливость этого заключения, и потому постоянство состава воздуха не должно считать зависящим сколько бы то ни было от природы входящих

в него газов, оно происходит только от космических явлений, содействующих этому постоянству. Трудно было бы думать, что процессы, выделяющие кислород, преимущественно же процессы дыхания растений, были равносильны тем процессам, которые поглощают кислород на всей земной поверхности. Можно сделать даже приблизительное вычисление для определения этих отношений. Но такое вычисление поныне не имеет твердых опор, и потому можно было бы полагать, что состав воздуха со временем изменится, когда отношение между растительностью и процессами, служащими для поглощения кислорода, изменится; но такому предположению можно противопоставить умозаключение следующего рода: атмосфера земли не имеет и не должна иметь определенной границы, и мы видим даже в статье об атомной теории, что есть заключения, это подтверждающие. Вследствие этого наша атмосфера должна меняться своими составными частями со всем небесным пространством. Если бы она изменялась вследствие чего бы то ни было, то нарушилось бы равновесие ныне существующее и оно бы исправилось посредством бесконечно громадной массы редкого воздуха, находящегося в небесном пространстве. Если бы, например, уменьшилось количество кислорода, то оно восполнилось бы на счет кислорода, рассеянного в небесном пространстве.

Зная среднее атмосферное давление и поверхность земли, легко узнать приблизительное количество атмосферного воздуха на земле. Меридиан, или окружность земли, приблизительно равен 40 млн м, следовательно поверхность равна $\frac{40 \text{ млн} \times 40 \text{ млн м}^2}{3\ 1416}$, или около 509 000 000 млн м². На квадратный метр поверхности давление воздуха равно давлению столба ртути высотою в 760 мм, или 0.76 м; следовательно, вес воздуха, покоящегося над каждым квадратным метром земной поверхности, равен весу 0.76 м³ ртути (при 0°), или 13 595.93 · 0.76 кг,[1] т. е.=10.334 кг, а потому вес всей земной атмосферы достигает до 5 260 000 000 000 млн кг. В этом весе воздуха будет около 1 220 000 000 000 млн кг кислорода. Среднее потребление кислорода на каждого жителя в день в Париже[2] на все его потребности (дыхание, освещение, отопление, домашних животных и проч.) не превышает 3 кг, следовательно в год достигает 1000 кг, а все жители земли расходуют около 1 000 000 млн кг в год кислорода. Если бы не было никаких причин для возобновления кислорода, а потребление его ограничивалось только неизбежными нуждами людей, то в течение миллиона лет был бы истреблен весь кислород. Принимая же во внимание, что истребление $^1/_{20}$ доли кислорода и переход в него соответственного количества продуктов выдыхания и горения делают воздух уже негодным и вредным

[1] Потому что кубический метр ртути весит 13 595.93 кг.

[2] Для него известно количество потребляемых предметов. Буссенго собрал необходимые данные.

для дыхания, должно заключить, что кислорода атмосферы достало бы не далее как тысяч на 50 лет для одних только людей и их потребностей. Очевидно, что кислород воздуха возобновляется. Растения — главный источник для этого возобновления. Поверхность земли, покрытую растительностью, нельзя принять более 50 000 000 млн квадратных метров ($^1/_{10}$ всей поверхности земли) и среднюю ежегодную производительность квадратного метра земли нельзя принять более 0.3 кг.[1] сухого растительного вещества с 0.1 кг углерода. Этот углерод образуется из углекислого газа воздуха, а именно: из него выделяется растениями весь кислород, так что на 6 частей поглощенного углерода растения выделяют 16 частей кислорода; следовательно, на 0.1 кг углерода каждый квадратный метр земли в год дает никак не более 0.27 кг кислорода; следовательно, вся земная поверхность, покрытая растительностью, производит в год (не более) 15 000 000 млн кг кислорода. Это число не очень далеко от того, которое выражает потребление кислорода, как мы вычислили выше, принимая во внимание, что потребление мы вычисляли в наименьшем возможном количестве, а образование кислорода в наибольшем. Таков в крупных чертах кислородный баланс воздуха.

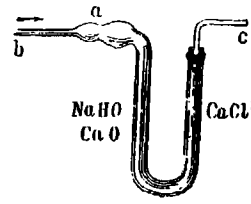
Кроме кислорода и азота, воздух заключает в себе еще множество других составных частей. Содержание воды или **влажности в воздухе**, как известно каждому из физики, весьма значительно меняется. Влажный воздух легче сухого, потому что плотность водяного пара меньше плотности воздуха. Способы, которыми определяется содержание влажности в воздухе, принадлежат преимущественно к ряду физических наблюдений, и потому, если мы упомянем о них, то только весьма кратко и именно по поводу того, что самый точный способ такого определения есть способ, основанный на химическом сродстве воды к хлористому кальцию, серной кислоте и другим веществам, поглощающим воду. Самым сильным водопоглощающим веществом, отнимающим влагу из воздуха, должно считать фосфорный ангидрид; но его употребляют для этой цели весьма редко, потому что неудобно обращаться с этим веществом. Чаще всего для поглощения влажности употребляют пемзу, пропитанную серной кислотой, или хлористый кальций. В нескольких трубках, изогнутых в виде буквы U, помещают такие вещества, которые назначены для поглощения влаги (фиг. 57). Все эти трубки взвешиваются в сухом воздухе, соединяются между собою каучуковыми трубками, и, наконец, их соединяют с горлом склянки, деленной на части определенного объема и имеющей внизу кран для вытекания воды. Эту склянку предвари-

[1] Считая, что десятина или гектар (10 000 м²) производит не более 1000 пудов органического вещества, или 17 000 кг, и полагая, что большинство земли дает в год 100 пудов с десятины. Средний прирост мы принимаем 180 пудов, или 300 кг, с десятины, или 10 000 м², с метра — 0.3 кг сухого растительного вещества с $^1/_3$ углерода.

тельно наполняют водою и сообщают ее горло с трубкой, назначенной для удержания водяных паров, могущих выходить из этой склянки. Когда прибор установлен, тогда отворяют кран аспиратора и заставляют воду, в нем находящуюся, медленно вытекать. Чрез это получается ток воздуха, проходящий по всем трубкам, содержащим вещества, назначенные для поглощения воды. Во время этого медленного движения воздуха он оставляет в трубках всю влагу и уже сухой входит в склянку. Когда пропущено будет значительное количество воздуха, тогда замечают объем и температуру воздуха, прошедшего чрез прибор, а чрез прибыль в весе всех приборов, назначенных для поглощения влаги, узнают количество воды, заключавшееся в этом объеме воздуха.

Точные исследования показали, что воздух имеет среднее содержание влажности 60% противу того количества, которое следует для насыщения, считая его за 100. Это относится к воздуху атмосферному, свободно движущемуся; воздух же жилых помещений может представлять крайние степени влажности, а именно: зимой в наших теплых комнатах он обыкновенно весьма сух, потому что приходящий в комнату воздух, вследствие холода, содержит мало водяного пара. По этой причине зимой воздух в жилых помещениях должен быть искусственно дополнен влагой, чего и достигают, выставляя в этих помещениях открытые сосуды с водою около того места, где в комнату входит теплый воздух. Излишняя сухость в воздухе весьма вредна, преимущественно для страдающих грудью. В других условиях жилые помещения нередко страдают излишней сыростью, что известно, впрочем, каждому. Такая сырость так же вредна в гигиеническом отношении, как и сухость воздуха, тем больше, что, вследствие сырости, стены и другие части помещений более или менее гниют; от того в сырых помещениях всегда слышен характеристический запах, который называют обыкновенно запахом сырости. Чтобы видеть те крайние пределы количества влаги, которые заключаются в воздухе, достаточно узнать (стр. 101 и 111) содержание водяных паров, заключающихся в кубическом метре воздуха, в двух крайних условиях: при наибольшей температуре лета, именно при 30° Ц, принимая воздух насыщенным водяным паром, и в том же объеме воздуха при 0° холода, считая, что и здесь воздух также насыщен водяным паром. При 0° содержится 4.8 г в кубическом метре, а при 30° — 29.8 г. Воздух, насыщенный влагой при 0°, взойдя в комнату, вмещающую 100 м³ (обыкновенный размер жилой комнаты), может при 20° тепла (Цельзия) поглотить еще 540 г (около 1 ⅓ фунта) воды.

Затем в воздухе всегда находится **углекислый газ**, тот самый, который происходит при дыхании животных и при горении угля и имеет свойство кислотных ангидридов. Чтобы определить содержание его в воздухе, употребляют вещества, поглощающие его, и для этого лучше всего употреблять щелочь, а именно натристую известь.[1] При слабом токе воздуха достаточно четырехвершкового слоя натристой извести, чтобы совершенно лишить воздух содержащейся в нем угольной кислоты. Для опыта берут трубку, изогнутую в виде буквы U, с шариком, как показывает фиг. 92. В шарик кладут вату, чтобы порошок, поглощающий вещество, не мог выпасть из прибора. Затем $^2/_3$ трубки наполняют натристою известью, а последнюю треть хлористым кальцием. Это последнее необходимо для того, чтобы удержать влагу, могущую выделиться из натристой извести при поглощении угольной кислоты. Перед этим аппаратом ставятся ряды трубок с хлористым кальцием для поглощения воды, чтобы воздух, приходящий в прибор с натристой известью, был совершенно высушен; чтобы хлористый кальций не поглощал угольной кислоты, необходимо, чтобы он не содержал в себе никакого избытка извести.[2]



Фиг. 92. Трубка для поглощения углекислого газа. В *a* положен клочок ваты, чтобы порошок не высыпался, затем натристая известь и потом хлористый кальций для удержания влаги.

---

[1] Ее приготовляют следующим образом. Негашеную известь должно столочь в мелкий порошок и облить самым крепким раствором едкого натра, слабо нагретого. Смесь должно производить в железной чашке и постоянно мешать, пока известь не начнет гаситься. Когда начинается разогревание массы, она закипает, пучится и сама собою застывает, образуя пористое вещество, весьма богатое щелочью, способное поглощать углекислый газ. Эта пористость чрезвычайно важна для легкого поглощения углекислого газа. Сплошной кусок едкого натра или едкого кали гораздо меньше представляет поверхности для поглощения и потому действует несравненно медленнее. Вслед за приборами для поглощения углекислого газа необходимо ставить приборы, поглощающие воду, потому что, поглощая углекислый газ, выделяют воду.

[2] Такой хлористый кальций приготовляется следующим образом: из извести и соляной кислоты приготовляют совершенно средний раствор хлористого кальция и его сгущают сперва на водяной ванне до возможной густоты, а потом на песчаной ванне с большой осторожностью. Когда крепость раствора дойдет до того, что раствор начинает пениться и пена застывает во время поднятия, то эту самую пену и собирают. Это и составляет лучший способ для приготовления среднего хлористого кальция. Необходимо в всяком случае испытать употребляющийся хлористый кальций,

Таким образом в большинстве случаев соединяется определение воды с поглощением угольной кислоты, и тот аппарат, который нарисован на фиг. 90, представляет именно такое соединение. Количество угольной кислоты гораздо более непостоянно в воздухе, чем количество кислорода и азота, но несравненно более постоянно, чем количество влажности. Среднее содержание угольной кислоты в 100 частях воздуха равно 0.04%, т. е. в 10 тысячах [объемах] воздуха заключается около 4 объемов угольной кислоты. Это количество изменяется в данном месте по временам года и по мере возвышения над уровнем земли. Летом количество угольной кислоты уменьшается, а зимою увеличивается. По мере же возвышения над поверхностью количество угольной кислоты возрастает. Вообще же говоря, с понижением температуры, повидимому, количество угольной кислоты увеличивается, что зависит, вероятно, от ее свойства сгущаться в сильном холоде. Воздух на высоте Мон-Блана содержит в себе уже 0. 1990% угольной кислоты. О значении углекислого газа мы уже упоминали (стр. 227) и будем подробнее говорить в статье о нем.

В воздухе постоянно заключается некоторое количество, впрочем очень малое, **водорода и углеродистого водорода.** Это доказано было следующими опытами. Сперва воздух высушивался и лишался угольной кислоты, а потом был пропускаем чрез накаленную металлическую медь, чтобы выделить кислород, в нем содержащийся. Если воздух после этого пропустить чрез накаленную окись меди, то водород и углеродистый водород сгорают и образуют воду и угольную кислоту. Их после этого можно собрать в приборах для поглощения. Так как они первоначально были удалены, то, значит, они образовались из газов, не поглощающихся ни хлористым кальцием, ни щелочью, а образовались чрез горение веществ, дающих при сожигании воду и углекислый газ. А такие газы и суть водород и углеводороды. Появление в воздухе этих газов весьма понятно из того, что они образуются при гниении, и даже в малом количестве, при дыхании растений и, повидимому, даже у животных.

Затем необходимо указать существование в воздухе **аммиака,** или соединения водорода с азотом. Присутствие его в воздухе указывается тем, что всякая кислота, оставленная на воздухе, поглощает со временем из него аммиак. Соссюр наблюдал, что серноглиноземная соль превращается на воздухе

иначе от присутствия свободной щелочи (извести) можно иметь большую ошибку. Еще лучше пред опытом долгое время пропускать чрез такую трубку углекислоту, чтобы насытить могущую оставаться свободную щелочь.

в серноаммиачноглиноземную соль, или так называемые аммиачные квасцы. Количество аммиака определяется пропусканием значительного объема воздуха чрез разведенный раствор какой-либо кислоты, — обыкновенно берут соляную кислоту, — тогда аммиак из воздуха удерживается кислотой и остается в растворе. Его количество есть возможность определить в этом растворе с большою точностью, посредством осаждения хлористою платиною. Опыты такого рода показали, что в воздухе содержатся неодинаковые количества аммиака в разное время, и никакого постоянного числа в этом отношении до сих пор не получали. Впрочем, можно полагать, что в 10000 объемов воздуха содержится не менее 0.003 и не более 0.04 аммиака; понятно, что при таких малых количествах определение весьма затруднительно. Воздух в тех местах, где скопляются изменяющиеся животные вещества, особенно же в конюшнях и отхожих местах, содержит обыкновенно гораздо более значительное количество этого газа. От него и зависит особый острый запах этих мест. Впрочем, аммиак способен соединяться с кислотами, как увидим в следующей главе, а потому он должен находиться в воздухе в виде таких соединений, потому что в воздухе находятся угольная и азотная кислоты.

Еще более затруднительно определение содержания в воздухе азотной кислоты; но ее существование в воздухе, в особенности после грозы, несомненно доказывается тем, что дождевая вода после грозы содержит довольно значительное количество азотной кислоты, как будет при ней указано.

Затем в воздухе содержится **озон,** но должно заметить, что реакции, которые известны относительно озона, повторяются и над соединениями азота с кислородом, и потому, может быть, что существующие определения количественного содержания озона в воздухе лишены точности, потому что при них смешиваются озон и окислы азота. Но исследования весьма многочисленные, произведенные в этом отношении, показывают во всяком случае, что количество озона изменчиво в воздухе. Замечательно, что озонометрическая бумажка (стр. 312) в комнате не переменяется, тогда как в свободном воздухе происходит уже заметное изменение в ее цвете. Оказывается, что не каждый день можно доказать присутствие озона в воздухе. Из месяцев года в марте возрастает количество озона, при начале лета начинается уменьшение озона в воздухе, и наименьшее количество его встречается зимою. Утверждают далее, что количества озона по вечерам меньше, чем утром, по крайней мере осенью и зимою; летом же существует обратное отношение. Некоторые годы особенно характеризуются большим содержанием озона; бури

предупреждаются увеличением содержания озона в воздухе. Полагают затем, что содержание озона в воздухе связано с появлением некоторых эпидемических болезней, но все эти данные до сих пор не совершенно точно утверждены и должны быть принимаемы с осторожностью.

Кроме газообразных и парообразных веществ, в воздухе всегда находится более или менее значительное количество веществ, которые в парообразном состоянии не известны. Очень может быть, что часть этих веществ носится в воздухе в виде пыли. Но несомненно существование таких веществ в воздухе. Если в совершенно чистый воздух поставить полотняную поверхность, смачиваемую кислотой, то в получающейся жидкости можно доказать присутствие натрия, кальция, железа и калия. Полотно, смачиваемое щелочью, притягивает угольную кислоту, серную, фосфорную и хлористый водород. Далее, подобным же опытом доказано присутствие в воздухе органических веществ. Если стеклянный шар наполнить льдом и поместить в комнату, в которой находится много народа, то в воде, осаждающейся на поверхности шара, можно доказать присутствие органических веществ, похожих на белковые вещества. Может быть, что миазмы, производящие заразы в болотистых местах, в больницах и при заразах, происходят от присутствия в воздухе подобных веществ и, может быть, от присутствия в воздухе зародышей низших организмов, носящихся в виде мелкой пыли. Существование таких зародышей в воздухе доказывается следующим опытом. В стеклянную трубку кладут хлопчатобумажный порох (пироксилин), имеющий вид обыкновенной хлопчатой бумаги. Он способен растворяться в смеси эфира со спиртом, что и дает так называемый коллодион. Чрез такую трубку пропускают струю чистого воздуха долгое время, и потом хлопчатобумажный порох растворяют в смеси спирта и эфира. Тогда получается нерастворимый остаток, содержащий в себе, действительно, зародыши организмов, как показывают микроскопические их исследования. Значение этих зародышей определяет некоторые свойства воздуха. В присутствии воздуха происходят процессы гниения и брожения, т. е. основных видоизменений органических веществ, которые сопровождаются полною переменою в их свойствах. При этих процессах всегда замечается появление низших организмов растительных и животных. Так, например, при процессе брожения, когда, например, из сладкого виноградного сока получают вино, выделяется осадок, известный под названием дрожжей. Дрожжи состоят из собрания особых дрожжевых организмов. Для того чтобы эти организмы могли зародиться в жидкости, способной к брожению, необходимо,

чтобы попали в эту жидкость зародыши организмов. Они и носятся в воздухе, из воздуха и попадают в такие вещества. Находя благоприятные условия, зародыши развиваются в организмы, питаются на счет органического вещества и, тем его изменяя и разрушая, приводят в брожение и гниение. Оттого, например, виноградный сок, заключенный в ягодной оболочке, проницаемой для воздуха, но не проницаемой для зародышей, не бродит, не изменяется, пока оболочка остается целой. Оттого-то без доступа воздуха вещества растительные и животные могут быть сохраняемы. Так приготовляют, например, консервы для дальнего плавания в морях. Пищу помещают в жестяную коробку и из нее чрез нагревание или чрез действие воздушного насоса удаляют весь воздух, убивают нагреванием могущие остаться зародыши организмов и потом запаивают. В этих условиях такие вещества сохраняются продолжительное время, тогда как в открытом воздухе они изменяются очень легко. Далее, в подтверждение того, что от зародышей, в воздухе носящихся, зависит гниение и брожение, можно привести то обстоятельство, что ядовитые вещества, убивающие жизнь организмов, прекращают или препятствуют появлению и вышеназванных процессов. Воздух, будучи прокален или пропущен чрез купоросное масло, не содержит уже зародышей организмов и теряет способность производить брожение и гниение, и потому, как ни ничтожны количества зародышей, носящихся в воздухе, они имеют в природе огромное значение. Появляются они в воздухе, конечно, чрез рассеяние зародышей и вследствие того, что эти последние имеют весьма ничтожную, микроскопическую величину, они как бы висят в воздухе вследствие большей поверхности сравнительно со своим весом. Кроме этого, в особых условиях, особенно же в жилых местах и при ветре, воздух нередко наполнен бывает значительным количеством пыли, что известно каждому. Та же пыль, о которой была выше речь, содержится во всяком, самом чистом воздухе при совершенном его покое.

Итак, мы видим в воздухе весьма разнородные вещества. Азот, встречающийся в нем в наибольшем количестве, имеет наименьшее влияние на те процессы, которые совершаются при действии воздуха. Кислород, встречающийся в меньшем количестве, чем азот, напротив того, принимает весьма важное участие во множестве процессов: он поддерживает горение, дыхание, способствует тлению и всякому медленному процессу окисления. Значение влажности воздуха общеизвестно. Углекислый газ, встречающийся в количествах еще меньших, имеет также громадное значение в природе, потому что служит для питания растений, которые из воздуха поглощают углекислый

газ. Значение аммиака и азотной кислоты громадно, потому что этим путем в природе образуются азотные вещества, составляющие неизбежную принадлежность всякого живого организма. Наконец и ничтожнейшее количество зародышей оказывает свое значение во множестве процессов. Таким образом не количественное, а качественное отношение составных частей воздуха определяет их значение в природе. В этом отношении мы встречаем то же самое и в отношении двух других веществ, в огромном количестве встречающихся на поверхности земли, именно, в отношении к воде и почве. Ничтожное содержание в воде растворенных в ней газов и солей имеет огромнейшее значение для питания животных и растений. Преобладающая в почве масса песку и глины не принимает почти никакого химического участия в роли земли для питания растений. Растение отыскивает своими корнями в почве только такие вещества, которые рассеяны в почве в сравнительно ничтожных количествах. Если взять много этих питательных веществ, то на такой почве растения даже не развиваются.

Воздух, представляя смешение разных веществ, может претерпевать значительные изменения вследствие случайных обстоятельств. В особенности важно заметить то изменение в составе воздуха, которое происходит в жилищах и в различных помещениях, где люди должны оставаться долгое время. Дыхание человека и животных изменяет воздух. Человек сожигает своим дыханием в каждый час около 10 г углерода, т. е. производит в день около 880 г или (так как 1 м³ углекислого газа весит около 670 г) около $1\frac{1}{3}$ м³ углекислого газа. Воздух, выходящий из легких, содержит около 4% по объему углекислого газа. Такую же порчу воздуха производит влияние разлагающихся в нем органических веществ, а в особенности горящих в нем тел. Оттого свеча, лампа и газ изменяют состав воздуха почти так же, как дыхание человека. При сожигании 1 кг стеариновых свечей изменяется 50 м³ воздуха точно так же, как и при дыхании, т. е. в этом количестве воздуха получается содержание 4% углекислого газа. Дыхание животных и испарение их кожи, а в особенности испарение их извержений и изменения, происходящие с ними, портят воздух еще значительнее, потому что вводят, кроме углекислого газа, в воздух и другие летучие вещества. В то время, когда происходит образование углекислоты, уменьшается количество кислорода в воздухе и, следовательно, относительно возрастает количество азота, вместе с тем появляются и миазмы, т. е. вещества, в малом количестве находящиеся, но весьма ощутимые при переходе из пространства с чистым воздухом в пространство, наполненное таким испор-

ченным воздухом. Исследования, произведенные в этом отношении Шмитом, Лебланом и другими, показывают, что уже при содержании 20.6% кислорода (вместо 20.9) воздух ощутительно становится тяжелым, негодным для дыхания; при меньшем содержании кислорода тяжелое ощущение от пребывания в таком воздухе увеличивается. При содержании 17.2% кислорода уже трудно оставаться в нем даже в течение нескольких минут. Эти отношения выведены преимущественно из исследования воздуха в различных рудниках, на различных глубинах под землей. Воздух театров и жилых помещений, значительно наполненных, также оказывает меньшее содержание кислорода; так, например, в партере театра под конец представления найдено один раз 20.75% кислорода; в это время воздух верхних частей театра содержал только 20.36%. Количество углекислоты в воздухе может служить мерою его порчи. Когда количество это достигает 1%, то пребывание человека в таком воздухе становится весьма тяжелым, и необходимо производить сильное проветривание для обновления испорченного воздуха. Для того чтобы достигнуть в жилых помещениях всегда равномерно хорошего воздуха, необходимо вводить в жилые помещения по крайней мере до 10 м³ воздуха в час на каждого человека. Мы видели, что человек выдыхает в день около 1⅓ м³ углекислого газа. Точные исследования показали, что воздух, содержащий 0.1% выдохнутого углекислого газа,[1] еще не ощущается как испорченный, а потому 1⅓ м³ углекислого газа должны быть разбавлены в 1300 м³ свежего воздуха, если желают, чтобы в воздухе не содержалось более 0.1% (по объему) углекислого газа. Поэтому в день нужно на человека [около] 1300 м³ воздуха, в час 50 м³. При вводе в час 10 м³ свежего воздуха на человека содержание углекислоты может достигнуть 0.5%, и тогда уже воздух не имеет должной свежести. Освежение воздуха, замена выдыхаемого свежим называется вентиляциею, проветриванием. Такая **вентиляция** жилых помещений особенно необходима и даже неизбежна в больницах, в школах и тому подобных помещениях. Вентиляция, или возобновление воздуха, достигается посредством устройства так называемых калориферов, т. е. печей, обыкновенно предварительно нагревающих входящий воздух, что неизбежно необходимо в зимнее время. Лучшее устройство калорифера, в этом отношении, есть такое, где свежий и холодный воздух проходит чрез ряд каналов, нагреваемых дымом. Эти каналы должны иметь неметаллические стенки,

[1] Следовательно, и соответственное этому количество других веществ, выделяющихся вместе с углекислым газом.

потому что иначе металл разогревается весьма значительно, и воздух раскаливается очень сильно и тогда представляет весьма неудобный и неприятный для дыхания воздух. Весьма важно при вентиляции, в особенности в зимнее время, наблюдать, чтобы введенный воздух был влажен, потому что зимою содержание воды в воздухе весьма мало и потому, нагреваясь, воздух становится сухим, а в сухом воздухе все жизненные отправления совершаются ненормально. Пребывание в сухом воздухе производит грудную боль, страдание легких и вообще тяжелое ощущение. На место приводимого вентиляцией воздуха должно выводить из жилого помещения часть воздуха, испорченного дыханием и другими причинами, т. е. вместе с трубами для входа воздуха необходимо устроить и трубы для отвода. В обыкновенных помещениях, где не скопляется много жильцов, вентиляция производится естественным образом: при топке печей, чрез щели, форточки и разные отверстия, в окнах, стенах и дверях находящиеся. Это достаточно в некоторых случаях, но для общественных зданий, где может скопляться большое число посетителей, необходимо особенное устройство для вентиляции. Болезни, замеченные во многих фабриках, распространение зараз посредством больниц и медленное выздоровление в помещениях, худо вентилированных, составляют один из резких примеров необходимости правильных забот о вентиляции.

Вентилирование так же необходимо и в помещениях для животных, как оно необходимо в человеческих жилищах. На скотных дворах и конюшнях нередко воздух весьма значительно испорчен вследствие множества причин, для этого скопляющихся здесь. Производительность и здоровье животных много страдают от порчи воздуха, в котором они помещаются.

Жизнь животных может продолжаться в течение нескольких минут еще в воздухе, содержащем до 30% угольной кислоты, если остальные 70% будут состоять из обыкновенного воздуха, но по истечению некоторого времени прекращается дыхание и может наступать смерть. В атмосфере, содержащей 5 и 6% углекислоты, пламя свечи тухнет, но жизнь животного может продолжаться довольно долгое время, хотя ощущение такого воздуха чрезвычайно тяжелое даже для весьма низких животных. Есть такие копи, в которых зажженная свеча легко тухнет от избытка углекислого газа, а рабочие должны долго оставаться. При горении угля, дерева и тому подобных веществ в воздухе свойства его могут значительно изменяться уже и тогда, когда в атмосфере находится сравнительно малое содержание углекислого газа; это зависит, без сомнения, от того, что при горении образуются некоторые газообразные вещества (окись

углерода, ацетилен, синеродистый водород и др.), положительно вредные для дыхания. На этом основывается действие угара и удушья посредством дыма. Присутствие 1% окиси углерода в воздухе делает его уже смертельным даже для животных холоднокровных. Воздух инженерных мин, где производят взрывы, известен как производящий особый вид болезни — минной, весьма сходной с угаром. Глубокие колодцы и подвалы нередко содержат подобные же вещества, и их воздух часто оказывает удушье. Для испытания недостаточно опустить в такое место свечу и судить о безвредности воздуха по тому, что свеча не тухнет. Этого достаточно только для того, чтобы судить о содержании углекислого газа. Если свеча не тухнет, значит его менее 5%. В сомнительных случаях лучше испытать такое помещение, опустив в него собаку или тому подобное животное.

Средствами для очищения воздуха в помещениях для людей и животных могут служить не только вентиляция, но и **дезинфекция**, т. е. различные так называемые дезинфекционные вещества. Такими веществами называются тела, способствующие очищению воздуха, препятствующие вредному действию некоторых его составных частей чрез их изменение или разрушение. В особенности дезинфекция необходима в таких местах, где в воздух отделяется значительное количество пахучих веществ, и где разлагаются органические вещества, как, например, в стойлах, в больницах, в отхожих местах и т. п. Средства для дезинфекции воздуха весьма разнообразны. Их можно разделить на следующие главные категории: вещества окисляющие, вещества противогнилостные и вещества поглощающие. Действие всех этих веществ на воздух, испорченный гниющими животными тканями, несомненно доказывается практикой и даже опытами в огромных размерах, что и дает повод думать, что порча воздуха происходит от содержания в нем какой-то материи (миазма), изменяющейся действием различного рода веществ. Может быть эта материя состоит из зародышей особенных организмов, может быть это есть только изменяющееся состояние органической материи — это положительно еще не известно; но несомненно, что миазмы испорченного воздуха имеют органический характер, т. е. состоят из веществ таких, которые входят в организм. Это видно из того, что дезинфекционные вещества все такого свойства, что препятствуют изменению органических веществ и нередко разрушают их. Так, например, окисляющие вещества легко изменяют органическую материю. К таким окисляющим веществам, употребляемым для дезинфекции, относятся газообразный хлор и различные вещества, отделяющие его, потому что хлор в присутствии воды окисляет большинство

органических веществ. Оттого-то во время чумы и окуривают хлором. Далее к этим веществам относятся марганцовощелочные соли как легко окисляющие в воде растворяемые вещества, конечно не летучие, как хлор, и потому действующие медленнее и в гораздо более ограниченном пространстве. Противогнилостные вещества суть такие, которые превращают органические вещества в мало изменчивые, препятствуют гниению и брожению. Они, по всей вероятности, убивают зародыши организмов, находящихся в миазмах. Между такими веществами первое место занимает креозот или феноль, вещество, находящееся в дегте и способствующее сохранению копченого мяса, потому что находится также и в дыме. Креозот есть вещество слабо растворимое в воде и несколько летучее, маслообразное, имеющее характерный запах копченых предметов. Действуя на животных в значительном количестве, он составляет яд, но и малые его количества, употребимые в виде слабого водяного раствора, препятствуют изменению животных веществ. Посредством креозота, так же как и посредством хлора, легко устраняется запах отхожих мест, зависящих от изменения изверженных веществ. К веществам противогнилостным относятся все сильные яды, как ртутные препараты, свинцовые соли и т. п. Их и употребляют в особых случаях, но общего употребления для дезинфекции они, конечно, не имеют. Вещества поглощающие имеют меньшее значение, чем оба рода предыдущих дезинфекционных средств, хотя этот род веществ действует верно и безопасен. Это суть такие вещества, которые поглощают пахучие газы и пары, выделяющиеся при гниении, преимущественно аммиак, сернистый водород и разные другие летучие соединения. Поглощенные, они окисляются легче, чем прямо в воздухе. К этого рода веществам относятся: уголь, некоторые соли железа, гипс, соли магнезии и тому подобные вещества. Употребление их может быть полезно не только для устранения запаха, но и для радикального уничтожения миазмов, особенно же угля, потому что он содействует окислению поглощенных веществ, как мы увидим впоследствии. Вопрос о дезинфекции вместе с вопросом о вентилировании воздуха принадлежат к весьма серьезным вопросам общежития и гигиены. Вопросы эти столь обширны, что мы здесь могли только сделать краткий очерк сущности этих вопросов, не вдаваясь во многие подробности.

Всякому известно освежающее и во всех отношениях благотворное действие чистого воздуха гор, морей, лесов и неболотистых местностей, покрытых растительностью. Причина этого понятна из вышесказанного. Жилища людей, особенно города, и всякие большие скопища животных портят воздух, потому

что животные истребляют часть кислорода, извергают углекислый газ и вместе с ним многие другие вещества; извержения животных, сгнивая и изменяясь, также вводят в воздух различные бесполезные и вредные вещества. По этой причине во всех больших скопищах людей неизбежно необходимо заботиться об устранении всяких нечистот, портящих воздух, и без того по существу дела измененный скопом людей. Со временем этот предмет должен привлечь к себе еще большее внимание, чем ныне.

Воздух или, правильнее, газы, его составляющие, находится не только в одной атмосфере, но проникает и в землю, растворяется в воде, находится в полостях организмов. И этот воздух имеет немалое значение в природе. Так, воздух почвы изменяет ее составные части, содействует их окислению и переходу в раствор. Оттого-то разрыхление почвы благоприятствует урожаям.

Выводы. Азот составляет $^{79}/_{100}$ по объему воздуха, но в его деятельности принимает малое участие.

Соединения азота находятся во всех животных и растениях, в воде, воздухе и почве, и многие отличаются большой изменчивостью, что зависит от неэнергичности азота, в них входящего.

Азот воздуха переходит в растения не прямо, а превращаясь первоначально в простейшие свои соединения, которые уже поглощаются растениями и неизбежны для их жизни.

Азотистые удобрения возвышают урожаи при прочих благоприятных обстоятельствах. Животные приобретают азотистые вещества из растительной пищи.

Азот получается из воздуха, отнимая кислород, из углеродистых и водородистых соединений при горении, из азотистой кислоты с аммиаком.

Азот соединяется с кислородом, особенно в присутствии воды и щелочей, при действии электричества, с углем и щелочью при накаливании, да с немногими другими веществами.

Воздух есть смесь, а не химическое соединение.

В нем, кроме азота (по весу 77%), кислорода (23%) и влаги, содержатся углекислый газ (до 0.05%), аммиак, азотная кислота, водород, углеводороды и пыль зародышей и разных солей. Последних изменчивое и малое количество, но все имеют важное значение в природе.

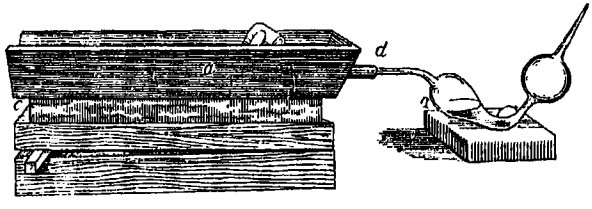
Дыхание, горение, гниение и т. п. делают воздух негодным для дыхания животных.

Для правильных отправлений жизни необходимо возобновление воздуха в жилищах, или вентиляция, в помощь к которой может служить дезинфекция, т. е. вещества, удаляющие или изменяющие миазмы.

Двенадцатая глава

АММИАК, ИЛИ АЗОТИСТЫЙ ВОДОРОД, NH^3

Непосредственно азот с водородом не соединяется,[1] но все почти азотистые вещества тем или другим путем могут дать аммиак — единственное до сих пор известное в отдельности, притом газообразное, соединение азота с водородом. Выше-

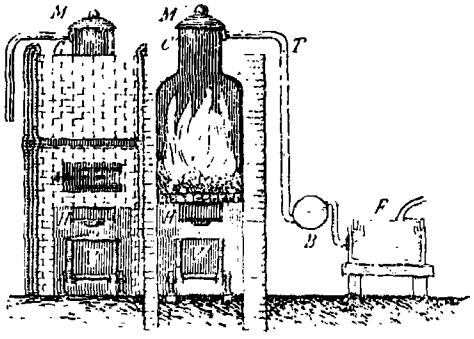


Фиг. 93. Способ выделения аммиака из азотистых органических веществ. Смесь такого вещества с натристой известью кладут в трубку, которую нагревают на жаровне. Выделяется смесь паров и газов. Их пропускают в сосуд *a*, содержащий воду или кислоту. В них растворяется аммиачный газ.

упомянутое соединение аммиака с азотистою кислотою и всякие соединения аммиака с кислотами выделяют его при нагревании

[1] Необходимо, однако, заметить, что при ржавлении железа всегда образуется аммиак. Его происхождение, по всей вероятности, зависит при этом от разложения воды или от образования азотистоаммиачной соли, которая происходит при многих обстоятельствах (см. стр. 360). Около Балканов иногда замечают выделение паров аммиачных соединений. Так, на Байском берегу около Неаполя, у Аньянского озера, есть пещера, выделяющая пары углеаммиачной соли. Здесь образование аммиачных соединений, вероятно, находится в связи с вулканическою деятельностью и составляет следствие сухой перегонки, которой, вероятно, подвергаются в таких местах подземные остатки животных и растений.

со щелочами, потому что тогда кислота переходит в соединение со щелочью. Все почти **азотистые вещества растений и животных** также выделяют аммиак при накаливании со щелочью. Для этого накаливают смесь азотистого вещества с натристой известью, приготовление которой указано в статье о воздухе. Но и без присутствия щелочи большинство азотистых веществ при одном накаливании, в особенности без доступа или при малом доступе воздуха, выделяют азот, по крайней мере отчасти, если не весь, в форме аммиака. Так, при накаливании животных веществ, например кожи, костей, мяса, волос, рогов и проч., в железных или чугунных ретортах, т. е. без доступа воздуха, происходит разложение этих веществ или так называемая сухая перегонка их, причем часть веществ, происходящих чрез разложение, остается в реторте и составляет угольный остаток, а другая часть по своей летучести выделяется чрез трубку, идущую из реторты. Из этих летучих веществ, происходящих при сухой перегонке, чрез охлаждение получается жидкость, разделяющаяся на два слоя: один из них, маслообразный, составляет так называемое животное масло (oleum animale), а другая часть есть водянистая, содержащая в себе воду, в которой растворено много углеаммиачной соли. Если такую воду смешать с известью и нагревать, то известь отнимает элементы угольной кислоты от углеаммиачной соли и аммиак выделится. Такую же точно аммиачную воду, хотя в меньшем количестве, получают при сухой перегонке растений и даже при сухой перегонке каменного угля, который есть остаток допотопных растений. Во всех этих слу-



Фиг. 94. Сухая перегонка костей, производимая фабрично. В вертикальных цилиндрах (около $1\frac{1}{2}$ м вышины, или около 2 аршин, а в диаметре около 30 см, или полуаршина) C', вставленных в печь, помещаются кости и нагреваются. Аммиачные пары проходят по трубкам T в охладники B, F, содержащие воду. Когда они перестанут отделяться, открывают задвижку H, и обожженные кости вываливаются из тележки V^1. Тогда, открыв крышку M', наполняют цилиндры вновь костями. Аммиачная вода отстаивается и идет или для солей, или на аммиак. Тогда ее можно обрабатывать подобно тому, как на фиг. 95.

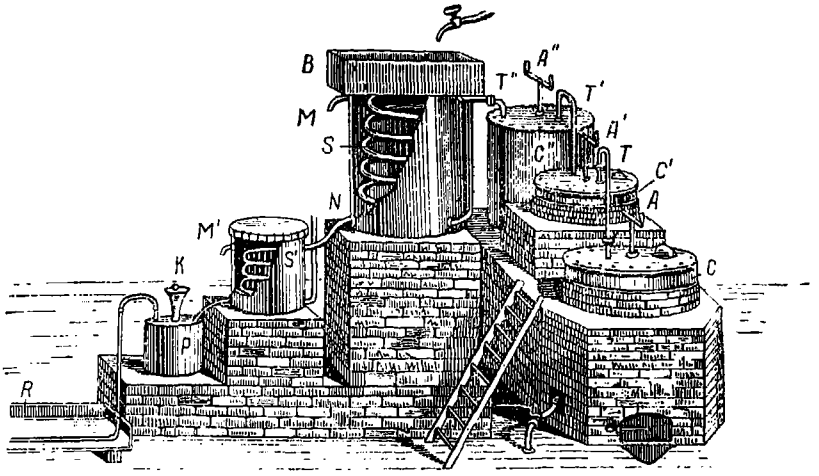
чаях аммиак происходит чрез разрушение азотистых веществ, находящихся в животных и растениях. Этим способом и получаются употребляющиеся в практике аммиакальные соединения, каковы: нашатырь, серноаммиачная соль, углеаммиачная соль и т. п. При гниении органических веществ всегда отделяется аммиак, образующийся из азота тех азотистых веществ, какие входят в органические вещества. В хлевах, стойлах и отхожих местах, где происходит такое медленное разложение органических веществ, и находится аммиак. Острый запах, слышный в таких местах, зависит именно от аммиака. Долгое время аммиачные соединения получались в Европе из Египта, где их приготовляли из помета верблюдов, в местности, называвшейся в древности Аммониею (в Ливии, отсюда же и название храма Аммона), а потому получающаяся соль называлась sal ammonicale, откуда произошло и самое название аммиака. Для этой цели египтяне возгоняли сажу, получающуюся при отоплении таким пометом. Таким образом все громадное количество аммиачных соединений, употребляющееся в практике, получается из сложных азотистых веществ, находящихся в животных и растениях, именно чрез разложение их действием жара, причем образуется летучее и растворимое соединение аммиака с углекислотою. Летучесть такого соединения и служит для его выделения, а растворимость для собирания.

Аммиак можно получить и **из кислородных соединений азота**, по крайней мере из некоторых, например из азотной кислоты: если азотную кислоту разбавить водою и прибавить к массе, выделяющей водород, например к смеси серной кислоты с цинком, или едкого кали с металлом глинием, и т. п., то азотная кислота раскисляется на счет выделяющегося водорода, образуя воду и затем производя аммиак, как видно по уравнению:

$$\underset{\text{Азотная кислота}}{NHO^3} + \underset{\text{Водород в момент выделения}}{8H} = \underset{\text{Вода}}{3H^2O} + \underset{\text{Аммиак}}{NH^3}.$$

Если жидкость, выделяющая водород, будет содержать кислоту, то эта кислота соединяется с аммиаком и потому аммиак остается в растворе, например, если азотная кислота разлагается при действии серной кислоты на цинк; но если жидкость будет щелочная, например при действии едкого кали на глиний, то образуется свободный аммиак, остающийся, однако, в водяном растворе. Понятно, значит, что в природе могут происходить превращения азотной кислоты в аммиак и, обратно, аммиака в азотную кислоту. Последние будут совершаться при действии окисляющих веществ, а первые при действии восстановля-

ющих. В почве в начале лета содержится обыкновенно некоторое количество аммиака, но по мере развития растительности этот аммиак превращается в азотную кислоту, потому вероятно, что летом происходит деятельное окисление веществ, находящихся в почве, посредством кислорода воздуха. Из этого понятно, что и в почве и в воздухе, где находится азотная кислота, может находиться и аммиак.



Фиг. 95. Заводский способ извлечения аммиака из аммиачной воды, получающейся на газовых заводах при сухой перегонке каменного угля. Такая вода, смешанная с известью, вливается в котел C'', оттуда переливается в котлы C' и C. Последний нагревается топкою, и в нем чрез это не остается в растворе аммиака, тогда вода из котла C выливается вон. Из котла C пары аммиака и воды проходят чрез трубку T в котел C', из него в C''; таким образом в C' раствор будет крепче, чем в C, а в C'' еще крепче. Чтобы при нагревании известь не оседала, устроены мешалки A, A', и A''. Из котла C'' пары воды и аммиака идут по трубке T'' в холодильники со змеевиками, окруженными холодною водою, а из них в вульфову склянку P, где собирается раствор аммиака в воде и откуда несгустившиеся пары аммиака проводятся в плоский сосуд R с кислотою, удерживающею последние следы аммиака. Размеры заводские.

Аммиак получают в технике исключительно из продуктов сухой перегонки и разложения животных остатков, а именно, и особенно в значительном количестве, из перегнившей мочи и из аммиачной воды, собирающейся при разложении каменного угля для получения светильного газа. Эту аммониакальную воду помещают в куб вместе с известью и нагревают, причем

вместе с водяным паром будет выделяться и аммиак. Только небольшое количество его потребляют в свободном виде, именно в водяном растворе; большинство же превращают в различные соли, имеющие техническое употребление. Из различных аммиачных солей наибольшею известностью пользуется нашатырь, т. е. соединение аммиака с хлористым водородом, NH^4Cl. Его получают, пропуская пары аммиака и воды, отделяющиеся, как сказано ранее, из аммиачной воды, в раствор хлористого водорода в воде, причем NH^3 соединяется с HCl и дает нашатырь, остающийся в растворе. Выпаривая раствор, получают нашатырь в виде кристаллов, растворяющихся в воде. Обыкновенно для технического употребления эти кристаллы возгоняют, нагревая в горшках или котлах, и тогда в холодных частях прибора пары нашатыря сгущаются в кору и в этом виде поступают в продажу. Нашатырь представляет тело, растворимое в воде, подобное на вид и по свойствам обыкновенной соли. Из этого **нашатыря** NH^4Cl весьма легко приготовить чистый **аммиак**. И в лабораториях и в технике его готовят, нагревая нашатырь с известью в закрытом сосуде, имеющем газоотводную трубку, для выделения газообразного аммиака (см. фиг. 62 и 65). Происходящее разложение выражается уравнением

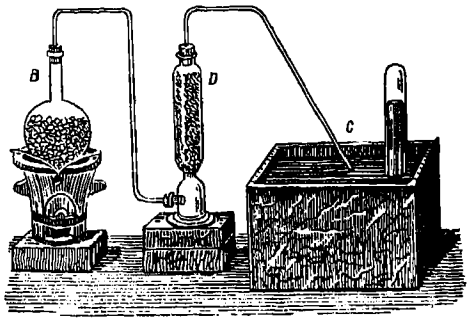
$$2NH^4Cl + CaH^2O^2 = 2H^2O + CaCl^2 + 2NH^3.$$

Нашатырь — Водяная известь, или гидрат кальция — Вода — Хлористый кальций — Аммиак

При этом аммиак, как тело газообразное, выделяется. Для приготовления в малом виде в стеклянную колбу насыпают смесь равных по весу частей водной извести и нашатыря, превращенного в мелкий однородный порошок, а горло колбы соединяют с прибором, назначенным для высушивания проходящего газа. В этом случае для высушивания нельзя употребить ни хлористого кальция, ни серной кислоты, потому что они поглощают аммиак, а потому для высушивания употребляются едкое кали или известь, способные также удерживать воду. Газоотводную трубку, идущую из прибора для сушения, проводят в ртутную ванну, если желают иметь сухой газообразный аммиак, потому что воду также нельзя употребить для собирания аммониакального газа. Расположение прибора изображено на фиг. 96. В этом сухом виде аммиак был в первый раз получен Пристлеем, а его состав изучен Бертоле в конце прошлого столетия.

Пристлей назвал аммиак щелочным воздухом. Он извлек его так, как то делают и по сих пор — из нашатыря с известью, собрал газ и изучил его свойства. Вообще Пристлею наука обязана множеством открытий,

относящихся до газов, и улучшением приемов для собирания и обращения с газами. Он родился в 1733 г., был доктором прав и проповедником диссидентов. Его открытия относятся к 1767—1780 гг. Вовлеченный потом в богословские и политические споры, он прослыл опасным либералом. Французы сделали его за то своим гражданином, а англичане его преследовали. Они даже разорили и сожгли его дом, после чего Пристлей удалился в Америку, где был в Филадельфии профессором и умер в 1804 г. от нечаянной отравы кушанья, отчего погибло и все его семейство.



Фиг. 96. Получение газообразного аммиака. В колбу *B* кладут смесь извести и нашатыря, в цилиндре *D* выделяющийся аммиак высушивается, проходя чрез известь или куски едкого кали, а в ртутной ванне *C* собирается аммиачный газ. $^1/_{12}$.

Аммиак есть газ, хотя бесцветный и похожий на вид на те газы, с которыми мы уже познакомились, но отличающийся от всех их, так же как и от других газов, весьма характеристичным и сильным запахом. Он разъедает глаза и для дыхания положительно невозможен; животные в нем умирают.[1] Плотность его в отношении к воздуху равна 0.596; он, значит, более легок, чем воздух, и только в $8^1/_2$ раз более тяжел, чем водород. Следовательно, в открытом сосуде его должно собирать, обращая отверстие сосуда вниз, а не вверх, иначе газ улетит. Плотность этого газа весьма близка к плотности паров воды.

Аммиак принадлежит к разряду газов, легко сгущающихся, т. е. есть газ, как говорят, **непостоянный**: для того чтобы аммиачный газ превратить в жидкость, можно употребить разнообразные средства. Фарадэй употребил для этого следующий способ. Он взял сухое хлористое серебро, которое при одном пропускании чрез него сухого аммониакального газа поглощает значительное количество аммиака.[2] Полученное при этом твердое соединение аммиака с хлористым серебром вводится

[1] Однако аммиак, примешанный к воздуху даже довольно в значительном количестве, не оказывает заметного влияния на здоровье. Непродолжительное, но сильное вдыхание его производит первоначально боль горла (род крупа), может даже быть смертельно, но при выздоровлении не оставляет страданий.

[2] 100 частей хлористого серебра могут удержать на холоду до 115 частей сухого аммиака.

в изогнутую трубку, представленную на рисунке (фиг. 97) и запаянную с одного конца. Трубка делается из толстого стекла, и после введения названного соединения открытый ее конец запаивается с большою тщательностью, так чтобы стенки во всех частях были равномерны. Тогда легко нагревают хлористое серебро, находящееся в одной ветви, причем аммиак выделяется из соединения.[1] Другой конец трубки погружают в охладительную смесь. Давление отделяющегося газа и охлаждение одной части прибора заставляют выделяющийся аммиак сгущаться, и в сгущенном состоянии он собирается в охлаждаемом конце в виде жидкости. Если прекратить нагревание, то хлористое серебро снова поглощает аммиак. Таким образом одна трубка может служить для большого числа опытов. Сгущение может быть произведено также и обыкновенными способами, т. е. посредством накачивания нагнетательным насосом в охлажденное пространство сухого аммиакального газа. Сгущенный аммиак представляет бесцветную жидкость, весьма подвижную, имеющую удельный вес 0.63 (0°);[2] при сильном холоде эта жидкость кристаллизуется и застывает. Для этого, однако, необходимо охлаждение весьма сильное, производимое только испарением смеси жидкой углекислоты с эфиром. В этом твердом виде аммиак имеет слабый запах, потому что при этой низкой температуре давление его паров весьма незначительно. Сгущенный аммиак предлагался как жидкость, способная производить при обыкновенной температуре пары большого давления и, следовательно, могущая приводить механические снаряды в движение без топлива.

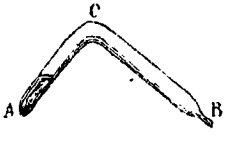
Давление паров аммиака при —78° = 240 мм ртутного столба, при —40° = 529, при —30° = 870, при —20° = 1395, при —10° = 2146, при 0° = 3173, при +10° = 4600, при +20° = 6427, при +30° = 8766, при +40° = 11 670 мм, при +50° = 15 160, при +100° = 46 600, по определениям Ренью. Температура кипения (давление в 760 мм) жидкого аммиака лежит около —32°. Испарением сгущенного аммиака, значит, можно достичь при обыкновенном давлении такой низкой температуры. Сгущение аммиака в жидкость производится не только чрез увеличение давления, но и с помощью охлаждения в хорошо приготовленной смеси льда с хлористым кальцием. Его можно производить в сильные холода наших зим. Применение сгущенного аммиака к движению машин составляет задачу, которая до некоторой степени разрешена французским инженером Телье.

---

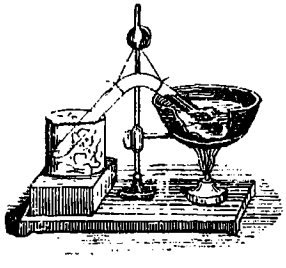
[1] Это соединение плавится при 48° Ц.

[2] Следовательно, при 0° кубический дециметр, или литр, этой жидкости весит около 630 г (по определениям Е. Андреева и Жоли), а в газообразном состоянии 0.76 г (потому что водород весит 0.0896 г). Превращаясь в пар, жидкий аммиак дает при 0° около 840 объемов газа, пока при 100° дает около 1600 объемов (стр. 124).

Описание его снаряда и разных промышленных применений аммиака можно найти в его книге «L'ammoniaque dans l'industrie» par *Tellier* (2 ed., Paris, 1867). Основная мысль Телье состоит в том, чтобы учредить заводы, доставляющие резервуары сгущенного аммиака. С таким резервуаром можно производить работу в машине подобной паровой, не употребляя топлива, пользуясь тем, что при обыкновенной температуре (около 25° Ц) сгущенный аммиак имеет давление 10 ат. Предполагается отработавший аммиачный пар собирать в воду. При этом развивается тепло, которое будет отчасти передаваться испаряющемуся аммиаку. Полученный же аммиак должен быть на вышеупомянутых заводах лишен воды и превращен в жидкое состояние. Таким образом получится, по мнению Телье, большая экономия в производстве малой работы в мастерских, для движения тяжестей по улице и во многих подобных случаях, что составляет весьма важный



Фиг. 97. Изогнутая стеклянная трубка из толстого стекла. В *A* находится соединение хлористого серебра с аммиаком, а конец *B* запаивается после ввода этого соединения в трубку. 1/7.



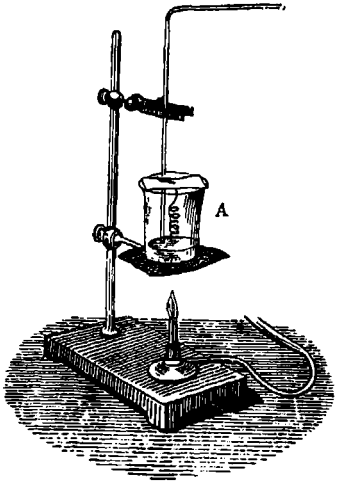
Фиг. 98. Трубка, изображенная на фиг. 97, погружается концом *A* в сосуд с водою, нагреваемый лампою, отчего выделяется аммиак. Конец *B* погружается в стакан со смесью снега и соли, отчего в этом холодном конце трубки сгущается аммиак в жидкость. 1/8.

социальный вопрос. Однако он едва ли разрешится вышеупомянутым способом, потому что аммиак представляет вещество ценное,[1] а потому потеря части его, неизбежная при употреблении для машин, сделает такой способ движения весьма дорогим.

Аммиак представляет весьма характерные реакции. Заключая в себе газы, неспособные поддерживать горения, аммиак и сам не поддерживает его; но, содержа в себе много водорода, он сам **способен гореть**; однако в обыкновенном атмосферном воздухе его горение непостоянно или даже не происходит вовсе; в чистом же кислороде он горит желтым пламенем, причем образуется вода и освобождается азот. Этот освобождающийся

[1] Дешевейшее из аммиачных соединений есть серноаммиачная соль $(NH^3)^2H^2SO^4$, содержащая около 25% аммиака, стоит не дешевле 30 франков за 100 кг, или 1 руб. 50 коп. пуд.

азот может давать в это время кислородные свои соединения, т. е. окислы азота, что можно видеть из следующего опыта, весьма легко идущего. В широкогорлую колбу,[1] способную вмещать около литра воды, вливают небольшое количество водного раствора аммиака, содержащего 20% последнего. В этот водный раствор аммиака погружают газоотводную трубку в 10 мм диаметром, проводящую кислород. Но, прежде чем пропускать этот газ, в ту же колбу вводят накаленную платиновую спираль; в присутствии платины аммиак окисляется и горит даже на счет кислорода атмосферного воздуха, а потому платиновая проволока не тухнет в атмосфере аммиачных паров, а, напротив, раскаливается еще более. Тогда-то начинают пропускать кислород, подогревая аммиачную жидкость. Проходящий кислород уносит вместе с собою часть аммиака, и эта смесь аммиака с кислородом, приходя в прикосновение с накаленной платиновой проволокой, взрывает. Потом происходит некоторое охлаждение от прекращения горения, которое возобновляется спустя некоторое время, так что один взрыв следует за другим. Во время окисления, происходящего без взрыва, появляются в колбе белые пары азотистоаммиачной соли и красно-бурые пары окислов азота, а при взрыве происходит полное горение и, следовательно, образуется только вода и азот. Способность аммиака к горению объясняет нам то различие, которое существует в форме азота, выделяемого из животных тел при сухой их перегонке и при их сожигании; в первом случае выделяется аммиак, который во втором случае в присутствии кислорода воздуха и в накаленном пламени разлагается, и потому отделяется только один азот и разве самое малое количество аммиака, которое успевает удалиться прежде окончательного сгорания, оттого в дыме нередко замечается присутствие некоторого количества аммиака.



Фиг. 99. Окисление аммиака (раствор которого налит в стакан *A*) в струе кислорода, проводимого чрез газопроводную трубку. Оно совершается в том опыте при помощи накаленной платиновой проволоки, опущенной в пары аммиака. 1/9.

[1] Или в тонкий стакан, как изображено на прилагаемой 99-й фигуре.

При медленном окислении органических тел азот их выделяется в большинстве случаев в форме аммиака; оттого гниющие вещества нередко отделяют сильный аммиачный запах, если содержат много азотистого вещества; такой аммиачный запах выделяется из навозных куч, в отхожих местах, в конюшнях и т. п. Удаляющийся аммиак в этом случае вовсе не окисляется на счет кислорода воздуха, а рассеивается в атмосфере. Заметим здесь, что выделение аммиака из вышеназванных разлагающихся органических веществ составляет весьма важную потерю относительно удобрительного действия этих веществ и, кроме того, представляет весьма большое неудобство по своему неприятному запаху, а потому для таких мест, где содержатся эти вещества, необходимо принимать средства для превращения аммиака в нелетучие соединения. Таких средств очень много: можно ставить сосуды с кислотою или просто наливать кислоту в такие места, где отделяется аммиак. Кислота, поглощая аммиак, связывает его, делает нелетучим. То же самое достигается употреблением гипса, угля, магнезиальных солей и даже просто посредством земли, потому что земля способна удерживать в себе аммиак и поглощать его, не выделяя.

Если аммиачный газ пропускать чрез накаленную трубку, то *при возвышенной температуре* часть его *разлагается*, образуя азот и водород. Это разложение происходит несравненно скорее, если в трубку положить некоторое количество платины. Разлагать аммиачный газ можно весьма легко и посредством действия электрических искр. Для этого в эвдиометр вводят аммиачный газ и чрез проволоки пропускают ряд искр от румкорфовой спирали.

При разложении аммиака рядом электрических искр получается из одного объема газа два объема, что зависит от разъединения элементов, в нем находящихся; после прохождения искры остается в эвдиометре только смесь водорода с азотом. Количество полученного водорода можно узнать, пропуская в прибор кислород и производя взрыв. В оставшемся после разложения газе содержится на 3 объема водорода 1 объем азота, значит объемный состав аммиака есть следующий: 3 объема водорода и 1 объем азота. Соединяясь между собою, они дают 2 объема аммиачного газа.[1] Формула аммиака ясно выражает объемное

[1] Это можно проверить по плотностям. Азот в 14 раз плотнее водорода, а аммиак в $8^1/_2$ раз. Если бы 3 объема водорода с 1 объемом азота дали 4 объема аммиака, то эти 4 объема весили бы в 17 раз более, чем 1 объем водорода; следовательно, 1 объем аммиака весил бы в $4^1/_4$ раза более, чем такой же объем водорода. Но как названные 4 объема дают только 2 объема аммиака, то он весит в $8^1/_2$ раз более водорода, что и видим в действительности.

отношение между элементами, в него входящими, — NH^3, точно так же как формула воды H^2O изображает отношение, существующее между объемами кислорода и водорода, входящими в состав воды. Разложение аммиака на водород и азот производится также посредством многих окисляющих веществ, например при пропущении аммиака чрез трубку с накаленною окисью меди; но при этом часть азота может подвергаться дальнейшему окислению и дать окислы азота; их, впрочем, легко разрушить, если образовавшиеся газы пропустить чрез накаленную металлическую медь, которая отнимает в этом случае кислород от окислов азота, оставляя один газообразный азот, и потому продукты, выделяющиеся при таком разложении, будут состоять из азота и воды. Воду можно собрать при этом веществами, ее поглощающими, а количество азота можно измерить в газообразном виде и таким образом определить состав аммиака по весу. Не описываю приборов и приемов, здесь употребляющихся, потому что сущность их весьма понятна, а детали довольно многочисленны. Таким образом легко было доказать, что в аммиаке на 14 весовых частей азота находится 3 весовых части водорода. Это же самое можно было найти, зная плотности водорода и азота, и отношение объемов, в которых эти газы соединяются между собою для образования аммиака.

При действии веществ окисляющих аммиак в большинстве случаев распадается не только на воду и азот, но азот превращается еще в окислы азота, часть которых соединяется с самим аммиаком. Пример этого указан уже выше (стр. 394). Итак, аммиак распадается от действия жара, электрических искр и окислительных веществ, хотя и составляет при обыкновенной температуре тело очень прочное.

Но самыми замечательными реакциями аммиака служат те соединения, в которые он вступает; они весьма характерны для аммиака, а потому остановимся на них с несколько большею подробностью. Аммиак способен соединяться со множеством тел. Он **растворяется** больше, чем какой-нибудь другой газ из известных нам в воде и во многих водяных растворах. Растворимость аммиака в воде весьма легко доказать многими опытами; пуская под колокол, содержащий аммиак, несколько капель воды, мы замечаем поднятие ртути под колоколом, что зависит от растворения аммиачного газа в воде. Один объем воды растворяет при обыкновенной температуре около 700 объемов аммиачного газа. Если склянку с аммиаком заткнуть пробкой, в которую вставлена стеклянная трубка, запаянная с верхнего конца, и эту склянку опрокинуть трубкою в воду, а потом отломить нижний конец трубки, то вода с весьма боль-

шой быстротою входит чрез трубку в верхний сосуд и бьет в нем фонтаном, пока не наполнит всей верхней склянки. Кусок льда, введенный в аммиак, плавится и также поглощает его. При повышении температуры растворимость аммиака в воде уменьшается, как и для всех газов.

Числа растворимости аммиачного газа в воде приведены на стр. 147 и 149. Значительная растворимость аммиачного газа в воде требует, чтобы для собирания этого газа употреблялась ртуть и притом сухая. Эта растворимость дает возможность легко иметь аммиак всегда под руками в виде раствора. И действительно, в технике и в химической практике постоянно употребляют такой аммиачный раствор. Несмотря на легкую растворимость и большое сродство в воде, аммиак на воздухе не дымит, как многие подобные вещества (например хлористый водород). Из определений удельного веса аммиачных растворов наиболее известны числа Дэви и Юра, но числа обоих не полны, не дают указания на температуры и т. п. Дэви определил, что раствор, содержащий в себе 32.3% аммиака, имеет плотность 0.8750, при 25.37% — 0.9054 и при 9.5% — 0.9692. А Юр определил при 27.94% — 0.8914, при 21.2[%] — 0.9177, при 13.25% — 0.9455 и при 6.625% — 0.9716, считая плотность воды при той же температуре за 1. Эти числа не совершенно согласны ни между собою, ни с числами Кариуса (например при 32.3%, по Кариусу, — 0.8922, при 27.9% — 0.9028), но можно допустить, что при удельном весе 0.900 раствор содержит около 28% аммиака, при 0.91 — около 26%, при 0.93 — около 18%, при 0.95 — около 12%, при 0.97 — около 7%. Но по предыдущему эти числа нельзя считать вполне точными.

Вода, растворяя аммиак, понижается в удельном весе, что зависит от малой плотности жидкого аммиака; при наибольшем насыщении аммиаком, а именно при содержании 35% аммиака, водяной раствор его имеет удельный вес 0.85. Но такие насыщенные растворы могут получаться только при низких температурах; вышеприведенный раствор уже закипает при —4°; при обыкновенной температуре, около 20° Ц, вода может содержать не более 25% своего веса аммиака и тогда имеет удельный вес около 0.9. Вода, насыщенная аммиаком, на холоде не застывает и только ниже нуля, при —40°, образует кристаллические иглы, содержащие в себе аммиак и воду. При растворении аммиака в воде температура весьма значительно повышается.[1] При нагревании аммиачных растворов весь аммиак из них может быть удален и даже сравнительно при весьма невысокой температуре, а потому при нагревании водяных растворов, содержащих аммиак, в перегнанной и сгущенной жидкости получается очень крепкий раствор аммиака. Спирт, эфир и многие другие жидкости способны также растворять аммиак. Растворы ам-

[1] Это зависит, конечно, от превращения газа в жидкое состояние и от соединения его с водою. Скрытое тепло испарения для аммиака значительно и близко к тому, какое имеет вода.

миака, оставленные на воздухе, испаряют из себя часть аммиака вследствие известных уже нам законов растворения газов в жидкостях, но в то же время аммиачные растворы поглощают из воздуха угольную кислоту и в растворе остается углеаммиачное соединение. Раствор аммиака в воде находит употребление как в лабораториях, так и в технике, а потому приготовляется весьма часто. Для его приготовления употребляют в технике какую-нибудь соль аммиака, разлагают ее известью, нагревают и образующиеся пары и газы проводят в воду, так чтобы вода могла растворять газ. Этого достигают, употребляя разнообразные приборы, преимущественно же вульфовы склянки, как можно видеть из рисунка, изображающего прибор для получения водного аммиака, употребляющийся в лабораториях (стр. 212, фиг. 66). Аммиак приготовляют в колбе *A*, снабженный предохранительною трубкою *g*, содержащею в себе воду. Необходимость такой трубки указана на стр. 211, но здесь ее можно избежать, поставив предохранительные трубки в вульфовы склянки. Аммиак, проходящий из колбы чрез газоотводную трубку, проходит в вульфовой склянке *B* чрез небольшой слой воды; в этой воде растворяется часть аммиака и остаются механически увлеченные подмеси и малолетучие тела; остальной же аммиакальный газ, уже очищенный, проходит в следующие вульфовы склянки: *C*, *D* и т. д., сперва насыщает воду, налитую в *C*, потом в *D* и т. д. Таким образом для прохода чрез большое число слоев жидкости давление газа должно в приборе *A* достигать до значительных размеров. Чтоб при случайных изменениях в этом давлении не могло произойти перебрасывания жидкости из одной вульфовой склянки в другую и в колбу, в каждой из них устроена своя предохранительная трубка. Если желают получить очень крепкий раствор аммиака, вульфовы склянки должно охлаждать, иначе от поглощения аммиака происходит нагревание и от него уменьшение растворимости. Концы газопроводных трубок должно в таких склянках опускать глубоко в жидкость, иначе, по легкости образующегося раствора, нижние слои воды останутся ненасыщенными аммиаком. На заводах готовят аммиачный раствор тем же способом, заменяя колбу чугунным или железным котлом и употребляя большие вульфовы склянки.

Так как для приготовления аммиака употребляют обыкновенно нашатырь, то водяной раствор аммиака в практике носит название **нашатырного спирта**, т. е. летучего вещества, получаемого из нашатыря. Водный аммиак, отделяя постоянно аммиачные пары, имеет запах, свойственный самому аммиаку. Весьма характерно и важно то, что водный аммиак представляет

щелочную реакцию, отчего и называется **едким аммиаком**, и потому красная лакмусовая бумажка от него синеет совершенно точно так, как от едкого кали или едкой извести. Так как эта щелочь, в отличие от металлических, летуча, то аммиак и называют нередко летучей щелочью. Действительно, посредством водного и газообразного аммиака можно насыщать кислоты точно так же, как и посредством каких-либо других щелочей. При этом **аммиак прямо соединяется с кислотами**, и это составляет самую существенную характеристику этого вещества. Если серную, азотную, уксусную и всякую другую кислоту привести в прикосновение с аммиаком, то они растворяют в себе этот газ, отделяя притом большое количество тепла и образуя непосредственные соединения, называемые аммиачными солями. Так, например, серная кислота H^2SO^4 поглощает аммиак и образует при выпаривании раствора две соли, смотря по относительному количеству аммиака и кислоты. Одна соль образуется из $NH^3 + H^2SO^4$, следовательно содержит NH^5SO^4, а другая образуется из $2NH^3 + H^2SO^4$, следовательно содержит $N^2H^8SO^4$. Первая соль имеет кислую реакцию, вторая среднюю, и они называются кислою серноаммиачною солью и среднею, или, просто, серноаммиачною солью. Совершенно то же самое происходит и при действии всяких других кислот; только некоторые способны образовать одни средние аммиачные соли, другие способны давать и средние и кислые, что зависит от природы кислоты, а не от аммиака, как мы то увидим впоследствии. Аммиачные соли очень подобны на вид и по множеству своих свойств солям металлическим; например, хлористый натрий, или поваренная соль, сходствен с нашатырем, или хлористоводородным соединением аммиака, не только по внешнему виду, но даже и по кристаллической форме, по способности давать осадок с солями серебра, по способности растворяться в воде, выделять хлористый водород при нагревании с серною кислотою; одним словом, в целом ряде реакций замечается сходство необыкновенное, точно так, как между всякими солями натрия и аммиака, если те и другие получены при действии одной и той же кислоты:

NH^4Cl Нашатырь	$NaCl$, Поваренная соль
NH^5SO^4 Кислая серноаммиачная соль	$NaHSO^4$, Кислая серснатровая соль
NH^4NO^3 Азотноаммиачная соль	$NaNO^3$. Азотнонатровая соль

Этот параллелизм между свойствами аммиакальных и натриевых солей нарушается тем, что последние образуются из щелочи или из окиси с выделением воды, тогда как аммиачные соли образуются прямо из аммиака и кислоты без выделения воды; но он вновь восстановляется, если мы будем сравнивать натровую щелочь с водным аммиаком и уподобим едкий натр соединению аммиака с водою; тогда и самое получение аммиачных солей из такого гидрата аммиака будет вполне подобно получению натриевых солей из едкого натра. Приведем для примера хотя одно действие хлористого водорода на оба вещества:

$$\underset{\text{Едкий натр}}{NaHO} + \underset{\text{Хлористый водород}}{HCl} = \underset{\text{Вода}}{H^2O} + \underset{\text{Поваренная соль}}{NaCl},$$

$$\underset{\text{Едкий аммиак}}{NH^3O} + \underset{\text{Хлористый водород}}{HCl} = \underset{\text{Вода}}{H^2O} + \underset{\text{Нашатырь}}{NH^4Cl}.$$

Очевидно из сравнения всех вышеупомянутых соединений, что ту роль, которую в натриевых соединениях занимает натрий, в аммиакальных занимает тело состава NH^4, которое и называют **аммонием**. Если поваренную соль как продукт, получающийся при действии едкого натра, или гидрата натрия, на хлористый водород, называют хлористым натрием, то нашатырь как продукт, получающийся из едкого аммиака, или гидрата аммония, называют хлористым аммонием.

Такое представление об аммиакальных соединениях с кислотами как о солях, отвечающих аммонию и едкому аммиаку, т. е. гидрату аммония NH^4HO (подобно NaHO), такое представление носит название **аммониевой теории**. Теория аммония дана известным шведским химиком Берцелиусом после предложения, сделанного Ампером. Этою теориею допускается сходство между аммонием и металлами: первый считается также металлом, только сложным, подобным, однако, в своих соединениях металлам, до сих пор не разложенным. Судя по вышеприведенным аналогиям, такое предположение имеет много вероятности; оно приобретает еще более вероятности вследствие того, что последователи аммониевой теории показали, что ртуть способна образовать с этим аммонием сортучку или раствор такой же, какой она образует с натрием и многими другими металлами. Все различие **сортучки аммония** от сортучки натрия состоит в непостоянстве аммония: этот последний разлагается весьма легко на аммиак и водород. Для того чтобы получить такую сортучку аммония, поступают следующим образом. Берут кусок нашатыря, делают в нем впадину и наливают в нее ртуть; предварительно немного смачиваемый водою кусок соли

кладут на пластинку платины, сообщающуюся с положительным полюсом гальванической батареи, а отрицательный полюс ее помещают в ртуть. При этом ртуть значительно увеличивается в объеме, приобретает вязкость и сохраняет свой металлический вид, как и в том случае, если вместо куска нашатыря взять кусок соли натрия, калия и многих других металлов. При подобном же разложении обыкновенных металлических солей на отрицательном полюсе, погруженном в ртуть, выделяется металл, заключающийся во взятой соли и растворяющийся в ртути. При употреблении солей аммиака замечается подобное же явление, по крайней мере элементы аммония NH^4 в этом случае собираются также в ртути и по крайней мере на некоторое время этою последнею удерживаются. Такую же точно амальгаму, или сортучку аммония, можно получить, если взять предварительно приготовленную амальгаму натрия. Если эту последнюю облить крепким раствором нашатыря и взболтать, то ртуть увеличивается в своем объеме, делается мало подвижною, сохраняя металлический вид. Предполагают, что она при этом растворяет в себе аммоний; аммоний становится на место натрия в ртути, а натрий становится на место аммония в нашатыре, образуя хлористый натрий. Конечно, амальгама аммония не доказывает еще существования самого аммония в отдельности, но показывает возможность существования этого тела и, что всего важнее, — сходство его с металлами, потому что только металлы растворяются в ртути, не изменяя ее металлического вида, образуя с нею тела, называемые амальгамами. Амальгама аммония кристаллизуется кубами, в три раза тяжелее воды, постоянна только на холоде, а именно при весьма низких его степенях, в тепле же разлагается, выделяя аммиак и водород.[1] Амальгама аммония разлагает воду, как амальгама натрия, выделяя водород; точно такое же выделение происходит при действии всех кислот, причем образуются аммиакальные соединения, точно так, как при действии натрия на кислоты образуются водород и натриевы соединения. При действии воды амальгама аммония дает водный аммиак, точно так же, как натрий дает гидрат натрия, а потому в водном аммиаке, сообразно с теорией аммония, должно признать существование гидрата аммония NH^4HO, точно так как в растворе гидрата натрия существует NaHO. Такой гидрат аммония в действительности не известен; он должен был бы содержать на 17 частей аммиака 18 частей воды по весу, при обыкновенной же температуре вода

[1] Она заключает в себе не более 1 части аммония на 2000 частей ртути. В сухом состоянии ее получить не могли.

растворяет только до 30% аммиака по весу; но при низких температурах растворимость увеличивается, и именно достигает до отношения, требуемого составом гидрата аммония, т. е. до растворения во 100 частях воды по весу почти 100 частей аммиака. Очевидно, значит, что гидрат аммония, как и сам аммоний, есть тело не постоянное, разлагающееся и могущее существовать в отдельности только разве при низких температурах.

В подтверждение справедливости этого вывода можно привести тот замечательный факт, что существуют в отдельности как тела весьма прочные гидраты, совершенно аналогические гидрату аммония, представляющие с ним поразительное сходство; эти гидраты, притом, содержат и азот, как и гидрат аммония, и получаются при содействии аммиака, отличаются же от него тем, что водород в них замещен сложными группами CH^3, C^2H^5 и т. д., т. е. имеют состав $N(CH^3)^1HO$ и т. п. Это дает теории аммония твердую основу и позволяет ее удерживать, хотя не должно забывать при употреблении ее, что сходство между аммонием и металлами есть только сходство ограниченное, аналогия, облегчающая изучение, но не такая, которая бы проходила весьма далеко, во все соединения, свойственные аммиаку. Тем не менее нельзя не обратить здесь внимания на сходство реакций многих сложных тел с реакциями простых тел, как при допущении состава озона O^3 нельзя не обратить внимания на сходство его состава с составом воды, из чего можно вывести заключение, что между природою сложного и простого тела, в сущности, нет никакого различия. Тела того и другого рода составляют одну категорию тел, способных образовать атомные соединения, обладающие нередко аналогическими свойствами. Это наводит на мысль о том, что и самые простые тела не суть тела неразложимые, а что мы только не в состоянии были по сих пор их разложить; но может быть найдутся средства, которыми и они разделяются на составные части, нетождественные между собою.

Итак, аммиак представляет ряд реакций соединения с водою и кислотами, образуя с последними солеобразные вещества. К характеристике аммиачных солей должно прибавить еще следующее: все они способны при накаливании улетучиваться, но при этом улетучивании они разлагаются на аммиак и кислоту, которые при охлаждении вновь между собою соединяются; оттого-то если кислота не летуча, то аммиакальная соль ее при накаливании оставляет нелетучую кислоту, выделяя аммиак; если же кислота летуча, то при накаливании аммиачной соли и кислота и аммиак улетучиваются вместе, образуя при охлаждении и при переходе в твердое состояние вновь ту соль, которая служила для образования паров. Доказательством тому, что аммиакальные соли при накаливании разлагаются, может служить прямой опыт с нашатырем NH^4Cl, который в парах разлагается на аммиак NH^3 и хлористый водород HCl. Плотность паров последнего более чем в два раза превышает плотность паров аммиака, а потому хлористый водород проходит

чрез пористые тела несравненно медленнее аммиака. Этим можно доказать, что в парах нашатыря находятся в отдельности аммиак и хлористый водород. Если в стеклянную трубку положить кусок нашатыря, заткнуть эту трубку пробкой из асбеста (или горного льна, каменистого и в то же время волокнистого вещества), то чрез асбест пары нашатыря, получающиеся при его нагревании, будут проходить отчасти целиком, но будет избыток аммиака в проходящих парах, что можно доказать, сгущая эти пары в воде и испытывая эту воду лакмусовым настоем, который будет синеть от избытка аммиака; в части же, не прошедшей чрез асбест, будет избыток хлористого водорода, который можно доказать тем, что он изменяет синий цвет лакмуса в красный в присутствии воды. Итак, соли аммиака летучи только потому, что они разлагаются, и только тогда, когда кислота этих солей также летуча; вообще же говоря, соли аммиака, или аммония, если угодно, разлагаются на кислоту и аммиак; так, фосфорноаммиачная соль при накаливании оставляет фосфорную кислоту и выделяет аммиак.

Аммиак способен соединяться не с одними только кислотами, он способен присоединяться и ко многим солям, как это мы видели из его способности образовать с хлористым серебром твердое вещество; точно так же аммиак поглощается хлористыми, иодистыми и бромистыми соединениями металлов, причем также отделяется тепло. Некоторые из этих соединений лишаются своего аммиака, уже оставаясь на воздухе, другие при накаливании, многие даже отдают этот аммиак воде при растворении, но иные из этих соединений растворяются без разложения и при выпаривании раствора выделяются в неизмененном виде.

Некоторые металлические окислы поглощают аммиак и в водном аммиаке растворяются, таковы, например, окиси: цинка, никеля, магния, меди и многих других; в некоторых из таких соединений аммиак удерживается весьма непрочно; но другие, напротив того, образуют прочные аммиакальные соединения, по всей вероятности подобные водной окиси аммония, в которой часть водорода замещена металлом взятой окиси. И действительно, соли многих металлов способны растворяться в аммиаке и выделять при выпаривании соли, содержащие в себе элементы аммиака, с чем мы познакомимся, говоря о некоторых металлах, преимущественно о меди и магнии. Способность аммиака соединяться с окисями некоторых металлов объясняет его действие на некоторые металлы, например [на] медь в присутствии воздуха. При этом медь растворяется, совершенно как от кислот при доступе воздуха, даже быстрее. Оттого

медные сосуды не годны для приборов, содержащих аммиак. Железо же им не изменяется.

Итак, аммиак способен к соединениям со множеством тел и образует многие такие соединения прямо чрез простое прикосновение. В этом отношении аммиак подобен воде, и его способность сходна со способностью воды давать гидраты.

Сходство это отражается в непрочности большей части соединений воды и аммиака: при нагревании большинство водных (с кристаллизационною водою и гидратов) и аммиачных соединений разлагается. Однако вода дает немало прочных гидратов, не разлагающихся действием жара, для аммиака же таких прочных соединений почти не известно.

Таковы реакции соединений аммиака; укажем теперь на реакции замещения, свойственные этому веществу. Если аммиак пропускать чрез трубку, содержащую в себе металлический калий, то выделяется водород и получается соединение, заключающее в себе аммиак, в котором один атом водорода замещен атомом калия, NH^2K; образование его, следовательно, происходит по уравнению

$$NH^3+K=NH^2K+H.$$

Это тело называется амидом калия; мы увидим впоследствии, что иод и хлор способны также вытеснять часть водорода из аммиака и становиться на его место, узнаем также, что уголь при накаливании в парах аммиака также выделяет водород, образуя водородистый циан NCH; следовательно, многими способами можно в аммиаке заместить водород различными телами. Такие тела, которые происходят при этом и в которых осталось NH^2, называются **амидами**; такие, в которых осталось только NH, — **имидами,** а в которых вовсе не осталось водорода, называются **нитридами,** или азотистыми соединениями данного тела, например NH^2J есть амид иода. Способность аммиака вступать в такие замещения чрезвычайно характерна для него, и множество известных тел, встречающихся иногда и в природе, относятся к этому разряду соединений; можно думать даже, что и белковые вещества, т. е. сложнейшие органические вещества, о которых мы имели случай упоминать, суть амидообразные соединения, отвечающие сахаристым веществам. Полагают, и притом на основании хорошо изученных аналогических реакций, что при соединении аммиака со многими солями происходят амидные соединения, способные, как аммиак, давать соли; можно, например, думать, что хлористое серебро, поглощая аммиак, дает амид серебра, способный соединяться с хлористым водородом, как аммиак. Всего же важнее для нас

заметить, что при действии различных веществ на аммиак **замещается в нем водород,** реакция идет на счет водорода, а не на счет азота, азот остается в получающемся соединении, так сказать, нетронутым; то же самое мы замечаем при действии различных веществ на воду. В большинстве случаев реакции воды состоят в том, что водород выделяется из нее и на место его становятся различные элементы. То же самое совершается, как мы видели, и с кислотами, в которых водород легко вытесняется металлами; словом, в большинстве случаев реакции двойного разложения тел основываются на содержании в них водорода; наиболее легко образующиеся реакции этого рода состоят в замене места между водородом и некоторыми другими простыми телами. Конечно, существуют реакции, в которых и другие элементы замещаются между собою, но эти реакции или идут затруднительно, или до сих пор мало исследованы. В настоящее же время большинство реакций относится к водороду; оттого-то водородные соединения и заслуживают бо́льшего внимания перед прочими соединениями, и если возможна классификация реакций и тел на основании их реакций, то при этом необходимо принять во внимание прежде всего отношение водорода, заключающегося в телах, и способность его вступать в замещения того или другого рода.

Открытие присутствия **аммиака и определение его количества** не представляют особых трудностей, а имеют важное практическое значение, особенно для земледелия, и потому мы и скажем об этом предмете.

Присутствие свободного (не соединенного с кислотами) аммиака в газе или водяном растворе узнается уже по его характеристическому запаху. Но аммиачные соли (кроме углеаммиачных солей) не имеют этого запаха. Впрочем, прибавка к ним щелочи (например едких извести, кали, натра) выделяет из них аммиачный газ, особенно в растворах и при нагревании. Чтобы сделать присутствие аммиака очевидным, достаточно ввести в его пары предмет, смоченный раствором соляной (хлористоводородной) кислоты. Тогда появляется белое облачко, или белые видимые пары. Это зависит от того, что и NH^3 и HCl летучи, испаряются, а встречаясь, дают твердый нашатырь NH^4Cl, образующий облако. Обыкновенно для подобного испытания обмакивают стеклянную палочку в соляную кислоту и держат ее над сосудом, выделяющим аммиак. Так, например, можно узнать, имеем ли мы в данном случае аммиачные или поташные квасцы. От прибавления к раствору квасцов избытка щелочи в первом случае выделяется аммиак, а во втором его не будет. При малом содержании аммиака подобное испытание сомнительно — белый пар мало заметен. Тогда лучше брать бумажку, смоченную азотнортутною солью, соответствующую закиси. От паров аммиака такая бумажка чернеет вследствие образования черного соединения закиси ртути с аммиаком.[1] Один из лучших реа тивов для

[1] Бумажка, смоченная раствором соли *окиси* ртути, при этом не должна чернеть — иначе в парах есть какое-либо другое вещество, дающее со ртутью черное соединение (например сероводород); еще лучше в то же время брать

открытия присутствия аммиака свободного и в солях составляется чрез растворение иодистой ртути в растворе иодистого калия (смешать раствор сулемы с раствором иодистого калия, пока образовавшийся красный осадок вновь не растворится) и чрез прибавление к такому раствору едкого кали. От присутствия аммиака в этом реагенте происходит красно-бурый осадок, а при самых малых количествах аммиака желтое окрашивание. Аммиак, содержащийся в растворе и в солях, может быть выделен из них в виде оранжевого соединения, называемого *нашатырною платиною* $(NH^4)^2PtCl^4$, мало растворимою в воде и особенно в смеси спирта с эфиром. Такое соединение получается в виде осадка, если к раствору аммиака прибавить хлористоводородной кислоты и хлористой платины. Нашатырная платина при прокаливании разлагается, оставляя одну металлическую платину. Подобную же реакцию дают соли калия.

Так можно открыть малую подмесь аммиака и его солей в разных случаях, например: в воздухе отхожих мест, в соке свекловицы, в почве, в кислотах, стоявших на воздухе (потому что они поглощают аммиак воздуха), и т. п. Не должно только при этом забывать, что солеобразные соединения аммиака не летучи, как сам NH^3, и чтобы выделить из них аммиак, необходим избыток щелочи.

Летучесть аммиака и способность его соединяться с кислотами могут служить и для определения количественного его содержания в разнообразных случаях. Так, например, для определения содержания аммиака в соли или каком-либо растворе должно прибавить к нему щелочи и полученный раствор перегнать. Прибавка щелочи опять нужна для того, чтобы отнять от аммиака кислоты, соединения, с которыми он столь легко образует. Пары, происходящие при перегонке, должно собирать в приемнике, содержащем соляную кислоту. Тогда весь аммиак удержится кислотою. Когда отделение аммиака прекратится, — а это происходит при отгонке $\frac{1}{3}$ воды из раствора, содержавшего аммиак, — тогда в приемнике будет водяной раствор нашатыря и избыток соляной кислоты. Если такой раствор выпаривать при температуре кипения воды (в паровой ванне), то вода и избыток хлористого водорода испаряются, а нашатырь остается. По его весу можно судить о весе аммиака. Формула нашатыря NH^4Cl показывает, что в 53.5 весовых частях нашатыря содержится 17 весовых частей аммиака, следовательно (по пропорции $n : x = 53.5 : 17$) в n частях нашатыря содержится $n \frac{17}{53.5}$ частей аммиака.

Подобным же образом можно определить в органических веществах содержание азота. На стр. 386 было показано, что такие вещества при накаливании (фиг. 93) с известью дают аммиак. Его собирают в растворе соляной кислоты и потом выпаривают. Если получится m весовых частей нашатыря, то во взятом количестве вещества содержится $m \frac{14}{53.5}$ частей азота. Итак, по количеству нашатыря можно судить о количестве аммиака и азота Таким образом при большинстве обыкновенных химических определений количественного содержания элементов в составе данного тела стараются перевести этот элемент вполне в состояние определенного прочного и легко очищаемого соединения, содержащего этот элемент, а потом по составу

для испытания бумажку, смоченную солью марганца, — она буреет от аммиачных паров, потому что они выделяют закись марганца, отчасти окисляющуюся на воздухе и оттого буреющую. Отдельное испытание одною бумажкою может дать ошибку.

ю весу полученного соединения судят о количестве определяемого элемента. Аммиак определяют так же в виде нашатырной платины.

Существуют и другие приемы для определения как присутствия, так и количества аммиака. Пользуются не только летучестью аммиака и его способностью соединяться с кислотами, но также и другими реакциями, в какие он вступает. Описание таких приемов, которыми открывается и определяется содержание вещества в смесях и соединениях, составляет предмет особой части химии. Ее называют *аналитическою химией*, а самое открытие и определение веществ — **химическим анализом.** При анализе пользуются разнообразными реакциями и физическими свойствами тел, а потому знакомство с ним научает химии. Притом выполнение анализа требует немногих только материалов и приборов, доступных всякому, тогда как производство других химических исследований, опытов и наблюдений часто требует больших затрат. По этим причинам и аналитические работы составляют начало научного практического знакомства с химиею.

Практические применения аммиака довольно многочисленны. Для них обыкновенно берут раствор аммиака в воде. По физическим своим свойствам аммиак употребляется [1] для произведения охлаждения и замораживания и в этом отношении заслуживает большого внимания. Действительно, произвести холод иногда весьма важно для практических целей. Не говоря об охлаждении пищи, о приготовлении льда и т. п., достаточно упомянуть о том, что с помощью охлаждения можно сгущать растворы (морская вода и соляные растворы дают лед пресный), получать из соленой воды пресную, кристаллизовать многие вещества, например парафин, бензин для очищения, производить тягу воздуха, соединенную с освежением его, как нагревательными приборами производится тяга воздуха с его нагреванием, и т. п. В тропических странах и в жаркое время года источник холода может принести не меньше услуг, чем печь в холода. В текущем десятилетии искусственное охлаждение введено в жизнь, применено к производству льда и к заводам для химической переработки многих веществ, — это и составляет важный успех. Для **исскусственного холода** пользуются различными физическими изменениями тел, сопровождающимися поглощением тепла. Так, для этой цели пользуются расширением сжатого воздуха, растворением твердых тел в воде, испарением летучих веществ при уменьшенном давлении и т. п. Выгода и удобства принадлежат последнему приему, потому что при испарении поглощается много тепла. Способ пользования обыкновенно состоит в том, что летучую жидкость при обыкновенной температуре заставляют быстро испаряться. Она при этом отнимает потребное скрытое тепло от окружающих тел и их охлаждает. Понижение температуры может

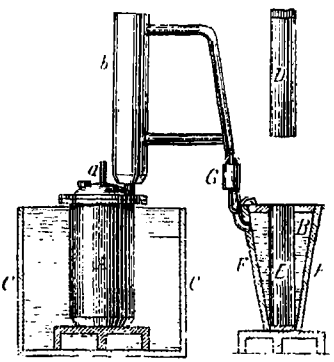
[1] Употребление для механического движения указано выше, стр. 393, и еще не существует в действительности, сколько то мне известно.

достичь до температуры кипения, соответствующей тому давлению, под которым происходит испарение. Так, при давлении 4.6 мм ртутного столба вода, испаряясь, понизит температуру до 0°; но эфир и другие летучие жидкости могут понизить температуру гораздо ниже. Аммиак безводный и жидкий даже при давлении 320 мм может уже понизить температуру до —40°. Очевидна выгода низкокипящих жидкостей для достижения низких температур. Потому-то для этого и употребляют подобные вещества.[1] Их употребление требует искусственного понижения давления при помощи насосов и тому подобных средств. Сверх того, требуется полученный газ или пар вновь сгустить механическим сжатием в жидкость при охлаждении, чтобы одна и та же жидкость могла вновь возобновляться. И потому для получения холода нужны двигатели и насосы, производящие уменьшение и увеличение давления. Там, где двигатель доступен для употребления, такая система применима. Но при аммиаке она может быть упрощена заменою двигателя нагреванием и пользуясь способностью аммиака растворяться в воде. Представим, что имеем насыщенный раствор аммиака в замкнутом сосуде, сообщенном с приемником. Станем нагревать аммиачный раствор. Аммиак с малым количеством воды выделится, накопляясь, доведет давление в приборе до значительной величины и от того сгустится в более холодных частях приемника. Следовательно, в приемнике получится жидкий аммиак. Прекратим теперь нагревание сосуда с водным аммиаком. После выделения аммиака в нем останется вода или раствор бедный аммиаком. Лишь только он начнет охлаждаться, в нем станут растворяться аммиачные пары, пространство разредится, и произойдет быстрое испарение сгущенного аммиака. Испаряясь в приемнике, он будет в нем производить холод и сам перейдет в водный раствор. Под конец получится первоначальный раствор аммиака в воде. Итак, здесь при нагревании сосуда произойдет само собою увеличение давления, а при охлаждении уменьшение, так что нагревание здесь заменяет механическую работу. Так устроена ледяная машинка Карре, изображенная на фиг. 100.

A изображает сосуд из котельного железа, куда вливается насыщенный раствор аммиака; *b* — трубка, проводящая пары аммиака в приемник *B*. Все части прибора должны держать газ и сопротивляться давлению, могущему при нагревании аммиака достичь до 10 и более атмосфер. Из прибора должен

[1] Особенно рекомендуется метиловый эфир — это газ при обыкновенной температуре. Он легко получается и сгущается в жидкость.

быть изгнан воздух, иначе он препятствовал бы сгущению аммиака. Для этого по наполнении прибора и при нагревании его отворяют кран, находящийся в части G, и когда станет выделяться чистый аммиачный газ, кран запирают. Манипуляция с таким прибором следующая. Сперва прибор наклоняют так, чтобы жидкость, могущая остаться в *B*, стекла чрез *b* в *A*. Потом сосуд *A* ставят на жаровню и медленно нагревают до того, чтобы термометр *a* показывал 130° Ц. В это время аммиак выделяется из *A* и сгущается в *B*. Для облегчения сгущения приемник *B* должно в это время охлаждать, погрузив в чан с водою. Чрез полчаса, когда можно полагать, что аммиак выделился, огонь из-под *A* удаляют и этот сосуд погружают для охлаждения в чан с водою *C*. В этом положении прибор изображен на нашем рисунке. Тогда сгустившийся аммиак из приемника переходит чрез испарение в воду сосуда *A*. При этом в *B* происходит холод. Внутри приемника *B* в цилиндрическое пространство *E* вкладывается сосуд D с веществом охлаждаемым. Производство охлаждения длится также около получаса, и при обыкновенных размерах прибора (содержащего до 2 л аммиачного раствора) на 1 кг сгоревшего угля производится до 5 кг льда.



Фиг. 100. Простой прибор Карре для охлаждения и замораживания. Изображен в последнем своем положении, когда сосуд *A* охлаждают и аммиак из *B* испаряется. $^1/_{12}$ натуральной величины.

Описанный прибор пригоден для мелкого потребления, но не годится для заводского дела, потому что действует периодически. Телье и Карре устроили заводские приборы, действующие непрерывно. Для этого, очевидно, необходимо: 1) в особых холодильниках (при помощи холодной воды) сгущать пары аммиака, выделяющиеся из котла, содержащего насыщенный раствор аммиака; 2) проводить сгущенный жидкий аммиак в сосуд, где происходит охлаждение в таком количестве, в каком в этой части снаряда аммиак испаряется; 3) в названных частях прибора давление будет большое, в следующих малое; иначе испарение и сгущение не совершалось бы; поэтому обе части должны быть разделены насосом или клапаном; 4) в котле чрез выделение аммиака образуется вода с малым содержанием аммиака. Ее должно выкачивать из котла, охлаждать, приводить в прикосновение с парами аммиака, образовавшимися в охладнике, чрез что и будет получаться низкое давление и растворение аммиака в воде; 5) вновь образованный аммиачный раствор должно вводить в котел для

нового испарения. Таким образом получается сложный снаряд, расходующий и производящий холод безостановочно.

Искусственному охлаждению с помощью различных средств предстоит со временем значительное развитие, потому что холод может производить многие изменения подобно теплу. Ныне мы живем во время, когда применение этого технического приема только начинается.

Другие применения аммиака основываются на его химических и физиологических свойствах. Представляя летучее вещество, способное насыщать кислоты, аммиак часто употребляется в химической практике для удаления кислот и для устранения их действия. Кислота, насыщенная аммиаком, теряет свое свойство изменять многие тела и дает аммиачную соль, которую после испарения воды и можно удалить накаливанием, потому что все аммиачные соли при нагревании разлагаются, как говорено выше. Притом избыток взятого аммиака всегда можно удалить испарением или кипячением и тому подобными способами, чего не представляют другие щелочи, неспособные улетучиваться. Так, например, при порче платья кислотою (от кислот на сукне и других тканях происходят красные пятна, а потом и изменение самой ткани) нельзя употребить другие щелочи: они, взятые в избытке, сами изменяют ткани, а употребляется аммиак — его избыток тотчас улетучивается и остается только соединение его с кислотою — вещество среднее, не действующее уже разрушительно. Еще чаще аммиак употребляется для выделения нерастворимых основных гидратов из растворов солей, что особенно часто **употребляется при анализе.** Назовем чрез МНО нерастворимый основной гидрат, чрез АН кислоту. Соль, образованная ими, будет представлять состав $МНО + АН - H^2O = МА$. Если к раствору ее прибавить едкого аммиака NH^3O, то аммоний меняет место с металлом основания и чрез то получается нерастворимый основной гидрат или, как говорится, образуется осадок. Механизм этого двойного разложения следующий:

МА	+	NH^3O	=	NH^4A	+	МНО
Соль металла М		Едкий аммиак		Соль аммиачная		Основной гидрат металла соли
в растворе				в растворе		в осадке

Такое разложение происходит только тогда вполне и нацело, когда могущий получиться основной гидрат в воде нерастворим. Так, например, если к раствору соли глинозема прибавить едкого аммиака, то выделяется водный глинозем в виде бесцветного студенистого осадка. Так как некоторые основные

гидраты дают с аммиаком особые растворимые соединения, то иногда первое количество прибавленного (к раствору соли) аммиака производит осадок, а прибавка затем нового количества аммиака вновь растворяет такой осадок. Так происходит, например, с солями окиси меди. Из этого можно видеть, что действие аммиака на соли предоставляет химику возможность выделять (и определять количество) основные гидраты и определять их свойства, скрывающиеся в солях, как веществах, имеющих часто однородные свойства при самых разнообразных основаниях.

Аммиак, таким образом, сделался обыкновенным веществом, **реактивом** или **реагентом**, при химических исследованиях. Но для технического или фабричного пользования прибегают обыкновенно к другим основаниям (извести), более доступным по своей ценности.

Употребление аммиака как раздражающего средства, в виде так называемого нюхательного, или нашатырного спирта, при обмороках и различных припадках известно каждому.[1] При втирании в кожу аммиак также производит известное раздражающее действие, отчего и употребляется иногда как наружное средство. Так, например, известная всем летучая мазь приготовляется из какого-либо жидкого масла, взболтанного с раствором аммиака. При этом часть масла дает мылообразное вещество.[2] Употребляют его также как наружное средство при укушении насекомых и ядовитых змей, причем часто заменяют углеаммиачною солью. Говорят, что яд многих змей не действует, если к ране тотчас будет приложен аммиак. Как внутреннее средство, аммиак употребляют для поглощения газов, скопляющихся в желудке и кишечном канале и производящих иногда, особенно у животных при жирном зеленом (например клеверном) корме, вздутие и смерть. Тут действие отчасти уясняется. Эти газы содержат кислоты (углекислый газ, сернистый водород). Они соединяются с принятым аммиаком, и таким образом вздутие и ветры уменьшаются. Замечательно также то обстоятельство, что опьянение проходит очень скоро при приеме внутрь воды с несколькими каплями аммиака.[3]

В красильном деле употребляют аммиак для растворения некоторых красок, например кармина, для изменения оттенка других, для уничтожения действия кислот. Его употребляют также для приготовления искусственного жемчуга. Для этого разводят в аммиаке чешуйки особой мелкой рыбы и вдувают полученный раствор в небольшие стеклянные шарики, подобные жемчужинам, внутри пустые.

---

[1] Для этой цели употребляют также углеаммиачную легколетучую соль.

[2] Растворимость жирных веществ в аммиаке, происходящая от образования мыла, объясняет употребление его для вывода жирных пятен.

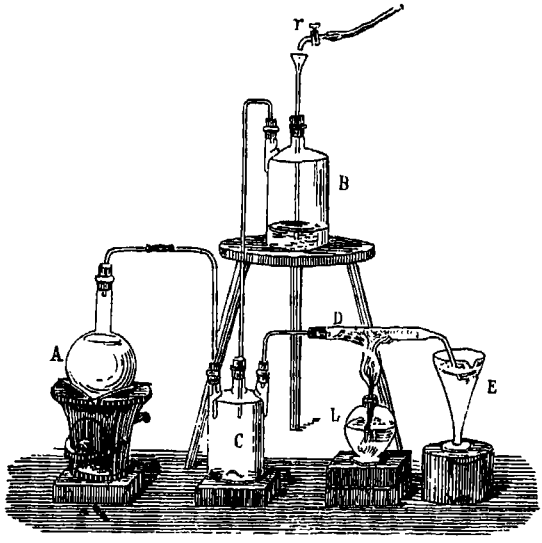
[3] Это зависит, может, от того, что опьянение происходит от передачи вдыхаемого кислорода спирту, дающему тогда алдегид и уксусную кислоту. Аммиак, вероятно, тотчас входит в кровь, соединяется с алдегидом, уксусною и угольною кислотами и дает возможность кислороду крови действовать в организме.

В природе и искусствах, однако, чаще всего употребляется не свободный аммиак, а его соединения с кислотами. Роль этих соединений в природе чрезвычайно важна. С помощью аммиака доставляется растениям тот азот, который происходит от разрушения животных веществ. При этом, однако, образуется обыкновенно не свободный аммиак, а его соли. Они поглощаются почвою, удерживаются ею, из нее переходят с другими растворенными веществами при содействии воды в растения. При этом, однако, аммиак, если не весь, то по крайней мере отчасти, переходит в азотную кислоту. Оттого неудивительно, что азотистые вещества, могущие давать аммиак, например моча, заключающая в измененном своем состоянии углеаммиачную соль, потом большинство самих аммиачных солей и солей азотной кислоты составляют при других благоприятных условиях удобрительные вещества, значительно возвышающие урожаи. Мы видели (стр. 103), что в год с дождями доставляется десятине земли не более 15 кг азота в виде его соединений. А между тем в одном зерне пшеницы или ржи десятина земли (при урожае в 2500 кг зерна, около 15 четвертей с десятины) может давать до 40 кг азота в сложных азотистых веществах, которых в названных зернах содержится более 10% (а они заключают в себе более 15% азота). Если в удобрении не будет азотистых веществ, — не может быть высокого урожая. Механическая обработка земли и содержание в ней черноземных и некоторых минеральных веществ увеличивают урожай уже и потому, что все это усиливает поглощение азотистых веществ из атмосферного воздуха и, вероятно, помогает их образованию из азота воздуха (стр. 359, 360); но высшие урожаи получаются тогда только, когда вводят в землю азотистое вещество. Достаточно узнать, например, что известные английские хозяин и ученый Ловес с Джильбертом сеяли и сеют уже 20 лет пшеницу для опыта на разных участках, удобряемых различными средствами, и получили высшие урожаи только при употреблении удобрений, содержащих азот,[1] чтобы убедиться в несомненности большой

[1] Если урожай на данной поверхности, не удобрявшейся ничем, в опытах Ловеса примем за 10 (весовых единиц), то урожай выразится: на почве, удобрявшейся ежегодно одним навозом, 23-мя; на почве, удобрявшейся ежегодно одними азотистыми веществами, около 15; на почве, удобрявшейся одними зольными веществами (фосфористыми, щелочными, известковыми и т. п.), около 11; при употреблении же смеси их с азотистыми веществами урожай достиг до 25, даже до 30. Новейшие опыты показывают даже, что урожай при благоприятных условиях, пропорционален количеству азотистых веществ, находящихся в почве. Однако нельзя без предела увеличивать количество удобрительных азотистых веществ. От присутствия большего количества солей и тому подобных веществ растения даже

выгоды от удобрения азотистыми веществами. Для этой цели и употребляют ныне много серноаммиачной соли как удобрительного вещества. Но ту же роль могут выполнять и остатки животных, дающие аммиак при своем гниении.

Круговорот азота, входящего в состав сложных органических веществ, в природе подобен круговороту и других элементов, например кислорода (стр. 372). Азотистые вещества живот-



Фиг. 101. Способ превращения аммиака, получаемого (в *A*) при действии воздуха (выделяется из *B*) и губчатой платины (нагреваемой в *D*), в азотную кислоту. $^1/_{15}$.

ных, разрушаясь, дают аммиак, отчасти уходящий в воздух, отчасти растворяющийся в воде, отчасти поглощаемый почвою. Во всех этих формах аммиак отчасти переходит в азотную кислоту и сам или в виде других соединений азота поглощается растениями и образует вновь сложные азотистые вещества. Растения или гниют и тогда вновь дают аммиак, или погло-

погибают. Для солей аммиака можно считать высшим удобрением 500 кг (30 пудов) на гектар или десятину. Ловес и Джильберт выводят, что при благоприятных условиях почвы и климата каждый пуд аммиака, введенный в почву, увеличивает урожай пшеницы на 12 пудов, если только все количество введенных аммиачных соединений не будет чересчур велико.

щаются животными, и по их смерти и из их извержений азот образует опять аммиак.

Азот аммиака и в природе и искусственно при влиянии окисляющих веществ дает кислородные соединения азота. Так, в почве в летнее время образуется много селитры, т. е. солей азотной кислоты, из тех азотистых остатков растений и животных, при разложении которых без доступа воздуха образуется всегда только один аммиак. Такое явление совершается в больших размерах в почве тропических стран, и оттого-то в Индии после лета почва, промытая водою, дает соли азотной кислоты, которые долгое время служили средством для приготовления больших количеств селитры, употребляющейся для пороха. Подобным же образом происходит из азотистых веществ, входящих в навоз, селитра в селитряницах наших черноземных губерний, как мы увидим впоследствии. То же в меньшей мере совершается в каждой почве. Легко доказать возможность окисления аммиака в азотную кислоту, пропуская смесь аммиака и воздуха чрез нагретую губчатую платину. Она (стр. 257) способствует окислению аммиака; происходит азотная кислота, соединяющаяся как кислота с избытком аммиака. Прибор можно располагать для этого, как на фиг. 101. В колбе *A* готовится аммиак, в вульфовой склянке *C* он смешивается с воздухом, выгоняемым струею воды (из крана r) из аспиратора *B*. Смесь воздуха и аммиака проходит чрез нагретую лампою *L* трубку *D* с губчатой платиной. Кислород воздуха с аммиаком дает воду и азотную кислоту. Образовавшаяся кислота и аммиак растворяются в воде сосуда *E*. В этой воде можно открыть присутствие азотноаммиачной соли простым испарением и охлаждением сгущенного раствора. Образование азотных окислов при окислении аммиака замечается и при простом погружении накаленной платиновой проволоки в сосуд, наполненный смесью аммиака и воздуха, потому что тогда тотчас появляются бурые пары окислов азота.

Так, окислением, аммиак переходит в азотную кислоту и другие окисленные соединения азота. Эти последние путем восстановления могут быть обратно превращены в аммиак. Для этого на них, как показано будет в следующей главе, должно действовать водородом в момент выделения.

Превращение аммиака в окислы азота и азотную кислоту выражается последовательным выделением водорода и заменою его кислородом. Для объяснения лучше всего взять гидраты, тем более, что подобные превращения неизбежно сопровождаются образованием воды и совершаются обыкновенно в ее присутствии. Гидрат аммиака, или едкий аммиак NH^5O, превращается под конец в азотную кислоту NHO^3. Значит, четыре атома водорода выделяются и на место их становятся два атома кислорода.

Не только здесь, но и во множестве других случаев окисление имеет именно тот же характер и те же относительные количества — H^2 и O меняются местами. Так, спирт C^2H^6O, заключающийся в вине, закисает, окисляется от действия кислорода воздуха при особых обстоятельствах. Из него тогда получается уксусная кислота, входящая в состав уксуса. Она содержит $C^2H^4O^2$; следовательно, и здесь на место H^2 вступил O, и здесь из спирта, который, подобно едкому аммиаку, правда при особых условиях, способен насыщать кислоты, получилась уксусная кислота, как из аммиака — азотная: обе способные соединяться с основаниями. Окисления в том и другом случаях сходны, и потому мы и должны допустить замещение между O и H^2. Притом при окислении спирта C^2H^6O из него сперва выделяется H^2 и потом уже присоединяется O. Чрез выделение H^2 происходит из спирта вещество, называемое алдегидом и имеющее состав C^2H^4O. Алдегид же, соединяясь с O, дает уксусную кислоту $C^2H^4O^2$. Сходство с окислением аммиака видно из того еще, что губчатая платина, окисляющая аммиак, окисляет и спирт в присутствии воздуха. Следовательно, и при аммиаке мы можем ждать тел, образованных чрез выделение H^2 и чрез присоединение O. Эти последние должны предшествовать образованию азотной кислоты, как алдегид предшествует образованию уксусной кислоты Таким образом из едкого аммиака NH^3O должны получаться: NH^3O и NHO чрез выделение H^2 и $2H^2$, а чрез присоединение кислорода должны получаться NH^3O^2, (NH^3O^3), NHO^2 и NHO^3. Последние соединения должны быть кислотами *подобными* уксусной. Они или их соли (вместо H — металлы) действительно известны. NHO^3 есть азотная кислота, известная и в свободном состоянии и в виде солей; NHO^2 есть азотистая кислота, известная в виде солей. NH^3O^3 есть гидрат азотистой кислоты, и некоторые соли последней действительно соответствуют этому гидрату. Соединения NHO и NH^3O^2 (последнее равно первому с водою) вовсе не известны. Можно, однако, думать, что закись азота N^2O есть ангидрид этого рода соединений, потому что $N^2O = 2\,NHO - H^2O = 2\,NH^3O^2 - 3H^2O$. Что же касается до вещества NH^3O, представляющего как бы окисел аммиака, то оно известно, хотя не в свободном состоянии, но только в соединениях, а именно в соединениях с кислотами. Это вещество, подобно аммиаку (а не едкому аммиаку), прямо (без выделения воды) соединяется с кислотами. Так и нужно было ожидать, судя по сходству с алдегидом, какое представляет, по вышеизложенному, это вещество, названное гидроксиламином.[1] Действительно, алдегид C^2H^4O (и особенно другое вещество того же состава, называемое окисью этилена) способен к разным соединениям, что проявляется и в способности его прямо притягивать кислород воздуха. Сколь ни давно известны соединения азота, однако гидроксиламин открыт только недавно, и потому нельзя отрицать возможности получения и других промежуточных соединений, существование которых, по вышеприведенной аналогии, кажется весьма вероятным.

Окислы азота мы опишем в следующей главе ,а гидроксиламин, насколько он известен поныне, рассмотрим вслед за сим.

Говоря об аммиаке и хотя гипотетическом, но весьма вероятном водном его соединений, нельзя не обратить внимания на то, что существует еще соединение, заключающее в себе меньше водорода, чем водный аммиак, и обладающее характерными реакциями, сходственными с реакциями аммиака. Это тело есть **гидроксиламин.** Его можно рассматривать

---

[1] Гидроксилом называют водяную группу, или водный остаток, HO, а аминами называют тела, содержащие остаток аммиака NH^2. Гидроксиламин содержит оба эти остатка, отчего и произошло его название.

как аммиак NH^3, в котором водород замещен водяным остатком $NH^2(HO)$, или, если угодно, как соединение имида NH с водою H^2O, или соединение кислорода с аммиаком. Состав его NH^3O представляет нечто среднее между составом аммиака и гидрата аммония. Впрочем, в отдельности это тело не получено, а известно оно только в состоянии солей. *Оно соединяется с кислотами точно так же, как аммиак*, но не так, как водная окись аммония, т. е. без выделения воды.

Хлористоводородное соединение его имеет состав NH^4ClO, т. е. это есть как бы окисленный нашатырь; значит, гидрат, который ему будет отвечать, должен содержать NH^5O^2, или NH^4OHO, — это будет, так сказать, нечто вроде перекиси, отвечающей гидрату аммония, хотя это тело, судя по его солям, и не имеет нисколько характера перекисей, потому что последние отделяют от себя весьма легко кислород, гидроксиламиновые же соединения не производят такого выделения. Хлористоводородное соединение гидроксиламина получено Лоссеном в 1865 г. при действии олова и хлористого водорода в присутствии воды на особое вещество, называемое азотноэтиловым эфиром; при этом действует водород, выделяемый оловом из хлористого водорода.

$N(C^2H^5)O^3$	+	$6H$	+	HCl	=	NH^4OCl	+	H^2O	+	C^2H^6O.
Азотноэтиловый эфир		Водород, выделяемый оловом из HCl		Хлористый водород		Хлористоводородное соединение гидроксиламина		Вода		Спирт

Здесь, значит, раскисляется азотная кислота, но не прямо в аммиак, а сперва в гидроксиламин. Вероятно, это вещество будет происходить при переходе аммиака в азотную кислоту и при образовании аммиака из азотной кислоты.

Берут смесь 30 частей азотноэтилового эфира, 120 частей олова и 40 частей водяного раствора хлористого водорода, имеющего удельный вес 1.06. Спустя некоторое время наступает реакция сама собою. После ее окончания выделяют олово посредством сернистого водорода, выпаривают раствор и получают при этом много нашатыря (который происходит чрез дальнейшее действие водорода на гидроксиламиновое соединение, водород отнимает кислород от него, давая воду); под конец остается раствор, содержащий гидроксиламиновую соль; эту соль растворяют в безводном спирте и очищают, прибавляя хлористой платины, которая выделяет аммиачную соль, еще остающуюся в растворе. После сгущения спиртовой жидкости выделяется в виде кристаллов NH^4OCl; это вещество плавится около 150° и тогда же разлагается, выделяя азот, соляную кислоту, воду и нашатырь. Смешивая раствор этой соли с серною кислотою, получают сернокислое соединение гидроксиламина, также растворимое в воде, как и хлористоводородное соединение; это показывает, что гидроксиламин, подобно самому аммиаку, образует ряд солей, в которых одна кислота может заменяться другою. Смешивая крепкий раствор гидроксиламиновых солей с раствором едкой щелочи, можно было бы ожидать выделения гидроксиламина, подобно тому как в этих обстоятельствах аммиачные соли выделяют аммиак, но освобождающийся гидроксиламин тотчас разлагается, причем образуется азот и аммиак (вероятно и закись азота):

$3NH^3O$	=	NH^3	+	$3H^2O$	=	N^2.
Гидроксиламин		Аммиак		Вода		Азот

Разбавленные растворы дают такую же реакцию, хотя очень медленно; поразлагая раствор сернокислой соли гидроксиламина гидратом барита, получают в водяном растворе некоторое количество гидроксиламина, который,

впрочем, нельзя выделить оттуда ни нагреванием, ни испарением, без разрушения. Прибавляя кислоты к такому раствору, можно вновь получить гидроксиламиновую соль. Гидроксиламин в водном растворе осаждает основные гидраты, подобно аммиаку, а окислы меди, серебра и других раскисляет. Гидроксиламин до сих пор мало исследован, а потому вопрос о нем еще очень не ясен; исследование его заслуживает полного внимания химиков.

Выводы. Аммиак NH^3 есть пахучий газ, сгущающийся в жидкость, кипящую около -40°.

Он значительно растворим в воде: при 0° во 100 объемах воды до 100 000 объемов аммиака. При кипячении раствор выделяет газ. Раствор легче воды.

Аммиак соединяется с кислотами и дает соли, при нагревании разлагающиеся. Водный раствор аммиака есть щелочь, соответствующая легкому сложному металлу аммонию NH^4, известному в сортучке.[1]

Аммиак соединяется с некоторыми солями и основными окислами, например с CaO, MgO, AgCl, $CaCl^2$ и др.

Он разлагается действием жара, электрических искр, горит в кислороде, разрушается хлором.

Водород в нем можно заменить хлором, натрием и многими другими простыми и сложными телами. Так происходят амиды.

Аммиак осаждает из соляных растворов нерастворимые гидраты оснований, входящих в состав солей.

Он образуется из органических азотистых веществ при их разрушении гниением и накаливанием. Чаще источником для получения его служат кости, моча, каменный уголь.

Из своих солей, например нашатыря NH^4Cl, летучий аммиак выделяется известью и другими нелетучими щелочами.

При медленном, но полном окислении аммиак дает азотную кислоту NHO^3.

Между обоими ими в промежутке стоят по образованию и составу гидроксиламин NH^3O и азотистая кислота NHO^2.

Аммиак употребляется как средство для произведения холода, для насыщения кислот, как лекарство, а в виде солей имеет важное значение как удобрение.

В природе аммиак составляет один из членов круговорота азотистых веществ.

---

[1] Вейль получил и самый аммоний в виде темносиней жидкости, действуя $2NH^3K$ на NH^4Cl, но только при сильном давлении и как весьма непрочное тело. Опыты его требуют подтверждения.

Тринадцатая глава

КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ АЗОТА

Соединения азота с кислородом представляют прекрасный пример закона кратных отношений, потому что в этих соединениях на 14 весовых частей азота приходится 8, 16, 24, 32 и 40 весовых частей кислорода. Формулы, выражающие поэтому состав этих соединений, следующие:

N^2O — закись азота, или азотистая окись (полуокись). NO или N^2O^2 — окись азота, или азотная окись.

N^2O^3 — азотистый ангидрид, соответствующий гидрату NHO^2. NO^2 или N^2O^4 — азотноватый ангидрид, или азотная окись.

N^2O^5 — азотный ангидрид, соответствующий гидрату NHO^3.

Из этих соединений азота с кислородом наибольшим постоянством характеризуются закись и окись азота и азотноватый ангидрид.

Азотистому и азотному ангидридам соответствуют кислоты азотистая и азотная, которые суть гидраты. Состав азотистой кислоты: $N^2O^3 + H^2O = 2NHO^2$ и азотной: $N^2O^5 + H^2O = 2NHO^3$. Азотистая кислота в отдельном состоянии чрезвычайно непостоянна и весьма легко распадается на воду, окись азота и азотную кислоту; но соли, соответствующие этой кислоте, довольно постоянны. Гораздо постояннее гидрат, соответствующий азотному ангидриду, NHO^3, т. е. азотная кислота. Так как она образуется в природе весьма часто, как мы это уже видели (главы 11 и 12), употребляется в технике и служит обыкновенно для получения остальных соединений азота с кислородом, а также и для приготовления азотного ангидрида, то мы и начнем описание именно с этой кислоты, а потом перейдем к последовательному описанию самих соединений азота с кислородом.

Мы видели уже, что азот в известных условиях соединяется с кислородом, и знаем, что аммиак окисляется. В этих слу-

чаях обыкновенно происходят разные степени окисления азота, но в присутствии воды и избытка кислорода они дают при этом всегда азотную кислоту. Еще высшей степени окисления азот не дает. Да и те степени окисления, какие известны, все способны легко отдавать другим телам свой кислород в подходящих условиях, например при накаливании они отдают его меди, а потому окисленные соединения азота, особенно же азотная кислота, суть окисляющие вещества. Из того, что кислород от этих веществ легко отнимается многими веществами, и что он прямо с азотом [при обыкновенных условиях] не соединяется, а также из того, что при образовании по крайней мере некоторых соединений азота с кислородом не отделяется, а поглощается теплота, — из всего этого можно заключить, что взаимное притяжение азота и кислорода незначительно. Это выражают, говоря, что сродство азота к кислороду невелико.

Азотная кислота NHO^3. Она называется иначе крепкою водкою или селитряною кислотою. В свободном состоянии азотная кислота в природе не встречается иначе, как только в малых количествах в воздухе и дождевой воде после гроз, потому что здесь она образуется вследствие действия электрических искр на смесь азота с кислородом, заключающуюся в воздухе. Но даже и в воздухе азотная кислота не остается долго свободною — она соединяется с аммиаком, следы которого также находятся постоянно в воздухе. Попадая же в почву, текучую воду и т. п., азотная кислота встречает везде основания (или их углекислые соли), легко действующие на азотную кислоту, и потому она превращается в соли этих оснований. Аммиак и другие соединения азота, если окисляются в природе, то всегда только в присутствии оснований, а потому также дают соли азотной кислоты, а не самую свободную кислоту. Потому-то в природе азотная кислота всегда встречается в виде солей. Такие соли носят название **селитр**. Это название есть испорченное латинское sal nitri. Так, например, поташная соль KNO^3 есть обыкновенная селитра; содовая, или натровая соль $NaNO^3$ есть чилийская, или кубическая селитра, и т. д. Такие же селитры образуются тогда, когда азотистое вещество медленно окисляется в присутствии щелочи посредством кислорода воздуха. Примеры такого окисления в природе чрезвычайно часты; так, разлагающееся вещество растений и животных образует селитры, если доступ воздуха к нему свободен и если оно содержит щелочь. Оттого некоторые почвы и известковые массы (от присутствия основания извести) содержат более или менее значительное количество селитр. Одна из таких селитр, именно содовая, или натровая селитра, извлекается в больших массах в Перу и Чили

из почвы. Этот вид селитры и служит в технике для приготовления азотной кислоты и различных других препаратов, заключающих соединение азота с кислородом. Азотная кислота получается из чилийской **селитры** посредством нагревания ее с **серною кислотою**, или купоросным маслом. При этом водород серной кислоты меняет место с натрием селитры и образующаяся азотная кислота улетучивается; разложение это происходит около 130° и выражается уравнением

$$\underset{\text{Чилийская селитра, или азотнонатровая соль}}{NaNO^3} + \underset{\text{Серная кислота}}{H^2SO^4} = \underset{\text{Азотная кислота}}{HNO^3} + \underset{\text{Кислая серно-натровая соль}}{NaHSO^4}.$$

Серная кислота, как говорится, при этом вытесняет азотную из ее соединения с основанием. Это дает нередко повод предполагать особенно значительную степень сродства или энергию в серной кислоте сравнительно с азотной, но мы впоследствии увидим, что это понятие об относительной степени сродства кислот и оснований во многих случаях весьма шатко; его не нужно принимать до тех пор, пока есть возможность объяснить наблюдаемое явление без допущения какого-либо предположения об степени силы сродства, потому что последнее не может быть измеряемо. Здесь можно объяснить действие серной кислоты на селитру только тем, что образующаяся азотная кислота летуча. Азотная кислота одна из всех веществ, участвующих в реакции, имеет давление пара при нагревании, она одна и улетучивается; остальные же вещества не летучи или, правильнее, весьма мало летучи. Представим себе, что серная кислота способна освобождать только малое количество азотной кислоты из ее соли, [1] и это будет достаточно, чтобы объяснить разложение всей селитры серною кислотою, потому что раз выделенная азотная кислота, при нагревании превращаясь в пары, выходит из круга действия остальных веществ, и тогда вновь свободная серная кислота освобождает новое малое количество азотной кислоты, пока не вытеснит ее всю. Очевидно, что при этом последнем объяснении необходимо,

[1] Мы увидим впоследствии, что при смешении двух веществ, заключающих неодинаковые составные части *AB* и *CD*, происходит четыре вещества, если во взятых веществах есть элементы, сходственные *A* и *C*. Часть *A* становится на место *C*, и эквивалентная часть *C* на место *A*. Получаются тела *AD* и *CB*, но часть *AB* и *CD* остается нетронутыми. Необходимо для такого двойного разложения, чтобы *A* образовало соединения, сходные с соединениями *C*, и чтобы соединения *B* сходствовали с соединениями *D*. Так металлы меняются местами между собою и с водородом, потому что образуют ряды сходственных соединений.

чтобы серная кислота до самого конца была в избытке; по уравнению, выражающему реакцию, требуется, чтобы на 85 частей чилийской селитры было 98 частей серной кислоты; но при употреблении этого отношения азотная кислота не вытесняется до конца серною, необходимо взять гораздо больший избыток: обыкновенно берут на 98 частей серной кислоты только 80 частей селитры, и потому часть серной кислоты под самый даже конец реакции остается в свободном состоянии, и вот эта-то масса серной кислоты действует на селитру и освобождает из нее остаток азотной кислоты. Таким образом реакция разложения находит свое объяснение в летучести азотной кислоты сравнительно с серною. Заметим уже здесь, что соли, основания и кислоты при взаимнодействии разлагаются часто таким образом, чтобы чрез замену между водородом и металлами получился летучий продукт, и в этом последнем случае разложение может идти до конца. Оттого серная кислота, как кислота нелетучая или по крайней мере трудно летучая, как говорится, вытесняет все летучие кислоты; в нашем частном примере она, на основании того же самого принципа, вытесняет азотную кислоту. Точно по той же причине натрий, цинк и др. выделяют водород из воды, серной и других кислот. Однако в действительности не это одно обстоятельство влияет на ход разложения, как можно видеть из того уже, что ни натрий, ни цинк не выделяют из воды или кислоты кислорода. Значит, и мера притяжения действующих элементов принимает участие. Однако это последнее влияние для нас хотя и очевидно, однако еще не измерено и трудно уловимо. Потому-то там, где возможно, должно избегать понятия о мере сродства. Там, где для понимания явления достаточно более ясных причин, — нет повода примешивать причины менее ясные.

Итак, при реакции серной кислоты на селитру (натровую или какую другую соль азотной кислоты) образуются нелетучая соль серной кислоты, которая остается вместе с избытком этой кислоты в перегонном аппарате, и азотная кислота, которая превращается в пары и может быть сгущена в холодильнике, потому что представляет вещество жидкое и летучее. Такое разложение в малом виде производится в стеклянной реторте со стеклянным же холодильником, как изображает рисунок (стр. 41, фиг. 25, и фиг. 26). В реторту кладут смесь селитры и серной кислоты и эту реторту нагревают каким-нибудь образом, на наших рисунках посредством небольшой печки на углях. В большом виде в технике поступают совершенно так же, только употребляют для помещения смеси селитры и серной кислоты чугунные реторты, а вместо холо-

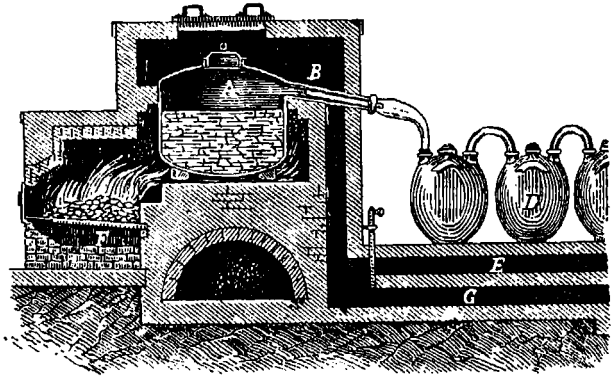
дильников берут глиняные трехгорлые бутылки, наблюдая при этом, чтобы соединение частей реторты и паропроводных труб было совершенно герметическое, для того чтобы пары азотной кислоты, довольно трудно сгущающиеся, не выходили чрез малые отверстия. На рисунке (фиг. 102) изображен такой перегонный куб, употребляющийся на заводах.

Должно заметить, что серная кислота, по крайней мере крепкая (60° Боме), трудно разъедает чугун, и потому чугунные котлы можно употреблять для ее нагревания; но все-таки некоторое действие как азотная, так и серная кислоты оказывают на чугун, и потому получающаяся кислота будет содержать некоторые следы железа. В технике берут натровую селитру, потому что она дешевле, но в лабораториях чаще употребляют поташную, потому что она чище и не так пенится при нагревании с серною кислотою, как натровая.

При действии избытка серной кислоты на селитру и азотную кислоту часть последней разлагается, образуя низшие степени соединения азота с кислородом, которые растворяются при этом в азотной кислоте; часть самой серной кислоты увлекается в виде брызг парами азотной кислоты. А потому в продажной азотной кислоте будет находиться подмесь серной кислоты. Затем в ней находится еще некоторое количество хлористого водорода, потому что в селитре обыкновенно находится подмесь хлористого натрия, который при действии серной кислоты дает хлористый водород.

В азотной кислоте, получаемой в большом виде, находится, сверх того, значительный избыток воды, против того, сколько необходимо для образования гидрата, потому что, во-первых, серная кислота берется не совершенно концентрированная, а с содержанием избытка воды (серная кислота в 60° Боме содержит еще до 22% воды против состава гидрата H^2SO^4), и, кроме того, в глиняные сосуды, назначаемые для сгущения азотной кислоты, наливается предварительно вода, чтобы облегчить охлаждение и сгущение азотной кислоты. Таким образом продажная азотная кислота содержит весьма много подмесей. Для приготовления продажной азотной кислоты на заводах берут обыкновенно на 100 частей натровой селитры не более 130 частей серной кислоты в 60° Боме. Это соответствует отношению 85 частей (пай) $NaNO^3$ к 84 частям серной кислоты состава H^2SO^4. Это зависит от того, во-первых, что натровая селитра не чиста, содержит воду и другие подмеси (в 100 частях ее содержится обыкновенно не более 96% азотнонатровой соли), во-вторых, в практике выгодно разложить некоторую часть азотной кислоты. При недостатке серной кислоты на селитру действует уже кислая сернонатровая соль, образуя часть средней сернонатровой соли и азотную кислоту. Она при этом, однако, разлагается, образуя воду, кислород и азотноватую окись. В сосудах, назначаемых для сгущения азотной кислоты, эти элементы вновь дают азотную кислоту. В первом сосуде сгущается перебрасываемая серная кислота и часть азотной кислоты с водою; во втором, еще довольно горячем, сгущается более слабая кислота (потому что она выше кипит), но зато она чище, чем в остальных сгущающих сосудах. Это зависит от того, что ни окислы азота, ни хлористый водород не удерживаются или слабо удерживаются нагретою азотною кислотою. В последние сгущающие сосуды наливается вода, в которой и происходит поглощение азотноватой окиси, дающей с кислородом азотную кислоту. Употребляют также для этой цели сосуды, наполненные коксом; на поверхность кокса постоянно притекает вода. Чрез то получается в последних сосудах очень слабая кислота, содержащая много воды. Ее употребляют для пополнения в других сосудах при

следующей перегонке. Продажная азотная кислота имеет обыкновенно удельный вес 1.33, соответствующий 36° Боме, и содержит около 53% азотной кислоты. В аптеках и лабораториях чаще употребляется кислота, имеющая удельный вес 1.2, содержащая около $^1/_3$ азотной кислоты и $^2/_3$ воды. Для того чтобы очистить такую азотную кислоту от находящихся в ней подмесей, поступают часто таким образом. Сперва прибавляют к продажной азотной кислоте азотносвинцовой (или серебряной) соли, потому что



Фиг. 102. Заводский способ получения азотной кислоты. В печи с очагом *F* вмазана чугунная реторта *A*. Пламя охватывает ее и направляется задвижкою сперва по верхнему каналу *E* (чтобы подогреть приемники), а потом G. В реторту помещают кубическую селитру, и серную кислоту и крышки замазывают глиною с гипсом. В шейку *B* вставлена глиняная трубка (чтобы пары азотной кислоты не разъедали чугун) и надета изогнутая стеклянная трубка, отводящая пары в ряд глиняных приемников *D*. В первом собирается кислота с избытком серной, во втором — самая чистая, в третьем — с соляной кислотою, в четвертом — с азотноватым окислом. В последние налита вода для сгущения остальных паров. $^1/_{50}$.

последняя дает со свободною серною кислотою и с хлористым водородом нелетучие и малорастворимые (осаждающиеся) вещества, освобождая при этом азотную же кислоту:

$Pb(NO^3)^2$	+	$2HCl$	=	$PbCl^2$	+	$2HNO^3$
Азотносвинцовая соль		Хлористый водород		Хлористый свинец		Азотная кислота
$Pb(NO^3)^2$	+	H^2SO^4	=	$PbSO^4$	+	$2HNO^3$.
Азотносвинцовая соль		Серная кислота		Серносвинцовая соль		Азотная кислота

Затем к нечистой азотной кислоте прибавляют хромовокалиевой соли; при этом освобождается кислород из хромовой кислоты, и этот кислород

в момент своего выделения окисляет низшие степени соединения азота с кислородом и превращает их в азотную кислоту.

Перегоняя с весьма большою осторожностью обработанную таким образом азотную кислоту и в особенности собирая при этом только среднюю порцию перегонки (потому что в первой порции находится еще часть хлористого водорода), можно получить азотную кислоту чистую, не содержащую других подмесей, кроме воды. Такая чистая азотная кислота не должна давать осадка ни с раствором хлористого бария (осадок показывает присутствие серной кислоты), ни с раствором азотносеребряной соли (осадок показывает присутствие хлористого водорода); она не должна после разбавления водою давать окрашивания с крахмалом, содержащим иодистый калий (окрашивание показывает подмесь других окислов азота). Хлористый водород и окислы азота можно удалить из нечистой азотной кислоты проще всего, нагревая ее некоторое время с небольшим количеством чистого угля. От действия на него получается углекислый газ, который, выделяясь, уносит NO^2Cl, NO^2 и другие летучие вещества. Перегоняя затем, легко получить чистую кислоту.

Азотная кислота получается всегда с содержанием воды.[1] Лишить ее всей воды, кроме гидратной, не разрушая части самой азотной кислоты и не превратив ее отчасти в низшие степени окисления, чрезвычайно затруднительно, потому что азотная кислота весьма непостоянна, в особенности без присутствия избытка воды. При одной перегонке уже часть азотной кислоты разлагается: получаются вода, свободный кислород и низшие окислы азота, которые и остаются в растворе в азотной кислоте; потому необходимо для получения гидрата азотной кислоты без подмеси воды работать с весьма большою осторожностью, и именно смешивать азотную кислоту, содержащую уже мало воды (а такая получается из селитры при перегонке с крепкою серною кислотою), с серною кислотою, отнимающей воду, и перегонять при самой низкой температуре, т. е. помещая реторту, содержащую смесь, в водяную или масляную ванну и осторожно нагревая последнюю. При этом перегоняется в первой порции азотная кислота, кипящая при 86°, имеющая при 0° удельный вес 1.52, застывающая при —50° и очень непостоянная при повышении температуры. Это есть гидрат, HNO^3, соответствующий большинству солей NMO^3 азотной кислоты. Весьма характерно то обстоятельство, что разбавленная водой азотная кислота представляет температуру кипения высшую, не только сравнительно с температурой кипения самой азотной кислоты, но даже и воды, и потому, если азотную кислоту разбавить большим количеством воды и пере-

[1] Если взятая серная кислота и селитра не содержали воды, то должна получиться азотная кислота, не содержащая воды, но она образуется при такой температуре, что разлагается на воду, кислород и азотноватую окись, поэтому получается кислота водная.

гонять, то в первых порциях будет гнаться почти чистая вода, пока температура кипения в парах не достигнет 123°. При этой температуре перегоняется соединение азотной кислоты с водою, почти (стр. 157) соответствующее составу $2NHO^3 3H^2O$. Такой гидрат азотной кислоты имеет удельный вес 1.42. Впрочем, состав этого гидрата азотной кислоты не совершенно постоянен и при изменении давления, под которым производится перегонка, меняется. Это зависит, конечно, от того, что вместе с парами азотной кислоты испаряется и часть воды, а также и часть одноводной кислоты; но несомненно существование гидрата, заключающего больше воды, чем нормальный гидрат, потому что температура кипения смеси азотной кислоты с водою выше, чем температура кипения каждой из составных частей. Вопрос о существовании таких соединений, как, например, гидрат азотной кислоты, весьма сложен и еще очень мало подвинут вперед существующими ныне исследованиями; здесь мы имеем переход от разряда определенных химических соединений к неопределенным, как подробно разъяснено в главе 4.

Гидрат состава $2HNO^3 3H^2O$ содержит 70% азотной кислоты NHO^3; постоянно же кипящий гидрат при обыкновенном давлении содержит, по определениям Роско, 68% азотной кислоты. При 150 мм давления получается постоянно кипящий гидрат, содержащий 67.6% азотной кислоты. Из этих данных заключают обыкновенно, что постоянно кипящий гидрат не есть определенное химическое соединение, тем более, что содержание 68% азотной кислоты не подходит ни под формулу $2HNO^3 3H^2O$, которая требует 70% азотной кислоты, ни под формулу $HNO^3 2H^2O$, требующую 63.6%. Однако малая изменчивость состава при разных давлениях и особенно высокая температура кипения постоянного раствора заставляют признавать существование сродства или причины, связывающей азотную кислоту с водою. Мне кажется необходимо допустить, что азотная кислота дает с водою определенный гидрат как самостоятельное и определенное химическое соединение, способное при обыкновенном давлении разлагаться при 123°. Представим себе, что этот гидрат мало летуч и что он растворен в воде. Такой раствор должен, подобно всем растворам мало летучих соединений, кипеть, выделяя воду, выше 100° при обыкновенном давлении. При 123° еще не вся вода выделяется из него, а он уже разлагается. Тогда к парам воды, служившей для растворения, будут присоединяться пары продуктов разложения, — все они в холодильнике сгустятся и при новом нагревании будут переходить нераздельно. Оттого-то в постоянном составе перегоняемого продукта не должно отыскивать совершенно точных пайных отношений, свойственных определенному гидрату. В этом последнем должно быть меньше воды. Есть причины, заставляющие ожидать существование определенного гидрата $HNO^3 H^2O$, или H^3NO^4, потому что: 1) фосфорная кислота, аналогичная азотной, дает такой гидрат, H^3PO^4 и, сверх того, HPO^3; 2) для большинства других простых тел водородистому соединению соответствует и состав гидратов, например хлористому водороду HCl — гидраты $HClO$, $HClO^3$, $HClO^4$, сернистому водороду H^2S — гидраты H^2SO^2, H^2SO^4; водородистому этилу C^2H^6 — гидраты C^2H^6O, $C^2H^6O^2$ и т. д.; так и аммиаку NH^3 можно ждать соответственно

гидратов NH^3O, NH^3O^2 (стр. 415), NH^3O^3 (гидрат азотистой кислоты) и NH^3O^4. Может быть этот-то гидрат NH^3O^4 (с 77.7% азотной кислоты) и обладает наибольшим постоянством и разлагается при температуре 123°, когда от него отделяется растворяющая вода.

Азотная кислота состава HNO^3 смешивается, нагреваясь с водою, во всех пропорциях. Водные растворы имеют следующие удельные веса: при 10% HNO^3 1.058, при 20% 1.120, при 30% 1.185, при 40% 1.252, при 50% 1.315, при 60% 1.371, при 70% 1.420. при 80% 1.460, при 90% 1.494. Эти удельные веса даны, по определениям Юра, для температуры 16.5°Ц. Кольб определил удельный вес чистой азотной кислоты (принимая воду при 0° за 1) при 0° = 1.559, при 15° = 1.530. При 15° раствор, содержащий 90% азотной кислоты, по его определениям имеет плотность 1.425, при 80% 1.460, при 70% 1.423, при 60% 1.374, при 50% 1.317, и т. д. — числа, весьма сходные с теми, какие дает Юр.

Содержание гидрата HNO^3 в водяном растворе оказывает большое влияние на ход многих реакций азотной кислоты. Крепкою, или концентрированною кислотою называют раствор, содержащий мало воды, в отличие от слабой кислоты, т. е. значительно разбавленной водою. Подобное выражение употребляется и в других случаях.

Концентрированная, или крепкая азотная кислота, содержащая менее 20% воды, дымит на воздухе оттого, что испаряет легко летучую азотную кислоту, которая встречает в воздухе пары воды и дает менее летучий гидрат. Оттого крепкую кислоту называют **дымящею азотною кислотою**. Дымящая кислота, не содержащая в растворе низших степеней окисления азота, бесцветна, но даже от действия света, не только что от нагревания, она желтеет, разлагаясь и образуя окислы азота, которые и сообщают ей окрашивание. Такая кислота при перегонке дает сперва гидрат, кипящий при 86°, а потом гидрат, кипящий при 123°. Но и в первых порциях перегонки содержится немного излишней воды. Из гидрата, кипящего при 123°, и всех смесей с водою можно извлечь дымящуюся азотную кислоту, перегоняя их с серною кислотою, отнимающею воду.

Должно заметить, что в лабораториях и в технике употребляют нередко *красную дымящуюся азотную кислоту*, т. е. нормальную азотную кислоту HNO^3, в которой растворены низшие степени окисления азота. Такую кислоту получают, разлагая селитру половинным количеством крепкой серной кислоты или перегоняя азотную кислоту с избытком серной. Собственно говоря, здесь получается сперва нормальная азотная кислота, но последняя весьма легко разлагается и дает низшие степени соединения азота с кислородом, которые растворяются в азотной кислоте и сообщают ей обыкновенно слабобурый или красноватый цвет. Такая кислота дымит на воздухе, потому что легко испаряется и притягивает из воздуха влажность, давая, притом, менее летучий гидрат. Если в дымящуюся азотную кислоту пропускать долгое время, в особенности при слабом нагревании, углекислый газ, то он вытесняет все низшие степени окисления азота и оставляет бесцветную азотную кислоту свободною от них.

При перегонке для получения красной кислоты необходимо приемник сильно охлаждать, потому что только на холоду азотная кислота может растворять много окислов азота. Крепкая дымящаяся кислота имеет удельный вес при 20° 1.56. Красная кислота имеет особый, сильно удушливый запах окислов азота. Она от содержания их окрашивает озонометрическую бумажку (HJ с крахмалом), тогда как азотная кислота, не содержащая окислов азота, не производит такого окрашивания.

При смешении красной кислоты с водою появляются зеленый и голубой цвета, а потому жидкость при избытке воды обесцвечивается. Это зави-

сит от того, что окислы азота с водою и азотною кислотою изменяются и дают цветные растворы, что будет описано на следующих страницах.

Действие дымящейся азотной кислоты во многих случаях очень резко и сильно: она иногда действует иначе, чем чистая азотная кислота.[1] Ее заменяют часто смесью крепкой азотной кислоты с серною: последняя отнимает воду. Замечательно то, что дымящаяся азотная кислота действует иногда восстановляющим образом. Так, хромовая кислота (и ее поташная соль — красная и двухромовокалиевая соль) дает окись хрома, т. е. раскисляется. Это зависит от присутствия в красной кислоте низших степеней окисления азота, которые способны окисляться, т. е. переходить в высшие степени окисления. Но обыкновенно действие дымящейся кислоты как красной, так и бесцветной, есть сильное окисляющее.

Азотная кислота даже и в чистом виде (а тем более при подмеси летучих окислов азота) имеет особый удушливый запах, сильно кислые свойства, весьма ядовита и разрушает растительные и животные ткани.

Азотная кислота, кроме воды, непосредственно соединяется с немногими только другими веществами, например солями; но эти соединения весьма мало исследованы, чтобы над ними можно было останавливаться, зато реакции двойного разложения азотной кислоты очень хорошо прослежены во многих случаях, и потому мы обратимся именно к ним.

Это отсутствие в азотной кислоте способности к прямым соединениям весьма замечательно. Оно показывает, что азотная кислота представляет уже высший предел азотистых соединений. В аммиаке мы видели способность к соединениям весьма развитую, но, соединившись с кислотами, например образовав NH^4Cl, и аммиак теряет всякую склонность к соединениям. Причина здесь, повидимому, одна. В нашатыре и азотной кислоте азот достиг предела в способности к соединениям. NH^4Cl и NO^2HO построены сходственно, если принять во внимание то, что водяной остаток HO эквивалентен хлору, а H^4 эквивалентны O^2. Оказывается, что и в азотной кислоте азот соединен с 5 эквивалентами элементов, как в нашатыре.

Азотная кислота как **кислотный гидрат** вступает в реакции двойного разложения с основаниями, или гидратами (щелочами), и с солями, заключающими газообразные ангидриды кислот, как, например, с углекислыми солями. Во всех этих случаях получается чрез двойное разложение соль азотной кислоты. Щелочь и азотная кислота дают воду и соль; точно так же основная окись с азотною кислотою дают воду и соль, например:

$$\underset{\text{Едкое кали}}{KHO} + \underset{\text{Азотная кислота}}{HNO^3} = \underset{\text{Азотнокалиевая соль}}{KNO^3} + \underset{\text{Вода}}{H^2O},$$

$$\underset{\text{Известь}}{CaO} + \underset{\text{Азотная кислота}}{2HNO^3} = \underset{\text{Азотно-известковая соль}}{Ca(NO^3)^2} + \underset{\text{Вода}}{H^2O}.$$

[1] Например на железо — в дымящейся оно покрывается слоем окислов и теряет способность растворяться в кислоте.

Многие из таких солей носят название селитр. Они образуются также чрез замену водорода азотной кислоты металлами. Но при действии азотной кислоты на металлы, равно как и при действии на низшие степени окисления металлов, в большей части случаев выделяющийся водород действует в момент выделения на самую азотную кислоту, а именно ее раскисляет, так что водород не получается, хотя образование соли и происходит, как о том скоро будет сказано. Состав обыкновенных солей азотной кислоты выражается общей формулою $M(NO^3)^n$, где M означает металл, заменяющий водород в одном или нескольких (*n*) паях азотной кислоты. Соли азотной кислоты характеризуются тем, что все они растворимы в воде, если представляют состав азотной кислоты, в которой водород замещен металлом; есть, впрочем, некоторые основные соли, заключающие больше металлического окисла, чем следует для образования нормальной соли, и в таком случае некоторые из них не растворимы или мало растворимы, как, например, основная азотновисмутовая соль. Соли азотной кислоты обыкновенно легко кристаллизуются и чаще всего выделяются в кристаллах, не содержащих кристаллизационной воды. Все соли азотной кислоты при нагревании с серною выделяют азотную кислоту, как кубическая селитра; они все, подобно азотной кислоте, при нагревании способны выделять кислород и, следовательно, действовать как окисляющие вещества и потому, например, с раскаленным углем дают вспышку, причем уголь отнимает кислород от солей азотной кислоты и дает газообразные продукты горения. Соли азотной кислоты будут рассмотрены нами далее; но упомянем, что в практике многие из таких солей употребляются в значительных количествах, как, например, поташная селитра KNO^3 — для делания пороха и серебряная селитра, или азотносеребряная соль, $AgNO^3$, или ляпис, — в медицине и фотографии, азотностронциановая соль $Sr(NO^3)^2$ — для окрашивания огней и т. д. Теперь же мы опишем только одну соль азотной кислоты, именно аммиачную соль, потому что об аммиаке была уже речь ранее.

Азотноаммиачная соль, или азотнокислый аммиак NH^4NO^3. Такая соль встречается в природе, как можно заметить уже из сведений предыдущей главы. Она легко получается, если к азотной кислоте приливать раствор аммиака до получения средней реакции. При выпаривании такого раствора образуются кристаллы соли, не содержащие кристаллизационной воды; в большом виде эти кристаллы приготовляют, обыкновенно насыщая азотною кислотою углеаммиачные соли, получающиеся способами, о которых было упомянуто в статье об аммиаке.

Азотноаммиачная соль кристаллизуется призмами, подобными тем, в которые кристаллизуются селитра обыкновенная. Азотноаммиачная соль имеет освежающий вкус, растворяется в двух частях по весу холодной воды и в равном по весу количестве кипящей воды; она не растворима в спирте, плавится при 200°, а между 240° и 250° разлагается, образуя воду и закись азота:

$$\underset{\text{Азотноаммиачная соль}}{NH^4NO^3} = \underset{\text{Вода}}{2H^2O} + \underset{\text{Закись азота}}{N^2O}.$$

Если смешать азотноаммиачную соль с серною кислотою и нагревать смесь около температуры кипения воды, то отделяется азотная кислота, а в растворе остается серноаммиачная соль; но если нагревание быстро довести до 160°, то выделяется закись азота. В первом случае серная кислота отнимает аммиак, а во втором воду. Рассматриваемая соль употребляется в практике для получения искусственного холода, потому что, растворяясь в воде, понижает ее температуру весьма значительно; при этом лучше всего употреблять равные по весу количества соли и воды. Соль сперва должно растереть в порошок и быстро смешать с водою, тогда температура от +15° понижается до —10°, так что вода в такой смеси замерзает. Подобный способ получения низких температур употребляется не только в химических лабораториях, но и в технике, в особенности же для приготовления летом льда; и это есть едва ли не самое простейшее средство для этой цели, применимое к каждому малому хозяйству, потому что получаемый раствор азотноаммиачной соли можно весьма легко выпарить и получить снова кристаллическую соль и употреблять для той же цели. Должно только заметить, что при выпаривании раствор азотноаммиачной соли теряет часть аммиака и становится кислым.[1]

Азотная кислота вступает также в двойные разложения со множеством водородистых веществ, вовсе не имеющих характера щелочи и не реагирующих со многими другими кислотами. В этих обстоятельствах азотная кислота дает с водородистым веществом воду и новое тело, называемое нитросоединением. Название *нитросоединений* происходит от латинского названия селитры — nitrum. Химический характер нитросоединения таков же, как и первоначального вещества; так, например, если взято было тело безразличное, то и получится из него безразличное же нитросоединение; если взята была кислота, то получается также кислота. Так действует

---

[1] Для того чтобы сделать азотноаммиачную соль более постоянною, советуют прибавлять к ней пшатырь.

азотная кислота на многие органические вещества: на углеродистые водороды, органические кислоты и т. п.:

$$\underset{\text{Бензин}}{C^6H^6} + \underset{\text{Азотная кислота}}{NHO^3} = \underset{\text{Вода}}{H^2O} + \underset{\text{Нитробензин}}{C^6H^5NO^2}.$$

Взятое тело C^6H^6 есть бензин, углеродистый водород, кипящий при 80°, более легкий, чем вода; действуя на него азотною кислотою, получают нитробензин — вещество, кипящее около 210°, более тяжелое, чем вода, имеющее миндальный запах и употребляющееся как духи, в особенности для мыла, и в больших количествах в технике для приготовления анилина и анилиновых красок. Бензин — вещество летучее, маслянистое и трудно соединяющееся, образует нитробензин, имеющий те же общие свойства. Однако здесь происходит то же, что и тогда, когда едкое кали — щелочь — с азотною кислотою дает селитру — среднюю соль. В обоих случаях из взятого тела и HNO^3 образуется вода и новое вещество. Такой же пример, как и бензин, представляет действие азотной кислоты на клетчатку $C^6H^{10}O^5$. Это вещество, составляющее наружную оболочку всех растительных клеток, находится почти в чистом виде в хлопчатой бумаге, в обыкновенной писчей бумаге, в льняных тканях и т. п. При действии азотной кислоты на это вещество точно так же образуются вода и нитросоединение или нитроклетчатка. Берут обыкновенно хлопчатую бумагу и опускают ее в смесь азотной кислоты с серною минут на 20, потом промывают водою и содой, для того чтобы удалить все кислоты; по высушивании полученная масса представляет вид взятой хлопчатой бумаги, но свойства уже совершенно не те: при ударе она взрывает, весьма легко воспламеняется от искры и действует, как порох, отчего и называется хлопчатобумажным порохом; состав этого пороха есть следующий:

$$\underset{\text{Клетчатка}}{C^6H^{10}O^5} + \underset{\text{Азотная кислота}}{3NHO^3} = \underset{\text{Нитроклетчатка}}{C^6H^7N^3O^{11}} + \underset{\text{Вода}}{3H^2O}.$$

Такой хлопчатобумажный порох носит иногда название пироксилина. Ограничивая действие азотной кислоты, можно уменьшить содержание азотистой группы в нитроклетчатке и получить соединение, сгорающее без взрыва, хотя и способное воспламеняться.

Такое вещество, растворяющееся в смеси спирта и эфира, хотя и нерастворимое в воде, как сама клетчатка, носит название *коллодиума*; раствор его представляет густую массу, которая, налитая на какую-либо поверхность, испаряет из себя весь эфир и спирт и оставляет аморфную массу в виде перепонки, совершенно однородной и весьма постоянной. Раствор коллодиума употребляют в медицине для покрытия ран и в фотографии для получения на поверхности стекла ровного слоя вещества, в которое вводят разные реагенты, употребляющиеся фотографами. Шнуры, сделанные из нитроклетчатки, употребляют для единовременного зажигания многих свеч, для чего светильни всех свеч, назначенные для зажигания, обматывают (после обжигания) шнурком пироксилина и конец такого шнурка воспламеняют. Тогда огонь передается с быстротою всем свечам. Способность нитроклетчатки и всех других нитросоединений сгорать со взрывом [1] зависит от тех же самых причин, от которых смесь селитры

[1] Если такое сгорание происходит в ограниченном пространстве, недостаточном для вмещения газов, развивающихся при горении. В открытом пространстве происходит только вспышка.

с углем дает вспышку и взрыв; как в том, так и в другом случае элементы азотной кислоты, находящиеся в соединении, разлагаются: кислород идет на сожигание угля, а азот освобождается, таким образом из взятых твердых веществ образуется сразу большое количество газов, а именно азота и окиса угля; эти газы занимают объем несравненно больший, чем первоначальное вещество, а потому производят весьма сильное давление и взрыв.

Что касается до состава нитросоединений, то его всегда легко предугадать, сравнив первоначально какое-либо вещество с его нитросоединением. Оказывается, что в этом случае на место водорода взятого вещества поступает из азотной кислоты сложная группа NO^2; это замечается и при переходе щелочей в азотные соли; так что реакции замещения азотною кислотою, т. е. образование солей и нитросоединений, могут быть выражены таким образом: в этих случаях на место водорода становится так называемый **остаток азотной кислоты** NO^2, что видно из прилагаемой таблицы, показывающей соотношение между взятыми веществами и происходящими чрез замещение, производимое азотною кислотою.

Едкое кали	KHO	Бензин	C^6H^6
Селитра	$K(NO^2)O$	Нитробензин	$C^6H^5(NO^2)$
Водная известь	CaH^2O^2	Нафталин	$C^{10}H^8$
Азотноизвестковая соль	$Ca(NO^2)^2O^2$	Нитронафталин	$C^{10}H^7(NO^2)$
Глицерин	$C^6H^5H^3O^3$	Фенол	C^6H^6O
Нитроглицерин	$C^6H^5(NO^2)^3O^3$	Тринитрофенол	$C^6H^3(NO^2)^3O$
		и т. д.	

Различие между солями, образованными азотною кислотою, и нитросоединениями состоит в том, что из солей азотной кислоты весьма легко выделить азотную кислоту посредством серной, но из нитросоединений серная кислота не вытесняет азотной; это зависит, конечно, только от того, что серная кислота не образует таких соединений, как азотная, между тем как соли образуются как азотною, так и серною кислотою. При этом мы можем вывести то чрезвычайно важное заключение, что в двойные разложения или замещения вступают только такие тела, которые способны давать продукты сходственного свойства, и как следствие из этого принципа должны вывести, что остаток азотной кислоты NO^2 отчасти сходен по своему характеру с водородом, заключающимся в щелочах и веществах, способных давать нитросоединения.

Свободный остаток азотной кислоты NO^2 в отдельности представляет состав азотноватого ангидрида; но азотноватый ангидрид непосредственно не действует, или только в весьма редких случаях действует, как азотная кислота, подобно тому как свободный водород не действует во многих случаях, как водород, заключающийся в воде или хлористом водороде.

Принимая существование остатка NO^2, заменяющего водород в разных соединениях, мы должны рассматривать азотную кислоту как воду, в которой половина водорода замещена азотным остатком. Азотная кислота в этом смысле есть нитровода $(NO^2)HO$, а ее ангидрид двунитровода $(NO^2)^2O$, азотистая кислота нитроводород NO^2H. Остаток азотной кислоты в азотной кислоте соединен с водяным остатком, как в нитробензине он соединен с остатком бензина. Можно поэтому ждать и многих других соединений азотного остатка, соответственно имеющимся водородным соединениям. Однако не все такие соединения получаются и могут существовать. Так, в аммиаке не удалось заменить водород группою NO^2, т. е. нельзя получить нитроаммиак NH^2NO^2, потому что даже азотноаммиачная соль NH^4NO^3 и та легко при нагревании разлагается, образуя воду и закись

азота; нитроаммиак, вероятно, еще менее прочен. Но в HCl, в CH^4 и др. удалось водород заменить NO^2 и получить NO^2Cl, $CH(NO^2)^3$. Не должно, однако, думать, что между водородом и группою NO^2 существует совершенная аналогия, хотя и возможны случаи взаимного замещения. Это видно из того, что разные соединения NO^2 изменяются при одних и тех же обстоятельствах часто весьма неодинаково. Так, при действии водорода в момент его выделения азотная кислота NO^2HO превращается в аммиак или его водную окись NH^4HO, а нитробензин $C^6H^5NO^2$ — в анилин $C^6H^5NH^2$; в одном случае NO^2 превращается в NH^4, в другом в NH^3.[1] Значит, от свойств элементов, с которыми соединен остаток NO^2, зависят и его реакции. Так и сходство NO^2 и H зависит от тех элементов, с которыми связаны эти вещества.

Здесь следует также обратить внимание на то, что в солях азотной кислоты можно признать группу NO^3, потому что соли имеют состав $M(NO^3)^n$, как хлористые металлы имеют состав MCl^n. Но группа NO^3 никаких других соединений, кроме солей, не образует, а потому может быть считаема как водный остаток HO, в котором H заменен NO^2.

Реакции разложения азотной кислоты чрезвычайно замечательны по той легкости, с которою совершаются, и по тем многократным применениям, какие встречаются не только при изучении химии, но даже и в технике. Основное свойство азотной кислоты, которое проявляется в этих реакциях, состоит в том, что азотная кислота чрезвычайно легко разлагается даже при простом нагревании, не только что при накаливании паров или при действии электрической искры. Опыты, могущие это подтвердить, весьма разнообразны. Если пары азотной кислоты пропускать чрез нагретую, хотя бы слабо, стеклянную трубку, то заметно образование темнобурых паров, что зависит от получения низших степеней окисления азота и от распадения азотной кислоты, причем выделяется свободный кислород. Его можно собрать в колоколе, отводя собирающиеся газы посредством газоотводной трубки. Здесь происходит разложение азотной кислоты, но не окончательное — на кислород, азот и воду, а только переходное — на воду, окислы азота и кислород; большинство азотной кислоты в этом случае разлагается таким образом, что получается азотноватый ангидрид, бурый цвет которого и узнается весьма легко:

$$\underset{\text{Азотная кислота}}{2NHO^3} = \underset{\text{Вода}}{H^2O} + \underset{\text{Азотноватый ангидрид}}{2NO^2} + \underset{\text{Кислород}}{O}.$$

При белокалильном же жаре разложение доходит до конца

$$\underset{\text{Азотная кислота}}{2NHO^3} = \underset{\text{Вода}}{H^2O} + \underset{\text{Азот}}{N^2} + \underset{\text{Кислород}}{O^5}.$$

[1] Для аналогии из азотной кислоты должен бы получаться гидроксиламин (?) NH^2HO, или анилин должен был бы соединяться с водородом.

При действии света происходит такое же разложение азотной кислоты, но оно уменьшается по мере разбавления водою; слабая азотная кислота от действия света не изменяется. Такие изменения, как и вообще многие самостоятельные изменения азотной кислоты, свойственны преимущественно крепкой азотной кислоте, но и слабая кислота, т. е. разбавленная водою, под влиянием множества веществ отдает им кислород и образует или газообразный азот, или низшие степени окисления азота с кислородом. При пропускании паров азотной кислоты чрез сильно накаленную медь мы можем разложить всю ее до конца, потому что и образующиеся первоначально окислы азота отдают накаленной металлической меди свой кислород, так что получается один газообразный азот и вода. Это составляет способ, которым можно определить состав как азотной кислоты, так и всех других соединений азота с кислородом, потому что, собирая получающийся газообразный азот, можно по его объему судить о его весе и, следовательно, о содержании его во взятом количестве азотистого вещества.[1] Такое разложение для азотной кислоты выражается равенством: $2HNO^3 + 5Cu = H^2O + N^2 + 5CuO$. Этому разложению здесь должно предшествовать образование азотномедной соли $Cu(NO^3)^2$, потому что окисел меди дает с азотною кислотою названную соль. Соль эта очень непостоянна при накаливании и выделяет кислород и окислы азота. Свободный кислород соединяется с накаленной медью, которая отнимает при накаливании кислород от окислов азота. При пропускании смеси паров азотной кислоты и водорода чрез накаленную трубку также происходит полное разрушение азотной кислоты и образование газообразного азота на счет окисления водорода. Таким образом азотная кислота может отдавать свой кислород множеству тел, способных окисляться. Следовательно, она есть **вещество окисляющее.** Уголь, как мы видели уже, горит в азотной кислоте; фосфор, сера, иод и большинство металлов также разлагают азотную кислоту, некоторые при нагревании, а другие даже при обыкновенной температуре; взятые вещества окисляются, а азотная кислота раскисляется, образуя низшие степени соединения азота с кислородом. Только некоторые металлы, именно золото, платина, родий и иридий, не действуют на азотную кислоту; большинство же ее разлагает; при этом образуется окись, которая, если она имеет свойство основания, действует на остальные

[1] По прибыли же в весе сосуда с медью можно узнать содержание кислорода, часть которого, однако, остается в виде воды, если было взято вещество, содержащее водород.

ную азотную кислоту, так что в результате реакции при употреблении металлов обыкновенно получается не окисел металла, а соответственная ему соль азотной кислоты и в то же время низшая степень соединения кислорода с азотом. Получающиеся соли металлов растворяются, оттого-то, как говорится, азотная кислота разъедает почти все металлы. Этот и подобные сложные процессы действия кислоты на металлы, когда в результате получается растворимая соль, называют нередко растворением металлов в кислотах, хотя здесь происходит не простое растворение, а уже полное химическое изменение взятых тел. Те металлы, окислы которых не соединяются с азотной кислотою, дают при действии азотной кислоты такой окисел; так действует, например, на азотную кислоту олово, образуя при этом водную окись в виде белого порошка. Что касается до действия металлов на азотную кислоту, в отношении к ней самой, то оно весьма различно; некоторые металлы отнимают от азотной кислоты только часть заключающегося кислорода, образуя азотноватый ангидрид; так действует, например, олово, по крайней мере большая часть его, когда нагревают его с довольно крепкою азотною кислотою:

$$\underset{\text{Олово}}{Sn} + \underset{\substack{\text{Азотная}\\\text{кислота}}}{4NHO^3} = \underset{\substack{\text{Водная окись}\\\text{олова}}}{H^2SnO^3} + \underset{\substack{\text{Азотноватый}\\\text{ангидрид}}}{4NO^2} + \underset{\text{Вода}}{H^2O}.$$

Серебро способно отнимать от азотной кислоты еще более кислорода и превращать большую часть азотной кислоты в азотистый ангидрид, пары которого имеют желтовато-красный цвет, а при сгущении дают жидкость голубовато-зеленую:

$$\underset{\text{Серебро}}{4Ag} + \underset{\substack{\text{Азотная}\\\text{кислота}}}{6HNO^3} = \underset{\substack{\text{Азотносеребряная соль}}}{4AgNO^3} + \underset{\substack{\text{Азотистый}\\\text{ангидрид}}}{N^2O^3} + \underset{\text{Вода}}{3H^2O}.$$

Медь отнимает еще более кислорода от азотной кислоты, превращая ее таким образом в окись азота NO, газ совершенно бесцветный, но на воздухе соединяющийся с его кислородом и дающий бурые пары азотноватого ангидрида. Под влиянием цинка азотная кислота отдает ему и дальнейшее количество кислорода, образуя закись азота N^2O — газ бесцветный, довольно легко растворяющийся в воде:

$$4Zn + 10HNO^3 = 4Zn(NO^3)^2 + N^2O + 5H^2O.$$

Глядя на такие сложные уравнения, как приведенные здесь, начинающие часто затрудняются их составлением. Должно заметить, что, зная продукты действия и вещества происходящие, можно легко составить урав-

нение реакции. Так, например, если желаем выразить, что азотная кислота, действуя на цинк, дает закись азота N^2O и азотноцинковую соль $Zn(NO^3)^2$, то для составления уравнения реакции должно рассуждать так: в азотной кислоте есть водород, в закиси же азота и в соли его нет — значит, он образует воду, и потому действует как бы безводная азотная кислота N^2O^5. Она для превращения в закись азота отделяет 4 пая кислорода, следовательно способна окислить 4 пая цинка и превратить его в окись цинка ZnO. Эти 4 пая окиси цинка потребуют для образования соли 4 пая азотного ангидрида, следовательно этого последнего нужно 5 паев, или азотной кислоты 10 паев. Следовательно, на 4 пая цинка нужно взять 10 паев азотной кислоты, чтобы выразить реакцию целыми паями. Не должно забывать, что немного таких реакций, которые выражались бы вполне простыми уравнениями. Большею частью уравнение реакции выражает только главные продукты взаимнодействия и притом окончательные. Так, ни одно из трех последних уравнений не выражает всего, что в действительности происходит при действии металлов на азотную кислоту. Ни в одной из них не образуется одного окисла азота, а всегда несколько. Оно и понятно. Образующийся окисел сам способен влиять на металлы и раскисляться, а под влиянием азотной кислоты он может изменять ее и сам изменяться. Написанные уравнения должно принимать как схематическое выражение главнейших видов реакций. Притом при различной крепости кислоты и при разных температурах эти реакции значительно изменяются.

Во многих случаях окисления, производимого азотною кислотою, замечается образование аммиака; даже при действии азотной кислоты на олово происходит это вещество, особенно, если действовать на олово азотною кислотою, разбавленною водою и на холоду. Еще более значительное количество его получается тогда, когда азотная кислота действует на цинк, в особенности же в присутствии какой-либо другой кислоты. В этом случае, конечно, действует водород, отделяющийся от кислоты при действии металла; этот водород в момент своего выделения раскисляет азотную кислоту и превращает ее даже в аммиак. Поэтому нередко в жидкости, получающейся после действия азотной кислоты на металлы, замечается содержание аммониакальной соли.[1] Переход азотной кислоты в аммиак совершается чрезвычайно легко в том случае, когда азотная кислота разлагается в присутствии металлов, выделяющих с водою водород и образующих щелочь; так, например, металлический натрий и его амальгама при действии на азотную кислоту дают значительное количество аммиака; еще лучше прямо взять щелочь, например едкий натр или едкое кали, прибавить металла, выделяющего со щелочью водород, например цинка, алюминия и т. п., тогда выделяющийся водород из щелочной жидкости превращает весь азот азотной кислоты в аммиак.

[1] Вероятно, в этих случаях происходит также гидроксиламин и другие продукты, указанные на стр. 415.

Этим способом пользуются даже для определения количества азотной кислоты, находящейся в солях, потому что количество аммиака, как летучей щелочи, весьма легко определить.

Определение малых количеств азотной кислоты в удобрениях, в растениях и тому подобных обстоятельствах производится посредством превращения азотной кислоты в аммиак действием алюминия или смеси цинка и железа на щелочной раствор испытываемого вещества; тогда вся азотная кислота превращается в аммиак, и его количество можно определить; кроме того, при этом можно судить об количестве образовавшегося аммиака по уменьшению количества отделяющегося водорода, потому что для превращения 1 пая азотной кислоты в аммиак требуется совершенно определенное количество водородного газа, а именно 8 паев:

$$NHO^3 + 8H = NH^3 + 3H^2O.$$

Азотная кислота — Водород — Аммиак — Вода

Замечая объем водорода, выделяющегося при действии щелочи на данное количество алюминия, и определяя затем количество водорода, отделяющегося в тех же обстоятельствах, но в присутствии вещества, содержащего азотную кислоту, можно по разности узнать количество поглощенного водорода, а следовательно и количество азотной кислоты, подвергшееся превращению в аммиак; нужно, впрочем, при этом быть весьма осторожным, потому что не одна только азотная кислота способна поглощать водород; есть много окислов, которые также в присутствии щелочей поглощают водород.

Таким образом действие азотной кислоты на металлы состоит в том, что она их окисляет, сама же превращается, смотря по температуре, концентрации, в которой взята, по природе металла и по различным другим обстоятельствам, или в низшие степени соединения азота с кислородом, или в газообразный азот, или даже в аммиак. Замечательно то, что азотная кислота нормальная гораздо труднее окисляет многие металлы, чем разбавленная водою; железо, медь и олово весьма легко окисляются азотною кислотою, разведенною водою, но остаются неизмененными под влиянием одноводной азотной кислоты, или чистого гидрата, HNO^3. Азотная кислота, разведенная большим количеством воды, не окисляет меди, но окисляет олово; слабая азотная кислота не окисляет также ни серебра, ни ртути; но замечательно, что чрез прибавление азотной кислоты даже разбавленная азотная кислота действует на вышеназванные металлы. Это зависит, конечно, от меньшего постоянства азотистой кислоты и от того, вероятно, что после начала действия азотная кислота сама превращается в азотистую кислоту, продолжающую уже действовать на серебро и ртуть.

Подобно металлам и другим простым телам окисляются азотною кислотою и многие сложные тела, например низшие степени окисления превращаются в высшие. Так, мышьякови-

стая кислота переходит в мышьяковую, закись железа в окись, сернистая кислота в серную, сернистые металлы M^2S в сернокислые M^2SO^4 и т. п., словом, азотною кислотою производится окисление, от нее отнимается кислород и передается многим другим телам. Некоторые тела окисляются крепкою азотною кислотою столь быстро и с таким отделением тепла, что происходит вспышка и воспламенение. Так, скипидар $C^{10}H^{16}$ воспламеняется от дымящей азотной кислоты.

Азотная кислота, действуя окислительно, **отнимает водород** от многих веществ, что зависит, конечно, от ее способности окислять; так, азотная кислота (с азотистой?) отнимает водород от сернистого водорода, выделяя серу. Окисление при этом может идти и дальше — сама сера может также окисляться. Так же действует азотная кислота на многие органические вещества; впрочем, при этом часто происходит не только отнятие водорода, но и присоединение кислорода; так, например, азотная кислота превращает толуол C^7H^8 в бензойную кислоту $C^7H^6O^2$. В некоторых случаях при этом и часть углерода, заключающегося в органическом веществе, сгорает на счет кислорода азотной кислоты. Так, например, из нафталина $C^{10}H^8$ получается фталевая кислота $C^8H^6O^4$. Итак, действие азотной кислоты на углеродистые вещества часто весьма сложно: происходит (кроме нитрирования) выделение углерода, отнятие водорода, присоединение кислорода. Но вообще немного таких сложных углеродистых или органических веществ, которые бы сопротивлялись действию азотной кислоты. Оттого-то азотная кислота действует сильно изменяющим образом на многие органические вещества: на коже она оставляет желтые пятна, в большом же количестве производит раны и разъедает совершенно ткань тела; ткань растений точно так же разъедается весьма легко азотною кислотою. Большинство органических красящих веществ изменяются азотною кислотою, образуя новые вещества; так, например, одна из самых прочных синих красок, употребляющихся для окрашивания полотна, есть индиго, или кубовая краска; она легко обесцвечивается, или, правильнее, превращается в желтое вещество от действия азотной кислоты, и этим способом можно открыть весьма малые следы азотной кислоты, конечно, если она будет в свободном состоянии, но не в соединении с каким-либо основанием, потому что в соединении с основанием азотная кислота действует окисляющим образом только при возвышенной температуре.[1] Однако и соли азотной кислоты

[1] Отношение азотной кислоты к органическим веществам значительно изменяется с изменением крепости азотной кислоты.

весьма часто действуют как окисляющие вещества. Некоторые из них при этом прямо разлагаются до металла, например азотносеребряная соль. Органические вещества, смоченные ее раствором, чернеют от выделившегося серебра. Другие при накаливании разлагаются, оставляя окись металла, например соли CuO и PbO, BaO, CaO, потому в них действует выделяемая ими безводная азотная кислота. Третьи соли, как KNO^3, $NaNO^3$, выделяют треть кислорода при накаливании с многими металлами, образуя соли азотистой кислоты. При нагревании с веществами, способными давать кислотные окислы, селитры разлагаются до конца, образуя азот и соли новой кислоты. Так, при сплавлении с хромовыми соединениями, с серой, при действии на уголь и т. п. селитры дают азот и соли серной, хромовой и угольной кислот, например в порохе селитра действует на уголь и серу следующим образом:

$$\underset{\text{Селитра}}{2KNO^3} + \underset{\text{Сера}}{S} + \underset{\text{Уголь}}{C} = \underset{\text{Сернокислая соль}}{K^2SO^4} + \underset{\text{Азот}}{2N} + \underset{\text{Углекислый газ}}{CO^2}.$$

Итак, азотная кислота действует преимущественно двояким образом: или для замещений, когда образуются соли (и нитросоединения), или как окисляющее средство. Оба вида реакций легко отличить, когда они идут отдельно. Когда азотная кислота действует замещающим образом, образуется вода, и NO^3 становится на место водорода взятого вещества, — никаких газов не выделяется. Но если происходит окислительное действие, то азотная кислота раскисляется и дает газообразные низшие окислы азота. Эти газы обыкновенно или содержат, или на воздухе образуют бурые пары азотноватой окиси NO^2. Когда они появляются (если только азотная кислота их не содержала, как, например, дымящаяся красная кислота), тогда азотная кислота действовала окислительно.

Азотная кислота употребляется в технике, во-первых, для получения некоторых солей и нитросоединений; так, в настоящее время употребляют значительное количество ее для получения нитроглицерина $C^3H^5(NO^2)^3O^3$ как вещества для взрыва каменных пород при их выломке из месторождений. Действуя на серебро азотною кислотою, получают азотносеребряную соль $AgNO^3$, или ляпис, употребляющийся и в медицине и в фотографии в больших количествах. Ею растворяют также и другие металлы. На этом основано ее применение для вытравки меди и стали при гравировании на них. Медь покрывают смолистым слоем, на который азотная кислота не действует, и потом

в некоторых местах смолистый слой снимают и все обливают азотной кислотой. Места, прикрытые смолистым веществом, остаются нетронутыми, а открытые разъедаются азотною кислотою, от того получаются выпуклости. Но, впрочем, большинство азотной кислоты употребляется для окисления; так, ее употребляют для превращения сернистого газа в серную кислоту, для превращения фосфора в фосфорную кислоту, иода в иодную кислоту, мышьяковистой кислоты в мышьяковую; не малое количество идет также для окисления органических веществ, например для изготовления щавелевой кислоты, посредством обработки крахмала и тому подобных веществ азотною кислотою. В виде солей азотная кислота представляет несравненно большее употребление; в особенности же много селитры идет на приготовление пороха и для удобрения земли, в последнем случае употребляют чилийскую селитру. Многие опыты показывают, что азотная кислота есть тот именно вид азотных веществ, который прямо поглощается растениями, вероятно, впрочем, в виде солей; и действительно, в растениях, в некоторых (свекловице) даже в довольно значительном количестве, находится всегда содержание азотных солей.

В химической практике азотная кислота служит очень часто не только для получения растворимых солей из металлов и окислов, но и для разных случаев окисления (так же как и для приготовления нитросоединений).

Большое значение азотных солей для земледелия и других технических целей дает право утверждать, что открытие дешевого способа превращения газообразного азота в азотную кислоту было бы одним из великих благодеяний для сельского хозяйства и техники.

Так как азотная кислота летуча, то ее присутствие и количество можно определять в дистиллате, получающемся при перегонке с водою серною кислотою. Этот дистиллат можно смешать с углебаритовою солью и полученный раствор азотнобариевой соли выпарить. По весу оставшейся азотнобариевой соли можно определить вес азотной кислоты. Это неприменимо, если с азотною кислотою смешана другая летучая кислота, например HCl. Тогда или нужно выделить эту кислоту, или превратить азотную кислоту в аммиак, в азот, или действовать ею окислительно, смотря по обстоятельствам. В растворах присутствие азотной кислоты узнается, когда она свободна (а если в виде солей, то ее делают свободною посредством прибавки к раствору серной кислоты) по окислению меди с отделением бурых паров и по обесцвечиванию индиго. Осадков азотная кислота в растворах солей не дает, так как все ее соли растворимы. Узнают также присутствие азотной кислоты по образованию желтого вещества при действии смеси серной и феновой кислот и потом аммиака, а также и по красному окрашиванию бруцина.

Азотный ангидрид N^2O^5. Мы видели, что азотная кислота сама по себе весьма непостоянна, и каждый раз, когда от нее стремятся отнять воду, она скорее вся разлагается, чем отдает ее одну, а потому непосредственным отнятием воды нельзя получить ангидрида азотной кислоты из ее гидрата. Оттого долго не было известно этого вещества. Наука обязана его открытию французскому ученому Генриху Сен-Клер-Девиллю. Он получил азотный ангидрид, разлагая азотносеребряную соль хлором под влиянием слабого нагревания. Хлор действует на названную соль при температуре 95°, но раз начавшееся разложение само собою продолжается даже без дальнейшего нагревания.[1] При этом отделяются бурые пары, которые сгущают в трубке, окруженной охладительною смесью; часть вещества сгущается в этой смеси, а часть остается в газообразном состоянии. Этот газ есть не что иное, как кислород. В охладительной смеси получаются кристаллическая масса и жидкое вещество; последнее сливают и пропускают чрез прибор сухой углекислый газ, для того чтобы извлечь вместе с ним следы летучих веществ (жидких окислов азота), сопровождающих кристаллы азотного ангидрида. Эти последние представляют объемистую массу ромбических кристаллов, иногда довольно больших, и плавятся между 29 и 30°, перегоняются при 50°. При этой перегонке часть вещества разлагается. С водою эти кристаллы дают азотную кислоту, так как все почти кислотные (дающие растворимую кислоту) ангидриды превращаются водою соответственно в гидраты. Аммиак поглощается кристаллами азотного ангидрида, образуя между другими продуктами азотноаммиачную соль. Получение азотного ангидрида может быть, по всей вероятности, выражено следующим уравнением:

$2AgNO^3$	+	Cl^2	=	$2AgCl$	+	N^2O^5	+	$O.$
Азотносеребряная соль, или ляпис		Хлор		*Хлористое серебро* нелетучее, остается		*Азотный ангидрид* сгущается в охладительной смеси		*Кислород* остается газообразным

Более подробных сведений о нем и его реакциях мы не имеем.

Азотноватый ангидрид, или азотноватая окись, NO^2. Азотная кислота при действии на многие вещества, в особенности органические, дает азотноватый ангидрид. Действуя на олово, она дает также довольно чистый азотноватый ангидрид. Но во всех этих обстоятельствах азотноватый ангидрид смешивается

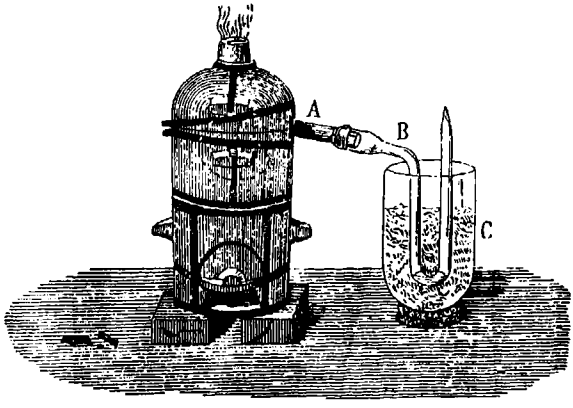
[1] Вероятно, при этом разложении отделяется значительное количество тепла.

с азотистым; гораздо более чистый получается тогда, когда разлагаются некоторые азотные соли действием жара; такова, например, азотносвинцовая соль $Pb(NO^3)^2$; эта соль при накаливании разлагается, образуя окись свинца и азотноватый ангидрид:

$$Pb(NO^3)^2 = 2NO^2 + PbO + O.$$

Азотносвинцовая соль — Азотноватый ангидрид — Окись свинца — Кислород

Для приготовления азотноватого ангидрида берут сухую азотносвинцовую соль и помещают ее в глиняную реторту, которую накаливают в печи, как показывает рисунок. Горло реторты



Фиг. 103. Получение жидкого азотноватого ангидрида. В фарфоровую реторту кладется азотносвинцовая соль и нагревается в печи. Горло реторты *A* сообщается со стеклянным приемником *B*, погруженным в охладительную смесь из снега и соли, помещенную в стакане *C*. $^1/_{25}$.

соединяют посредством замазки с изогнутым приемником, погружаемым в охладительную смесь. При накаливании реторты отделяются красно-бурые пары, которые сгущаются во льду в оранжево-желтоватую жидкость. Впрочем, и по этому способу азотноватый ангидрид трудно получается в чистом состоянии, потому что азотносвинцовая соль удерживает некоторое количество гигроскопической воды, а вода, находящаяся в присутствии азотноватого ангидрида, разлагает его, как будет упомянуто далее. Оттого получаемый этим способом ангидрид всегда не чист и содержит азотную кислоту. Такой же азотноватый ангидрид образуется при перегонке крепкой азотной кислоты,

особенно с серною кислотою, вследствие такого же разложения, какое свойственно азотносвинцовой (и другим) соли: [1]

$$2NHO^3 = 2NO^2 + H^2O + O.$$

При этом обыкновенно перегоняется и неизмененная азотная кислота, в которой и растворяется NO^2. Такая кислота имеет красно-бурый цвет. Осторожно нагревая ее, можно выделить из нее довольно чистый азотноватый ангидрид. Чистый азотноватый ангидрид, застывающий при —9°, получается тогда только, когда сухой кислород смешивают в охладительной смеси с сухою окисью азота NO; тогда в приемнике образуются прозрачные призмы азотноватого ангидрида, расплывающиеся в жидкость от небольшого количества воды. Когда температура приемника будет выше —9°, то кристаллы плавятся, и замечательно, что раз расплавленные они уже не застывают даже при температуре гораздо низшей, чем —9°. Это последнее обстоятельство заставляет полагать, что азотноватый ангидрид может с температурою менять свои свойства, вероятно подвергается какому-либо превращению. Бесцветные кристаллы азотноватого ангидрида, сплавляясь, дают красновато-желтую жидкость, подобную той, которая получается при разложении азотносвинцовой соли. При нагревании до 22° жидкий азотноватый ангидрид закипает и перегоняется, повидимому без разложения; удельный вес жидкого азотноватого ангидрида равен 1.45; пары его имеют характеристический запах и темнобурый цвет. Они тождественны с теми парами, которые образуются при действии азотной кислоты в присутствии воздуха на многие металлы и низшие степени окисления, потому что при этом отделяется чаще всего окись азота, дающая с кислородом воздуха азотноватую окись.

Замечательно то обстоятельство, что при низких температурах пары азотноватого ангидрида имеют слабый бурый цвет, но при нагревании, особенно же выше 50°, их цвет становится густым темнобурым, так что пары теряют прозрачность. Разложение от действия жара и окислительное действие на многие вещества приближают азотноватый ангидрид к азотной кислоте. В его парах горят уголь и другие вещества. Впрочем, такое окислительное действие азотноватого ангидрида обыкновенно обусловливается присутствием воды; но тогда при низких температурах азотноватый ангидрид распадается на азотистую кислоту и азотную. Такое же распадение происходит в присут-

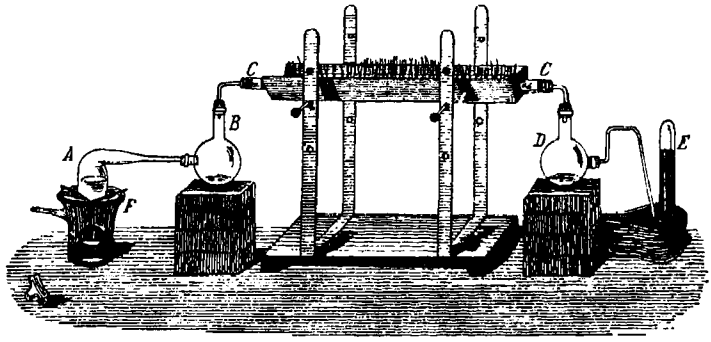
[1] Это один из фактов, ясно показывающий тождество основных свойств кислот и солей.

ствии оснований, причем образуется смесь азотных и азотистых солей; это понятно будет из действия воды на азотноватый ангидрид:

$$2NO^2 + H^2O = NHO^3 + NHO^2.$$

Азотноватый ангидрид — Вода — Азотная кислота — Азотистая кислота

Таким образом окислительное свойство азотноватого ангидрида можно объяснить образованием из него азотной и азотистой кислот.[1]



Фиг. 104. Способ разложения азотноватого ангидрида, применимый и к другим окислам азота и могущий служить для их анализа. В *A* получается NO^2 из азотносвинцовой соли. В *B* сгущается азотная кислота и другие менее летучие продукты. В трубке *CC* положена медь. Ее накаливают жаровней. В *D* сгущаются неразложившиеся летучие продукты, для чего требуется охлаждение. В этом приемнике видно появление бурых паров, если разложение не полно. В колоколе *E* собирается газообразный азот. $^1/_{20}$.

Вследствие превращения азотноватого ангидрида в азотную и азотистую кислоты рассматривают иногда азотноватый ангидрид как азотистоазотный ангидрид, т. е. как соединение азотистого и азотного ангидридов; но подобный способ рассматривания не должен быть допускаем, потому что мы увидим из дальнейших законов химии, что формула азотноватого ангид-

[1] Так как красная дымящая азотная кислота, содержащая NO^2, действует восстановительно (стр. 427), то, вероятно, NO^2 свойственна в то же время и способность восстановлять. Мы увидим впоследствии много таких окислов, которые от одних тел отнимают кислород, образуя высшие степени окисления, а другим веществам сами отдают кислород. Это свойство многих промежуточных окислов.

рида есть NO^2, а азотноазотистый ангидрид должен иметь формулу N^2O^4. Притом и самое действие воды на азотноватый ангидрид весьма различно, смотря по температуре: если температура будет обыкновенная, то вода разлагает азотноватый ангидрид, образуя окись азота и азотную кислоту:[1]

$$\underset{\text{Азотноватый ангидрид}}{3NO^2} + \underset{\text{Вода}}{H^2O} = \underset{\text{Окись азота}}{NO} + \underset{\text{Азотная кислота}}{2NHO^3}.$$

Образующаяся окись азота может растворяться в азотной кислоте, если последняя будет представлять известную крепость. Итак, азотноватый ангидрид соединяется с водою и не растворяется в ней, а распадается. Весьма характерно то, что азотноватый ангидрид поглощается крепкою серною кислотою и образует при этом кристаллическое соединение с последней; азотная кислота также растворяет азотноватую окись; смотря по плотности кислоты, получается при этом различное окрашивание: кислота, имеющая плотность 1.51, растворяя азотноватый ангидрид, окрашивается в бурый цвет; кислота, имеющая плотность 1.32, окрашивается в зеленовато-голубой; кислота же более слабая, чем 1.15, остается при поглощении азотноватого ангидрида бесцветною. Азотноватый ангидрид, представляя вещество, изменяющееся даже при действии воды, вступает в немногие характеристические самостоятельные реакции соединений. Однако он прямо присоединяется к некоторым углеродным водородам.

Реакции замещения (где бы легко N или O азотноватого ангидрида заменялись другими элементами, или бы NO^2 само всей массой выделяло другие вещества) для азотноватой окиси не известно, так же как и для всех почти окислов азота. Это повторяется и над многими другими веществами, не содержащими ни водорода, ни хлора, ни металлов (например CO, P^2O^5). Если NO^2 с C дает CO^2 и с S образует SO^2, то на такие реакции нельзя смотреть как на простые реакции двойного разложения, — при простом смешении действия нет, — оно происходит при таком жаре, когда O отделяется от N, и, следовательно, здесь можно предположить простое горение в кислороде. Когда Zn вытесняет водород из серной кислоты и при других подобных двойных разложениях, этого нет возможности предположить. Притом истинные двойные разложения идут в ту и другую сторону. Водород можно заменить хлором, металлами и обратно. Азот не имеет таких аналогов, оттого он сам не действует

[1] Может быть при низших температурах азотноватая окись имеет другое строение, чем при высших: при низших N^2O^4, а при высших NO^2. Факты, приведенные здесь (различие в цвете и в реакции воды при разных температурах) и в следующей главе (различие плотностей), могут до некоторой степени служить для поддержки этого предположения.

и его соединения не вступают в такие двойные разложения, где бы выделялся азот и заменялся другим элементом. Мы узнаем впоследствии, что фосфор, мышьяк и др. сходны с азотом, но это сходство имеет более количественный характер (аналогические соединения составлены из тождественного числа атомов), чем качественный. Разрешение вопросов этого рода в химии мало подвинуто.

По составу же своему он одинаков с тем остатком азотной кислоты NO^2, который в нитросоединениях (стр. 431) становится на место водорода. Однако азотноватый ангидрид не тождествен с тем остатком NO^2, который заменяет H во многих случаях. Это видно из того, что объемы их не одинаковы. Если H заменяется NO^2, объем пара не меняется (плотность пара бензина равна 39, а нитробензина равна 61.5, по отношению к водороду, откуда выходит, что объем бензина C^6H^6 дает объем нитробензина $C^6H^5NO^2$, ибо $\frac{72}{39} = \frac{123}{61.5}$), а азотноватый ангидрид NO^2 имеет (как увидим в следующей главе) вдвое больше объем, чем водород H. Притом они не вытесняют друг друга.

Азотистый ангидрид N^2O^3. Азотистому ангидриду соответствует азотистая кислота HNO^2, а этой последней ряд солей, например содовая соль $NaNO^2$, поташная соль KNO^2, серебряная соль $AgNO^2$ и т. д. Ни ангидрид, ни азотистая кислота не известны в совершенно чистом состоянии. Ангидрид получен только как весьма непостоянное вещество и не исследован до сих пор с надлежащею полнотою, а когда стремятся получить кислоту HNO^2, она всегда дает, повидимому, воду и газообразный ангидрид. Но соли азотистой кислоты, отличаясь большим постоянством, весьма хорошо уже исследованы. Их приготовляют различными способами, из которых лучший состоит в отнятии кислорода от селитры, например поташной, посредством сплавления с металлами, например свинцом, медью и другими; при продолжительном сплавлении (без сильного разогревания) металл отнимает $^1/_3$ кислорода от азотнопоташной соли и превращает ее в азотистопоташную соль:

$$\underset{\text{Селитра}}{KNO^3} + \underset{\text{Свинец}}{Pb} = \underset{\text{Азотистопоташная соль}}{KNO^2} + \underset{\text{Окись свинца}}{PbO}.$$

Получающаяся азотистопоташная соль растворяется в воде, а окись свинца не растворима, потому полученную смесь обрабатывают водою, которая и извлекает азотистую соль, смешанную с неразложенной селитрой. Все соли азотистой кислоты растворимы в воде, многие притягивают влажность из воздуха, и известна только одна соль, которая мало растворима в воде, это именно есть соль серебра $AgNO^2$; на основании ее малой растворимости весьма легко получить ее в чистом состоянии: если к полученному предыдущим способом раствору азотисто-

поташной соли прибавить раствор азотносеребряной соли, то образуется обыкновенно бурый осадок; бурый цвет этого осадка зависит от того, что в растворе вместе с азотистопоташной солью находится часть свободного едкого кали, которое осаждает из азотносеребряной соли бурый гидрат окиси серебра; но в осадке вместе с этою окисью серебра находится значительное количество азотистосеребряной соли; образование ее выражается уравнением:

$$KNO^2 + AgNO^3 = KNO^3 + AgNO^2.$$

Азотистопоташная соль (растворима) — Азотносеребряная соль (растворима) — Селитра (растворима) — Азотистосеребряная соль (мало растворима, в осадке)

Если осадок обработать большим количеством воды, то из него растворяется только азотистосеребряная соль; при выпаривании такого раствора получается эта соль в чистом виде. Имея такую соль, легко получить все другие соли азотистой кислоты; для этого стоит только к раствору азотистосеребряной соли прибавить раствора хлористого металла; например, если прибавить поваренной соли, т. е. хлористого натрия, то происходит двойное разложение вследствие того, что может образоваться нерастворимое хлористое серебро, как видно из уравнения

$$AgNO^2 + NaCl = NaNO^2 + AgCl.$$

Азотистосеребряная соль в растворе — Поваренная соль в растворе — Азотистонатровая соль в растворе — Хлористое серебро в осадке, мало растворимо

Азотистоаммиачная соль легко может быть получена в растворе таким же путем, как и другие соли азотистой кислоты, но при выпаривании на огне она весьма легко разлагается, выделяя газообразный азот, как это было упомянуто ранее. Если же выпаривать раствор при обыкновенной температуре под колоколом воздушного насоса, то получается солеобразная масса, которая при нагревании легко разлагается.

Соли азотистой кислоты с серною и другими кислотами выделяют тотчас бурый газ, который считают за азотистый ангидрид. Такой же газ получают, смешивая окись азота с азотноватым ангидридом. На сильном холоду он сгущается в синюю жидкость. Он показывает замечательную способность окислять. В нем горят зажженные тела. Азотная кислота его поглощает и тогда приобретает способность действовать на серебро и другие металлы даже в разбавленном состоянии. **Иодистый калий**

окисляется этим газом, так же как и озоном (и перекисью водорода, хромовою кислотою и др., но ни азотною, ни серною), причем **выделяется иод.** Этот иод, как при озоне, можно открыть посредством крахмала, а потому можно употреблять здесь озонометрические бумажки (стр. 312). Крахмал от иода синеет. Этим путем легко открыть малые следы азотистых солей. Если, например, к раствору азотистокалиевой соли прибавить крахмала и иодистого калия (изменения нет, потому что нет свободной азотистой кислоты) и потом серной кислоты, то тотчас освобождающаяся азотистая кислота (или ее ангидрид) выделяет иод, а он сообщает крахмалу синее окрашивание. Азотная кислота этого не производит; но если к ней прибавить цинка, то окрашивание происходит, что доказывает образование азотистой кислоты при раскислении азотной кислоты. Это дает даже способ узнать присутствие малых количеств азотной кислоты.

При окисляющем действии азотистый ангидрид, вероятно, дает окись азота $N^2O^3 = 2NO + O$. Тогда аналогия его с озоном еще увеличивается, потому что и в озоне только треть кислорода действует окислительно, из O^3 получается O, действующий окислительно, и обыкновенный кислород O^2. В хромовом ангидриде CrO^3 и перекиси водорода H^2O^2 так действует половина их кислорода. Все эти количества кислорода, вероятно, сходственны в чем-либо между собою (сличи стр. 326).

Азотистому ангидриду, азотистой кислоте и смеси азотной кислоты с окисью азота (вероятно происходит азотистая кислота) принадлежит **способность превращать аммиак в воду и азот.** $2NH^3 + N^2O^3$ образует $4N + 3H^2O$, или $NHO^2 + NH^3$ дает $2N + 2H^2O$. Этим пользуются для того, чтобы амиды NH^2R (где R есть простое или сложное тело) превратить в гидраты. $NH^2R + HNO^2$ образует $2N + H^2O + RHO$, причем NH^2 заменяется HO, остаток аммиака — остатком воды. Эта реакция употребляется для превращения многих азотистых органических веществ, имеющих свойства амидов, в соответственные гидраты. Так, анилин $C^6H^5NH^2$, получающийся из нитробензина $C^6H^5NO^2$ (стр. 430) превращается с азотистым газом в фенол C^6H^5HO, находящийся в креозоте, извлекаемом из каменноугольного дегтя. Так, H бензола заменяется последовательно NO^2, NH^2 и HO — путь, какой пригоден и для других случаев.

Все соли азотистой кислоты, смешанные с серною кислотою, выделяют темнобурый газ, чем легко и отличаются от солей азотной кислоты. Этот бурый газ, однако, не представляет постоянного состава в разных обстоятельствах, потому что выделяющаяся азотистая кислота легко изменяется в присутствии воды, кислот, воздуха и других условий, так что этим путем ни азотистой кислоты в чистом виде, ни азотистого ангидрида получить нельзя. Скорее всего можно представить себе разложение, происходящее при этом, следующими реакциями. Сперва серная кислота с солью азотистой кислоты выделяет азотистую кислоту HNO^2, подобно тому как она выделяет из селитры азотную кислоту. Азотистая кислота (подобно угольной, сернистой и др.), вероятно, не дает гидрата, а распадается на воду и ангидрид N^2O^3. Этот последний, вероятно, распадается на окись азота NO и азотноватый ангидрид NO^2. При обыкновенной же температуре от действия воды азотистый ангидрид

разлагается обыкновенно на азотную кислоту и окись азота $3N^2O^3 + H^2O = 2HNO^3 + 4NO$.

Азотистый ангидрид в более чистом виде получается, если пропускать чрез жидкий азотноватый ангидрид при низкой температуре окись азота; при этом образуется зеленая жидкость, которая при слабом нагревании выделяет пары, сгущающиеся в голубовато-зеленую, очень летучую жидкость; последняя, по всей вероятности, есть смесь азотноватого и азотистого ангидридов. Образование N^2O^3 из NO^2 и NO весьма понятно. Если азотноватый ангидрид охладить до —20° и приливать к нему капля по капле половинное по весу количество воды, то азотноватый ангидрид разлагается, как мы говорили, на азотистую и азотную кислоты; первая из них, повидимому, при этом не остается в виде гидрата, а переходит в состояние ангидрида, и потому при слабом нагревании полученной жидкости выделяются пары, которые сгущаются в синюю жидкость, как показал Фрицше. Такой способ получения азотистого ангидрида, повидимому, дает наиболее чистый продукт. Чрез окисление окиси азота различными способами также можно получить азотистый ангидрид, но еще ни разу не был он приготовлен этим путем в чистом виде. В большинстве случаев, когда азотная кислота действует окисляющим образом на органические и минеральные вещества, отделяются бурые пары, которые содержат, повидимому, смесь азотистого и азотноватого ангидридов; так, при нагревании 1 части крахмала и 8 частей азотной кислоты, имеющей удельный вес 1.25, выделяются бурые пары, которые после высушивания сгущаются в бесцветную, а при обыкновенной температуре в зеленую жидкость. Эта жидкость при перегонке дает окисел азота, содержащий 33% кислорода и кипящий при —2°. Такой продукт имеет зеленый цвет. Этот состав не соответствует ни азотноватому ангидриду, который содержит 30.4% азота, ни азотистому ангидриду, содержащему 36.8% азота. Вероятно, это смесь их обоих. Вещество, сгущающееся из бурых паров, получаемых при окислении мышьяковистой кислоты посредством азотной, имеет совершенно такие же свойства. Считают, что в этом получающемся веществе находится азотистый ангидрид, что, впрочем, ничем не доказывается, потому что образование азотистых солей в присутствии щелочи объясняется достаточно хорошо и тем, что в этих парах находится азотноватый ангидрид, который, как мы видели, способен распадаться с водою и щелочами на азотную и азотистую кислоты. Таким образом, строго говоря, вопрос об свободной азотистой кислоте и ее ангидриде до сих пор чрезвычайно темен и требует дальнейших исследований; но возможность их существования не станет отвергать ни один химик, на основании того, что известны соли азотистой кислоты. Что касается до свойств азотистого ангидрида, полученного способом Фрицше, то это есть темно-голубая жидкость, кипящая весьма низко, вероятно ниже —10° и дающая желтовато-красные пары, причем она разлагается, выделяя отчасти окись азота и оставляя азотноватый ангидрид. Неперегнанное вещество растворяется весьма легко в воде при 0°, причем образует голубоватый раствор, который при слабом нагревании выделяет много окиси азота и образует азотную кислоту.

Образование азотистых солей в природе и в различных обстоятельствах окисления было упомянуто нами выше; весьма высокое значение указанных реакций, в особенности реакции образования из газообразного азота и элементов воды азотистоаммиачной соли, заставляет желать, чтобы эти вопросы химии были подвергнуты тщательному исследованию, какого недостает еще по сих пор. Затруднением в изучении этого рода соединений служит то важное обстоятельство, что все соединения этого рода непостоянны и если возможно изучение их, то разве только при температурах весьма

низких; работать же в этих условиях весьма неудобно, отчего до сих пор эти вопросы и остаются еще не вполне решенными. Может быть, что в веществах, считаемых до сих пор ангидридами, находится водород, что можно предполагать из того, что исследование состава непостоянных веществ весьма затруднительно и страдает большою неточностью, а присутствие водорода, имеющего весьма малый атомный вес, может быть легко упущено при анализах сколько-либо неточных; так, например, составы NHO^2 и NO^2 различаются между собою по процентному содержанию азота только весьма малою величиною, а именно: первому составу соответствует содержание азота 30.4%, а второму 29.8%. Должно заметить еще при этом, что исходным пунктом при изучении азотных окислов должны служить соединения, состав которых более прочен, как, например, окись и закись азота, или самая азотная кислота, или соли азотистой и азотной кислот, вообще — соединения без подмеси других веществ. Две низшие степени окисления азота, к которым мы теперь переходим, характеризуются, сравнительно со всеми предыдущими степенями окисления, гораздо бо́льшим постоянством. Это обстоятельство должно зависеть от природы азота, потому что для хлора и некоторых других простых тел высшие степени окисления постояннее низших.

Окись азота, или азотная окись, NO. Этот постоянный газ, т. е. не сгущенный до сих пор в жидкость, может быть получен в совершенно чистом состоянии и очень легко из всех вышеописанных соединений азота с кислородом; обыкновенно пользуются для его получения азотною кислотою, которую раскисляют посредством металлов. Для приготовления окиси азота обыкновенно берут азотную кислоту удельного веса 1.13 (крепостью в 17° Боме) и ею обливают металлическую медь в таком же приборе, как для получения водорода, потому что взаимнодействие названных тел происходит при обыкновенной температуре весьма легко. Необходимо при этом избегать более крепкой азотной кислоты, потому что тогда к окиси азота будут подмешаны (азот?) другие степени окисления. Ртуть и серебро при обработке слабою азотною кислотою дают также окись азота, как и металлическая медь. При всех этих реакциях с металлами одна часть азотной кислоты идет на окисление металла, а другая часть, и притом гораздо большая, идет в соединение с образующимся металлическим окислом для образования азотной соли, соответствующей взятому металлу.

Первое действие металла на азотную кислоту будет выражаться таким уравнением:

$$2NHO^3 + 3Cu = H^2O + 3CuO + 2NO.$$

Азотная кислота — Медь — Вода — Окись меди — Окись азота

Вторая реакция будет состоять в действии нового количества азотной кислоты на окись меди и в образовании азотномедной соли:

$$3CuO + 6HNO^3 = 3H^2O + 3Cu(NO^3)^2.$$

Окись меди — Азотная кислота — Вода — Азотномедная соль

Соединяя эти два уравнения вместе, мы получим общее уравнение реакции, именно следующее:

$$8NHO^3 + 3Cu = 3Cu(NO^3)^2 + 2NO + 4H^2O.$$

Когда приготовляют окись азота одним из вышеупомянутых способов, сперва в отделяющих приборах появляются бурые пары, происходящие от азотноватого ангидрида, образованного кислородом оставшегося в приборах воздуха и отделяющеюся окисью азота; поэтому чистый газ можно собирать тогда только, когда по мере отделения его он вытеснит весь оставшийся воздух в приборе и внутренность последнего будет наполнена только бесцветным газом. Если действуют азотной кислотой на названные металлы прямо на воздухе, то не получается окиси азота, а только бурые пары азотноватого ангидрида, по той причине, что выделяющаяся окись азота встречает кислород воздуха и тотчас с ним соединяется, образуя азотноватый ангидрид. Выделяющийся в приборе газ окиси азота необходимо промыть водою (в вульфовой склянке), для того чтобы освободить от следов унесенных паров азотной кислоты.

Окись азота получается не только при окислении металлов азотной кислотой, но и при различных других видах окисления посредством того же вещества; так, например, при действии азотной кислоты на соли и даже на самую закись железа образуется такая же точно окись азота.

Окись азота есть бесцветный постоянный газ, мало растворимый в воде ($^1/_{20}$ объема при обыкновенной температуре). Легко идущих реакций двойного разложения для окиси азота не известно: от нагревания она, как и другие окислы азота, распадается, хотя с трудом, а реакций соединения для окиси азота известно несколько. Характернейшее свойство окиси азота состоит в способности соединяться с кислородом.

С кислородом она дает, как несколько раз уже было упомянуто, **азотноватый ангидрид** NO^2. Это свойство позволяет отличать этот газ от всяких других. Если в колокол, наполненный окисью азота, пропускать кислород, то образуются бурые пары, которые в присутствии воды дают, как нам уже известно, азот-

ную кислоту и окись азота; так что при избытке кислорода и воды окись азота легко вполне превратить в азотную кислоту и, таким образом, окислить чрез непосредственное соединение с кислородом. Этим свойством окиси азота можно пользоваться во многих случаях, и техника употребляет эту реакцию для превращения сернистого газа в серную кислоту. Опыт превращения окиси азота в азотную кислоту весьма нагляден и поучителен. По мере примешивания кислорода (не вынимая колокол с окисью азота из водяной ванны, чтобы нижнее отверстие было в воде) к окиси азота образующаяся азотная кислота растворяется в воде, и если не прибавить излишнего кислорода (прибавлять надо мало-помалу), весь газ окиси азота, превратившись в NHO^3, поглощается, и вода доверху наполняет колокол, бывший с газом.

Окись азота представляет газ совершенно безразличный, не действующий на лакмусовую бумагу, не соединяющийся непосредственно с основаниями; но достаточно малого присутствия воды и кислорода, чтобы образовать из окиси азота кислоту. В присутствии щелочи окись азота поглощает меньшее количество кислорода, чем в присутствии воды, потому что образует не азотную кислоту, а только азотистую, соединяющуюся, конечно, со щелочью, для образования азотистощелочной соли. Таким образом в предыдущих реакциях окись азота является как вещество, способное окисляться — поглощать кислород; но есть целый ряд других реакций, в которых окись азота является как вещество, способное окислять, потому что содержит в себе кислород, соединенный с азотом сравнительно весьма непрочно, оттого многие **тела горят в окиси азота** весьма легко; так, например, зажженный фосфор горит в окиси азота; но ни сера, ни уголь, предварительно воспламененные, не продолжают гореть в окиси азота, а тухнут в ней; это зависит от того, что жар, развиваемый горением этих двух последних тел, недостаточен для разложения окиси азота, тогда как степень жара горящего фосфора производит это разложение. Что окись азота действительно относится в этом случае подобным образом, то лучшим доказательством этому служит горение весьма сильно накаленного угля в той же самой окиси азота: сильно раскаленный уголь продолжает гореть в ней. При таком горении в окиси азота азот делается свободным. Если горение непосредственно в окиси азота совершается не вполне удобно, то окисление посредством нее совершается, напротив того, весьма легко при накаливании, и потому окись азота при накаливании окисляет множество тел.

Если пропускать ее чрез накаленную трубку, содержащую уголь, металлический натрий, металлическую медь и множество

тому подобных окисляющихся тел, то они разлагают окись азота, отнимая от нее кислород и освобождая газообразный азот. Смесь окиси азота и водорода воспламеняется при зажигании. Если смесь обоих газов пропустить чрез губчатую платину, то образуется даже соединение азота с водородом — аммиак. Окись азота, смешанная со многими горючими парами и газами, легко воспламеняется; в особенности характерно пламя, получающееся при зажигании смеси окиси азота и паров горючего сернистого углерода CS^2. Это последнее вещество весьма легко превращается из жидкого состояния в парообразное, так что достаточно пропустить окись азота чрез слой сернистого углерода (например в вульфовой склянке), чтобы выходящий газ содержал уже значительное количество этого вещества. Такой газ воспламеняется при зажигании и продолжает гореть чрезвычайно ярким пламенем; это пламя заключает в себе большое количество так называемых ультрафиолетовых лучей, способных производить химические соединения и разложения, а потому такое пламя может служить, как и солнечный свет, для снятия фотографических изображений. Смесь окиси азота с прочими веществами дает взрыв в эвдиометре, например с аммиаком. Сама она от действия электрических искр разлагается, выделяя газообразный азот; но действием краснокалильного жара разлагается только в незначительном количестве. От этой-то причины многие горящие вещества и тухнут в окиси азота, хотя она содержит равные объемы кислорода и азота. Жар, развиваемый горением большинства тел, недостаточен для отделения азота от кислорода.

Окись азота способна вступать во многие характерные соединения; она поглощается раствором многих кислот, например винной кислоты, уксусной, фосфорной, серной, также растворами многих солей, в особенности солей, образованных закисью железа, например железным купоросом. В этом последнем случае происходит бурое соединение, чрезвычайно непостоянное, как и все подобные соединения окиси азота. Количество присоединяющейся таким образом окиси азота находится в атомном отношении к количеству взятого вещества; так, железный купорос $FeSO^4$, поглощая окись азота, образует вещество определенное, состава $(FeSO^4)^2NO$. Действуя на такое соединение едкою щелочью, получают аммиак, потому что кислород окиси азота и воды переходит к закиси железа, образуя окись, а азот соединяется с водородом воды. Пропуская окись азота чрез азотную кислоту, получают азотноватый и азотистый ангидриды, растворы которых в азотной кислоте, как мы уже говорили ранее, представляют различные цвета.

Если в соединениях азотной кислоты должно признать содержание остатка NO^2, так же составленного, как азотноватый ангидрид, то в соединениях азотистой кислоты можно допустить остаток NO, имеющий состав окиси азота. Немногие вещества, в которых допускают остаток NO, называются *нитрозосоединениями*. Об этих соединениях смотри сочинение г. Бунге. Киев, 1868 г.

Рассмотренные нами до сих пор кислородные соединения азота все могут быть получены из окиси азота и сами в нее превращаются, а потому окись азота стоит в тесной с ними связи. Переход окиси азота в высшие степени окисления и обратно служит и в практике средством для передачи кислорода к веществам, способным окисляться. Имея окись азота, мы можем перевести ее при помощи кислорода воздуха и воды в азотную кислоту и с помощью ее окислять тела. При этом окислительном действии вновь получается окись азота; ее можно перевести вновь в азотную кислоту, и так далее, без конца, лишь бы были кислород воздуха и вода. Оттого-то и существует тот факт, на первый раз кажущийся парадоксальным, что с помощью небольшого количества окиси азота можно окислить неопределенно большое количество веществ, неспособных окисляться ни при действии кислорода воздуха, ни при действии самой окиси азота. Такой пример представляет тот сернистый газ SO^2, который получается при горении серы и при накаливании многих сернистых металлов на воздухе.

Такой газ получают практически, сожигая серу или железный колчедан FeS^2, который при этом превращается в окисел железа и сернистый газ. Этот последний не переходит в прикосновении с кислородом воздуха в высшую степень окисления, серный ангидрид SO^3, и если образует с водою и кислородом воздуха серную кислоту $H^2SO^4 = SO^2 + H^2O + O$, то весьма медленно. С азотною (а особенно с азотистою, но не с азотноватым ангидридом) кислотою и водою сернистый газ, напротив того, дает весьма легко, особенно в парах и при слабом нагревании (около 40°) серную кислоту, причем азотная кислота (так же и, еще легче, азотистая) превращается в окись азота:

$$3SO^2 + 2NHO^3 + 2H^2O = 3H^2SO^4 + 2NO.$$

Вода здесь действительно необходима, иначе образуется серный ангидрид SO^3, который соединяется с окисью азота и другими окислами азота (азотистым ангидридом), переходя в кристаллическое вещество, заключающее окисел азота. Вода разрушает такое соединение, образуя водную серную кислоту и выделяя окисел азота. Воды надо взять даже больше того.

сколько следует для образования гидрата H^2SO^4, потому что этот последний, хотя не соединяется с окислами азота, но их растворяет. При избытке воды, однако, растворения не происходит или, правильнее, растворяется лишь небольшое количество окислов. Если при указанной реакции будут взяты только вода, сернистый газ и азотная или азотистая кислота в определенном количестве, то происходит определенное предыдущим уравнением количество серной кислоты и окиси азота, — тем и кончается реакция; избыток сернистого газа, если он был взят, останется неизменным. Но прибавим воздуха и воды, тогда окись азота с кислородом даст азотноватую окись, а эта последняя с водою — азотную и азотистую кислоты и окись азота, которая вновь дает те же кислоты. Образовавшиеся кислоты подействуют на новое количество сернистого газа и вновь превратят его в серную кислоту, если будет достаточно воды. Вновь произойдет окись азота, которая вновь может начать прекратившееся окисление, если будет достаточно воздуха. Так можно при определенном количестве окиси азота превратить неопределенно большое количество сернистого газа в серную кислоту, для чего нужны только вода и кислород. Это легко показать посредством опыта в малом виде, если в колбу пропускать постоянно сернистый газ, водяной пар и кислород, а вначале впустить в ту же колбу некоторое количество окиси азота. Взятое количество окиси азота останется и после реакции. Таким образом окись азота служит здесь для передачи кислорода воздуха сернистому газу; без нее реакция не идет, она участвует в реакции, образуется и превращается в высшие степени окисления, но не поглощается, а потому описываемую реакцию можно выразить следующим образом:

$$n SO^2 + nO + (n + m)H^2O + NO = nH^2SO^4 mH^2O + NO,$$

если бы мы обратили внимание только на взятые и происходящие вещества. Поэтому определенное количество окиси азота может служить для превращения неопределенно большого количества SO^2, O и H^2O в серную кислоту. Однако действительность полагает этому пределы, потому что часть образующихся окислов азота все-таки растворяется в серной кислоте, так что при употреблении даже чистого кислорода мало-помалу уменьшается количество свободной (нерастворенной) или действующей окиси азота. Если же для окисления взят не кислород, а воздух, как это необходимо делать в практике, то тогда приходится удалять азот воздуха и вводить новое количество свежего воздуха. При этом удалении азота будет вместе с ним удаляться и окись

азота, которая, таким образом, будет уходить и пропадать для дела. Если, например, мы станем сожигать колчедан FeS^2 для получения сернистого газа, то должны будем вводить для каждого пая сгорающего колчедана (например для 120 кг серного колчедана: пай железа 56, серы 32, колчедана 120) 6 паев кислорода (т. е. 96 кг) для превращения его серы в серную кислоту (для образования с водою $2H^2SO^4$) да еще $1\frac{1}{2}$ пая (24 кг) для превращения железа в окись Fe^2O^3; таким образом для сожигания FeS^2, чтобы получить H^2SO^4 и Fe^2O^3, потребуется ввести равный ему вес кислорода (на 120 частей колчедана, 120 частей кислорода), следовательно воздуха в $4\frac{1}{2}$ раза по весу более, чем колчедана. $3\frac{1}{2}$ весовых части азота останутся без действия, и при удалении истощенного воздуха унесется оставшаяся окись азота. Ее можно, однако, уловить, если не всю, то по крайней мере большую часть, пропуская удаляющийся воздух чрез вещества, поглощающие окислы азота. Для этого может служить серная кислота, если она будет взята в виде гидрата H^2SO^4 или будет содержать, сверх того, только малое количество воды, потому что такая серная кислота растворяет окислы азота. Из такого раствора легко вновь выделить окислы азота, стоит только нагреть или прибавить воды; водная серная кислота их растворяет только в малом количестве.

Все сказанное служит основою **фабричного приготовления серной**, или так называемой **камерной**, или английской, **кислоты**. Такая кислота готовится в громадных размерах на химических заводах, потому что это есть дешевейшая из кислот, могущих оказывать действие во многих случаях, и потому употребляющаяся в огромных количествах.[1]

Для этой цели устраивают ряд комнат (камер или одну с перегородками RR′, как изображено на фиг. 105, где изображены начало и конец камеры) из спаянных свинцовых листов. Эти камеры располагают друг подле друга и сообщают друг с другом трубами или особыми отверстиями, так чтобы входные трубы были в верхних частях камер в одном их конце, а выходные трубы в нижнем, противоположном конце Чрез эти камеры и трубы проходит ток паров и газов, необходимых для приготовления серной кислоты. Образующаяся кислота в виде дождя

---

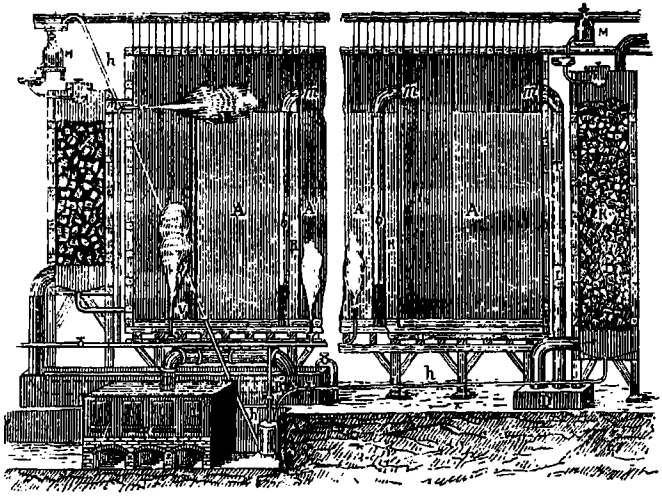
[1] Мы приводим здесь описание приготовления серной кислоты по той причине, что это есть реагент, весьма часто употребляемый в технике и лабораториях, и в дальнейшем изложении нам еще чаще придется упоминать о нем, чем в предшествовавших статьях, а потому с ним выгодно познакомиться заранее. Химического производства нельзя представить без приготовления или употребления серной кислоты.

падает в камерах на их дно, течет по их стенкам, переливается из одной (из последней в первые, для чего перегородки не доходят до дна) камеры в другую, оттого дно и стенки камеры должны быть сделаны из материала, на который серная кислота не действует. Свинец между обыкновенными металлами представляет единственный для того пригодный материал. Другие металлы: железо, медь, цинк, разъедаются ею; стекло и фарфор не изменяются, но способны трескаться от тех перемен температуры, которые случаются в камерах, да и не могут быть так спаиваемы, как свинец; дерево и т. п. разъедаются. В камеры для образования серной кислоты необходимо ввести сернистый газ, водяной пар, воздух и азотную кислоту или какой-либо окисел азота.

Сернистый газ добывают, сожигая на чугунных плитах серу или в очагах с колосниками (железными прутьями, оставляющими проход для воздуха) серный или железный колчедан. На фиг. 105 видна слева печь с четырьмя очагами для сожигания колчедана. Воздух проводится в камеры и очаги чрез отверстия в заслонках очагов. Уменьшая и увеличивая эти отверстия, можно управлять притоком воздуха и кислорода. Тяга внутри камеры устанавливается от того, что в нее входят нагретые газы и пары, да и от реакции температура внутри камеры возвышается, притом оставшийся азот постоянно вытягивается из выходного отверстия (наверху колонны *K*) высокою дымовою трубою, устраиваемою близ камер. В тех же очагах (или в особых), где получается сернистый газ, приготовляют азотную кислоту из смеси серной кислоты с чилийскою селитрою. На 1 часть сгоревшей серы берут $^{8}/_{100}$ частей селитры.

Из печи пары азотной кислоты и окислов азота, смешанные с воздухом и сернистым газом, проводят сперва по горизонтальной трубе *T* в ящик *BB*, отчасти охлаждаемый (не вполне, водою, притекающею справа и утекающею слева в *O*), чтобы уменьшить температуру газов, входящих в камеру. После этого газы и пары проходят колонну, наполненную коксом и изображенную на нашей фигуре слева. В этой колонне положены куски кокса (обожженного каменного угля), смачивающиеся сверху из резервуара *M* серною кислотою, поглотившею в колонне *K* (на конце) окислы азота, уходящие из камер. В колонне *K*, из резервуара *M*, над нею находящегося (направо, сверху), льется струя крепкой серной кислоты (она не действует на кокс). Она распространяется по кускам кокса и поглощает при этой большой поверхности много окислов азота. Пройдя эту колонну и насытившись окислами азота, серная кислота по *h* стекает в особый сосуд (на фиг. 105 подле очага), а из этого последнего

по трубе $h'h'$ может быть поднимаема давлением пара в резервуар M, находящийся над передней коксовой колонной. Горящие газы, идущие в эту колонну из очага, встречая в этой колонне серную кислоту, содержащую окислы азота, выделяют их из раствора и потому они вновь входят здесь в дело. Оставшаяся после их выделения серная кислота стекает в камеры. Итак, из первой коксовой колонны выходят чрез верхнюю трубку m сернистый газ, воздух и пары азотной кислоты и окислов



Фиг. 105. Разрез свинцовой камеры для приготовления серной кислоты. Начало и конец камеры, середина выкинута. Натуральные размеры в 100 и более раз превышают размеры фигуры.

азота. Здесь они смешиваются с водяными парами, проводимыми свинцовыми трубами внутрь камер в разных местах. От присутствия воды происходит реакция, серная кислота падает на дно камер, и в следующих камерах совершается все то же превращение, пока не истребится вся взошедшая сернистая кислота. Воздуха впускают несколько более надлежащего, чтобы не осталось сернистого газа от недостатка кислорода. Об избытке последнего судят по цвету газов, выделяющихся из последней камеры (в D). Бледный цвет (и присутствие сернистого газа) газов показывает недостаток воздуха, потому что иначе образовался бы азотноватый ангидрид. Очень темный цвет газов показывает излишек воздуха, который также вреден, потому что

увеличивает неизбежную потерю окиси азота, увеличивая массу выделяющихся газов.

Этим путем фабрикуют в одном приборе, имеющем до 5000 м³ вместимости, в течение круглого года (без остановок) до 2 500 000 кг камерной серной кислоты, содержащей около 60% гидрата H^2SO^4 и около 40% воды. Эта фабрикация доведена до такой степени совершенства, что из 100 частей серы получают до 300 частей гидрата H^2SO^4, тогда как возможно получить не более 306 частей. Образующаяся в камерах кислота при нагревании теряет излишнюю воду (ср. стр. 157). Для этого ее и нагревают в свинцовых сосудах. Однако кислота, содержащая около 75% гидрата (в 60° Боме), уже начинает при нагревании разъедать свинец, а потому дальнейшее удаление воды производят или посредством нагревания в стеклянных ретортах, или посредством беспрерывного нагревания в особых платиновых кубах, как то будет описано в статье о серной кислоте.

Водная кислота (в 50° Боме), получающаяся из камер, называется камерною, или английскою кислотою. Чаще употребляют сгущенную кислоту до 60° Боме, а иногда и гидрат (66° Боме), называемый купоросным маслом.

Этим путем готовится в одной Англии более 40 млн пудов камерной кислоты. Образование серной кислоты при действии азотной кислоты было открыто Дреббелем, а первая свинцовая камера была устроена Робаком в Шотландии в средине прошлого столетия. Сущность процесса стала известною только в начале этого столетия после работ многих химиков, и тогда введены были в практику многие усовершенствования.

Влияние окиси азота на превращение сернистого газа в серную кислоту может служить отличным примером того разряда химических реакций, который назвали превращениями **от присутствия**, явлениями **каталитическими** и т. п. Сколько было взято окиси азота, столько же и можно получить после реакции. Здесь действие, повидимому, подобно действию губчатой платины. Она, производя своим присутствием ряд реакций, сама остается неизменною. Думали одно время в этого рода явлениях видеть влияние особых сил, но подробный разбор явлений показал (как для губчатой платины и окиси азота), что подобные реакции совершаются, по крайней мере в большей части случаев, при действительном материальном участии присутствующего и, повидимому, неизменного вещества.

Закись азота, или азотистая окись, N^2O. Это низшая степень окисления азота составлена по отношению объемов точно так же, как вода. Из 2-х объемов азота и 1 объема кислорода образуется

2 объема закиси азота, что можно узнать по общему приему анализа окислов азота (пропуская чрез накаленную медь или натрий). Она может быть получена из высших степеней окисления азота чрез действие некоторых раскисляющих веществ; так, например, смесь 2 объемов окиси азота и 1 объема сернистого газа, оставленная в прикосновении с водою, мало-помалу превращается в серную кислоту и закись азота:

$$\underset{\text{Окись азота}}{2NO} \quad \underset{\text{Сернистый газ}}{SO^2} + \underset{\text{Вода}}{H^2O} = \underset{\text{Серная кислота}}{H^2SO^4} + \underset{\text{Закись азота}}{N^2O}.$$

При действии некоторых металлов, например цинка, азотная кислота также дает закись азота, впрочем в этом случае смешанную с окисью; для удаления последней пропускают полученный газ чрез влажные стружки цинка; при действии влажности окись азота, вероятно, отдает цинку половину своего кислорода, образуя закись азота. Обыкновенный способ получения закиси азота состоит в разложении азотноаммиачной соли посредством нагревания, потому что в этом последнем случае образуется только вода и закись азота: $NH^3HNO^3 = 2H^2O + N^2O$ (чаще берут просто смесь KNO^3 и NH^4Cl). Разложение идет весьма легко в приборе, подобном тому, в каком получают аммиак или кислород, т. е. в реторте или колбе с газопроводной трубкой. Однако нагревание должно быть производимо с большою осторожностью, иначе образуется азот. Для отделения могущей содержаться окиси азота получающийся газ пропускают чрез раствор железного купороса.

Закись азота есть газ непостоянный, легко сгущающийся при действии холода и сильного жара; при 0° сгущение производится посредством давления в 30 ат. Приемы, упомянутые нами в начале книги (стр. 51), дают возможность получить этот газ в жидком виде в значительных количествах. Для сгущения употребляют сухую закись азота, пропуская ее предварительно для высушивания чрез пемзу, смоченную серной кислотой. Сгущение обыкновенно производят непосредственно нагнетательным насосом, но можно также получить сгущенную закись азота, если сильно нагревать сухую азотноаммиачную соль в изогнутой запаянной стеклянной трубке, одна ветвь которой охлаждается (стр. 392). В этом случае получается в охлаждаемой части трубки два слоя: внизу вода, а вверху сгущенная закись азота. Этот опыт должно производить с большою осторожностью, потому что давление закиси азота в сгущенном состоянии и в нагреваемом сосуде чрезвычайно велико, и потому может

происходить взрыв; однако Фарадэй этим способом получил закись азота и исследовал многие ее свойства. Жидкая закись азота представляет весьма подвижную жидкость, разъедающую кожу, неспособную окислять ни металлического калия, ни фосфора, ни угля в холодном состоянии. Жидкая закись азота медленно испаряется, в сосуде же герметически запертом, конечно, сохраняется неопределенно долгое время. Испарение жидкой закиси азота, в особенности же под колоколом воздушного насоса, производит холод еще более значительный, чем испарение других сгущенных газов; при этом часть жидкости от охлаждения застывает в снегообразную массу, другая же часть образует прозрачные кристаллы; оба эти вещества составляют твердую форму закиси азота. Ртуть застывает в прикосновении с испаряющеюся жидкою закисью азота. Весьма характерен опыт единовременного горения и весьма сильного охлаждения, которое можно произвести посредством жидкой закиси азота: если в широкую трубку, например стеклянную, налить жидкой закиси азота и влить потом ртути, то последняя застывает, а если потом на поверхность жидкой закиси азота бросить зажженный уголь, то он горит весьма ярким пламенем. Это последнее **свойство поддерживать горение** многих тел весьма развито в закиси азота не только в жидком состоянии, но и в газообразном: тлеющая свеча или лучина воспламеняется в этом газе и горит ярким пламенем, как и в кислороде. Закись азота в газообразном состоянии неспособна к продолжительному вдыханию, но некоторые животные могут оставаться в ней в течение нескольких часов; введенная в дыхательные органы закись азота производит особый род опьянения, сопровождающегося оживленными движениями, почему этот газ, открытый в 1776 г. Пристлеем, и получил название увеселяющего газа. Закись азота легко разлагается на азот и кислород при действии жара, что совершается с окисью азота только с большим трудом и не вполне. Это обстоятельство, между прочим, объясняет уже то, что множество тел, не могущих гореть в окиси азота, напротив того, весьма легко горят в закиси; это зависит от меньшего жара, потребного для разложения закиси азота, чем окиси. Смесь первой с водородом взрывает точно так, как гремучий газ, причем образуется, конечно, газообразный азот: $N^2O + H^2 = H^2O + N^2$. Объем остающегося азота равен первоначальному объему взятой закиси азота и равен объему водорода, входящего в соединение с кислородом; значит, равные объемы азота и водорода в этой реакции замещают друг друга. Накаленные металлы также весьма легко разлагают закись азота; сера, фосфор, уголь горят в ней, хотя и не столь ярко,

как в кислороде. Замечательно то, что при горении в закиси азота развивается более тепла, чем при горении того же количества тела в кислороде, что и показывает совершенно ясным образом, что при соединении азота с кислородом для образования закиси азота произошло не выделение, а поглощение тепла, иначе бы неоткуда было взяться лишнему количеству тепла при горении в закиси азота. Если разлагают данный объем закиси азота металлом, например натрием, для чего может служить прибор, изображенный на фиг. 106, то по охлаждении и окончательном разложении остается совершенно такой же объем азота, какой имела закись его; следовательно кислород, так сказать, располагается между атомами в азоте, не производя при этом увеличения в объеме азота. Растворимость закиси азота в воде несравненно больше, чем окиси азота; закись азота требует для своего растворения 2 объема воды, тогда как окись азота требует по крайней мере 20 объемов воды. В этом мы видим подтверждение того общего правила, что растворимость газов в воде при равных условиях зависит от более или менее легкой сгущаемости газа в жидкость: закись азота как газ легко сгущаемый и растворяется несравненно более, чем окись азота — газ несгущаемый.

Фиг. 106. Разложение закиси азота металлическим натрием.

До сих пор не известны ни способы превращения закиси азота в высшие степени окисления, ни реакции двойного разложения, свойственные ей, отчего химическая история этого газа становится весьма мало ясною для нас. Известны только вышеупомянутые реакции разложения закиси азота, никаких других почти не исследовано.

Закись азота, имея характерный, довольно приятный запах и сладковатый вкус, производит при вдыхании после некоторого времени бесчувственность, почему и предложена как средство, заменяющее хлороформ при хирургических операциях, для произведения бесчувственности, или так называемой анестезии. Однако до сих пор пока ни она, ни другие степени окисления азота в технике прямо не употребляются.

Выводы. Кислород дает с азотом непрочные соединения, разлагающиеся жаром, металлами и другими веществами и действующие окислительно.

В присутствии щелочей и кислорода азотистые вещества иногда производят селитры, например $NaNO^3$, $Ca(NO^3)^2$.

Из селитр с серною кислотою выделяется азотная кислота HNO^3. Ее непрочный ангидрид N^2O^5 получается при действии хлора на азотносеребряную соль.

Азотная кислота, действуя на основания и щелочи, образует растворимые соли; действуя на многие углеродистые вещества, дает нитросоединения. В обоих случаях водород заменяется группою NO^2.

Соединения, заключающие этот остаток, при накаливании в присутствии C дают газы N и CO^2, вспышку и даже взрыв.

Азотная кислота легко окисляет большинство металлов, металлоидов и сложных тел, способных к соединению с кислородом. Сама она при этом дает окислы азота.

Чистая HNO^3 непрочна, кипит при 86°, с водою дает гидрат более прочный, кипящий при 123°.

Азотноватая окись NO^2 получается при разложении жаром азотносвинцовой соли и из окиси азота, соединенной с кислородом.

Она с водою разлагается на азотную кислоту и низшие окислы азота. Это есть бурый газ, сгущающийся на холоду в бурую жидкость, кипящую при 22°.

Азотноватому ангидриду не соответствует солей, а азотистому ангидриду N^2O^3 — соли состава MNO^2, получающиеся из селитр чрез раскисление при сплавлении с Pb, Cu.

Азотистый ангидрид очень непрочен, гидрата не дает, выделяется из азотистых солей кислотами как бурый газ, образуется из NO^2 и NO, сгущается на холоду в синюю жидкость, выделяет J из KJ, разлагается с водою на HNO^3 и NO.

Окись азота NO есть бесцветный некислотный газ, происходящий часто при окислении азотною кислотою разных веществ. Он не сгущается в жидкость, трудно разлагается жаром, горение поддерживает только при сильном жаре, с кислородом дает NO^2, в присутствии воздуха и воды превращает неопределенно большое количество SO^2 в H^2SO^4.

Закись азота N^2O происходит при накаливании азотноаммиачной соли. Газ — сгущаемый, растворимый в воде, поддерживающий горение.

Четырнадцатая глава

ЗАКОНЫ ОБЪЕМНЫХ ОТНОШЕНИЙ. ПОНЯТИЕ О ПАЕ И ЧАСТИЦЕ

Сличение состава окислов азота может служить, как уже упомянуто выше, весьма хорошим подтверждением закона кратных отношений, потому что, выразивши во всех соединениях азота количество последнего какою-либо постоянною величиною, найдем, что количества кислорода находятся в кратном между собою отношении. То же самое должно заметить и относительно водорода, входящего в эти соединения; например, на 14 частей азота в азотной кислоте заключается 1 часть водорода и 48 частей кислорода, а в аммиаке на 14 частей азота 3 части водорода. Следовательно, количества водорода, соединяющиеся с азотом, кратны друг другу, относятся как 1 : 3.

В подтверждение закона постоянства состава и понятия об определенных химических соединениях можно привести любое из рассмотренных нами соединений азота; так, например, аммиак резко уже отличается по своим свойствам от простой смеси водорода и азота, а закись азота от смешения азота и кислорода в той же пропорции. Особенно же резким подтверждением того громадного различия, которое происходит при образовании многих определенных химических соединений из их составных частей, может служить то изменение объемов в газообразном и парообразном состояниях, которое происходит при образовании таких соединений из их составных частей или при распадении соединений на те элементы, из которых они образуются. Из 2 объемов аммиачного газа по разложении (стр. 395) получается 4 объема смеси водорода с азотом. Значит, вещество газов претерпело коренную перемену, если из 4 объемов азота и водорода произошло только 2 объема аммиака. Непроницаемость и упругость газов нарушились.

Вопрос об объемных отношениях между веществами, вступающими в соединения для образования сложных тел, имеет

чрезвычайно важный интерес в химии, потому что газообразное и парообразное состояние тел представляет в физическом отношении наиболее простое состояние вещества и химические взаимнодействия в этом состоянии обыкновенно гораздо резче и яснее, чем во всяком другом. Замороженная кислота редко даже оказывает действие на основания; в жидком состоянии, вследствие подвижности частиц, замечается уже взаимнодействие, но и оно, нужно сказать, в большинстве случаев заметно тогда только, когда произведено разрежение жидких частей посредством растворения. Растворение в массе недеятельного вещества представляет как бы разрежение данного тела, представляет нечто подобное переходу в пар. В газообразном и парообразном состоянии тела, напротив того, реагируют обыкновенно с ясностью и определенностью. Сверх того, исследование отношения объемов газов и паров, соединяющихся между собою, дает выводы, весьма замечательные по своей простоте, и в своей упрощенной форме эти выводы напоминают наиболее простые законы природы. Рассмотрим этот вопрос в примерах и после этого сделаем уже вывод, относящийся к совокупности всех исследованных химических явлений.

Мы видели, что водород с кислородом соединяется таким образом, что на два объема первого приходится один объем второго. Совершенно такое же отношение объемов замечается в закиси азота; но ее нельзя уже получить, как воду, непосредственно из простых тел, в нее входящих, а есть возможность ее только разложить на азот и кислород. Закись азота составлена также из двух объемов азота и одного объема кислорода. Разлагая аммиак действием искр, замечают, что из него образуется один объем азота и три объема водорода. Так точно и каждый раз, когда сложное тело разлагают на элементы, из которых оно образовано, и когда измеряют объемы элементов, входящих в состав сложного тела, то оказывается, что объемы газов или паров, входящих в соединение, находятся в весьма простом, между собою кратном отношении. Над водою, закисью азота и проч. можно это доказать непосредственным наблюдением; в большей же части случаев такое непосредственное наблюдение весьма затруднительно, и в этом последнем случае приходится прибегать к весьма простым вычислениям, которые показывают, точно так же, как и непосредственный опыт, справедливость высказанного положения. Всякий знает, что объем тела пропорционален его весу и обратно пропорционален его плотности, и потому, разделяя для каждого из входящих в соединение тел весовое количество тела на плотность его в газообразном или парообразном состоянии, мы получим частные, которые будут

находиться между собою в таких отношениях, в каких находятся объемы простых тел, входящих в состав данного сложного тела; так, например, зная, что в окиси азота находится на 14 частей азота 16 частей кислорода, и зная, что удельные веса обоих этих газов суть 0.972 и 1.105, мы получим, что объемы, в которых азот и кислород соединяются для образования окиси азота, относятся между собою так, как $\frac{14}{0.972} : \frac{16}{1.105}$, или 14.40 : 14.48, т. е. почти как 1 : 1. Следовательно, в окиси азота находится соединение равных объемов азота и кислорода. Так точно каждый раз можно найти по вычислению объемов отношение между элементами, входящими в состав сложного тела, и такое исследование показывает, что всегда объемы химически соединяющихся тел в газообразном и парообразном состоянии или одинаковы между собою, или находятся в простых кратных отношениях. Это составляет первый закон, открытый **Гей-Люссаком.** Этот закон можно формулировать так: *Количества простых тел, вступающие в химическое соединение, или так называемые атомные веса тел, занимают при одинаковых физических условиях, в газообразном или парообразном состоянии, равные или кратные между собою объемы.* Этот же закон относится и к сложным телам, вступающим между собою в химическое соединение; так, например, один объем аммиачного газа соединяется с одним объемом паров хлористого водорода. Действительно, в образовании нашатыря NH^4Cl участвуют 17 весовых частей аммиака NH^3, который в 8 $^1/_2$ раз плотнее водорода, и 36 $^1/_2$ весовых частей HCl, пары которого имеют плотность в 18 $^1/_4$ раз бо́льшую, чем водород, как показали прямые определения. Разделяя веса на плотности, получаем, что объем аммиака NH^3 равен 2, точно так же и объем хлористого водорода $\frac{36.5}{18.25} = 2$. Следовательно, объемы соединяющихся здесь сложных тел равны между собою. Возьмем другой случай из рассмотренных в предыдущих главах. Как два объема водорода соединяются с одним объемом кислорода для образования воды, так же точно два объема окиси азота соединяются с одним объемом кислорода для образования азотноватого ангидрида. Здесь, как и при законе весовых отношений, нет никакого различия между тем, что наблюдается для простых тел, и тем, что происходит с телами сложными; так будет и впоследствии во всех отношениях, которые мы будем замечать; простое тело не выделяется какою-либо особенностью от сложных тел. Если простые тела, реагируя между собою, дают повод к явлениям известного рода, то совершенно такие же явления нередко наблюдают и в том

случае, когда сложные тела вступают во взаимнодействие. В существе природы, очевидно, нет различия между телами сложными и простыми; атомное построение тех и других должно быть, значит, если не тождественно, то по крайней мере сходственно. Принимая во внимание, что первый закон Гей-Люссака применяется не только к простым, но и к сложным телам, должно выразить его так: **реакции тел происходят между соизмеримыми объемами их паров.**

В только что приведенных примерах мы упоминали об объемах аммиака, окиси азота и других соединений азота; для того чтобы определить их, нужны сведения о плотности паров или газов этих сложных тел. Такие определения были сделаны несколько раз, и в прилагаемой вслед за этим таблице приведены численные наблюдения, добытые наиболее совершенными способами. Мы не приводили эти числа в тексте описания рассмотренных кислородных соединений азота и не будем делать этого впоследствии по той причине, что нахождение такой плотности паров, как мы увидим вскоре, может быть произведено с помощью химических формул.

Название газа или пара	Его состав	Наблюденная плотность по отношению: к воздуху	Наблюденная плотность по отношению: к водороду	По наблюдению
Аммиак	NH^3	0.597	8.5	Био и Араго
Закись азота . .	N^2O	1.527	22.05	Томсона
Окись азота . .	NO	1.041	15.03	Томсона
Азотноватая окись	NO^2	1.58	22.8	Девилля и Миллера
Вода	H^2O	0.623	8.996	Реньо

Здесь необходимо заметить, что во всех дальнейших соображениях принимаются во внимание только те плотности, которые остаются постоянными с температурою.[1]

Близ температуры кипения пары, особенно насыщенные, имеют обыкновенно другую плотность, расширяются иначе, чем при высших температурах, и тогда не представляют всех свойств газа. Все же законности, ниже выводимые, относятся только к совершенно газообразному состоянию тел. Пары многих веществ, нагретые немного выше температуры кипения (мало перегретые), уже представляют постоянную плотность, пары же других

[1] Т. е. плотность, определяемая при такой высокой температуре, когда пары расширяются, как газы воздух или водород. Если коэффициенты расширения пара и воздуха одинаковы, то веса равных их объемов изменяются с температурою одинаково и, следовательно, их отношение, выражающее плотность, остается с переменою температуры постоянным. Если же пар расширяется быстрее воздуха (около температуры кипения), то это отношение с повышением температуры уменьшается.

тел не скоро достигают таких температур. В этом отношении особенно замечателен азотноватый ангидрид.

Кипит он, как мы видели, около +22°, и тогда плотность его паров, по определениям Девилля и Мюллера, около 2.7 (по отношению к воздуху). При повышении температуры эта плотность уменьшается, а именно следующим образом: около 40° она равна 2.5, около 50° — 2.3, около 60° — 2.1, около 80° — 1.8, около 90 она равна 1.7, при 100° — 1.68, около 120° она близка на 1.7, около 150° становится почти постоянною и равною 1.58. Такое изменение плотности можно приписать изменению коэффициента расширения или перемене в основных свойствах ангидрида.

Можно думать, что он мало-помалу переходит в изомерную форму, подобно тому, например, как озон переходит в кислород. Это превращение совершается при нагревании в обоих случаях. Оба вещества при этом, не меняя состав, дают вещество с меньшею плотностью пара. Из озона, имеющего плотность 1.65, получается кислород, имеющий плотность 1.1. Можно думать, что из азотноватого ангидрида, имеющего при низких температурах плотность (вдвое большую) 3.16, получается вещество того же состава, плотности 1.58. В подтверждение этого изменения в азотноватой окиси можно привести то обстоятельство, что она в твердом виде бесцветна, сплавленная также мало окрашена и тогда еще сохраняет способность застывать; при нагревании пары ее, сперва слабожелтые, становятся мало-помалу темнобурыми и почти теряют даже прозрачность. При этом должно допустить, что тело плотности 1.58 даст пары бурого цвета, а имеющее плотность 3.16 (или другую высшую) бесцветно, и далее, что одно вещество в другое переходит с изменением температуры постепенно. Различие реакций азотноватого ангидрида с водою при низких и высоких температурах может также служить в подкрепление предположения о существовании двух изомерных тел состава NO^2. Одно из них, при низких температурах существующее, должно признать имеющим состав N^2O^4, потому, между прочим, что его пары тяжелее, и потому еще, что оно с водою разлагается на азотистую и азотную кислоты, другому же веществу должно придать состав NO^2.

Рассматривая с разных сторон вопрос о взаимных отношениях объемов соединяющихся тел, можно видеть в вышеприведенном законе подтверждение закона кратных отношений и даже можно вывести закон постоянства состава; действительно, например, из предыдущего закона следует, что один объем азота может соединяться с одним, двумя, с $^1/_2$, $^{11}/_8$ и т. д. объемами кислорода, что и требует закон кратных отношений. Исторически закон объемов и закон кратных отношений были открыты независимо друг от друга: один во Франции Гей-Люссаком, другой в Англии Дальтоном почти единовременно. Переводя на атомический язык, мы должны, следуя вышеприведенному закону, сказать, что атомные количества простых тел занимают или равные, или кратные между собою объемы.

При знакомстве с простотою отношений, замечаемою при соединении тел в газообразном виде, может показаться, что объемное выражение состава тел будет выгоднее и явственнее выражения состава тел по весу. Но, во-первых, не все тела переходят в пар; есть целые разряды таких соединений, которые вовсе не испаряются без разложения, как, например, соединения с кристаллизационною водою, соли, многие металлические соединения и др. Во-вторых, многие тела, как видно из примеров, представляют изменчивую плотность, а следовательно и объем. В-третьих, объемы газов меняются с изменением условий, тогда как веса остаются постоянными. В-четвертых, объемы соединяющихся газов только приблизительно кратны между собою, но не вполне в совершенно кратном отношении стоят между

собою; например на 2 объема водорода, входящего в состав воды, приходится 1.003 объема кислорода, потому что на 2 части водорода по весу приходится 16 частей кислорода, который в 15.96 раз плотнее водорода. Полученные числа относятся между собою почти как 2 : 1; но не вполне точно как 2 : 1. Точнейшие наблюдения, сделанные в этом отношении, показывают, что для газов наиболее совершенных, т. е. наиболее удаленных от сжатия в жидкость, кратность отношения ближе всего наблюдается в действительности; но для паров, представляющих близость к температуре кипения, и для газов, недалеких от сгущения, т. е. легко сгущающихся, эти отношения дальше от кратности; должно думать, что при какой-то чрезвычайно высокой температуре, когда газы будут следовать закону Мариотта и будут одинаково расширяться с температурою, эти отношения будут тогда действительно математически точны; но при тех условиях, в которых нам приходится наблюдать пары и газы, эти отношения только приблизительны. Разности же, замечаемые в этом отношении, должно признавать в настоящее время гораздо большими возможных погрешностей наблюдения. В отличие от изменчивого и трудно уловимого объемного отношения тела — весовые их количества определяются легко и точно, и притом находимые весовые отношения совершенно точны. Так, например, закон кратных отношений вполне точен, и замечаемые отступления все могут быть объяснены неизбежными погрешностями наблюдения. Весовые отношения наблюдаются непосредственно и с большою точностью при помощи весов; сведения же об объемных отношениях соединяющихся тел или вычисляются с помощью разнообразных допущений, или требуют разнородных предварительных определений, или же для совершенно точных непосредственных наблюдений объемных отношений необходимо большое число сложных приборов и гораздо более времени. Сверх всего этого, первый и основной закон всей химии, именно закон вечности вещества, относится только к весам: газообразный объем может исчезнуть, уменьшиться, дойти до весьма малой величины чрез сжатие и сгущение в жидкое и твердое состояние; словом, объем есть величина весьма непостоянная, зависящая от многих условий, давления и температуры, тогда как вес остается при всех этих объемных изменениях совершенно один и тот же и потому представляет возможность такой проверки и такой точности, какая при измерении объемов и при исследовании объемных отношений тел решительно невозможна, по крайней мере во многих случаях.

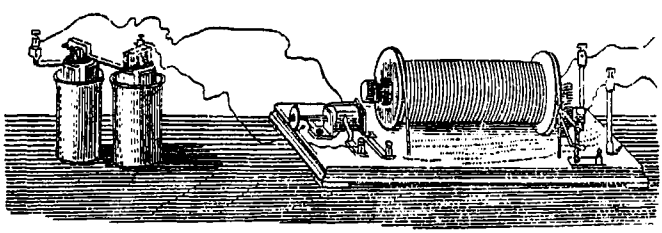
Хотя и следует, судя по высказанному, выражать отношения тел весом, а не объемами, тем не менее та реальная простота, которая существует в отношениях объемов, должна быть принята во внимание при выражении сущности химических явлений. Этого и достигают в новое время, принимая известные веса атомов тел и выражая посредством формул состав тел таким образом, что химическая формула показывает сразу объемные отношения, существующие между газами и парами, входящими в соединение. Состав воды H^2O прямо показывает, что два объема водорода в ней соединяются с одним объемом кислорода, хотя первоначальное значение этой формулы и было только весовое; состав аммиака NH^3 точно так же показывает нахождение в нем одного объема азота и трех объемов водорода; состав окиси азота NO показывает равные объемы входящих газов; в закиси азота N^2O то же самое, что в воде, и т. д. Таким образом химическая формула, составленная в ее современной форме, выражает единовременно и весовое отношение тел, входящих в состав сложного вещества, и объемное отношение; это есть выгода незаменимая и представляющая во многих отношениях неожиданную прежде простоту. Но кроме этой простоты, формулы, которые мы употребляем, имеют еще и

другое значение, несравненно высшее, если можно так выразиться, как увидим дальше.

В предшествующих соображениях и выводах дело шло только *об отношении объемов составных частей между собою;* теперь же обратимся к рассмотрению отношения, существующего между объемами составных частей и сложного тела, которое из них происходит. Для того чтобы видеть такое отношение, можно иногда пользоваться непосредственным наблюдением; так, например, чтобы узнать, какой объем занимает вода, образованная одним объемом кислорода и двумя объемами водорода, можно пользоваться прибором следующего устройства. Стеклянная трубка *ED*, изогнутая, как показывает фигура [108], в виде буквы *U* (как в вольтаметре), имеет одну ветвь *D* запаянную, а другую открытую. Она снабжена в своей запаянной ветви проволоками, как эвдиометр. Такую трубку наполняют ртутью и потом некоторым небольшим объемом гремучего газа, полученного посредством разложения воды, следовательно содержащего в трех своих объемах два объема водорода и один объем кислорода. После этого трубку, содержащую газ, окружают другою стеклянною же трубкою и в пространство между стенками обеих трубок впускают пар вещества, кипящего выше 100°, т. е. выше температуры кипения воды: для этого можно взять амиловый спирт, темпартура кипения которого 132°. При этом в колбе *A* кипит этот амиловый спирт, и пары пропускают в вышеназванное пространство между стенками трубок. Пары амилового спирта проходят из пространства, окружающего газ, чрез газопроводную трубку *B* в холодильник *C* и в нем сгущаются. Чрез это гремучий газ нагревается до температуры 132°. Когда объем его перестанет изменяться, тогда газ, значит, принял температуру пара. Тогда измеряют объем газа. Пусть этот объем будет *V*, значит в нем находится $\frac{V}{3}$ кислорода и $\frac{2V}{3}$ водорода. Перед этим измерением объема необходимо из открытой ветви прибора убавить столько ртути посредством крана *R*, чтобы уровень ртути в обеих ветвях аппарата был одинаков, для того чтобы давление, под которым измеряется газ, было обыкновенное, атмосферное. Тогда прекращают пропускание паров, вливают в свободный конец прибора ртуть, этот конец запирают и производят взрыв,[1] — образуется вода,

[1] Мы не упоминаем здесь о тех предосторожностях, какие необходимо *соблюсти при взрыве*, они были указаны в главе 8.

которая сгущается в жидкость. Требуется узнать: какой объем занимают пары образовавшейся воды? Для этого снова пропускают пары амилового спирта чрез пространство между стенками трубок, и вся образовавшаяся вода превращается в пар, имеющий такую же температуру, как и измеренные газы. Пред измерением этого объема опять приливают в открытый конец столько ртути, сколько требуется для того, чтобы уровень в обеих ветвях прибора был одинаков, — оказывается, что объем образовавшейся воды равен $\frac{2V}{3}$, т. е. равен объему водорода, заключающегося в воде. Следовательно, объемный состав воды должен

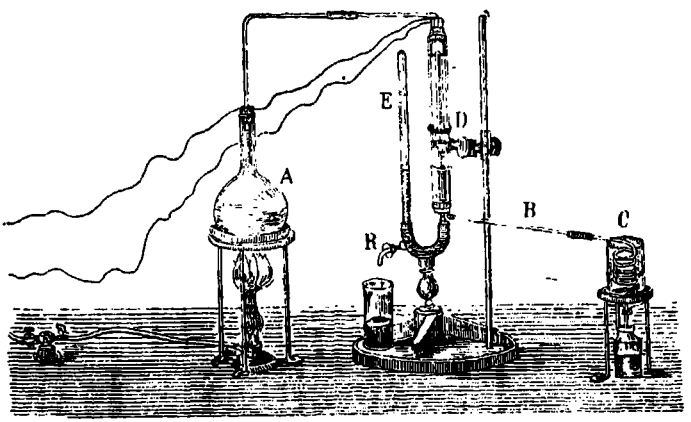


Фиг. 107. Гальванические пары, служащие для действия румкорфовой спирали, назначенной для взрыва в приборе фиг. 108. [1/14].

быть выражен таким образом: два объема водорода соединяются с одним объемом кислорода для образования двух объемов водяного пара. Для тел, имеющих при обыкновенной температуре газообразную форму, такое непосредственное наблюдение иногда весьма легко, например для аммиака, окиси и закиси азота; так, например, для определения объемного состава закиси азота можно взять прибор, подобный предыдущему, наполнить его закисью азота и пропустить ряд электрических искр, предварительно измеривши объем взятого газа; оказывается, что два объема закиси азота дают три объема газов, именно: два объема азота и один объем кислорода; следовательно, закись азота составлена точно так же, как вода: два объема азота и один объем кислорода дают два объема закиси азота. Разлагая аммиак, замечают, что он составлен таким образом, что два объема его дают один объем азота и три объема водорода; два объема окиси азота составлены таким образом, что в них входит один объем кислорода и один объем азота.

Для большинства тел такое непосредственное определение чрезвычайно затруднительно и не может быть ясно показано;

но совершенно того же результата можно достигнуть, как указано выше, для нахождения предшествовавшего закона посредством вычисления, зная плотность тел, входящих в состав. В самом деле, зная плотность водяного пара, можно вычислить объем, который занимает этот пар. Непосредственные наблюдения, сделанные Гей-Люссаком, Ренье и другими, показывают, что плотность водяного пара в 9 раз больше плотности водорода; следовательно, мы можем вычислить объем, который занимает



Фиг. 108. Прибор, служащий для показания объема, занимаемого водяным паром. [1/14].

водяной пар в отношении к объемам газов, в него входящих. Две весовых части водорода занимают два объема, 16 весовых частей кислорода занимают один объем, потому что кислород в 16 раз тяжелее водорода, а образующиеся из них 18 весовых частей водяного пара занимают два объема, потому что водяной пар в 9 раз тяжелее водорода. Из такого вычисления выходит то же самое, что и из непосредственного наблюдения, т. е. что два объема водорода и один объем кислорода дают два объема водяного пара. Точно так же можно найти для азотноватого ангидрида, что он составлен из одного объема азота и двух объемов кислорода, дающих два объема азотноватого ангидрида.

Разнообразные сличения, сделанные с помощью непосредственных наблюдений и вычислений, пример которых тотчас был указан, привели Гей-Люссака к тому заключению, что *объем образующегося тела в газообразном и парообразном состоянии всегда находится в простом кратном отношении* не только

к объему каждой из составных частей, входящих в него, но и к сумме объемов всех простых тел, его образующих. Это есть **второй закон Гей-Люссака,** показывающий простоту объемных отношений, существующих для сложных тел совершенно в таком же роде, как и для простых тел, входящих во взаимное соединение между собою. Не только, значит, элементы, образующие данное тело, но и самое образующееся вещество представляет простоту в отношении объемов пара и газа.

Этот второй закон объемов можно считать следствием первого закона. Первый закон требует простоты отношения между объемами соединяющихся тел A и B. Чрез соединение происходит тело AB. Оно, по закону кратных отношений, может соединяться не только с телами C, D и пр., но и с A, и с B. При этом новом соединении объем AB, соединяющийся с объемом A, должен находиться к нему в простом кратном отношении; следовательно, объем сложного тела AB находится в простом отношении к объему своих составных частей. Поэтому можно принять только один закон объемов. Мы увидим далее, что третий закон объемов также может соединить в себе оба первые закона.

На основании предыдущего легко узнать то сжатие, которое происходит с объемами (паров и газов), когда из каких-либо составных частей происходит сложное тело, т. е. сжатие, соответствующее данной реакции соединения между телами. Сжатием условимся называть отношение между объемами действующих тел и происходящих или, что все равно для образования сложного тела, отношение между объемами элементов, в него входящих, и объемом самого вещества в газо- и парообразном состоянии. Таким образом легко найти, что сжатие при образовании воды, закиси азота, азотноватого ангидрида и озона (стр. 318) равно $\frac{3}{2} = 1\,{}^1/_2$, т. е. три объема газов дают два объема составленного из них тела; при образовании окиси азота сжатие равно $\frac{2}{2} = 1$, следовательно сжатия не происходит; при образовании аммиака сжатие равно $\frac{4}{2} = 2$, следовательно объем элементарных тел в два раза больше объема самого аммиака; при образовании азотной кислоты сжатие, вероятно, равно $\frac{5}{2}$, и т. д. Вообще же, когда из элементов происходит сложное тело, то или не замечается сжатия, или оно существует, но не замечается расширения; объем действующих тел в этом случае или равен объему происходящего тела, или его превышает. При разложениях, когда из одного тела происходит несколько простых, замечается, конечно, противоположное отношение.

В дальнейшем изложении мы и станем называть **соединением** или присоединением такие реакции, при которых замечается сжатие, т. е. уменьшение в объемах пара или газа; **разложением** или распадением будем называть реакции, при которых происходит расширение, а те реакции, при которых в парообразном или газовом состоянии не происходит изменения объемов (конечно, если объемы сравниваются при одном давлении и одной температуре), будем называть **замещениями** или перемещениями, или двойными разложениями. Поэтому переход кислорода в озон есть реакция соединения, образование закиси азота из кислорода и азота будет также соединение, а образование из них окиси азота — перемещение. Действие кислорода на окись азота есть соединение и т. д. Такое определение точно и последовательно, хотя и не всегда применимо, потому что для многих тел не существует перехода в пар, а потому их объема в этом состоянии мы непосредственно не знаем.

Степень сжатия, происходящего при образовании химических соединений из элементов, дает нередко возможность очень ясно видеть ту степень изменения в химическом характере, которая происходит при образовании вещества: в тех случаях, когда происходит сжатие, свойства такого сжатого соединения весьма далеки от свойств тел, в него входящих; оттого аммиак ни по физическим свойствам, ни по своему химизму не напоминает собою элементов, в него входящих: в парообразном состоянии произошло сжатие, следовательно сближение частей, расстояние между атомами уменьшилось, и из газообразных веществ происходят тела жидкие или легко сгущаемые газы. Оттого и закись азота, происшедшая сгущением из двух постоянных газов, есть вещество, довольно легко превращающееся в жидкость; оттого азотная кислота, образованная из элементарных тел, составляющих газы постоянные, есть тело жидкое. Напротив того, окись азота, происшедшая без сжатия, распадающаяся без расширения, осталась несгущаемым газом, как азот и кислород.

Чтобы получить при сведении о сжатии понятие о химической природе вещества, необходимо, сверх того, знать количество тепла, отделяющееся при образовании этого сложного тела; если оно велико, как, например, при образовании воды, то в происшедшем теле исчезает или значительно уменьшается энергия элементов, в него входящих; напротив того, если количество тепла, отделяющееся при образовании тела, невелико, или даже если происходит поглощение тепла, как при образовании закиси азота, тогда энергия элементов не нарушается или изменяется только незначительно; оттого, несмотря на сжатие,

закись азота поддерживает горение. Очень вероятно, хотя полных сведений не имеется, что при образовании азотной кислоты, перекиси водорода, озона и др. или не происходит выделения тепла, или происходит даже поглощение его. Должно думать, что чрез дальнейшее изучение этих отношений тел можно будет достигнуть весьма важных законов химии. В случае замещения обыкновенно основные свойства входящих веществ мало меняются. Так, из известных нам примеров, окись азота произошла чрез замещение, т. е. без сжатия, а она есть газ несгущаемый, как и те элементы, которые в нее входят.

Из предыдущего можно вывести одно общее замечание, что объемы действующих газов и паров находятся в простом друг к другу отношении; но рождается вопрос: нет ли какого-либо однообразного отношения между объемами тел, друг на друга реагирующих? Когда количество хорошо известных примеров значительно, тогда можно задать себе этот вопрос, весьма существенный в химии, и решить его посредством рассмотрения большого числа подробно изученных примеров. Подобный вопрос задали себе Ампер, Авогадро и Жерар. Решить его на основании немногих примеров нет возможности; если бы мы, например, желали узнать, в каком объеме действуют друг на друга кислород и азот, то мы бы встретили весьма важное затруднение в том отношении, что взаимнодействие этих тел чрезвычайно затруднительно, ведет хотя не прямо, но косвенно к образованию многих тел, друг в друга взаимно превращающихся, и потому не нашли бы решительного ответа. Наблюдая затем взаимнодействие водорода с кислородом, мы не могли бы решить, какое из соединений, известных нам — вода или перекись водорода, — сначала образуется чрез взаимнодействие этих тел. Мы могли бы решить, что вода составляет непосредственный результат такого взаимнодействия, наблюдая прямо представляющийся факт образования воды. Однако, соображая свойства перекиси водорода, мы должны думать, что перекись водорода, если бы и образовалась, должна была бы разрушиться той высокой степенью жара, которая происходит при взаимнодействии кислорода с водородом.[1] Из перекиси водорода должны образоваться вода и кислород, и вся перекись водорода до самых последних следов должна при этом взаимнодействии разрушиться и дать

[1] Не должно забывать, что степень жара, развиваемого горящим водородом, выше той, при которой вода разрушается. Однако при этом она образуется. Из этого следует, что кислород не сразу соединяется со всем водородом, а соединение идет последовательно: сперва, когда температура высока, часть элементов соединяется, потом при понижении температуры новая часть и т. д. Об этом будет говориться в главе о горении.

воду, останутся разве только малые следы ее, не исчезающие от разлагающего действия жара. Такие следы, действительно, очень часто наблюдаются при многих процессах окисления. Очень может быть, значит, что водород с кислородом первоначально образуют перекись водорода, точно так же как, может быть, азот с кислородом первоначально образует окись азота, которая уже дальше переходит в азотистый, азотноватый и азотный ангидриды при действии на избыток кислорода, остающегося в начале ее образования. Таким образом над немногими примерами реакций простых тел нам нельзя решить вопроса, заданного Ампером, Авогардо и Жераром, потому что мы имеем примеры тел, дающих несколько степеней соединения. Для того чтобы решить этот вопрос с положительностью, нужно избрать такие случаи, в которых тела, прямо взаимно соединяясь, дают только одну степень соединения и никаких других не образуют. Такие только соединения могут дать положительный ответ. Примеры их уже в некоторых случаях известны нам; так, аммиак соединяется с азотною кислотою только в одну степень соединения, именно в азотноаммиачную соль NH^3NHO^3; точно так же аммиак соединяется с хлористым водородом и многими другими кислотами. Исследование объемных отношений таких соединений показывает, что при этом реакция происходит между равными объемами тел. Точно так же, когда мы представляем, что аммиак реагирует с водою, образуя водную окись аммония NH^3H^2O, реагируют равные объемы в парообразном состоянии аммиака и воды. Далее мы увидим множество примеров того, что взаимнодействие происходит только один раз между телами; так, хлор с водородом образует только одну степень соединения, и реакция происходит между равными объемами обоих газов. То же относится до реакции между бромом и водородом. В тех же случаях, когда происходит несколько степеней замещения, в низшей из них всегда замечается, что равные по объему количества тел взаимно реагируют; так, например, хлор способен реагировать с болотным газом в разных объемных отношениях: на один объем болотного газа приходится 1, 2, 3, 4 объема хлора. Все такие случаи, в которых два тела реагируют между собою несколько раз, могут быть рассматриваемы как ряд последовательных реакций: сперва, например, происходит взаимнодействие между одним объемом болотного газа и одним объемом хлора, на образующееся тело действует вновь хлор и т. д., и в этих последовательных реакциях действительно замечается справедливость приведенного представления о ходе реакций. Таким образом изучение огромного ряда реакций привело к следующему ответу на заданный вопрос:

тела, реагирующие друг на други, занимают в газообразном и парообразном состоянии равные или одинаковые (приблизительно, конечно) объемы. Этот закон предугадывали Ампер и Авогадро, но Жерар его высказал, он вывел его следствия и применил к химии, хотя и не придавал, повидимому, своему открытию того высокого значения, какое выяснено его последователями. Оттого-то этот закон называют **законом Жерара.**

Ампер и Авогадро смотрели на предмет преимущественно с физической стороны. Их воззрение может быть формулировано следующим образом: в равных объемах паров и газов находится одинаковое число атомов, или частичек тел, друг с другом соединяющихся или друг на друга действующих. Если мы посмотрим только на то, что сказано две страницы тому назад относительно сжатия, замечаемого при образовании сложных тел, рассмотренных уже нами, то мы увидим в этом чрезвычайно резкий пример справедливости вышесказанного закона, заметив, что образующиеся объемы воды, аммиака, окиси и закиси азота, азотной кислоты, озона и тому подобных тел, несмотря на различную степень сгущения, происходящую при их образовании, занимают все два объема, т. е. формулы всех этих тел (определяющие количества тел, вступающих в реакцию) все отвечают одному и тому же объему в газообразном и парообразном состоянии. Выражая такими формулами количества тел, вступающих в химические реакции, мы должны будем, на основании закона Жерара, формулы эти так составлять, чтобы они отвечали равным объемам. Эти равные объемы, судя уже по вышеприведенным формулам, будут вдвое более объема, занимаемого одним паем кислорода или водорода. Таким образом, сопоставляя понятия о химических формулах и об объемах действующих тел с законом Жерара, мы должны требовать, чтобы формулы тел выражали вес их, вступающий в химические реакции, и объем вдвое больший, чем объем одной весовой части водорода или 16 весовых частей кислорода. Те количества тел, которые вступают в химические реакции, называют **частицами,** а вышеприведенные **формулы**, выражающие эти количества, — **частичными**. Значит, частицы тел, или так называемые молекулы их, занимают в парообразном состоянии равные объемы, хотя их составные части и занимают весьма неодинаковые объемы. Из понятия о способах вычисления объемных отношений, очевидно, следует, что можно по формуле тела тотчас вычислить тот объем, который свойствен его парам, зная плотность этих паров. Если чрез P означим вес, соответствующий формуле, и чрез D плотность паров данного тела, то, по вышеприведенному отношению, для всех частичных формул будем иметь следующее

простое отношение, принимая для плотностей воздух за единицу:

$$\frac{P}{D} : \frac{1}{0.0693} : \frac{16}{1.1056} = 2 : 1 : 1.$$

Здесь $\frac{1}{0.0693}$ означает относительный объем одной весовой части водорода, а $\frac{16}{1.1056}$ объем пая кислорода. Это отношение может быть выражено таким образом:

$\frac{P}{D} = 2 \cdot \frac{1}{0.0693} = \frac{2.16}{1.1056}$, или приблизительно: $\frac{P}{D} = 28.8 \ldots$

Если же для выражения плотностей за единицу примем водород, как и для выражения веса тел, вступающих в соединение, то получим:

$$\frac{P}{D} : \frac{1}{1} : \frac{16}{16} = 2 : 1 : 1,$$

или

$$\frac{P}{D} = 2, \text{ или } P = 2D, \text{ т. е. } D = \frac{P}{2}.$$

Следовательно, вес частицы равен двойной плотности пара, выраженной по отношению к водороду.

Справедливость этого можно видеть из прилагаемой таблицы, где в третьем столбце обозначены плотности паров, вычисленные на основании тотчас приведенного уравнения, из которого ясно, что $D = \frac{P}{2}$, а в четвертом столбце указаны плотности паров по непосредственным наблюдениям разных лиц.

Названия тел	Формула и вес, ей соответствующий	Плотность, вычисленная по уравнению $D = \frac{P}{2}$	Наблюденные плотности, принимая плотность водорода за единицу
Вода	$H^2O = 18$	9	8.996
Аммиак . . .	$NH^3 = 17$	8.5	8.56
Азотноватый ангидрит . .	$NO^2 = 46$	23	22.8
Окись азота .	$NO = 30$	15	15.03
Закись азота .	$N^2O = 44$	22	22.05

Из той близости, которая замечается между вычисляемыми и наблюдаемыми плотностями, видна даже при небольшом числе

примеров тел, знакомых нам, справедливость следствий, выводимых из понятия о частице. Для самого вывода служили Жерару многочисленные примеры летучих соединений углерода. С ними мы познакомимся в следующих главах; полное же изучение их, по сложности предмета и по укоренившемуся обычаю, составляет предмет особой части химии, называемой органическою. Между углеродистыми веществами известно множество летучих соединений и притом таких, которые вступают во многие своеобразные реакции и тем дают возможность узнать отношение между объемами реагирующих тел. Для всех их оказывается верным закон Жерара, а потому вычисленная и наблюденная плотности одинаковы.

Как второе следствие Жерарова закона, можно принять, что существует распадение в тех случаях, когда объем паров, соответствующий весовому количеству тела, вступающего в реакции, более, чем объем двух весовых частей водорода. Представим себе, что мы определили бы плотность водяного пара при температуре выше 1000°, когда вода, если не вся, то по крайней мере отчасти, распалась на водород и кислород. Плотность такой смеси, или гремучего газа, менее плотности воды, а именно она равна 6 (по отношению к водороду), потому что 1 объем кислорода весит 16 и 2 объема водорода — 2, следовательно 3 объема гремучего газа — 18, а один объем весит 6, тогда как плотность водяного пара равна 9. Мы бы могли счесть такое явление за отступление от жерарова закона, потому что знаем, что вода вступает в реакции в количестве 18 (или 9, или 36 и т. д.) весовых частей, например с K, NO^2, с безводной содой, SO^3 и т. д. Однако такое заключение не было бы верно. Если бы потребовалось доказать, что при 1000° вода разлагается, то это можно сделать с помощью диффузии чрез пористые тела, как описано на стр. 194. Для воды, конечно, не может и явиться сомнения, потому что плотность ее паров соответствует закону при всех температурах, не достигающих 800—1000°. Но есть не мало тел, разлагающихся тотчас при испарении, существующих только в твердом и жидком виде, но не в состоянии пара. Таковы, например, все соли, все гидраты или определенные растворы, имеющие постоянную температуру кипения (глава 4), все соединения аммиака, например все аммиачные соли и т. д. Определения плотностей их пара, сделанные Бино, Девиллем и другими, показывают, что они отступают от закона Жерара. Так, нашатырь NH^4Cl имеет плотность пара, близкую к 13 (по отношению к водороду), а между тем его частица не менее NH^4Cl, т. е. 53.5, отчего плотность пара должна быть, по закону, близка 27. Частица нашатыря не менее NH^4Cl, потому что она

происходит из частиц NH^3 и HCl, заключает один пай N и Cl, следовательно не может быть делима (не может быть $N^1/_2H^2Cl^1/_2$), в реакции (например с KHO, с NHO^3 и т. п.) вступает с частицами других тел, всегда в количестве не меньшем 53.5 весовой части и т. д. Вычисленная плотность (27) здесь в два раза более наблюденной (13) плотности. Происходит это от разложения нашатыря при испарении на NH^3 и HCl. Наблюдаемая плотность есть плотность не нашатыря, а смеси NH^3 и HCl, которая и должна быть близка к 13, потому что плотность NH^3 равна 8.5, а HCl равна 18.2, плотность их смеси (в равных объемах) должна быть 13.3.[1] Это распадение паров нашатыря было доказано (Танн), так же как и распадение воды (стр. 194), с помощью пропускания паров его чрез скважистое тело (стр. 403).

В дальнейшем изложении будут приведены и некоторые другие следствия, вытекающие из понятия о частице (например, понятия об основности кислот, о пределе соединений, полимерности и др.), теперь же укажем на способ точного избрания величины пая или атомного веса, основанный на применении к делу понятия о частице.

Для этого рассмотрим известные уже нам соединения вновь, по отношению весовому. Мы видели, что с одною частью водорода соединяется или 16, или $\frac{16}{2}$ весовых частей кислорода; вообще же $16\frac{n}{m}$, где n и m суть числа целые и притом не очень большие. Точно так же мы знаем, что с одной частью водорода соединяется $\frac{14}{3}$ частей азота.

По закону кратных отношений мы можем думать, что с одной частью водорода может соединиться вообще $14\frac{n}{m}$ частей азота. Если азот соединяется с кислородом, то на $16\frac{m}{n}$ частей кислорода приходится $14\frac{n}{m}$ частей азота. То же самое мы заметим впоследствии и для всех других взаимных соединений простых тел для образования из них тел более сложных; так, например, мы видим в азотной кислоте на одну весовую часть водорода 14 весовых частей азота и 3×16 весовых частей кислорода. Подобное отношение в весах соединяющихся тел было, так сказать, предугадано из допущения атомического представле-

[1] Такое объяснение для нашатыря и других случаев отступления было указано мною в 1856 г. в моем сочинении «Удельные объемы», стр. 99.

ния об строении вещества (стр. 345), но оно может быть выведено и совершенно независимо от этого представления как результат сравнения анализов разных соединений. Тогда подобная законность отношения между количествами тел, вступающих в химические соединения, называется **законом пая.** Помня закон кратных отношений и называя паем одно из количеств веществ, соединяющихся с одною весовою частью водорода (так, например, назовем паем кислорода число 16), мы можем выразить закон следующим образом: если простые тела соединяются с одною частью водорода в отношениях $1 : A : B : C : D$ и т. д., то эти простые тела, взаимно соединяясь, будут представлять весовые отношения $A : B : C : D$ и т. д., или пай тела, найденный по соединению его с одною весовою частью водорода, будет выражать весовое количество вещества, вступающее в соединение с паем каждого другого тела. Закон паев для краткости можно выразить еще следующим образом: вещества соединяются между собою в определенных, им свойственных весовых количествах или паях. При этом постоянно необходимо иметь в виду закон кратных отношений, т. е. то обстоятельство, что паи разных тел могут соединяться не только по одному, но и по несколько раз, в нескольких различных простых отношениях. Переводя на язык атомистического учения, мы получим следующее выражение закона паев: атомный вес, выражающий количество вещества, соединяющегося с водородом, показывает количество вещества, вступающее в соединение с атомными весами всех других простых и сложных тел. Мы видели уже, рассматривая атомное учение, что для выбора атомного, или пайного веса каждого простого тела приходится избирать одно из разных кратных весов, в которых данное тело вступает или может вступать в соединение с водородом или другим элементом, атомный вес, или пай, которого условно принимается равным единице или какой-либо другой условной величине. Так, например, для азота можно было бы выбрать за вес атома, или пая, 14, 28 и проч., почему одна весовая часть водорода в аммиаке соединена с $\frac{14}{3}$, в азотной кислоте с 14 частями и т. д. азота. Объемные законы стесняют этот выбор так, что дают возможность отыскать точным образом между различными кратными весовыми количествами тела, вступающего в разные химические соединения, одно определенное число, которое и можно поэтому считать атомным весом, или паем, тела. Выбор этот можно сделать, строго пользуясь понятием о частице и не прибегая к каким-либо особым предположениям. Постараюсь изложить тот путь, каким этого можно достичь.

Химия занимается исследованием изменений, свойственных телам. Одно из понятий, выводимых ею, состоит в том, что тела действуют друг на друга в определенных отношениях, называемых частицами. Сличение частичных количеств тел, т. е. количеств тел, реагирующих друг на друга, показывает, что эти количества в парообразном состоянии занимают одинаковый объем. Представим же себе, что все исследуемые нами тела находятся в состоянии пара при одинаковых физических условиях; возьмем равные объемы этих паров и сличим их состав по весу. Для того чтобы достигнуть этого, можно идти путем вычисления или прямого опыта. Проследим только первый способ, потому что мы уже знаем, что путь вычисления (при знании весов и плотностей) ведет к тому же результату, к какому приводит и непосредственное наблюдение. Возьмем по 11.165 л (т. е. 11 165 $см^3$) известных уже нам газо- и парообразных тел при 0° и 760 мм давления. 11.165 л воздуха при этих условиях весят 14.38 г, потому что кубический сантиметр воздуха весит 0.001293; 11.165 л. водорода весят 1 г, кислорода — 16 г, азота — 14 г, паров воды — 9 г, закиси азота — 22 г, окиси его — 15 г, аммиака — 8.5 г, азотноватой окиси — 23 г, азотной кислоты [1] — 31.5 г. Эти числа находятся очень просто, умножая плотность газа или пара, взятую по отношению к воздуху, на вес, соответствующий 11.165 л воздуха; они представляют плотность пара, взятую по отношению к водороду; потому что 11.165 л водорода весят 1 г (1 л водорода весит 0.089 578 г; стр. 214). Определим теперь содержание кислорода, азота и водорода в названных телах. Зная процентный состав этих тел, легко найти содержание каждого элемента в данном количестве сложного тела. Так, например, зная, что в 100 частях воды находится 88.888 кислорода, найдем, что в 9 г воды заключается 8 г кислорода, а следовательно 1 г водорода. Точно так же и для всех рассмотренных нами сложных тел найдем, что в 11.165 л пара или газа этих тел находятся следующие весовые количества элементарных тел.

Рассматривая эту таблицу [см. стр. 482], мы видим, что количество водорода равно или 0.5 (как в азотной кислоте), или 0.5×2 (в воде), или 0.5×3 (в аммиаке). Точно так же для кислорода замечаем, что количество его равно 8 (в воде, закиси и окиси азота), или 8×2 (в азотноватом ангидриде), или 8×3 (в азотной кислоте), и количество азота равно или 7 (в азотной кислоте, азотноватом ангидриде, в аммиаке и в окиси азота), или 7×2 (в закиси азота).

[1] Плотность паров азотной кислоты не была наблюдаема, берем число теоретическое, зная вес частицы азотной кислоты.

Название сложного тела	Вес 11.165 л газа или пара при 0 и 760 мм давления	Весовое количество в 11.165 л граммов		
		водорода	кислорода	азота
Водород	1	1	0	0
Вода	9	1	8	0
Аммиак	8.5	1.5	0	7
Азотная кислота	31.5	0.5	24	7
Азотноватый ангидрид	23	0	16	7
Окись азота . .	15	0	8	7
Закись азота . .	22	0	8	14
Азот	14	0	0	14
Кислород . . .	16	0	16	0

Таким образом в этом должно видеть подтверждение закона кратных отношений. Сколько бы мы подобного рода исследований ни сделали, всегда найдем, что в 11.165 л водородистых соединений находится никак не менее 0.5 г водорода, во всех кислородных соединениях не менее 8 г кислорода, а в азотистых не менее 7 г азота и что всегда в 11.165 л всех соединений этих тел входит то же количество вещества, умноженное на целое и положительное число; следовательно, эти количества водорода, кислорода и азота суть наименьшие количества, входящие в 11 165 $см^3$; они и суть, значит, неделимые количества этих простых тел, входящие в частицы всех сложных тел, ими образованных, значит и суть атомы, т. е. неделимые количества, могущие быть взятыми по несколько раз, но не по частям. Таким образом мы получим следующее определение пая или атомного веса простого тела: **пай, или атомный вес, есть наименьшее весовое количество простого тела, входящее в частицы его соединений.** Если возможно определение атомного, или пайного веса, так, конечно, только относительное, или принимая для веса пая известного элемента определенную величину, или исходя из известного объема частицы при известной температуре и давлении. Обыкновенно исходят из пая водорода, принимая его за единицу. По предыдущему ясно, что, принимая пай водорода за единицу (например за 1 г), мы получим пай кислорода равный $\frac{8}{0.5} = 16$ и азота $\frac{7}{0.5} = 14$; тогда при 0° и 760 мм давления граммовый вес частицы тела занимает объем 22.33 л.

Как закон частиц содержит в себе понятия, выражаемые законами Гей-Люссака, так в законе паев заключаются законы

и постоянства состава и кратных отношений. В основе всех химических знаний об определенных соединениях лежат понятия, выражаемые этими законами.

Описанным путем можно найти пайные веса простых тел, входящих в газообразные или летучие соединения. Нужно, очевидно, исследовать не одно, а несколько соединений данного простого тела, чтобы найти вес его пая, или его атомный вес, чтобы можно было отыскать наименьшее количество, входящее в соединение. В тех случаях, когда не известно ни одного летучего соединения, необходимо отыскать частичный вес соединений данного тела, исследуя их реакции, и притом необходимо избирать такие реакции, при которых происходило бы только одно взаимнодействие, а если оно происходит несколько раз, то нужно выбирать такие реакции, в которых это взаимнодействие совершается между частицею какого-нибудь тела и наименьшим количеством исследуемого вещества. Так, например, вес частицы азотноаммиачной соли нельзя определить по объему пара, потому что она в пар не переходит, но этот вес можно найти из реакции образования и распадения этого вещества, потому что одна частица азотной кислоты соединяется с одной частицей аммиака для образования азотноаммиачной соли; сверх того, элементарный состав этой частицы выражается простейшею формулою $N^2H^4O^3$, которая не может быть уменьшена, потому что тогда бы атом которого-нибудь из простых тел, входящих в это соединение, представлял бы дробную величину, а это не допускается как следствие из всего вышесказанного. Притом нет ни одной реакции, которая заставляла бы предполагать вдвое или втрое бо́льший вес частицы азотноаммиачной соли, а потому вес ее частицы представляют соответствующим составу $N^2H^4O^3$. Плотность паров перекиси водорода также не известна, и потому вес частицы ее этим способом определить невозможно; но, зная, что перекись водорода легко разлагается на воду и кислород, и допуская, что при этой весьма легко идущей и единственной до сих пор известной реакции распадения перекиси водорода из одной частицы ее происходит и вода, и кислород, мы должны допустить, что в ней находятся уже элементы воды, т. е. что она как вода содержит 2 пая водорода; следовательно, ее формула может быть написана так: H^2O^2; ничто не противоречит этому представлению, хотя, может быть, перекись водорода и имеет формулу HO, подобно тому, как окись азота имеет формулу NO, а не N^2O^2. Если имеем такое тело, как едкое кали, и, определяя его состав, замечаем, что в нем 69.64 [%] калия, 1.80 [%] водорода и 28.56 [%] кислорода, то для нахождения веса частицы едкого кали самое простейшее предполо-

жение состоит в том, чтобы допустить в нем существование одного атома водорода, одного атома кислорода и одного атома калия — КНО. Действительно, количества кислорода и водорода, заключающиеся в едком кали, относятся между собою, как атомные веса этих элементов (как 16 : 1). Можно предположить, что калия входит один атом. Тогда его вес будет в 39 раз более веса атома водорода. По этому простейшему представлению формула едкого кали будет КНО, а частичный вес равен 56. Этому мы находим подтверждение в том, что с другими телами, например с азотной кислотой, едкое кали реагирует именно таким образом, что на одну весовую частицу едкого кали реагирует одна частица азотной кислоты и никакой другой реакции между этими телами не происходит.

Едкое кали реагирует с частицею угольной кислоты два раза, именно таким образом, что на частицу угольной кислоты приходится КНО и 2КНО. Судя по предыдущему, мы должны видеть в этом только подтверждение допущения частичного веса едкого кали, как КНО, потому что частичным весом выражается наименьшее количество, вступающее в реакции. Подобно тому, как для едкого кали определим частичный вес других калиевых соединений, принимая вес атома калия за 39, и если не найдем, ни в одном хорошо исследованном случае необходимости уменьшить вес атома калия, то можем принять допущенный вес. Так, действительно, и выходит. При том весе калия 39 оказывается эквивалентом калия по отношению к водороду (стр. 277). Сверх этого, изучение сходственных с калием элементов и сложных групп (Na, NH^4, Li), а также и знакомство с физическими свойствами самого металлического калия (особенно с теплоемкостью) дают, как увидим впоследствии, подтверждение избранному атомному весу калия, а потому, хотя плотность паров его соединений неизвестна, но можно с большею достоверностью принять его пай за 39. Из него, однако, нельзя судить о весе частицы калия. Она, может быть, заключает K^2, как частица водорода H^2, но, может быть, только К, как частица ртути Hg, или K^3, как частица озона, или K^4, как частица мышьяка As^4, и т. д. По сходству с водородом допускают, однако, что частица весит K^2.

Таким образом длинным путем изучения реакций многих соединений данного простого тела находят веса частиц, свойственные его соединениям, а по этим весам частиц, подобно тому как мы нашли для нескольких тел, определяется наименьшее количество простого тела, входящее в частицы этих соединений, или вес его атома. Произвол в выборе кратных чисел для пая, или веса атома, совершенно уничтожается, а избрание пая,

или веса атома, производится совершенно точным образом. Те паи, которые мы уже ввели раньше (стр. 342), и те, которых будем держаться далее, основываются на подобном строгом выборе, как для некоторых тел уже указано.

Остановимся теперь над применением частичного учения к понятию о простых телах.

Много раз мы уже видели, что между природою простых и сложных тел нет никакого коренного различия, кроме отсутствия для простых тел реакции распадения на различные составные части; так, например, мы бы могли представить себе и сложное тело такое, которое вступает в соединение, но не разлагается, тело, сложность которого видна из того, что его можно образовать из составных частей, например путем двойного разложения, но которое нельзя разложить при известных нам условиях температуры. Если бы нам попалось такое тело, то мы могли бы счесть его за простое, неразлагаемое тело, если бы оно не вступало ни в какие реакции, кроме реакции простого присоединения. Исследуя для воды случаи ее соединения, мы можем считать воду элементом, как простое тело, совершенно точно так, как, исследуя соединения кислорода, мы считаем его за элемент, входящий во все его соединения. Мы видели, что закон кратных отношений, паев и реакций по объему совершенно точно так же относится к простым телам, как и к сложным; следовательно, и понятие о частице простого тела никак не должно составлять исключения и должно подчиняться общему представлению. На основании этого частичные количества рассмотренных нами до сих пор простых тел должны быть представлены следующим образом, судя по плотности их в газообразном состоянии: водород H^2, кислород в обыкновенном состоянии O^2, в состоянии озона O^3, азот N^2, потому что вес, выражаемый этими частичными формулами, деленный на плотность (по отношению к водороду), равен 2. Это показывает, что и простые тела в свободном состоянии представляют пример соединения атомов. Как окись азота есть соединение атомов азота и кислорода NO, так точно свободный кислород есть соединение атомов кислорода O^2 или O^3. Такое представление о составе частиц свободных простых тел вводит их в разряд сложных тел, если исходным пунктом для суждения о сложности мы возьмем представление об атоме. Частицы сложных тел состоят из разнородных атомов, а частицы простых тел составлены из атомов, вещество которых одинаково. Хотя вещество этих атомов и одинаково, но они, может быть, и не одинаковы, что можно видеть в озоне, в котором только один из трех атомов кислорода действует окислительно при обыкновенной темпера-

туре. Так, может быть, и три атома кислорода азотной кислоты не одинаковы между собою; даже нельзя утверждать, чтобы и два атома в частице водорода обладали совершенно одинаковыми свойствами. Из того, что большинство частиц простых тел содержит несколько атомов, конечно, не следует вовсе отрицать возможности существования частиц, составленных из одного атома, и мы увидим даже примеры таких частиц, например частица ртути содержит один атом ее, Hg.

Такое представление о частице простых тел имеет ту весьма важную выгоду, что дает возможность даже обозначать, не только что уяснить себе разность, существующую между видоизменениями простого тела в свободном состоянии: так, например, этим способом весьма ясно напоминается различие между обыкновенным кислородом и озоном, точно так же как, например, понимается разность между телами, частица которых имеет неодинаковый вес. Мы увидим, что и многие другие простые тела представляют такую же способность, как кислород, давать изомерные соединения, и встретим многочисленные случаи изомерности сложных тел, понимаемые совершенно точно так, как изомерность двух видов кислорода.

Понятие о частице характеризует известный ряд идей, руководящий химиками в настоящее время. Введение этого понятия в науку составляет славу французских химиков Ампера, Лорана и Жерара; его держится в настоящее время большинство ученых, и потому справедливо современную химию назвать **частичною химиею.** От сих пор мы станем выражать формулою не что иное, как частицу; каждый раз, когда нам придется при этом вводить в уравнение несколько частиц, мы будем ставить перед частичным весом коэффициент, выражающий число частиц, вступающих в данном случае в реакцию; так, например, образование воды, по этому представлению, должно быть выражено таким образом:

$$O^2 + 2H^2 = 2H^2O;$$

объемное представление о ходе реакции здесь выразится коэффициентами 2, 4, 4 или 1, 2, 2; следовательно, один объем кислорода и два объема водорода дают два объема воды. В тех случаях, когда частичные веса соединений не известны, мы будем прилагать понятие о частице на основании сведений, которые будут сообщены в дальнейшем изложении.

С представлением о частице простых и сложных тел связан ряд идей, относящихся до атомного состава тел. Основываясь на изучении физических свойств, должно думать, что частички тел находятся в постоянном движении. Так, например, известное теплотное состояние материи мы не можем в настоящее время представить себе иначе, как определенным состоянием движения частичек материи. Можно думать, что все явления,

замечаемые нами, суть разные формы движения. Механические движения, например движения частей машины или небесных светил, суть движения больших масс, части которых ясно различаются нами. Физические явления можно представить себе как движения целых частиц, совершающиеся без изменения самых частиц. Так, например, испарения можно представить, как удаление частиц друг от друга на расстояние, при котором взаимное притяжение частиц если не уничтожается, то по крайней мере значительно уменьшается. При таком передвижении целых частиц может совершаться и, вероятно, совершается изменение и в движении атомов, составляющих частицу, но все-таки не нарушается известное прочное равновесие, существующее в группе атомов, входящих в частицу. Они, не рассыпаясь, группами движутся вместе, как совокупность частиц движется, не разделяясь, при механическом движении целых масс. Химические изменения в истинном смысле слова наступают тогда, когда изменяются частицы, когда атомы внутри частицы принимают иное положение или иную форму движения (метамерность), когда число атомов, образующих частицу, переменяется (полимерность), или когда атомы распределяются в новые частицы, не тождественные с прежними (химические превращения: соединения, распадения, двойное разложение). Когда частица переменилась, должны более или менее изменяться и самое движение, и распределение частиц. Оттого при химических изменениях происходит перемена в физических свойствах. Атомы, входящие в частицы, хотя и движутся, но образуют систему, находящуюся в равновесии (подвижное равновесие) при известном положении (состоянии движения) частиц. При перемене в этом последнем может происходить и перемена в самих частицах. Оттого некоторые тела существуют только в твердом или жидком виде, а не в газообразном. Атомы, входящие в частицу, будут ли они разнородны или одинаковы, удерживаются друг другом. Эти и подобные им представления составляют естественные следствия гипотезы об атомном строении вещества, открывающиеся по мере ознакомления с ходом химических изменений. Их польза для химии поныне ограничена, потому что нет еще приемов, дозволяющих применить математический анализ к отысканию следствий, вытекающих из этих гипотез; потому нет и средств их проверки. Тем не менее они завлекательны, дают повод проникать глубже в сущность предмета и составляют нередко побудительную причину того увлечения, с каким преследуется изучение химических изменений вещества. Естественно стремиться проникнуть в существо предмета, тогда только может начаться полное им обладание.

Выводы. Объемные изменения могут быть или наблюдаемы, или вычисляемы, потому что объемы относятся, как веса, деленные на плотности.

Объемы газов и паров, действующих и происходящих при химических изменениях, находятся в простом, кратном отношении. Закон Гей-Люссака. При соединении происходит с парами и газами сжатие, при распадении расширение, при замещении объемы не изменяются.

Величина сжатия влияет на величину изменения свойств.

Закон Жерара: частицы или количества тел, действующих друг на друга, занимают одинаковые объемы газа или пара.

Плотность пара или газа (плотность $H = 1$) равна частичному весу (пай $H = 1$), деленному на два.

Пай, или вес атома, есть наименьшее количество простого тела, входящее в частицы его соединений.

Большинство простых тел составлено подобно телам сложным: в частицу входят несколько атомов, например H^2, O^2, O^3 N^2, и т. д., подобны H^2O, NO, NH^3 и т. д.

Пятнадцатая глава

УГОЛЬ

Уголь и углерод суть два названия, которые в одном смысле синонимы друг другу, а в другом смысле представляют ясный оттенок различия. Уголь известен каждому, хотя получить его в совершенно химически чистом состоянии чрезвычайно трудно. Если мы даже и предположим, что достигли этого, то это во всяком случае будет тело простое, не разлагаемое, не плавящееся, горючее, получающееся чрез накаливание органических веществ и имеющее всем известный вид черной массы без всякого кристаллического сложения, ни в чем не растворимое; словом, уголь есть тело, обладающее совокупностью физических и химических признаков. Это тело прямо соединяется с кислородом, когда горит; в органических же веществах находится в соединении с кислородом, водородом, азотом и серой. Но в них, во всех этих соединениях, нет уже угля. То, что в них содержится, и называют углеродом. Углерод, значит, есть элемент общий углю, веществам, которые из него могут быть получаемы, и тем веществам, из которых его можно получить. Это есть, если угодно, понятие, а не тело; есть вещество, могущее принять форму угля, но могущее являться и в других видах; так, углерод является в форме алмаза и графита. Правда, что для других простых тел мы не имели такого разграничения в номенклатуре. Мы называли кислородом и свободный обыкновенный кислород, и кислород в форме озона, и кислород, находящийся в воде, в азотной кислоте, в углекислом газе. Но здесь существует смешение. В воде, очевидно, нет ни того газообразного кислорода, который мы получаем в отдельности из воды, ни кислорода в виде озона, а есть вещество, способное дать и кислород, и озон. Понятие о кислороде как элементе нужно отличить от понятия о кислороде как газе и от понятия об озоне. Кислород как газ и озон есть тела, а кислород как элемент, подобно углероду, есть скорее отвлеченное понятие о веществе, вывод из сведений

об целом ряде соединений, могущих давать кислородный газ. Кислороду как газу, как и углю, принадлежат определенная совокупность физических свойств и ряд химических реакций. Кислороду как элементу принадлежит известная химическая самостоятельность и влияние на свойства кислородных соединений. Водородный газ есть тело, трудно реагирующее, а водород как элемент представляет составную часть, наиболее подвижную в своих соединениях. Можно даже выразиться в этом отношении определительнее, употребляя способ изложения, нередко встречающийся в физиках. Уголь есть соединение углерода с теплородом. Переходя в соединение, углерод отдает часть теплорода или его принимает. Во всяком же случае до соединения находится углерод не с тем количеством теплорода, с каким он находится в форме угля. Так, в алмазе находится меньше теплорода, если можно так выразиться, чем в угле. Оттого алмаз, сгорая в кислороде и образуя углекислоту, развивает меньше тепла, чем уголь, а именно: при горении одной весовой части угля развивается около 8000 единиц тепла, а при горении алмаза только 7770 единиц тепла. Конечно, высказанное в предыдущих строках представление о соединении между углеродом и теплородом есть только представление чисто формальное, способ выражения, потому что теплород нельзя рассматривать как материю. Это есть известное состояние движения, явление, а не материя. Рассматривая теплоту как колебательное состояние материи, мы можем сказать, что углерод есть то материальное вещество, то весомое начало, которое находится во всех углеродистых соединениях, — вещество, которое в них имеет различное напряжение колебаний и различное время колебаний. Уголь же есть этот углерод в известной степени напряжения колебаний. Тот же вопрос можно уяснить иначе. Углерод можно представить себе как атом угольной материи, а уголь как собрание таких атомов в одно целое, в частицу и в массу тела. Так, водородный атом принимают весящим 1, а водородный газ представляет вещество, частица которого содержит два атома водорода, две весовых части. Кислород как элемент представляет неделимый, или атомный вес 16, а кислород как газ представляет физическую частицу, вес которой равен $32 = O^2$; частица озона весит 48 и равна O^3. Вес атома углерода должно принять за 12, потому что это есть наименьшее количество углерода, входящее в его соединения, а вес частицы угля, вероятно, очень велик. Мы его не знаем, потому что уголь вступает в немногие только реакции и то при высокой температуре (тогда вес его частицы, может быть, и меняется, как при переходе озона в кислород) и в пар не переходит. Может быть,

в форме алмаза и графита углерод представляет другой частичный вес, чем в форме угля.

Здесь говорится об этих основных понятиях для того, чтобы раз навсегда утвердить представление о **различии** так называемого **простого тела** и **элемента.** Мы должны представить себе, что кислород есть элемент, группировка и известная форма движения атомов которого может дать обыкновенный газообразный кислород и озон; атомы кислорода входят в воду, в различные окислы и тому подобные тела. Нельзя и думать, вследствие этого, получить какой-либо кислород нормальный, потому что нельзя и думать уединить атомы. То же самое относится и до углерода. Здесь, по крайней мере на нашем языке, утвердилось различие весьма рациональное между идеальным понятием об углероде и реальным понятием об угле как веществе или теле, в отдельности существующем. Для множества других тел такого различия в названиях не существует, но тем не менее в понятиях такое различие должно всегда существовать.

Углерод встречается в природе как в свободном, так и в соединенном состоянии, в весьма различных формах и видах. В свободном состоянии углерод известен по крайней мере в *трех* видах: в виде угля, графита и алмаза. В состоянии соединений углерод входит в состав так называемых **органических веществ,** т. е. множества веществ, находящихся в теле всякого растения и животного, он находится в виде углекислого газа в воздухе, в виде органических остатков в почве и земле и в виде солей углекислоты в массе земной коры. Уголь, в свободном состоянии нелетучий, даже неспособный превращаться в жидкое состояние и пар, этот уголь в соединении с кислородом, водородом и другими телами дает вещества, способные являться в самых разнообразных формах и видах, что мы и встречаем в тканях животных и растений. Все почти вещества, составляющие тело организмов (животных и растительных), содержат соединения углерода. Разнообразие же этих веществ известно каждому. Воск и масло, скипидар и смола, хлопчатая бумага и белок, ткань растений (клетчатка) и животных (белковые вещества), винная кислота и крахмал — все это вещества, извлекаемые из растений и животных, и все вещества углеродистые. Разнообразие соединений углерода так велико, что даже составилась особая отрасль химии, изучающая эти углеродистые вещества, часть которых находится в растениях и животных. Эта часть химии носит название органической химии, т. е. химии сложных углеродистых соединений.

Если взять одно из таких органических веществ и сильно его накалить, по возможности при меньшем доступе воздуха,

а лучше вовсе без доступа воздуха, то такое вещество разлагается. Это свойство всех почти углеродистых веществ, только степень жара в разных случаях различна. Разложение, которое совершается при накаливании с сложным веществом, содержащим углерод, водород и кислород, состоит в следующем. Часть водорода выделяется в газообразном состоянии, другая в соединении с кислородом, заключающемся в соединении; третья часть водорода выделяется в соединении с углеродом, а иногда и с кислородом, в виде газообразных и парообразных продуктов, или так называемых продуктов сухой перегонки. Если пары этих продуктов пропустить чрез сильно накаленную трубу, то эти вещества изменяются подобным же образом, распадаясь под конец на водород и простой уголь. Кислород, находящийся в органическом веществе, выделяется отчасти в виде воды, отчасти в виде углекислого газа и окиси углерода, т. е. в соединении с углеродом. Часть его входит в продукты сухой перегонки, содержащие углерод. Но во всех этих разнообразных продуктах разложения содержится меньше углерода, чем находится в органическом веществе, если степень жара, которой подвергается оно, будет довольно высока и если возвышенная температура будет действовать на органическое вещество продолжительное время. При сухой перегонке органического вещества часть углерода выделяется в соединении с водородом и кислородом, но некоторая часть остается в состоянии, не соединенном с другими элементами, — образуется уголь. Часть углерода, которая выделяется в виде угля, остается в том пространстве, в котором производится разложение, в виде черного, известного всем, неплавкого, нелетучего угля. Вместе с углем остаются землистые и все нелетучие вещества (зола), если они заключались во взятом органическом веществе. Притом к остающемуся углю подмешиваются всегда нелетучие смолоподобные вещества, для разрушения которых потребна сильная степень жара. Если взять органическое вещество летучее, например газообразное соединение, содержащее углерод и водород, или же еще и кислород, то уголь выделяется из такого вещества, если пропускают его пар чрез сильно накаленную трубку. Органические вещества, сгорающие при недостаточном притоке воздуха, выделяют сажу, т. е. уголь, происшедший из парообразных водородистых соединений углерода, из которых при горении водород образовал воду. Так, скипидар, нафталин и другие углеводороды, трудно разлагаемые жаром при сожигании, легко дают уголь в виде сажи. Хлор и другие вещества, подобно кислороду отнимающие водород, а также вещества, отнимающие воду, способны также выде-

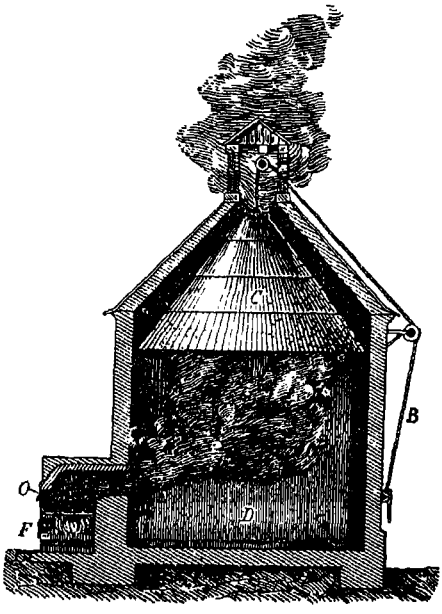
лять углерод (обугливать) из большей части органических веществ.

Во всяком случае при действии жара, особенно в соединении с действием кислорода, хлора и т. п., органические вещества оставляют уголь. Это может служить даже признаком их присутствия, и каждый раз, когда желают узнать присутствие органических веществ, подвергают испытуемое вещество действию сильного жара и определяют присутствие остающегося угля вследствие его нелетучести, способности гореть и его нерастворимости ни в одном из известных растворяющих веществ. Конечно, еще лучше узнать присутствие углеродистого вещества посредством сжигания его при избытке кислорода, например при накаливании с окисляющим веществом, хотя бы с окисью меди или с бертолетовой солью, по образованию единственного окончательного продукта полного горения углерода, а именно по появлению углекислого газа, малые следы которого могут быть с точностью определены. При недостаточном притоке воздуха горящее органическое вещество также выделяет и оставляет уголь. Часть его получается тогда в виде остатка, например в виде угля, получающегося в печи при сжигании дров; другая же часть образуется чрез разложение летучих веществ, и эта часть угля даст сажу, т. е. мелкораздробленный уголь. Такая же сажа происходит и при иных способах разложения газообразных соединений углерода, например при разложении рядом электрических искр болотного газа CH^4.

Сажа скопляется и образуется при горении органических веществ из тех летучих продуктов, которые происходят чрез действие жара на органические вещества. Эти продукты сгорают не вполне, если недостаточно воздуха притекает к топливу или если температура недостаточна для полного горения. При неполном горении летучих веществ, содержащих углерод и водород, сгорают сперва водород и часть углерода, а большая его часть остается, что и составляет сажу. Если зажечь в воздухе скипидарное масло, нафталин и другие углеродистые водороды, то образование сажи происходит в большом количестве, потому что эти вещества содержат много углерода, сравнительно с другими горючими веществами. Смолы, деготь и тому подобные вещества горят по той же причине коптящим пламенем. Таким образом сажа есть мелкий уголь, выделившийся при неполном горении паров и газов углеродистых веществ, богатых углеродом. Сажа имеет большое применение в практике как черная краска, преимущественно масляная. Так, большое количество ее идет для изготовления типографических чернил, назначаемых для печатания, для чего ее смешивают с вареным льняным маслом. Для окраски дерева и металлов в черный цвет также употребляют чаще всего сажу. Тушь есть сажа с камедью. Для красок приготовляют сажу, сожигая смолу и разные смолистые и маслянистые вещества при малом притоке воздуха. Дым при этом пропускают в холодное обширное пространство, состоящее или из одной камеры, как на фиг. 109, или из нескольких камер, следующих друг за другом. Ток

дыма в таких камерах замедляется, и потому сажа садится. Ее и собирают. Иногда ее очищают от разных подмесей прокаливанием и промывкой.

В отличие от сажи, **уголь** есть углерод, выделившийся из твердых и жидких веществ при их накаливании или неполном сгорании. Смотря по той температуре, которой был подвержен уголь, он содержит различное количество органических веществ, избегнувших полного разложения. Уголь, полученный при наиболее низкой температуре, содержит еще значительное количество водорода и кислорода, а именно до 4% водорода, 20% кислорода. Такой уголь имеет еще сложение того вещества, из которого он получается. Таков, например, обыкновенный уголь, в котором видны еще слои, свойственные дереву. Подвергая такой уголь еще дальнейшему накаливанию, особенно при доступе воздуха, можно удалить из него (в виде газовых и летучих веществ) новое количество водорода с углеродом и кислородом и получить при сильнейшем прокаливании наиболее чистый уголь. Если для получения чистого угля берут сажу, то ее необходимо предварительно промыть спиртом и эфиром для удаления из нее растворимых в этих веществах смолистых тел, находящихся в саже. Промытую сажу следует затем подвергнуть наиболее сильному жару, чтобы окончательно удалить подмесь всякого вещества, содержащего водород и кислород. Уголь, очищенный только этим способом, можно считать за совершенно чистый, но и он иногда содержит еще часть подмеси.



Фиг. 109. Приготовление сажи. На очаге *F* в камере *O* жгут смолу или тому подобные вещества, горящие коптящим пламенем. Выходящий дым проходит в камеру *D*, где из него выделяется сажа, бóльшая часть которой садится на конический колпак *C*. Этот последний можно поднимать и опускать на блоке веревкою *B*, что служит для облегчения сбора сажи. 1/30.

В особенности трудно удалить из угля подмесь золы, т. е. землистых веществ, находящихся в растительных веществах, служащих для образования угля, и потому необходимо для получения чистейшего вида угля брать такое органическое вещество, которое уже не содержит зольных веществ, например окристаллизированный сахар, совершенно очищенный от подмеси, кристаллическую винную кислоту или тому подобные совершенно очищенные вещества. Содержат эти вещества только углерод, водород и кислород и при прокаливании без доступа или при малом доступе воздуха оставляют уголь, уже не содержащий золы, т. е. нелетучих металлических солей и землистых веществ. Часть минеральных веществ, остающихся в угле, может быть удалена кипячением угля с водою, содержащею кислоты и щелочи, потому что они не действуют на уголь, а способны растворить многие зольные вещества.

Впрочем, после совершенного очищения, уголь не приобретает никаких новых свойств. Все то, что замечается в этом чистом угле, можно проследить и в обыкновенном угле, содержащем подмесь не вполне удаленных или сгоревших веществ. Это относится, однако, только к углям, содержащим незначительное количество таких подмесей. При большем их содержании свойства эти, конечно, довольно значительно уже переменяются. Мы опишем теперь первоначальные свойства угля, общие разным его видоизменениям, а потом опишем некоторые видоизменения, имеющие значение в практике и природе.

Уголь есть вещество твердое, аморфное, не имеющее никаких следов кристаллизации (вероятно, коллоид). Его скважистость, весьма плохая теплопроводность, значительная способность поглощать лучи света (черный цвет и непрозрачность) и многие другие качества известны из ежедневного опыта. Удельный вес угля от 1.5 до 2.0, и если он плавает на воде, то это зависит от воздуха, находящегося в его порах. Он **не плавится** в наших печах даже при температуре, достигаемой горением водорода и углерода в кислороде. В жару, достигаемом накаливанием угля посредством сильного тока в несколько сот элементов, уголь только размягчается, но не вполне расплавляется. Однако тогда уже, после охлаждения, он представляет вид и свойства совершенно иные, претерпевает изменение, превращаясь в графит. Отсутствие кристаллического сложения отличает уголь от других видоизменений углерода, т. е. от графита и алмаза. Скважины угля составляют остатки ходов, по которым выделялись летучие продукты, получающиеся вместе с углем при его образовании. Степень пористости угля весьма различна и имеет техническое значение в разных сортах угля.

Наиболее пористый уголь представляет вес кубической меры весьма незначительный;[1] наиболее компактный, конечно, будет весить более, хотя при этом, собственно говоря, масса остается одна и та же. Многие так называемые свойства угля зависят исключительно от степени его скважности, принадлежат многим другим скважистым телам и изменяются, смотря по степени плотности угля, зависящей от его способа приготовления и происхождения. Сюда относится способность угля поглощать газы, жидкости и многие вещества из растворов. Плотнейшие виды угля получаются при действии сильного жара; таков серый блестящий и плотный уголь, образующийся в ретортах, где добывают газ из каменного угля. Этот металлический уголь скопляется на внутренних стенках реторт, подверженных действию сильного жара, и происходит из паров и газов, выделяющихся при накаливании помещенного в реторты угля. Вследствие своей плотности такой уголь становится уже хорошим проводником гальванического тока, составляет переход к графиту. Его употребляют преимущественно для гальванических элементов. Кокс, или уголь, остающийся от неполного сгорания каменных углей и смолистых веществ, также мало порист, блестящ, не марает и не пишет, плотен и вследствие того не обладает большою притягательною поверхностью и почти лишен способности удерживать жидкости и твердые тела, не поглощает газов. Легкие же виды угля, происходящие при обугливании дерева, обладают этою способностью; особенно же развиты они в том весьма мелком и рыхлом угле, какой получается при прокаливании животных веществ. Эти виды угля не плотны, весьма пористы, пачкают, легко горят, обладают, вследствие множества пор, огромною поверхностью притяжения и ею-то, вероятно, притягивают и удерживают различные вещества. Данные, относящиеся до поглотительной способности угля, будут приведены далее.

Уголь **не летуч**, т. е. не превращается в парообразное состояние, так что он, собственно говоря, известен нам только в одном состоянии, именно твердом. В этом виде он наиболее далек от того парообразного состояния, в котором изучение тел и их химических отношений становится легким. Потому немудрено, что во многих отношениях свойства угля отличны от свойств других подобных ему веществ. Так, например, для простых тел существует законность, о которой будет речь далее, показывающая зависимость между теплоемкостью и атомным весом. Произведение из теплоемкости на пай для большинства простых

[1] Кубический метр древесного угля весит около 200 кг, кокса — 400 кг.

тел близко к 6.3; для угля же это произведение равно только 2.9, потому что атомный вес углерода равен 12, а теплоемкость равна 0.24 по отношению к воде. Это, вероятно, зависит от того, что большинство простых тел, изученных химиею, гораздо ближе к среднему состоянию, т. е. к состоянию, способному переходить в жидкость и пар, тогда как уголь весьма далек от него. И действительно, теплоемкость должна, судя по примеру других исследованных тел, увеличиться с повышением температуры, и очень вероятно, что при той температуре, при которой уголь будет близок к плавлению, его атомная теплоемкость будет приближаться к 6.3.

Физическое постоянство угля находится, без сомнения, в связи с его химическим постоянством. Это есть тело, не обладающее, повидимому, энергией; так, уголь не растворяется ни в одной из известных жидкостей и ни с чем **при обыкновенной температуре не соединяется,** есть тело недеятельное, подобное азоту. Но эти свойства угля изменяются при возвышенной температуре. Так, в отличие от азота, уголь способен при высокой температуре соединяться с кислородом. Это известно каждому по способности угля к горению даже в воздухе, не только в чистом кислороде. Впрочем, не один кислород способен **при накаливании соединяться с углем.** Эту способность имеет не только сера, но и водород, даже железо и некоторые другие металлы, только при весьма высокой температуре, т. е. когда уголь уже приближается к состоянию большой подвижности своих частей; при обыкновенной же температуре ни кислород, ни сера, ни металлы не действуют на уголь. Если воздух при обыкновенной температуре может служить иногда к воспламенению угля, то это зависит от его пористости, а не от способности прямо соединяться с кислородом при обыкновенной температуре. Пористый уголь, как губчатая платина, может сгущать в себе воздух, чрез что возвышается температура точно так, как в известном огниве, действующем посредством сгущения воздуха. Чрез сгущение воздуха температура может повышаться до того, что уголь воспламенится. Сгорая в воздухе или кислороде, уголь дает один только продукт — углекислый газ CO^2, если только количество кислорода будет достаточно для образования этого соединения. Накаленный уголь в парах серы также горит, образуя CS^2; с железом при накаливании уголь соединяется, образуя чугун; при сильном накаливании, производимом пропусканием гальванического тока чрез угольные электроды, уголь горит в водороде, т. е. соединяется с ним, образуя пахучий газ, называемый ацетиленом C^2H^2. С азотом уголь прямо не соединяется, сколько то известно, но в присутствии метал-

лов и металлических, в особенности щелочных, окислов смесь угля с ними поглощает азот, образуя синеродистый металл, например синеродистый калий KCN. Эти немногие прямые соединения, к каким способен уголь, могут служить, как мы увидим далее, к образованию того громадного количества углеродных соединений, какие входят в состав растений и животных и получаются искусственно. Весьма немногие кислородные вещества отдают часть своего кислорода углю при низких температурах. Так, азотная кислота при кипячении с углем дает CO^2 и NO^2. Серная кислота раскисляется в сернистый газ при нагревании с углем. При накаливании же уголь отнимает кислород от огромного числа окислов. Даже такие окислы, как окислы натрия и калия, и те уступают при накаливании свой кислород углю, хотя не отдают его водороду. Только немногие окислы, подобные кремнезему (окисел кремния) и извести (окись кальция), сопротивляются восстановляющему действию угля. Неизменность угля от действия атмосферных влияний, от которых изменяются даже каменистые вещества и большинство металлов, служит нередко и для практики. Так, например, в межевые ямы всыпают уголь, дерево обжигают с поверхности, чтобы сделать его удобосохраняемым в почве и влажных местах, где само дерево скоро тлеет, и т. п.

Итак, уголь обладает при высокой температуре способностью давать несколько соединений, а при обыкновенной температуре он есть тело чрезвычайно упорное, не вступающее почти ни в какие реакции, ни в чем не растворимое и физически весьма постоянное. Не изменяя этих основных свойств, уголь может претерпевать некоторые изменения в своих физических свойствах, т. е. переходить в так называемые **изомерные**, или аллотропические **видоизменения** (стр. 314). Сюда принадлежат две особые формы, в которых является углерод, именно **графит** и **алмаз.** Оба эти вещества нельзя считать телами, химически различающимися от угля, потому что все химические свойства последнего повторяются и над ними. Химическое тождество их видно не только из того, что одинаковое количество всех этих трех веществ при сожигании в кислороде при действии сильного жара дает одинаковое количество углекислого газа (а именно 12 частей угля, алмаза и графита в чистом виде дают при сожигании 44 весовых части углекислого газа), но также и из того, что графит и алмаз не плавки, не летучи, ни в чем не растворимы, при обыкновенной температуре ни с чем не соединяются совершенно, как и уголь. Различие трех видов углерода, вероятно, имеет чисто физический характер; если можно так выразиться, оно происходит не от различия атомов,

может быть даже и не от различия в частицах, но от различия распределения частиц, т. е. не от химического, а от физического отношения. В физическом же отношении, действительно, различие весьма резко: уголь никогда нельзя получить плотности более 2.0, графит имеет плотность 2.5, алмаз же имеет плотность около 3.5. От этого различия в плотности зависит множество других свойств, так, например, горючесть: чем легче уголь, тем удобнее он сожигается; графит горит даже в кислороде весьма затруднительно; алмаз при накаливании превращается сперва в графитообразную массу и тогда уже только горит. При горении угля, алмаза и графита отделяется неодинаковое количество тепла, что показывает действительное соотношение между этими видоизменениями углерода. При сожигании в углекислый газ одной весовой части древесного угля отделяется 8080 единиц тепла (т. е. одна часть угля способна нагреть 808 весовых частей воды на 10°); плотный уголь, отлагающийся в газовых ретортах, выделяет 8050 единиц тепла, природный графит 7800 единиц тепла, а алмаз 7770 единиц тепла. Чем больше плотность, тем меньше тепла выделяет видоизменение углерода. Вместе с тем изменяется и теплоемкость углерода; так, растительный уголь имеет теплоемкость 0.240, графит 0.200, алмаз 0.147. Графит и алмаз суть кристаллические видоизменения углерода, но неодинаковой природы; **графит,** без сомнения, есть кристаллическое видоизменение, происшедшее при действии жара, а алмаз, по всей вероятности, при обыкновенной температуре или по крайней мере при невысокой. Это видно из искусственных способов получения этих веществ. Уголь можно превратить в графит действием сильного жара; если угольную палочку в 4 мм диаметра и в 5 мм длиною поместить в безвоздушное пространство и пропустить чрез нее ток от 600 бунзеновских элементов, расположенных в параллельные ряды по 100, то уголь сильно раскаляется, что можно заметить по сильному отделению света. При этом сильном накаливании часть угля улетучивается и осаждается в форме графита. Уголь, полученный от прокаливания сахара, положенный в тигель, сделанный из того же вещества, от действия вышеназванного сильного гальванического тока сплавляется в одну массу, образуя вещество, подобное графиту. Продолжительность действия в этом случае не имеет влияния: всегда происходит только один графит. Если уголь смешать с железом и накалить, то получается чугун: растворяется в железе до 5% угля. Если расплавленный чугун быстро охладить, то тогда уголь остается в соединении с железом и образует, так называемый, белый чугун; но если охлаждение производить медленно, то большая часть

углерода выделится в виде графита, и если потом такой чугун (так называемый серый) растворить в кислоте, то [он] остается в форме графита. Графит встречается и в природе, иногда в виде больших сплошных масс, иногда же он проникает каменистые породы в роде шиферов, или сланцев, а именно встречается в тех местах, которые были подвержены, по всей вероятности, действию сильного подземного жара.[1] Графит нередко в природе является в кристаллическом виде в форме шестисторонних табличек, но чаще всего он представляет сплошную аморфную массу, которая характеризуется известным для всех свойством карандашей. Карандаши делаются из графита, предварительно обработанного в однородную массу чрез отмучивание, измельчение и удаление подмесей каменистых веществ, лучшие же сорты приготовляют из совершенно однородного графита, выпиливая из него подходящие палочки. Графит встречается во многих местностях; у нас в особенности знаменит так называемый алиберовский графит, встречающийся около китайской границы в Алтайских горах; во многих местностях Финляндии и на берегах Малой Тунгузки найдено также значительное количество графита. Алиберовский графит отличается весьма большою однородностью и может быть употреблен непосредственно для карандашей; но обыкновенно графит содержит в себе большое количество землистых примесей и потому при сожигании выделяет значительное количество золы. Графит, подобно большей части углей, содержит еще некоторое количество водорода, кислорода и золы, так что в чистейших видах природного графита содержится не более 98%.

Для очищения графита в практике употребляют простую промывку мелко растертого графита, чрез что отделяются более грубые каменистые части. Но этим способом не получается совершенно чистый графит.

Способ, предложенный для этой цели Броди, состоит в том, что измельченный графит смешивают с $^1/_{14}$ частью по весу бертолетовой соли; смесь обливают двойным по весу количеством крепкой серной кислоты и нагревают до тех пор, пока перестанут отделяться пахучие газы; по охлаждении смесь бросают в воду и промывают; затем графит просушивают и прокаливают до краснокалильного жара, при этом графит значительно увеличивается в своем объеме и превращается в чрезвычайно мелкий порошок, который, однако, нужно промыть. В этом последнем виде графит весьма удобен для множества применений. Применения графита состоят не только в употреблении прессованной из него массы для карандашей, но также и в смеси с глиною он применяется для делания огнепостоянных тиглей

[1] Есть места, где антрацит превращается постепенно в графит, по мере углубления слоев. Я сам имел случай наблюдать такое постепенное превращение в долине Аосты, около Монблана, недалеко от Курмаиора, около теплых минеральных вод. Между графитом и углями составляют переход плотные угли, кокс и металлический уголь газовых реторт.

или горшков, назначаемых для плавки металлов. Чрезвычайно высокая температура, при которой начинается горение графита, позволяет употреблять его с этою целью. Отсутствие способности к плавлению в жаре наших печей делает его в этом отношении чрезвычайно огнепостоянным и потому способным выдерживать жар. Оттого графит и употребляется нередко для натирания металлических изделий, подверженных действию жара. Графит употребляют также для масляной краски, которою покрывают листы кровельного железа и другие металлические изделия, чтобы защитить их от ржавчины. Графит хорошо проводит электричество, и оттого порошком его натирают гипсовые и другие формы, назначенные для гальванопластических оттисков. Для практических целей важно определить в графите содержание золы и углеродистого вещества, что производится чрез сожигание в кислороде, причем определяется вес образующейся CO^2 (что дает количество углерода) и вес пепла, остающегося от сожигания. Чистые сорты графита содержат обыкновенно не менее 5% золы. Действуя на графит несколько раз нагретою до 60° смесью бертолетовой соли с азотною кислотою, Броди превратил его в желтое нерастворимое кислотное вещество, названное им графитовою кислотою $C^{11}H^4O^5$.

Алмаз представляет видоизменение углерода, кристаллическое и прозрачное. Кристаллы алмаза нередко достигают значительной величины; они принадлежат к правильной системе и являются в разнообразных ее формах. Часто алмаз является в совершенно образованных октаэдрах, гранатоэдрах, кубах и в различных комбинациях форм правильной системы. Но иногда алмаз является в форме совершенных шариков и в этом последнем случае не представляет возможности гранения; когда такой шарообразный алмаз начинают шлифовать или вообще разрушать его поверхность, он рассыпается на мелкие куски. Нередко мелкие кристаллы алмаза образуют сплошную массу, подобную массе сахара. Такая кристаллическая масса алмаза обыкновенно измельчается для получения алмазного порошка, назначенного для шлифовки алмазов. Известны также видоизменения алмаза, почти совершенно непрозрачные, обыкновенно черного стального цвета. Порошок такого алмаза так же тверд, как и обыкновенный алмаз, и потому употребляется для полировки алмаза и других драгоценных камней. Такой алмаз обыкновенно содержит в себе некоторое количество негорючих веществ и представляет меньшую плотность, чем прозрачный алмаз. Это до некоторой степени переходная форма от алмаза к графиту. Тождество состава алмаза и угля, доказанное сожиганием и предугаданное, конечно отчасти случайно, еще Ньютоном при определении высокого коэффициента преломления алмаза, давно заставляло отыскивать средства искусственного получения этого драгоценного камня. Усилия, направленные в этом отношении, однако, хотя и не остались вполне безуспешными, не привели еще к возможности получения больших кристаллов алмаза, потому что те способы, которыми обыкновенно

получаются кристаллы, не приложимы к углероду.[1] Действительно, углерод не растворим и не плавится, т. е. не переходит в жидкое состояние, при посредстве которого обыкновенно и производится кристаллизация. Углерод хотя и выделяется из своих соединений при действии электричества и жара, но в обоих случаях при этом образует некристаллический уголь. Впрочем, при действии жара алмаза нельзя и надеяться получить — не этим путем, вероятно, образовался он и в природе. Так можно думать по той причине, что при действии жара алмаз изменяется, становится непрозрачным и походит на виды плотного угля или графит. Притом алмаз находят и в природе в породах, происшедших, по всей вероятности, водным путем, а именно: или в сплошной породе, известной под названием итаколумита, и в россыпях, которые, по всей вероятности, произошли чрез разрушение водою этой породы. Такие россыпи при промывке и оставляют алмаз; они находятся преимущественно в Бразилии, в провинциях Рио и в Бахиа. Эти россыпи при промывке дают, кроме черного песку или так называемого каскалью, черный или аморфный алмаз и обыкновенный бесцветный алмаз. Так как алмаз обладает весьма ясным листопрохождением, то первая его обработка состоит в раскалывании алмаза (clivage), а потом уже следуют грубая и более тонкая полировка, производимая посредством алмазного порошка. Только в форме совершенно мелкого порошка алмаз можно подвергать сожиганию; при первом накаливании он вспучивается, превращаясь в черный легкий порошок, и тогда уже кислород легко на него действует, но и то, однако, только при сильном накаливании, подобно тому как на графит и плотные виды угля.

Опишем теперь различные другие видоизменения более или менее чистого угля, встречающиеся в природе и в промышленности. Та важная роль, которую эти вещества имеют в этом последнем отношении, заставляет обратить на них внимание, хотя, собственно говоря, ни одно из этих веществ не представляет какого-либо определенного химического соединения, и потому, собственно, все они относятся уже к области техники.

Разные виды угля, употребляющиеся в пактике и находящиеся в природе, составляют продукты изменения остатков углеродных веществ растений и животных под влиянием жара или воды при малом доступе воздуха. Ни одно органическое вещество не заключает в себе столько кислорода, чтобы его было достаточно не только для соединения с водородом, чтобы

---

[1] Попытки искусственного получения алмаза привели к тому, что его удалось иметь несколько раз в виде совершенно мельчайших микроскопических кристаллов, представляющих черный порошок, но под микроскопом прозрачных и обладающих твердостью, которая свойственна только алмазу. Такой алмазный порошок получен чрез пропускание слабого гальванического тока чрез некоторые углеродистые жидкости.

образовать воду, но и для того, чтобы с углеродом, находимся в растительных веществах, образовать углекислый газ.

Для соединения с 1 частью водорода необходимо 8 частей по весу кислорода, а для соединения с 1 частью углерода, чтобы дать углекислый газ, необходимо $2^2/_3$ части кислорода по весу; а потому в растительных веществах, содержащих n частей по весу углерода и m частей по весу водорода, заключается кислорода менее, чем $2^2/_3 n + 8m$. Так, например, бо́льшая часть древесины состоит из так называемой клетчатки $C^6H^{10}O^5$. Из этой формулы уже ясно видно, что кислорода недостаточно для превращения водорода в воду и углерода в углекислый газ; потому что для C^6 необходимо O^{12}, чтобы образовать $6CO^2$. Кроме того, для водорода необходимо 5 паев кислорода; следовательно всего для полного сжигания углерода и водорода необходимо 17 паев кислорода, а его заключается только 5. Это соображение относится и до всех остальных органических веществ. Органические вещества при действии воздуха могут так окисляться, что весь углерод и весь водород, в них заключающиеся, превратятся в углекислый газ и воду. Такому изменению подвергаются остатки растений и животных, когда медленно гниют и тлеют или быстро горят при прямом доступе избытка кислорода воздуха.

Но если доступ воздуха или, правильнее, кислорода ограничен, то тогда, судя по вышеприведенному, полного превращения в пары и газы быть не может, и если условия, в которых находится органическое вещество, таковы, что разложение происходит, то должен оставаться уголь, особенно потому, что это вещество не летуче. Все органические вещества не прочны: они не выдерживают жара и даже изменяются при обыкновенной температуре со временем легко, в особенности в присутствии воды. Поэтому становится понятным, что чрез изменение веществ, входящих в состав организмов, может во многих случаях получиться уголь, но он никогда при этом не получается в чистом виде.

Изменение органического вещества не столь просто, как предполагается в предыдущих строках, т. е. из органического вещества не выделяется только вода и углекислый газ; углерод, водород и кислород могут давать множество разнообразных соединений; некоторые из этих соединений летучи, газообразны, растворимы в воде; они и уносятся из органического вещества, изменяющегося без доступа воздуха. Другие, напротив того, не летучи, богаты углеродом, постоянны под влиянием жара и различных других деятелей. Эти последние остаются на месте разложения и составляют подмесь к углю; такова, например, подмесь смолы. Смола, как известно каждому, представляет вещество, трудно изменяющееся. Особый род смолообразных веществ происходит каждый раз, когда органические вещества изменяются без доступа воздуха. Эти-то смолы и составляют чаще всего неизбежную подмесь, получающуюся при разложении органических веществ без доступа воздуха. Смотря по тому, сколь продолжительно и сколь энергично было разлагающее влияние, количество тех веществ, которые находятся в подмеси к углю, будет весьма различно. Так, например, при первом действии жара на дерево, оно выделяет сперва влагу, потом буреет, но тогда содержит еще много кислорода и водорода. При более продолжительном действии количество этих последних элементов уменьшается, относительное содержание угля в остатке увеличивается, хотя часть его и уносится в виде летучих продуктов разложения или сухой перегонки. Чем сильнее жар прокаливания, тем меньше получается угля, но тем меньше будет в остающемся угле содержание водорода и кислорода. Приводимая здесь таблица показывает, по данным Виолетта, те изменения, которым подвергается дерево при разных температурах, будучи подвержено сухой перегонке посредством перегретого водяного пара.

Температура накаливания °Ц	Количество оставшегося угля из 100 частей ольхи	В 100 частях оставшегося угля			
		C	H	O и N	золы
150	100	47.5	6.1	46.3	0.1
280	36.2	71.6	4.7	22.1	0.6
350	29.7	76.6	4.1	18.4	0.6
432	18.9	81.6	1.9	15.2	1.2
1032	18.7	81.9	2.3	14.1	1.6
1160	17.4	83.3	1.7	13.8	1.2
1250	17.9	88.1	1.4	9.2	1.2
1300	17.5	90.8	1.6	6.5	1.1
1500	17.3	95.5	0.7	3.8	0.7
Еще выше	15.0	96.5	0.6	0.9	1.9

Уголь обыкновенно имеет еще вид и строение того вещества, из которого он получен; так, в обыкновенном угле, получающемся из дерева, заметны следы тех наслоений древесины, какими отличается дерево. Чем значительнее разложение, которому было подвержено вещество, тем менее заметны остатки органического строения в получаемом угле; так что даже по внешнему виду возможно судить о том, как далеко пошло разложение органического вещества. По составу это еще будет очевиднее, что можно видеть уже из примеров предыдущей таблицы. Совершенно чистого углерода путем изменения от действия жара или вообще, путем изменения без доступа воздуха получить невозможно. Это зависит уже от одного того, что во всяком организме находится, кроме веществ, содержащих углерод, водород и кислород, еще ряд минеральных веществ, которыя так же, как уголь, не летучи и остаются на том месте, где происходит разложение, и потому во всяком угле находится всегда большее или меньшее количество нелетучего и негорящаго пепла, или **золы**, постоянно находящегося в растениях. При действии воды, кислот и щелочей, конечно, часть этих веществ растворяется в воде, но всех негорючих подмесей этим путем удалить нет возможности. Таким образом углем называют нелетучий остаток изменения органических веществ, содержащий всегда, кроме углерода, подмесь минеральных веществ, бывших в органической ткани, а также и подмесь нелетучих органических веществ, состоящих или из веществ не окончательно разложившихся, или из смолоподобных, трудно летучих и трудно измельчающихся веществ.

После этого общего соображения, относящегося до всех видоизменений угля, в природе и в практике употребляющихся, мы рассмотрим главнейшие формы углей, имеющих значение в технике. Здесь мы последовательно разберем уголь древесный и способы его получения и свойства, потом уголь животный, получаемый из животных веществ; тот и другой получаются при действии жара. Затем опишем углеродистые вещества, получающиеся в природе чрез обугливание под водою и известные под названием минеральных видов топлива; сюда относятся торфы, лигниты, каменные угли и антрациты. Все эти природные виды угля образовались, повидимому, в однообразных условиях, а именно при действии влажности без доступа воздуха или при малом доступе его.

Но прежде чем говорить обо всех этих видах угля, считаем не бесполезным остановиться на тех веществах, из которых большинство угля получается, т. е. на дереве и на веществах, образующих ткань растений.

Дерево есть отжившая часть деревянистого растения; живая часть обыкновенных дерев находится между корою и древесиной. Ежегодно из соков, поглощаемых корнями и перерабатываемых листьями, отлагается в этой части дерева древесинный слой; поэтому-то о числе лет дерева и можно судить по числу древесинных слоев, в нем находящихся. На следующий год соки двигаются уже не по отложенному слою, а по новому, между корою и древесиной. Таким образом прежде отложенные слои служат только опорой для живущих частей растения. Живущее дерево можно рассматривать как совокупность многих растений, живущих на этой опоре. Масса дерева состоит преимущественно из клетчатой ткани, в которой отложилась древесина или так называемое инкрустирующее вещество. Клетчатка имеет состав $C^6H^{10}O^5$, отложенное же на ней вещество содержит больше С и Н и меньше кислорода. Эта масса вещества пропитана влажностью в свежем состоянии дерева. Свежая береза содержит около 31% воды, липа 47%, дуб 35%, сосна и ель около 37%. Высыхая на воздухе, дерево теряет значительное количество воды, от того-то в березе не более 19%, в ели и сосне не более 17%, в дубе и других деревьях также около того же количества процентов воды. При искусственном высушивании потеря воды еще увеличивается. Сухое дерево служит лучшим топливом, чем влажное, уже поодному тому, что для испарения влажности, содержащейся в дереве, требуется некоторое количество тепла. Дерево наполнено порами, оттого вес одной кубической меры дерева меньше веса того же объема воды. Но если в поры дерева вогнать воду или если дерево так измельчить, чтобы нарушить его пористую структуру, то оно оказывается тяжелее воды, так как древесина, составляющая дерево, имеет плотность около 1.5. Тяжелые деревья, как, например, бакаут, представляют столь плотную ткань, что тонут в воде уже и в обыкновенном состоянии. Но 1 $см^3$ березы весит не более 0.901 г, ели 0.894, липы 0.817, осины 0.765 — в свежем состоянии; в сухом же состоянии березы 0.622, сосны 0.550, ели 0.355, липы 0.439, осины 0.430, бакаута или гваякового дерева 1.342, черного дерева 1.226. Считаем не лишним привести здесь, что на одной десятине, заросшей деревом, ежегодно прирастает его около 3000 кг, т. е. около 180 пудов.

Что касается до среднего химического состава дерева, то его можно выразить в состоянии, высушенном на воздухе, таким образом: гигроскопической воды 15%, углерода 42%, водорода 5%, кислорода и азота 37%, золы 1%. При 150° дерево теряет гигроскопическую воду, далее разлагается около 300°, дает бурый, хрупкий, так называемый красный уголь, выше 350° получается черный уголь. Из приведенного выше среднего состава сырого дерева ясно, что и оно уже содержит значительное количество сгоревших элементов, потому что заключает довольно много кислорода; почти весь водород его можно признавать соединенным с кислородом, потому что для сгорания водорода, заключающегося в дереве, требуется около 40 частей по весу кислорода. Итак, в дереве горит, следовательно, только углерод, в нем заключающийся, и потому 100 частей дерева развивают столько же тепла, как и 40 частей угля; даже уголь развивает гораздо больше тепла, потому что воду, заключающуюся в дереве, нужно превратить в пар при его горении. Вышеприведенный состав дерева показывает, что для нагревания было бы чрезвычайно выгодно употреблять вместо дерева уголь, если бы можно было получить его такое количество, какое соответствует процентному содержанию, т. е. около 40% из 100 частей дерева. Обыкновенно, однако, его получается из дерева гораздо менее, никак не более 30%, потому что часть углерода выделяется при всевозможных разложениях в летучие вещества, а именно в газы, деготь и т. п. Если требуется дерево далеко перевозить и, в особенности, если требуется посредством его получить высокие температуры, то тогда и при таком малом

выходе угля становится выгодным добывать из дерева уголь, потому что посредством топлива, содержащего много влажности или дающего много воды, как дерево, невозможно получить высоких температур. Это понятно из того, что при горении дерева образуется много водяного пара, которому, как и другим продуктам горения, передается тепло, развивающееся при горении угля; если же данное количество тепла передается большей массе вещества, то это понизит температуру продуктов горения; по этой-то причине для металлургических производств, где требуется иметь высокую температуру, употребляют обугленное дерево или уголь.

Состав травянистых частей растения — листьев, молодых ветвей, стеблей и т. п.—отличается от состава дерева тем, что в этих живущих частях находится значительное количество сока, а в этом соке находится много азотистых веществ (в дереве их очень мало), минеральных солей и большое количество воды. Для примера приводим состав клеверного и лугового сена в сыром и высушенном состоянии. В 100 частях сырого клевера около 80% воды и около 20% сухого вещества, в котором около $3^1/_2$ частей азотистых (белковых) веществ, около $9^1/_2$ частей растворимых и около 5 частей нерастворимых безазотистых веществ и золы около 2%. В сухом клевере или клеверном сене около 15% воды, 13% азотистых и 7% зольных веществ. В луговом сухом сене около 15% влажности, 7% золы, 10% азотистых, 40% растворимых безазотистых веществ и 28% клетчатки.

Высушенное травянистое вещество состоит из такой же древесины, как и дерево, смешанной с веществами более ее растворимыми, как то: крахмалом, азотистыми веществами и солями. Этот состав травянистых веществ показывает, что они могут образовать такой же уголь, как и самое дерево. Он в то же время показывает и причину того различия питательности, какое существует между деревом и названными веществами. Эти последние служат пищей животным, потому что содержат в себе вещества, способные растворяться (входить в кровь) и образовать тело животных. Заметим здесь, что при хорошем урожае десятина земли в виде трав может давать такое же количество углеродистых веществ, какое она дает в виде дерева. Из сказанного будет понятно, что по содержанию углерода и т. п. нельзя судить об том, образовался ли каменный и тому подобные виды ископаемого угля из деревянистых или травянистых растений. Некоторые виды таких веществ несомненно образовались из травянистых веществ, как, например, торф; может быть и большинство каменных углей образовалось, как утверждают некоторые, не из дерева, а из остатков травянистых водорослей, живших в допотопных морях, как они и ныне в огромных массах находятся в океанах. Чтобы в общих чертах понять тот процесс изменения, которому подвергается дерево и другие части растений при образовании углей, стоит взглянуть на приводимый в таблицах (стр. 503 и др.) состав некоторых видов веществ, происходящих из растений. Здесь очевидно, что изменение растительности под влиянием жара и в тех обстоятельствах, в каких произошли ископаемые виды топлива, состоит в удалении водорода и кислорода, чрез что и получается масса, более богатая углем, т. е. более способная для нагревания, чем само дерево.

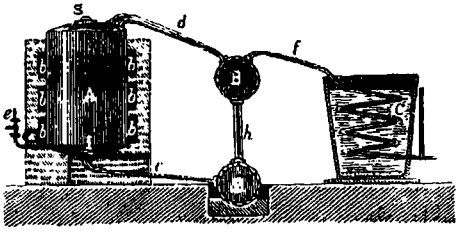
Древесный уголь получается или в так называемых кучах при неполном сгорании дерева, или при сухой перегонке дерева, т. е. при накаливании его совершенно без доступа воздуха. Добыча его производится преимущественно для металлургических производств, особенно же для выплавки железа и для его ковки, т. е. для употребления в кузницах и при сварке железа. Для таких производств требуется огромное количество угля, но он исключительно употребляется только в тех местах, где или существует недостаток минерального топлива или где лес находится еще в большом изобилии. Получение угля в кучах, когда накаливание производится по-

средством сожигания части дерева, представляет то удобство, что на всяком месте в лесу может быть произведена добыча угля. Но при этом теряются все продукты сухой перегонки, которые при втором способе, т. е. при добыче в закрытых пространствах, могут быть собираемы и употребляемы для различных целей, а именно: газообразные продукты для освещения и отопления, жидкие же для получения дегтя, уксусной кислоты и т. п. Для обжигания угля обыкновенно устраивают костры или кучи, в которые плотно накладывают или горизонтально, или вертикально, или наклонно бревна, образуя таким образом кучу, диаметром от одной сажени до восьми и даже более. Промежутки между деревьями закладываются сучьями, препятствующими большому притоку воздуха. Внизу кучи оставляется несколько горизонтальных ходов для движения воздуха, а в середине отверстие для выхода дыма. Кучу с поверхности покрывают дерном значительной толщины, в особенности вверху, чтобы тем прекратить свободный ток воздуха и сосредоточить жар внутри кучи. Поверх дерна насыпают еще землю или уголь. Зажигание начинают с середины и обращают главное внимание на то, чтобы огонь и жар внутри кучи распространялись повсюду равномерно. Притом необходимо соблюдать, чтобы дым не проходил чрез массу земли, покрывающей костер, а направлялся бы исключительно чрез отверстие, оставленное наверху для выхода дыма. Однако часть паров и дыма проходит чрез нижнюю часть костра, где закрышка делается неплотною.

Мало-помалу от жара происходит высыхание дерева и начинается его горение, костер оседает, и необходимо следить и поправлять дерновую оболочку. По мере того как горение распространяется во всем костре, температура дерева повышается и начинается истинная сухая перегонка, причем необходимо заложить и нижние отверстия, дающие доступ воздуху, чтобы по возможности избежать лишнего горения, которым может сожигаться значительное количество самого угля. При этом нужно наблюдать только за тем, чтобы горение шло как можно медленнее, чтобы часть топлива, а именно летучие продукты перегонки сгорали, и тем жаром, который развивается чрез это горение, разлагались бы остальная масса дерева. Очевидно, что в середине кучи обугливание будет гораздо более полное, и потому под конец необходимо открывать доступ воздуху к нижним частям, чтобы усилить в них жар и произвести разложение. Сущность всего этого процесса состоит в том, что часть топлива горит и тем жаром, который развивается, способствует сухой перегонке остальной массы дерева. Открывая и закрывая отверстия, проводящие воздух, можно управлять притоком воздуха, служащего для горения, а следовательно и степенью жара и тем местом, где горение совершается, и потому можно достигнуть полного обугливания во всех частях кучи. Такое обугливание в кучах длится недели две и оканчивается тем, что накаленные угли тушат, разбрасывая или засыпая землею. Окончание обугливания определяется тем, что из кучи выделяются уже не продукты сухой перегонки, горящие ярким пламенем, а только бледносинее пламя горящей окиси углерода. Сухое дерево дает в кучах около $^1/_4$ своего веса угля. Влажное дерево дает меньше угля уже по одному тому, что вода с накаленным углем (стр. 203) дает газы: (водяной газ), CO, CO^2 и H^2.

100 частей сухого дерева, кроме 25% угля, могут при сухой перегонке дать около 10 и более процентов дегтя и около 40% водянистой жидкости, содержащей в себе уксусную кислоту и древесный спирт. Во всяком же случае при сухой перегонке дерева теряется в виде газообразных продуктов перегонки до 25%. Впрочем, и те газы, которые получаются при сухой перегонке дерева, могут идти для освещения или нагревания, потому что они не отличаются от обыкновенного светильного газа, который получается, между прочим, и из дерева. Так как древесный уголь и деготь представляют

ценные продукты, то в некоторых случаях сухую перегонку дерева ведут преимущественно для их производства. Для этой цели в особенности пригодны те сорты дерева, которые содержат смолистые вещества, особенно хвойные дерева, как ель, сосна и т. п.; береза, дуб и ясень дают гораздо меньше дегтя, но зато они образуют больше водянистой жидкости или древесной кислоты. Эта последняя употребляется для приготовления древесного спирта CH^4O и уксусной кислоты $C^2H^4O^2$. Когда сухая перегонка дерева ведется для получения газа, дегтя или уксусной кислоты, тогда уголь составляет побочный продукт. Разумеется, если есть возможность собрать все продукты сухой перегонки, то чрезвычайно выгодно вести ее так, чтобы все эти вещества получить в отдельности. В таком случае сухую перегонку производят или в так называемых казанах, или в печах.



Фиг. 110. Прибор для сухой перегонки дерева. *A* — котел или реторта с деревом, нагреваемая дымовыми ходами *bb*. В трубках *c* и *d* сгущаются трудно летучие смолы, собирающиеся в приемниках *BB*. Пары воды и легких продуктов перегонки идут по трубке *f* в холодильник *C*, где и сгущаются. Формы и расположение частей, однако, бывают весьма разнообразны, как и размеры. Около $^1/_{100}$ естественной величины.

Казаны суть не что иное, как лежачие или стоячие цилиндрические реторты, сделанные из котельного железа, нагреваемые топкой и имеющие отверстия, обыкновенно в верхней и нижней частях, для выхода легких и тяжелых продуктов сухой перегонки.

В малом виде такую перегонку производят в таких же чугунных ретортах, какие употребляются для приготовления светильного газа. Нагревание казанов производят снизу и с боков и только под конец мало-помалу доводят жар до температуры возможно высокой. Сухая перегонка дерева в печах производится двояким образом: или сжигая в самой печи часть дерева, чтобы посредством горения этой части подвергнуть сухой перегонке остальную массу дерева; в других же случаях помещают дерево в печь, тонкие стены которой окружаются дымовым ходом, идущим от топки, помещенной внизу того пространства, в котором помещено дерево. Первый способ дает меньше жидких продуктов сухой перегонки, второй более. В последнем способе обыкновенно делают внизу печи отверстие для высыпания угля, когда сухая перегонка кончена. При этом употребляется для сухой перегонки 100 частей дерева 40 частей топлива, но при правильном устройстве трата топлива для сухой перегонки может быть сокращена до 20%.

Существует много переходных способов между обжиганием дерева в кучах и в совершенно закрытых пространствах, а именно сюда относятся те способы, при которых обжигание угля сопровождают добычей некоторого количества дегтя. Этого достигают в кучах, вырываемых в земле и имеющих покатое дно, по которому и стекает в особые приемники деготь, выделяющийся при обугливании дерева. Такой способ носит название сидки дегтя и употребляется особенно часто на севере России.

Древесный уголь, сгорая, развивает около 8000 единиц тепла, тогда как высушенное на воздухе дерево развивает не более 2800 единиц тепла, а потому 7 частей угля дают столько же тепла, сколько 20 частей дерева, а 20 частей дерева способны образовать около 5 частей угля. Этим можно руководствоваться при сравнении нагревания углем и деревом. Что же касается до температуры горения, то она для угля может быть гораздо выше, чем для дерева, потому что 20 частей горящего дерева дают, кроме углекислого газа, развивающегося и при горении угля, еще около 11 частей воды, нагревание паров которой потребует значительное количество тепла. При том горящее дерево с трудом дает равномерную температуру. Сперва оно разлагается, и тогда температура невысока, а потом остается уголь, могущий развивать высшую температуру. Поэтому уголь постоянно употребляется вместо дерева там, где нужна высокая температура. Кроме горения, нагревания и восстановления окислов, уголь употребляется еще и для **поглощения газов и других тел.**

Уже одно сохранение угля показывает его свойство поглощать газы. Уголь обладает способностью втягивать в себя воздух, пары воды и разные другие газы, так что при сохранении свежего угля нередко происходит самовоспламенение от сгущения в нем значительной массы кислорода воздуха, что нужно иметь в виду, обращаясь со свежим углем. Поглотительная способность угля относительно газов принадлежит к разряду таких же точно явлений поглощения, как и сгущение газов в губчатой платине и других пористых веществах. Здесь, очевидно, существует явление прилипания газов к твердому телу, точно так как жидкости обладают способностью прилипать к различным твердым телам. Прилагаемая таблица показывает количество газов, поглощающихся различными видами угля, если они были предварительно прокалены и охлаждены под ртутью или в безвоздушном пространстве.

1 объем угля поглощает [объемов]	Буковый уголь	Уголь кокосовых орехов
Аммиака	90	172
Синерода	—	107
Окиси азота	—	86
Углекислого газа .	35	68
Закиси азота	—	21
Кислорода	9	18
Водорода	1¾	—

При накаливании уголь выделяет те газы, которые были в нем поглощены, и если накаленный уголь будет охлажден без присутствия газов, то, введенный в газовое пространство, он поглощает некоторый объем каждого газа. Эта поглотительная способность угля относительно газов может служить отличным средством для очищения воздуха от различных миазмов. Для этого в те отверстия, которые проводят свежий воздух, в тавляют коробки с углем. В угле сгущается и кислород воздуха и миазмы, и, по всей вероятности, эти миазмы окисляются в порах угля на счет поглощенного кислорода или по крайней мере удерживаются им; но во всяком случае несомненно, что в таком случае входящий воздух не имеет неприятного запаха, свойственного зараженному воздуху. По этой причине такого рода способ употребляется нередко при эпидемических

болезнях. Уголь поглощает не только одни газы, но и множество других веществ. В этом отношении его способность весьма замечательна; он обладает склонностью к поглощению некоторых веществ преимущественно, чем других; так, например, спирт, содержащий в себе неприятное пахучее сивушное масло, будучи смешан с углем или чрез него процежен, оставляет в угле свое сивушное масло. Точно так же поглощаются углем и многие красящие вещества. Вследствие этого уголь употребляется весьма часто для выделения многих подмесей из растворов. В химической и заводской практике такое процеживание чрез уголь для удаления различных веществ употребляется очень часто. Цедят чрез уголь масла, спирт, различного рода экстракты или растворы растительных веществ и всякие растворы, содержащие в себе подмесь красящих или пахучих веществ, а также и воду для удаления из нее пахучих и окрашивающих веществ. Такое процеживание чрез уголь называется колированием. Для показания обесцвечивающей способности угля можно употреблять различные окрашенные растворы, например анилиновых красок, лакмуса и т. п. Уголь, поглотивши одно вещество до насыщения, может удерживать еще некоторые другие вещества. Чем пористее уголь, чем больше поверхность угольных частиц, тем значительнее поглотительная способность угля, и вот по этой-то причине животный уголь, получающийся в весьма мелком состоянии, особенно при накаливании костей, и составляет лучшую форму угля, служащего для поглощения.

Животный уголь получают, накаливая в ретортах, в тиглях, горшках и тому подобных сосудах, препятствующих доступу воздуха, кости, рога, кровь и тому подобные животные остатки. Животный уголь содержит, кроме водорода и кислорода, еще и некоторое количество азота, а также и значительное количество минеральных подмесей, входящих в состав тех животных веществ, из которых получен уголь. Так, в костяном угле содержится не более 5% угля, остальную же массу составляет фосфорно-известковая соль, входящая в состав костей. Костяной уголь фабрикуется в огромных массах (фиг. 94, стр. 387), при его получении образуется значительное количество водянистой жидкости, содержащей углеаммиачную соль, а также и некоторое количество дегтя, содержащего углеродистые водороды и азотистые вещества. Костяной уголь в особенно значительном количестве употребляется на сахарных заводах для процеживания сиропов и всяких сахарных растворов, для их очищения не только от веществ, окрашивающих и пахучих, но также и от извести, которая употребляется в подмесь к сиропам, чтобы сделать менее изменяющимися при кипячении. Поглощение извести животным углем зависит, по всей вероятности, в весьма значительной степени не только от угля, но и от минеральных составных частей костяного угля.

Поглотительная способность угля относительно различных веществ составляет весьма ясным образом притяжение, промежуточное между химическим и чисто механическим. Это особенно резко высказывается в том, что газы, сгущающиеся в угле, отделяют количество теплоты, немногим отличающееся от того, которое требуется для их сгущения в жидкость. Так, при сгущении сернистого газа в жидкость выделяется около 90 единиц теплоты, а при поглощении около 150; для сгущения в жидкость закиси азота около 100 единиц тепла, а при поглощении углем около 150. При этом очевидно, что отделение тепла при поглощении больше, чем при сгущении; следовательно, существуют некоторые причины для возвышения количества отделяющегося тепла; значит, как будто бы происходит при этом химический процесс, отделяющий и развивающий теплоту, содействующий, по всей вероятности, уплотнению поглощенных веществ. Весьма было бы интересно исследовать свойства и реакции веществ в том состоянии, в котором

они находятся, поглощенные углем. Поглотительная способность угля выказывается даже и на многих твердых веществах, находящихся в растворе, так, например, сулема, свинцовый сахар, медный купорос, иод, марганцовокалиевая соль и множество других солей, растворенных в воде, удерживаются отчасти углем; в особенности много растительных веществ поглощаются им, особенно же так называемые алкалоиды, таков, например, хинин, сообщающий лекарственные свойства хинной коре. Раствор его теряет свой горький вкус при процеживании чрез уголь. Избыток воды извлекает, однако, из угля поглощенные им вещества, и потому немудрено, что уголь не до конца поглощает вещества, с которыми он приходит в прикосновение. Чем слабее раствор, тем больший процент поглощаемого вещества удерживается углем, но тем меньший абсолютный вес этого вещества может удерживаться данным количеством угля. То же самое свойство, каким обладает в этом отношении уголь, принадлежит и многим другим веществам; глинозем, окись железа, индиго, берлинская лазурь и целый ряд других тел обладают этою же способностью, хотя в меньшей мере, чем уголь. В особенности замечательна в этом отношении способность почвы, годной для растительности, удерживать соли и различные другие вещества, как это делает уголь. Уголь поглощает также водяной пар, оттого свежий уголь увеличивается в весе до 20%, оставаясь во влажном воздухе. Что пористость угля составляет основную причину его поглотительной способности, это доказывается тем, что уголь в своих плотных видоизменениях, а именно в форме кокса и даже в форме сажи, обладает уже гораздо меньшею поглотительною способностью. Кокс может поглощать только весьма немного газов и красящих веществ.

Говоря об угле, нельзя не обратить внимание на то обстоятельство, что уголь представляет вещество, не изменяющееся от действия воздуха, не гниющее, и это свойство его служит нередко в практике для различных целей; так, например, те части дерева, которые подвергаются действию влажности, а в особенности зарываются в землю, легко гниют; для предупреждения этого употребляют различные средства, и между ними, как одно из самых действительных, составляет обугливание дерева с поверхности. Этого достигают или непосредственно, помещая дерево в костер и давая ему воспламеняться, а потом прекращая начавшееся горение, или, что еще лучше, обугливают дерево с поверхности посредством накаленного предмета или пламени, действующего на различные места дерева с поверхности. По той же причине уголь закладывают в межевые ямы и обкладывают им прочие знаки, зарываемые в земле. Сверх того, необходимо заметить, что уголь весьма худой проводник тепла и потому может служить отличною забойкой или набивкой для предупреждения передачи тепла чрез стены. Угольную набойку употребляют также при прокаливании многих веществ в тиглях, потому что уголь не плавится и может служить хорошим тугоплавким материалом, выдерживающим гораздо более сильный жар, чем множество других веществ, конечно без доступа воздуха. Угольная набойка в тигле употребляется при плавке таких металлов, которые действуют на глину тиглей. Уголь, входящий в нее, служит, однако, в некоторых случаях не только по своей тугоплавкости, но и по своим химическим свойствам как средство для восстановления.

Главное же применение угля, конечно, состоит в употреблении его для нагревания и топки, в особенности в горнах или вертикальных печах, где накаливаемый предмет помещается среди горящего угля. Уголь, сгорая, не образует пламени или дает незначительное пламя. Употребляется же он в горнах преимущественно на основании весьма большой способности лучеиспускания.

Когда растительное вещество, умершее, или отжившее, изменяется на воздухе, а оно может изменяться только в присутствии влажности, то остается вещество более богатое, чем растение, углеродом, потому что только часть углерода окисляется, превращаясь в угольную кислоту; но при этом большая часть кислорода и водорода выделяется в виде воды. Углеродистый остаток носит название **перегноя**, иногда чернозема (Humus).

Перегной содержит в сухом виде в 100 частях около 70% углерода. При его образовании выделяется углекислый газ, для чего необходимы кислород воздуха и влажность. Такой процесс всюду совершается в земле. Корни, листья и стволы растений, ежегодно умирающие и опадающие, дают в земле перегной. Из отживших растительных веществ (древесины, клетчатки) образуются сперва бурые вещества (ульминовые соединения), потом черные (гуминовые вещества), оба нерастворимые в воде, а под конец происходит растворимая в воде бурая (апокреновая), а потом бесцветная растворимая в воде (креновая) кислота. Щелочи растворяют часть первоначального бурого и черного вещества, и образуются растворы бурого цвета (кислоты ульминовая и гуминовая). Эти вещества не имеют того значения в почве, которое им приписывали сельские хозяева прежних времен. Гермбштедт и Теер полагали, что углеродистые вещества растений образуются из перегнойных веществ почвы. Ныне мы знаем, что для этого служит, — если не исключительно, то по крайней мере главным образом, — углекислота воздуха и растворенная в воде — без перегноя можно вырастить и собрать плоды растений. Тем не менее содержание перегноя в почве имеет обыкновенно связь с ее производительностью, потому: 1) что тлеющее растение развивает углекислоту, аммиак и выделяет соляные вещества, необходимые растениям; 2) что перегной способен притягивать влагу воздуха и удерживает влажность (до 2 частей по весу) дождей и тем способствует сохранению в почве сырости, необходимой для питания; 3) что придает почве рыхлость и 4) делает ее более способною для поглощения солнечной теплоты. Оттого-то черноземные почвы чаще всего отличаются плодородностью. Но, однако, немало плодородных почв, очень бедных перегноем, а почвы болот, торфяные (имеющие кислую реакцию, вероятно, от креновых кислот) и верестковые, содержащие много чернозема, напротив того, обыкновенно не плодородны, потому что заключают перегной, трудно изменяющийся. Полезен растениям, собственно, не перегной, а его продукты изменения. Удобрение навозом имеет, между прочим, целью увеличить в почве количество перегноя, для чего могут служить и всякие легко изменчивые остатки растений и животных.

Если те вещества, которые дают перегной, изменяются под водою, то углекислого газа получается весьма мало, а образуется значительное количество углеродистых водородов, особенно болотного газа CH^4, который выделяется, а твердый остаток, происходящий при этом, составляет **торф**. Такой процесс изменения растительных веществ под водою происходит в огромных размерах в болотах, где по окончании лета ежегодно падают большие количества трав, которые весною покрываются водою. При подводном изменении их и выделяется газ, известный под именем болотного. В текучей воде изменения не замечается, по той, вероятно, причине, что текучая вода приносит значительное количество растворенного кислорода, который способствует медленному окислению веществ, в нее попадающих. По мере нарастания слой отложенного торфа в болотах увеличивается, и таким образом получаются из мхов и других болотных растений на дне болот иногда огромные массы отложенного торфа. Образование торфа замечается только в умеренных странах и преимущественно в местностях, богатых болотами.

В особенности много торфяников находится в низменной Голландии, в северной Германии, между Эльбой и Эмсом, по берегам Балтийского моря, в Ирландии, на юг от Дуная, в Баварии; у нас в России есть немало местностей, представляющих обширные торфяники, преимущественно в северных частях России. Торфяники возрастают с различной быстротою, смотря по производительности растений и различным другим местным условиям. Торфы, образованные в давнее время и прикрытые высокими слоями новейших торфов, представляют массу более плотную, уже значительно обуглепную и приближающуюся по составу и свойствам к ископаемым видам (бурых) углей, новейшие же торфяные образования, в верхних пластах находящиеся, не уплотненные давлением, представляют массу весьма пористую, в которой заметны следы тех растительных частей, из которых образовался торф. Добывание торфа производится преимущественно для двух целей: для употребления его как топлива и для сухой перегонки, которой он подвергается. Но должно заметить, что ныне, пока другие виды топлива — дерево и каменные угли — еще находятся в изобилии во многих местностях, добыча и употребление торфа мало развиты. Зависит это от того, что торф требует много хлопот для своего высушивания. Ноздреватая масса его удерживает влагу в большем количестве и выделяет ее с трудом и только медленно; без выделения же ее торф очень невыгоден для вышеназванных употреблений, потому что при употреблении его как топлива необходимо часть его сожигать для удаления воды, в нем же находящейся, а потому его нагревательная способность сравнительно мала. Вырезанный торф, вследствие этого, на месте стремятся превратить в массу, по возможности лишенную воды, и этого достигают чаще всего посредством прожимания или сжатия и высушивания на воздухе или в сушильнях. Нередко также первоначально сушат торф, а потом его выжимают или прессуют, чтобы придать ему плотность. Иногда торф предварительно измельчают и потом уже подвергают прессованию. При перегонке торфа остается уголь и получаются, как из дерева, водянистая жидкость и деготь. Последний содержит значительное количество маслянистого вещества, называемого *фотогеном* и состоящего из жидких углеродистых водородов, почему торф и служит иногда для получения этого вещества, употребляемого для освещения в лампах. Торфяной деготь содержит в себе также и парафин, т. е. твердый углеродистый водород, подобный воску. Что касается до состава торфа, то он в различных местностях весьма разнообразен. Высушенный на воздухе, он содержит различное количество влажности, обыкновенно, однако, не менее 15% воды и около 8% золы; остальная масса торфа содержит около 45% углерода, 4% водорода, 1% азота и 28% кислорода. Большее против вышеприведенного содержание углерода и водорода делает торф, конечно, лучшим материалом для отопления; меньшее содержание золы и воды служит для той же цели. Есть такие торфы, которые содержат не более 2% золы, и они составляют уже весьма хорошее топливо, по сравнению с теми видами торфа, которые содержат значительное количество золы. В этом отношении можно считать мало годными уже те сорта торфа, которые содержат до 30 и более процентов золы, т. е. землистых веществ. Торфяная зола содержит преимущественно известь, окись железа и серную кислоту; в ней мало (от 0.2 до 2.6%) фосфорной кислоты и окиси калия.

Торф, как и дерево, подвергают обугливанию. Торфяной уголь представляет уже лучший вид топлива, чем самый торф, потому что представляет массу более плотную, в особенности после обжигания, и, главное, содержит мало кислорода, а потому представляет большее содержание горючих веществ. Обугливание торфа производится или в кучах, подобно обугливанию дерева, или в печах. В этом последнем случае нередко торф обраба-

тывают преимущественно для получения дегтя. Однако все эти виды переработки торфа до сих пор мало развиты, и только со временем, при недостатке в других видах топлива, предстоит торфу, весьма распространенному во многих местностях, значительное потребление.

С торфом наиболее сходны из минеральных видов топлива так называемые **бурые угли**, которые представляют иногда по всем своим свойствам и составу ясный переход к торфу и, может быть, из него образовались. В других случаях бурые угли представляют массу, в которой ясно замечается деревянистое строение, что показывает образование некоторых бурых углей не из трав, а из дерева. Во всяком случае бурые угли всегда прикрыты слоем земли. Они встречаются, однако, в геологических образованиях сравнительно нового времени и преимущественно в образованиях известного геологического периода. Нет никакого сомнения, что некоторые бурые угли произошли подобно торфу, но только не из болотных трав, а из деревянистых растений, со временем изменившихся, побуревших и представляющих иногда еще остатки первоначального сложения. **Лигнитами** называются те виды бурого угля, которые представляют еще ясные следы деревянистого строения, годичные слои дерева и даже отчасти его связность; обыкновенно они бурого цвета и не блестящи; но некоторые имеют и блеск, подобный каменным углям, однако представляют еще следы образования из дерева. Другие виды бурых углей представляют темно-бурую массу, лишенную всякого строения, землистую. Встречаются массы лигнитов, представляющие стволы дерев, имеющих 10 футов в диаметре с 4000 и более слоев. Вместе с ними иногда попадаются отпечатки листьев, плодов и других частей, им принадлежащих, которые и показывают вместе со строением древесины, что бурые угли произошли из растений, весьма сходственных с ныне живущими, особенно с теми, которые еще и ныне заносятся под воду, например в реках Северной Америки.

Состав бурых углей приближается весьма значительно к составу торфа, а именно: в высушенном состоянии они содержат средним числом 60% углерода, 5% водорода, 26% кислорода и азота и 9% золы. Количество влажности в сыром состоянии их весьма значительно — доходит до 40%, но не бывает менее 25%; а потому и понятно, что они должны быть пред употреблением по возможности высушиваемы. Однако и вполне высушенные, они со временем притягивают влажность, так что при сушении на воздухе в них остается еще по крайней мере 15% влажности. Принимая во внимание содержание влажности, состав бурых углей весьма близок к составу торфа. Но зато бурые угли представляют уже компактную массу, более плотную и потому более удобную для употребления. У нас в России бурые угли встречаются во многих местностях: около Москвы, в Тульской, Тверской и соседних губерниях. Бурые угли уже употребляются повсюду как топливо, в особенности там, где находятся толстыми слоями. Для употребления бурых углей как топлива весьма важно определить количество золы, в них находящейся, потому что есть бурые угли со значительным содержанием золы, до 15%, которые вследствие того менее пригодны для нагревания. Бурые угли обыкновенно горят пламенем, как дерево и торф. Обугливание и сухая перегонка бурых углей представляют много сходного с подобной же обработкой дерева и каменного угля. Обыкновенно 100 частей бурого угля дают от 30 до 50 частей углистого остатка, средним числом около 40 частей угля. При сухой перегонке получается **деготь**, подобный древесному и торфяному. Водянистая жидкость, получающаяся при сухой перегонке лигнитов, имеет **кислую реакцию** от содержания уксусной кислоты, как и от дерева; для каменных углей она имеет реакцию **щелочную**, от содержания углеаммиачной соли; уксусной кислоты в ней не содержится. Из этого можно заключить, что лигниты и каменные угли

образовались из различных материалов или по крайней мере разными способами. Так как торф, несомненно образовавшийся из травянистых веществ, дает аммиачную, щелочную воду и так как дерева содержат противу трав мало азотистых веществ, не могут дать много аммиака, то и можно полагать, что те углеродистые минералы, которые дают кислую воду, произошли из дерева, а которые дают щелочную воду — из травянистых растений.

Трава и дерево во все геологические времена должны были подвергаться во многих случаях тем же самым изменениям, каким они подвергаются и ныне, т. е. должны были образовать, попавши под воду, торф и лигниты. Такие вещества, долго сохраняющиеся под землею, подвергавшиеся в былое время действию воды, сдавленные лежащими над ними новейшими образованиями земли, измененные чрез выделение более летучих составных частей (торфы и бурые угли продолжают выделять даже и в выработанном состоянии из себя газы: углекислый и болотный) и подвергавшиеся иногда действию жара вулканических извержений, — такие вещества образуют **каменные угли.** Собственно каменный уголь составляет остаток геологических образований более древних, чем те, в которые произошел мел.

Каменноугольные образования обыкновенно состоят из перемежающихся слоев песчаника и глины, в которых находятся иногда железные руды и перемежающиеся слои или пласты каменных углей. Глубокие слои обыкновенно более толсты, чем верхние. Главнейшие местности Европы, в которых встречаются большие месторождения каменных углей, суть следующие. Из всех европейских стран Англия по своему пространству наиболее богата этим драгоценным материалом; в Южном Валлисе от Бристоля тянется на протяжении почти 5 географических миль богатое месторождение каменного угля. Содержание угля в этой местности доходит до 4000 тыс. млн пудов. Другие каменноугольные местности в Англии лежат на севере около Шефильда, Манчестера и Ливерпуля. Франция небогата каменными углями, и в ней находятся только незначительные месторождения по линии от севера на юг, по возвышенной части этой страны. В Бельгии, напротив того, встречаются весьма богатые месторождения каменных углей около Шарле-Руа, Клермона и Люттиха. В Германии известны особенно каменноугольные местности Пфальца, по направлению от Заар-Брюкена к Крейцнаху. Эти местности содержат до 2 млн млн пудов каменного угля. Около Ахена находится другое месторождение каменного угля, соединяющееся с Бельгийским месторождением. В Прусской Саксонии, Силезии и около Цвикау находятся меньшие, но также весьма важные для этих местностей месторождения каменных углей. В Австрии находятся многие месторождения каменных углей близ Зальцбурга, в Силезии, Богемии и Далмации. В России собственно каменные угли найдены в сравнительно незначительном количестве, преимущественно около Урала. Но в азиатских владениях России месторождения каменных углей весьма разнообразны. Зато в России находится местность около Донца, отличающаяся богатейшим месторождением антрацитов, представляющих нередко переход к каменным углям во всех отношениях. В Северной Америке каменноугольное богатство достигает не измеренных по сию пору величин. По берегам Огейо тянется каменноугольная местность на протяжении почти 1000 верст в длину.

Потребление каменного угля разных стран может часто верно характеризовать их промышленное развитие, потому что каменный уголь служит ныне важнейшим топливом не только для множества производств, где требуется нагревание и накаливание, но преимущественно также для движения машин, при топке паровиков. Англия, потреблявшая в 1854 г. около 65 млн тонн (тонна 60 пудов) каменного угля, в 1860 г. достигла уже до потребления 84 млн т. Бельгия вырабатывает в год до 7 млн т, Франция 5,

Пруссия около 7, Саксония около 2 млн т. Возрастающее потребление каменного угля грозит скорым его истреблением даже для Англии. Исчислено, что при нынешней прогрессии возрастания чрез 100 лет в Англии все каменноугольные местности будут выработаны, и уже ныне в Англии замечается значительное возвышение в ценности угля, по его сравнительно более трудной выработке и большому спросу. Что касается до России, то в этом отношении должно полагать, кажется, что со временем развитие многих важных производств направится в те местности, где, как на Донце, находятся ископаемые виды топлива; а в настоящее время России необходимо довольствоваться лесом. В России находится до 170 млн десятин под лесом. Ежегодно десятина леса дает прирост около 120 пудов сухой массы. Полагая только 100 пудов,[1] получим ежегодную производительность России топливом до 17 000 млн пудов дров. Переработанный в уголь, этот лес может дать по крайней мере 4000 млн пудов угля ежегодно, а оценивая дерево, как оно действительно стоит в виде топлива около половины цены угля, получим производительность в виде дерева, равную 8000 млн пудов (около 130 млн т) каменного угля. Эта производительность может удовлетворять современным[2] потребностям, но при возрастающем населении и развитии промыслов она должна быть недостаточна даже при совершенно рациональном потреблении дерева и исключительно для топлива. Таким образом вопрос о топливе может сделаться со временем весьма важным вопросом для развития России, по крайней мере в промышленном отношении. Оттого-то разведка и добыча каменных углей должна живо интересовать каждого из нас.

Каменные угли представляют сплошную, однородную массу темно-бурого или черного цвета с жирным или стеклянным блеском, редко матовую. Уголь вдвое плотнее дерева и не имеет видимой растительной структуры, чем отличается на вид от большинства бурых углей. При выработке каменных углей выделяется из их пор газ, именно болотный, что и составляет одну из опасностей, затрудняющих выработку и даже сохранение этого материала. С каменными углями встречается весьма часто железный колчедан, подмесь которого вредит достоинству каменного угля как горючего материала для многих производств, потому что железный колчедан при горении угля дает сернистый газ, изменяющий свойства многих из накаливаемых предметов, например железа. Этот колчедан составляет иногда причину самовоспламеняемости каменных углей. Каменноугольные пласты характеризуются обыкновенно нахождением на поверхности неблестящего волокнистого слоя угля. Этот слой, обыкновенно очень тонкий, богаче остального угля углеродом и представляет следы органического строения. Он содержит обыкновенно больше пепла, чем остальной уголь.

Относительно образования каменных углей в природе несомненно прежде всего, что они образовались из остатков растений. Это видно не только из того, что в пластах земли, окружающих каменные угли, нахо-

---

[1] Можно полагать меньшим числом, что 50-летний лес средней России дает около 25 кубических саженей дров и сучьев, а кубическая сажень весит около 200 пудов; следовательно, в год десятина даст около 100 пудов топлива.

[2] Для отопления жилищ зимой и для изготовления пищи на каждого жителя с избытком можно положить 100 пудов дерева в год; на 60 млн жителей Европейской России 600 млн пудов дров, т. е. только $^1/_8$ прироста. Если бы леса России были распределены равномерно и если б лесное хозяйство было более правильно, то количество ежегодного прироста было бы достаточно для потребностей нынешнего числа жителей.

аются остатки и отпечатки животных и растений, что показывает существование организмов в эпоху образования каменных углей, но в особенности из того, что в каменных углях замечается некоторое строение, свойственное растениям. Это было доказано микроскопическими исследованиями углей. Но из каких растений произошли каменные угли, сказать весьма затруднительно, потому что это строение весьма не явственно. Что касается до бурых углей, то в них очень часто замечается совершенно ясное строение дерева, так что большинство бурых углей, по всей вероятности, произошло из дерева. Собственно же каменные угли образовались, может быть, не только из дерева, но также из водорослей, об чем можно заключать и по тем породам, которые сопровождают каменные угли. В этих породах замечаются преимущественно остатки морских организмов, из чего можно полагать, что каменные угли произошли из осадков морских. Водоросли и ныне существуют в некоторых морях в огромном изобилии. При геологических переворотах они могли в некоторых местах скопляться в изобилии, заноситься морскими осадками и, разлагаясь, давали каменные угли. Однако, может быть, каменные угли образовались из лесов. Иногда в толще каменных углей замечаются даже остатки растительных стволов. Растительность в древние геологические времена должна была быть весьма сильною в тех местностях, в которых ныне она значительно ослабела, потому что в те эпохи климат на земле был несравненно более теплым и равномерным. Ныне земля получает свою теплоту преимущественно только от солнца, оттого в умеренных поясах существует зима — время года, лишенное растительности; в геологические же времена, когда кора земная, вероятно, была несравненно более тонкою, чем ныне, поверхность земли получала свое тепло не только от солнца, но и от внутреннего жара земли. Вследствие этого повсюду на земле климат был более теплый и влажный. Вода не вымыла еще из почвы столь много, как ныне, веществ, необходимых для питания растений. Углекислого газа, необходимого для той же цели, в атмосфере было более, чем ныне, о чем можно заключать из того, что значительная часть углерода, находящегося на поверхности земли, ныне находится в ее недрах в виде каменных углей. Доказательством совокупности всех благоприятных условий для развития растений в древние эпохи жизни земли служит то обстоятельство, что растения и животные, остатки которых находятся в древнеобразованных пластах земли, имеют характер тропический, об чем можно судить по их формам. Итак, в древние времена растительность была более развита, чем ныне. В те времена существовали гораздо более частые, чем ныне, землетрясения и другие геологические перевороты, что можно видеть из того, что в эти времена поднимались целые кряжи гор, что можно видеть из того, что на вершинах и склонах этих гор находятся пласты земли, несомненно бывшие в те времена на дне морском, о чем можно судить по остаткам животных и растений, в них находящимся. Совокупность этих обстоятельств дает возможность до некоторой степени объяснить себе и возможность образования каменных углей из лесов, произраставших в геологические времена каменноугольной эпохи. Представим себе, что остров, преизобилующий лесом вследствие поднятия близлежащих мест, опустился на дно морское; его растительность занеслась остатками разрушенных горных пород; засыпанные землею и покрытые водою деревья должны были разлагаться, подобно тому как ныне пред нашими глазами разлагаются болотные растения на дне болот. Часть углерода и водорода выделялась, как она выделяется и ныне из каменных углей в виде углеродистых водородов; другая часть этих элементов выделялась в виде воды и угольной кислоты, как она выделяется и ныне из разрушающихся под водою растений. Получается остаток, более богатый углеродом, чем древесина, служившая для его образования. Новые геологические перевороты могли

вновь поднимать бывшее дно морское до поверхности воды, образовать острова, новую растительность и новые слои каменных углей. Растения, перешедшие в каменные угли, по своему сложению и по отпечаткам, которые близ них находятся, принадлежат во всяком случае, по всей вероятности, к низшим формам растительным, а именно к тайнобрачной форме, может быть, различных водорослей или деревянистых тайнобрачных, подобных тропическим папоротникам, плаунам и т. п.

Процесс образования каменных углей из дерева был объяснен несколькими опытами. Каньяр Латур запаивал высушенные куски дерева в толстую трубку и нагревал при температуре кипения ртути; тогда дерево превращается в черную полужирную массу, выделяющую вещество, весьма похожее на каменный уголь. Одни сорты дерева образовали таким образом уголь, который при сожигании оставлял кокс спекшийся, другие же сорты — не спекающийся, совершенно точно так, как ныне мы видим в разных сортах каменных углей. Виолет повторял опыты Латура с деревом, высушенным при 150°, и показал, что при разложении дерева подобным образом образуются газ, водянистая жидкость и остаток, который при температуре 200° представлял свойства древесного недожженного гля; до 280° он имел вид и строение древесного угля; при 300° и выше получалась масса однородная, подобная каменному углю, а именно при 340° совершенно сплошная, без пузырей. При 400° образованный остаток представляет сходство с антрацитами и не дает летучих веществ. 100 весовых частей дерева дают при 240° при обыкновенном обугливании на воздухе 51 часть угля, а в запаянной трубке 83 части; при 340° получается в обыкновенных условиях около 30 частей угля, а в запаянной трубке 79 частей угля, имеющего состав, несколько сходный с составом каменных углей. Разложение в природе, по всей вероятности, происходило в редких случаях только от действия жара, всего вероятнее от действия воды, но результат в том и другом случае должен получиться приблизительно сходственный, как это мы видим из того, что происходит в болотах с торфом.

Средний процентный состав каменных углей

	C	H	N	O	S	Золы	H₂O	
Валлийский .	84	4.5	1	4	1	4	1.5	Плейфр
Вестфальский	81	4	7.5			6	1.5	Бер
Ланкширский	84	4	8			2.5	—	Рейо
Луньевский (Урал) . . .	79.7	5.5	7			4.7	—	Вреден
Богородицкий (Тульский) .	55	5	17			23	—	Ильенков
Грушевский антрацит . .	93.8	1.7	2.9			1.5	—	Воскресенский
Лисичанский .	67.7	4.9	3.3	8.7		8.3	7.1	Иванов

Каменные угли составляют чрезвычайно важный технический материал и потому исследованием их состава, имеющего влияние на употребление для топлива, занимались в разных странах многие исследователи. [Выше] (стр. 517) приведены в таблице средние составы некоторых каменных углей, наиболее известных по своему употреблению, и состав некоторых отдельных углей из русских месторождений. Средний состав, выведенный для каменных углей из многих анализов, дает в них содержание, не обращая внимания на золу: 84 части углерода, 5 частей водорода, 1 часть азота, 8 кислорода, 2 серы. Среднее количество золы достигает $5\frac{1}{2}\%$; но есть угли, содержащие много золы, и те, конечно, менее пригодны как топливо. Каменноугольная зола содержит обыкновенно более всего окиси железа, глинозема, извести, кремнезема, серной кислоты. Других составных частей обыкновенно мало; оно и понятно: большинство других частей, например, соли поташа и соды, должны были извлекаться водою из каменных углей, если они первоначально и содержали эти вещества. Что касается до содержания воды, то каменные угли в этом отношении гораздо выгоднее угля и торфа, потому что содержат чаще всего не более 10% воды.

Между каменными углями различают, а иногда и ставят в совершенно другой отдел **антрациты**, т. е. такие угли, которые не дают летучих продуктов или дают их очень мало, потому что содержат мало водорода, сравнительно с кислородом. Из среднего состава каменных углей мы видели, что на 5 частей водорода в них заключается около 8 частей кислорода; следовательно, водорода, могущего выделиться в виде углеродистых водородов, будет 4 весовых части, потому что на 8 весовых частей кислорода для образования воды требуется 1 часть водорода. Эти 4 весовые части водорода могут выделять в виде бензина или тому подобного летучего продукта до 48 весовых частей углерода, потому что на 1 часть водорода в бензине и в сходных с ним по составу углеродистых водородах находится 12 весовых частей углерода. Не таковы антрациты; средний их состав, не обращая внимания на золу: 94 части углерода, 3 водорода и 3 кислорода и азота. Полагая, что кислорода будет только 2 весовых части, а азота одна, найдем, что при разложении антрацита для образования воды и аммиака потребуется $^1/_1$ и $^1/_5$, т. е. около $^1/_2\%$ водорода; следовательно останется водорода, могущего соединяться с углеродом, около $2\frac{1}{2}\%$, т. е. гораздо менее, чем в каменных углях. Есть антрациты, которые содержат несравненно менее водорода и более углерода, чем в вышеприведенном среднем составе. Во всяком случае антрацитами называют такие каменные угли, которые при сухой перегонке дают весьма мало газа и летучих жидкостей. Оттого-то антрацит и не дает непосредственно пламени, как дерево и каменные угли; последние при накаливании, разлагаясь, дают продукты сухой перегонки, которые улетучиваются и горят, образуя пламя. Антрацит, как уголь древесный или как всякий уголь, не дающий летучих продуктов, горит без пламени. Это не значит, однако, что посредством антрацита, как и посредством древесного угля, нельзя получить пламени. Мы увидим впоследствии, что есть возможность превратить углеродистые вещества в окись углерода, которая горит пламенем, увеличивая толщину накаленного слоя, чрез который проходит воздух, употребляющийся для сожигания; оттого-то при топке антрацитом, если необходимо иметь пламя, нужно употреблять высокий слой топлива, чрез который должен проникать воздух.

За исключением антрацитов, собственно каменные угли характеризуются тем, что дают значительное количество продуктов сухой перегонки. Эти продукты сухой перегонки каменного угля — четырех родов.

1) Нелетучий продукт, остающийся в том сосуде, в котором производится накаливание, есть вещество более богатое углеродом, чем самый

каменный уголь. Это вещество относится к каменному углю точно так, как древесный уголь к дереву. Такой остаток носит название *кокса*. Количество и качество кокса, образуемого каменным углем, весьма различно для разных сортов его. В практике различают каменные угли, именно, чаще всего по свойству кокса, который им образуется. В этом отношении различают по крайней мере три главные сорты углей: а) *Жирными углями* называются такие, которые при сухой перегонке дают кокс в виде поздреватой сплошной массы. Если же взяты отдельные куски углей, то при сухой перегонке такие угли как бы плавятся, сливаются между собою и образуют спекшиеся части кокса. Такой уголь, вследствие этой причины, иногда мало пригоден для топлива, ибо засоряет отверстия, ведущие воздух, но он дает много газов и пламени. Кокс, получающийся от такого рода углей представляет пузыристые пустоты, что зависит от того, что образовался из полусплавленной массы. b) Другой вид каменных углей называется *полужирным углем*; его куски при получении кокса не сплавляются между собою и не дают таких поздрин, как предыдущие, однако куски такого кокса отчасти соединяются между собой при образовании; кокс получается не мелкий, а в виде крупных кусков. Таков обыкновенный кокс, получающийся при добывании светильного газа. c) Третьи сорты каменных углей при накаливании оставляют кокс, представляющий форму тех кусков, какие имел уголь, совершенно подобно тому как относится к сухой перегонке дерево. Кокс получается не спекшийся. Такие угли называются *тощими* или *песчаными*. Эти последние виды каменных углей весьма редко употребляются для получения кокса, потому что дают его мало.

2) Из продуктов наилегче сгущается дегтеобразный продукт, или так называемый каменноугольный деготь, состоящий из смеси множества веществ. Первоначально он не имел применения; ныне, напротив того, все уже составные части этого дегтя нашли обширное применение в практике, а именно главнейшие составные части этого дегтя суть: легколетучее и более легкое, чем вода, каменноугольное масло, употребляющееся под этим названием, преимущественно для добывания углеродистых водородов, таких, как бензин, толуол и проч. Тяжелое каменноугольное масло содержит в себе креозот — вещество, способное предохранять от гниения и употребляемое также для других целей, и, наконец, асфальт, или твердое, труднее других летучее вещество, легкоплавкое, употребляющееся как древесная смола во многих случаях для тех же целей, как и она.

3) Водянистый продукт содержит водяной раствор преимущественно аммониакальных солей и между ними более всего углекислого аммиака. Большинство аммониакальных солей получается ныне из той воды, которая образуется при перегонке каменных углей. Очевидно, что азот каменного угля (1%) превращается при сухой перегонке в аммиак, но доказано, что не весь, а только большая часть его; другая часть выделяется в газообразном виде и входит в состав веществ, находящихся в дегте.

4) При сухой перегонке каменных углей образуются всегда газы: водород, болотный и маслородный газы, углекислый газ, окись углерода и другие. Эти газы горючи, и смесь их, известным образом приготовленная, употребляется повсюду для освещения.

Из этого можно видеть, сколь важные применения представляют все вещества, получающиеся при сухой перегонке каменных углей, и потому неудивительно, что ее производят повсюду в огромных размерах. В особенности употребляется сухая перегонка угля для добычи кокса как топлива, чрезвычайно плотного и богатого углеродом, а потому весьма пригодного для получения возвышенных температур и для перевозки. Для этой цели чаще всего употребляют спекающийся уголь. Такие угли содержат наиболее углерода, по сравнению с теми, которые дают неспекающийся уголь,

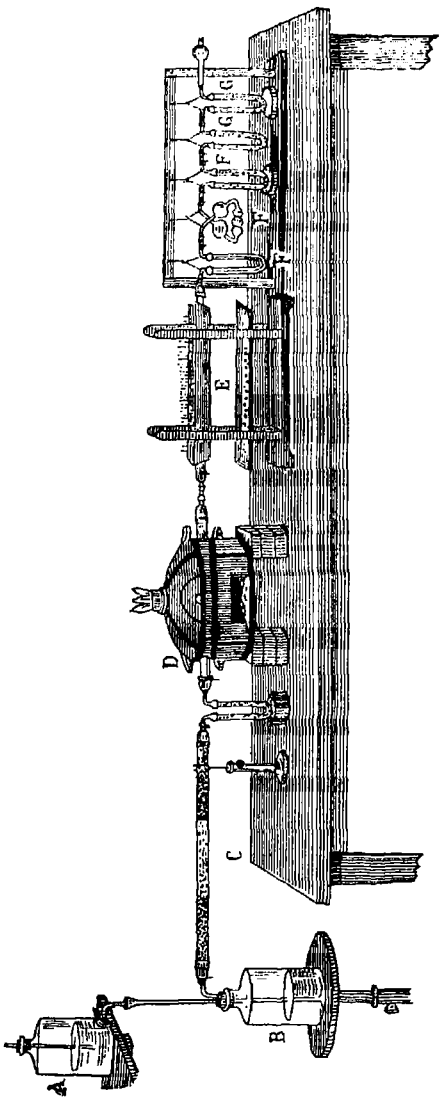
и оставляют вследствие того много кокса, по крайней мере в большинстве случаев. Однако это правило не может быть принимаемо как общее, потому что антрациты, наиболее богатые углеродом, оставляют неспекающийся кокс. Должно заметить, что некоторые, по крайней мере спекающиеся, угли, нагретые до 300° в течение двух часов, теряют свойство спекаться, причем теряют часть летучих веществ. Что касается до количества кокса, то оно обыкновенно для каменных углей более 50% и редко более 80%, для антрацитов оно достигает до 90%. Чаще всего может быть получено в малом виде до 60% кокса из 100 частей угля.

Обжигание каменных углей на кокс производят или в кучах, или в печах, или в ретортах, подобно тому, как это делают для всех других видов топлива. Обыкновенно каменные угли перед коксованием подвергают промыванию водою, чтобы удалить некоторые подмеси, преимущественно же землистые вещества и колчедан, увеличивающие количество пепла и вредящие достоинству кокса. 100 частей каменного угля при обугливании дают средним числом до 55—65% кокса, около 10% дегтя, около 10 же процентов воды, а остальные 25—15% переходят в газы. Кокс представляет, подобно углю древесному, различие и в своих свойствах и в своем составе, смотря по температуре, способу добычи и породе угля, из которого получен. Чаще всего кокс имеет вид серой жесткой ноздреватой массы, представляющей нередко как бы волокнистое строение; он легко разбивается, но отдельные части его представляют значительную твердость, так что кокс даже чертит стекло. Кокс содержит около 90% углерода, около 1% водорода, обыкновенно почти столько же золы и около 4% кислорода и серы.

Представляя массу более плотную, чем древесный уголь, кокс не обладает уже способностью поглощать вещества, как уголь, в значительном количестве; но зато кокс по своей плотности представляет самый драгоценный материал для получения в горнах возвышенной температуры. В данном пространстве может вмещаться наибольшее количество этого топлива, чем всех вышеупомянутых; в особенности для этой цели пригодны небольшие кусочки кокса, получающиеся в золе при горении каменного угля. Такие мелкие спекшиеся куски кокса промывают водою, и вполне высушенные они составляют наилучшее средство для получения в лабораториях весьма возвышенной температуры, которая иногда потребна для производства некоторых опытов.

Углерод в отдельности нелетучий, дающий также и целый ряд нелетучих соединений, образует в то же время и много летучих жидкостей и даже газов. Многие из его соединений с водородом, кислородом, азотом, хлором и другими простыми телами имеют эти свойства. Оттого было легко определить **атомный вес** углерода. Если в данном объеме кислорода сжечь уголь, образуется углекислый газ. Его объем равен объему взятого кислорода. Плотность углекислого газа в 22 раза более плотности водорода, следовательно, вес его частицы равен 44. Частица кислорода весит 32, следовательно в частицу углекислого газа входит 12 весовых частей углерода. Поэтому углекислый газ состоит из 12 весовых частей углерода и 32 частей кислорода. Этот же вывод дает прямое весовое определение состава углекислого газа (фиг. 111), произведенное Дюма и Стасом, Ердманом и Маршаном. Но, может быть, вес атома угле-

рода есть только число кратное с 12, а не 12? Эквивалент углерода водороду есть число 3, потому что в воде на 1 весовую часть водорода 8 частей кислорода, а в углекислом газе на 8



Фиг. 111. Прибор Дюма и Стаса для определения пая углерода. В трубке, помещенной в печи *D*, нагревается уголь, графит или алмаз в струе кислорода, вытесняемого из склянки *B* водою, текущею из *A*. В *C* кислород очищается от углекислого газа и воды. В *D* образуется углекислый газ с примесью окиси углерода. Для превращения этой последней в углекислый газ продукты горения проводят чрез трубку с окисью меди, помещенную в жаровне *E*. Окись меди окисляет CO в CO^2, образуя металлическую медь. Для определения количества образованного углекислого газа продукты горения проводят сперва чрез прибор, поглощающий могущую образоваться воду, а потом чрез кали-аппарат *F* и трубки *F*, *G* и *D*, содержащие щелочи, удерживающие углекислый газ. Зная вес взятого угля и вес происходящего углекислого газа (взвешивая *F*, *F*, *G* до и после опыта), определим пай углерода. Последняя трубка прибора содержит щелочь и хлористый кальций, не допускающие влагу и углекислоту воздуха проникать в поглотительные снаряды. 1/25.

частей кислорода 3 части углерода. Атомный же вес углерода действительно равен 12, потому что в частицы всех известных соединений углерода входит не менее 12 весовых частей угле-

рода, если в частице воды должно принять 2 весовые части водорода и, следовательно, 16 кислорода, как это мы видели в прошлой главе. Например, частица болотного газа содержит 12 углерода и 4 водорода, синеродистого водорода — 12 углерода, 1 водорода и 14 азота и т. д. В большинстве же частиц углеродистых веществ количество углерода больше 12 в 2, 3 и т. д. раз. Например, в частице маслородного газа 24 углерода и 4 водорода, в эфире 48 углерода, 10 водорода и 16 кислорода и т. д. Поэтому пай, или наименьшее весовое количество углерода, входящее в частицы его соединений, равен 12, а потому состав и частичные формулы упомянутых соединений углерода суть: CO^2, CH^4, CNH, C^2H^4, $C^4H^{10}O$ и т. п. Прежде считали пай углерода равным 6, тогда (при пае O — 16) формулы этих соединений были бы: C^2O^2, C^2H^4, C^2NH, C^4H^4, $C^8H^{10}O$. Если при этом принять еще и пай кислорода за 8, а не за 16, формулы станут: C^2O^4, C^2H^4, C^2NH, C^4H^4, $C^8H^{10}O^2$. Но все же эти формулы будут, как и наши, выражать одни и те же относительные частичные количества названных соединений. Вот, если сократить те из этих формул, которые возможно (будет CO^2, CH^2, C^2NH, CH, $C^4H^{10}O$), тогда получатся формулы, называемые эмпирическими, выражающие один элементарный состав (процентное содержание элементов), но не количество веществ, вступающих в реакции.

Выводы. Углерод является в виде прозрачного кристаллического и твердейшего тела — алмаза (плотность 3.5) или в форме мягкого непрозрачного, но кристаллического графита (2.5) и в виде аморфного различной плотности угля (2.0).

Уголь есть остаток разложенных сложных, преимущественно так называемых органических веществ. При действии сильнейшего жара он уплотняется и переходит в графит.

Уголь, как графит и алмаз, не плавится, не летуч, не растворим, соединяется с кислородом, водородом, серою и др. при накаливании, отнимает от большой части окислов их кислород, сгорая, развивает значительное количество тепла.

Животные и растительные вещества содержат сложные углеродистые соединения, выделяющие уголь при накаливании и при неполном горении. Сажа есть уголь, выделившийся из летучих веществ.

Неплотные виды углей, особенно животный уголь, поглощают газы, пары, красящие и другие вещества.

Перегной есть изменяющиеся в земле остатки организмов. Он тлеет, окисляется, выделяет газы, растений не питает.

Торф есть подводный перегной болотных растений, образовавшийся в недавние времена. Лигниты, каменные угли и антрациты суть подобные же древнейшие морские образования. Все они содержат более углерода, чем растения; при обугливании оставляют плотную массу угля, кокс.

При сухой перегонке из дерева получается кислая водянистая жидкость, содержащая уксусную кислоту, а из каменных углей — щелочная вода, содержащая аммиак. Кроме того, тогда же образуются уголь, деготь и газы, способные гореть.

Шестнадцатая глава

СОЕДИНЕНИЯ УГЛЕРОДА С ВОДОРОДОМ ИЛИ УГЛЕРОДИСТЫЕ ВОДОРОДЫ

Никакая пара простых тел не дает столь многих соединений, как углерод с водородом. Притом эти соединения значительно различаются между собою по многим признакам, хотя представляют и несколько общих свойств. Все углеродистые водороды — газообразны ли они, жидки ли они или тверды — суть вещества, в воде мало растворимые. Газообразные углеводороды, сгущенные в жидкость, как и твердые углеводороды, превращенные в жидкость чрез расплавление, они во всяком случае представляют вид и свойство маслообразных жидкостей. В твердом состоянии большинство их более или менее приближается по свойствам к воску, хотя обыкновенные масла и обыкновенный воск содержит, кроме углерода и водорода, еще и кислород, но в сравнительно малом количестве. Немного таких твердых углеводородов, которые имеют вид смол (например, мастиройль, каучук).

В жидком состоянии высококипящие углеводороды ближе всего подходят к маслам, низкокипящие к эфиру, а в газообразном они напоминают своими свойствами водород. Все углеводороды летучи, только немногие, и то высококипящие, не перегоняются без разложения. Все это показывает, что в физических свойствах углеводородов свойства твердого и нелетучего углерода сильно изменены и скрыты. Повидимому, свойства водорода преобладают.

Все углеродистые водороды суть тела безразличные, прямо ни с основаниями, ни с кислотами не соединяющиеся, но в некоторых случаях вступающие в характерные реакции, которые представляют много своеобразного. Мы видели, что в рассмотренных нами до сих пор водородистых соединениях (воде, азотной кислоте, аммиаке) в реакции вступает весьма часто водо-

род, подвергаясь замещению металлами. Углеродистые водороды прямо не вступают в реакцию и с металлами; водород в них, как говорится, не имеет металлического характера, т. е. прямо [1] не замещается металлами, даже такими, как натрий и калий. Все углеродистые водороды при более или менее сильном прокаливании, если они летучи, то при пропускании паров чрез накаленную трубку, разлагаются, образуя хотя отчасти уголь и водород. При обыкновенной температуре большинство углеводородов не соединяется с кислородом воздуха, не окисляется, но от действия азотной кислоты и многих других окислительных веществ большинство их подвергается окислению, состоящему в выделении части водорода и углерода и в присоединении кислорода. Зажженные, т. е. накаленные на воздухе, углеводороды горят, и, смотря по содержанию угля, горение это сопровождается иногда выделением сажи, т. е. размельченного угля, и тогда пламя таких горящих углеродистых водородов весьма ярко; оттого-то многие из них употребляются для освещения, например керосин, светильный газ, скипидар. При горении углеродистых водородов происходят, когда будет избыток кислорода, только углекислый газ и вода. Содержа в себе восстановительные элементы (т. е. способные отнимать кислород), углеводороды сами действуют при накаливании как восстанавливающие вещества. Так, при накаливании с окислами меди они сгорают, образуя CO^2 и H^2O, оставляя медь.

О составе углеводородов должно заметить, что в частице их всегда находится **четное число паев водорода**. Поэтому общая формула возможных углеводородов есть C^nH^{2m}, где m и n суть целые числа. Простейшие возможные углеводороды, значит, должны иметь состав CH^2, CH^4, CH^6 . . . C^2H^2, C^2H^4, C^2H^6, C^2H^8 . . ., но не все такие существуют. Для них есть предел.

Некоторые из углеродистых водородов способны к соединениям, другие вовсе не обладают этою способностью. Первым свойством отличаются те, которые заключают меньше водорода, последним такие, которые заключают на данное количество углерода наибольшее количество водорода. Состав всех этих последних выражается общею формулою C^nH^{2n+2}. Это так называемые **предельные углеродистые водороды**, неспособные к соединениям. Углеродистые водороды CH^6, C^2H^8, C^3H^{10} и т. п., судя по этому, не существуют. Наивысшие содержания водорода будут представлять: CH^4 ($n = 1$, $2n + 2 = 4$), C^2H^6($n = 2$),

---

[1] Напротив того, косвенными путями можно получить многие соединения, заключающие углерод, водород и разные металлы. Это составляет особый класс так называемых металло-органических соединений.

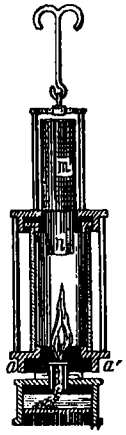
C^3H^8($n = 3$), C^4H^{10} и т. д. Сопоставляя это понятие с выводом четности паев водорода, легко видеть, что возможные углеводороды расположатся в порядки, члены которых выразятся общими формулами. Действительно, по закону четности паев, не существуют углеводороды состава C^nH^{2n+1}, C^nH^{2n-1} и т. п., потому что в них заключалось бы нечетное число паев водорода. Следовательно, возможны только углеводороды состава C^nH^{2n+2}, C^nH^{2n-2}, C^nH^{2n-4} и т. д. *Порядком* или *гомологами* называют углеводороды (и другие углеродистые соединения), в которых на n атомов углерода приходится число атомов водорода, выражаемое в зависимости от n. Так, углеводороды CH^4, C^2H^6, C^3H^8, C^4H^{10} и т. д. суть члены предельного гомологического порядка C^nH^{2n+2}. Значит, члены одного порядка отличаются друг от друга на nCH^2. Не только состав, но и свойства членов одного порядка заставляют соединять их в одну группу. Так, например, члены порядка C^nH^{2n+2} не способны к соединениям, тогда как члены порядка C^nH^{2n} способны соединяться с Cl^2, SO^3 и т. п.

Множество углеродистых водородов встречается в природе, вырабатывается растениями и, как остатки их, находятся в минеральном царстве. Еще большее количество получено искусственно. Для образования их служат так называемые соединения по остаткам. Так, например, если пропускать смесь паров сернистого водорода и сернистого углерода чрез трубку с накаленною медью, то эта последняя отнимет серу от обоих взятых соединений, а освобожденные уголь и водород, соединяясь, дают углеродистый водород. Если смесь соединений C^6H^5Br (бромбензин или бромистый фенил) и C^2H^5Br (бромистый этил), заключающих бром, нагреть с металлом натрием, то этот последний соединяется с бромом обоих взятых соединений, образуя бромистый натрий NaBr. От первого соединения остается группа C^6H^5, от второго C^2H^5. С нечетным числом паев углерода они не существуют по закону четных паев. Потому лишь только они выделяются, как соединяются взаимно, образуя углеводород $C^6H^5C^2H^5$ или C^8H^{10} (этиль-фенил или этилобензин). Это и составляет пример образования углеводородов из остатков. Происходят они также чрез разрушение других более сложных органических или углеродистых соединений, особенно при накаливании, т. е. при сухой перегонке. Так, например, в росном ладане, или бензойной смоле, заключается особая кислота, названная бензойною,—$C^7H^6O^2$. Пары этой кислоты, пропущенные чрез накаленную трубку, распадаются на углекислый газ CO^2 и углеводород, — бензин C^6H^6. Непосредственно углерод с водородом образует только одну степень соединения — ацетилен,

углеродистый водород, имеющий состав C^2H^2 и представляющий, сравнительно с другими углеродистыми водородами, большее постоянство относительно действия высокой температуры.

Огромное количество известных углеродистых водородов может быть подведено, на основании их состава и реакций, под систему, строго определенную. Исходным пунктом для такого систематического разделения углеродистых водородов служит способность некоторых из них вступать в весьма сходные реакции и различие углеродистых водородов в способности к образованию соединений. Предельные углеродистые водороды, заключающие наибольшее количество водорода противу всех других, могут служить примером для всех их, и потому мы прежде всего остановимся над ними. Между этими предельными углеродистыми водородами известен один, заключающий в своей частице 1 атом углерода и 4 атома водорода, это есть соединение с наивысшим процентным содержанием водорода (CH^4, содержит 25% водорода), и в то же время это есть единственный углеродистый водород с содержанием в частице 1 атома углерода, а потому с его истории мы и начнем краткое обозрение обыкновеннейших углеродистых водородов. Этот углеродистый водород CH^4 называется **болотным газом**, или легким углеродистым водородом. Его называют также водородистым метилом, считая за метил остаток CH^3, как в воде признают остаток HO. Болотный газ можно было бы назвать легчайшим углеродистым водородом, потому что, содержа наиболее водорода, он в газообразном состоянии представляет наименьшую плотность пара, чем все другие углеводороды. Болотный газ встречается в природе; в некоторых местах он выходит из земли, из трещин и может быть собран и употреблен для нагревания или освещения; такие выделения болотного газа из земли замечены в некоторых местах Италии и Греческого архипелага, на берегах Каспийского моря, в особенности в окрестностях Баку. Эта местность знаменита индийским храмом огнепоклонников, проведших этот газ по глиняным ходам и постоянно поддерживавшим горение выходящего газа. Ныне этот храм опустел. В одной провинции Китая издавна такой выделяющийся газ проводят трубами для нагревания и отопления; далее, он выделяется во всех местностях, где встречается горное масло или нефть. Тот же самый газ выделяется в каменноугольных копях и составляет одну из важнейших опасностей их обработки, потому что, смешиваясь с воздухом, он дает горючую и взрывчатую массу, могущую легко воспламениться от прикосновения зажженного тела.

Чтобы устранить эту опасность, при обработке каменных углей употребляют для работы в таких копях так называемые предохранительные лампы, в которых пламя окружено плотной металлической сеткой. Поглощая значительное количество тепла, такая сетка не допускает пламени передаваться из лампы к взрывчатой массе. Весьма простой опыт может убедить каждого в такой способности металлической сетки. Если металлическую сетку опустить сверху на пламя свечи или газа, то поверх сетки пламени не будет; это зависит от того, что сетка поглощает тепло и понижает температуру газов, содержащихся в пламени, до такой степени, что они не могут воспламеняться, а между тем горючие газы проходят чрез сетку, что легко доказать тем, что поверх сетки можно зажечь выходящие газы. Открытие свойства металлических сеток, прекращающих передачу горения, принадлежит английскому химику Деви. Такое открытие стало большим благодеянием, потому что дало возможность безопасной или по крайней мере менее опасной выработки каменноугольных копей. Взрывы гремучей смеси в таких копях случались прежде того весьма часто и губили нередко огромные массы рабочих.



Фиг. 112. Предохранительная лампа Деви.[1]

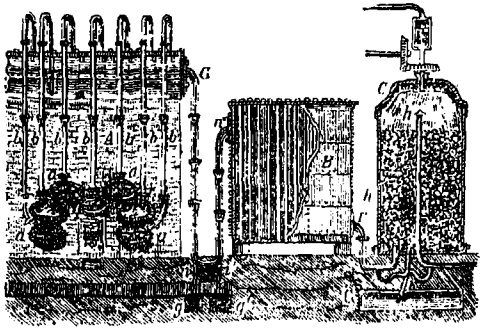
Выделение болотного газа из каменных углей уже показывает способ его образования из разрушающихся или изменяющихся растительных остатков; так что и в тех случаях, где газ выделяется непосредственно из трещин земли, можно предполагать, что выделяющийся газ имеет совершенно точно такое же происхождение, освобождаясь от разлагающихся под землею растительных или животных остатков. Когда эти последние разлагаются при большем доступе воздуха, тогда они окисляются: углерод и водород превращаются в углекислый газ и воду. Но если приток воздуха ограничен или даже не существует, то разложение органических веществ сопровождается тогда образованием болотного газа, будет ли это разложение происходить при обыкновенной температуре или при температуре сравнительно весьма высокой. Оттого **растения**, погребенные под

[1] Служит для освещения в каменноугольных и других копях, где находится горючий газ. Над светильней масляной лампы поставлен толстый стеклянный цилиндр, плотно прижимаемый металлической оправой. Поверх его прикреплены металлический цилиндр *n* и сетка *m*. Чрез них проходят продукты горения, а воздух входит чрез сетку в пространство между цилиндром *n* и сеткою *m*. Лампу нельзя открыть, не затушивши огня, что весьма важно для избежания случайной неосторожности. Прежние формы предохранительной лампы (простая цилиндрическая сетка над лампой) неудобны, потому что дают мало света и тухнут при движении. За крючок, находящийся сверх лампы, она прикрепляется или к поясу рабочего, или к какому-либо предмету.

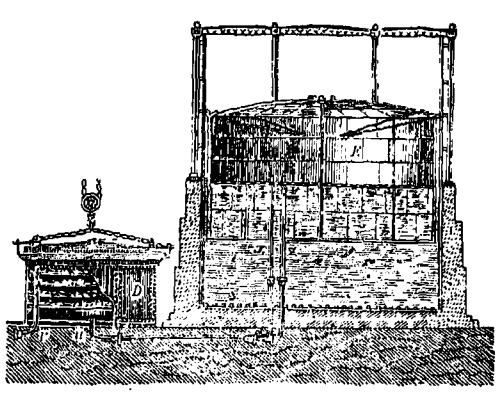
водою в **болотах,** лужах и всякой воде, разлагаясь под нею, выделяют тот же самый газ, отчего и произошло самое название этого газа. Всякий знает, что если тину в болотах потрогать чем-нибудь, то из этой тины выделяется большое количество пузырей газа; эти пузыри, хотя медленно, однако выделяются и сами собою. Выделяющийся газ содержит преимущественно болотный газ. Собрать же его в этом случае очень легко, если в воду болота опрокинуть воронку, которой горло вставлено в склянку, наполненную водою, а под воронкой шевелить тину чем-либо. Если дерево, каменный уголь и множество других растительных и животных веществ разлагаются **действием жара** без доступа воздуха или, как говорится, подвергаются сухой перегонке, то они также выделяют значительное количество болотного газа. Впрочем, в этом случае, он смешан всегда с значительною пропорцией других газообразных продуктов разложения, а именно: углекислоты, окиси углерода, водорода и различных других веществ. Обыкновенно газ, употребляющийся для освещения, получается именно этим способом, и потому он всегда содержит в себе болотный газ, впрочем смешанный с водородом и другими газами, хотя и очищенный от некоторых из них. Растения и животные, при своем дыхании, повидимому, выделяют некоторое количество болотного газа, оттого, вероятно, следы его и содержатся в воздухе.

Светильный газ получают посредством накаливания дерева или каменного угля в овально-цилиндрических лежачих чугунных или глиняных ретортах. Несколько таких реторт *aa* (фиг. 113) располагают в печи с общею топкою. Когда реторты раскалены до краснокалильного жара, в них бросают или связки дерева или куски каменного угля и тотчас запирают реторту плотной крышкой. На нашем рисунке видна передняя часть печи с семью ретортами, из которых две отворены и пять заперты крышками. В реторте происходит сухая перегонка (стр. 518) каменного угля. В ней остается кокс, а продукты перегонки идут в виде горячих паров и газов по трубам *bb*, соответствующим каждой отдельной реторте. Трубы эти загибаются поверх печи и герметически вделаны в *приемник*, поставленный над печью. В этом приемнике собираются те продукты сухой перегонки, которые легче всего переходят из парообразного состояния в жидкое и твердое. Из приемника пары и газы идут по трубе G. Трубы, идущие от нескольких печей, соединяются вместе. В ряду таких труб пары и газы охлаждаются от прикосновения с более холодными стенками трубок. При этом новое количество паров сгущается. Сгустившиеся жидкости из труб *G* и *n* стекают по трубкам *ii'* в желоба *gg'*. В этих желобах постоянно находится жидкость, и трубки *ii'* погружены в нее, а потому здесь не может выходить газ, это составляет так называемый гидравлический запор газа. Для полного охлаждения газа, необходимого для выделения из него паров, могущих сгущаться в смолистую и водянистую (стр. 519) жидкости, пропускают газ чрез большое число труб или же чрез особые холодильники. Холодильник *B*, изображенный на фигуре, состоит из металлического ящика, в дно и крышку которого впаяно большое число трубок. Чрез эти трубки течет

вода и охлаждает газ, окружающий трубки. Газ входит чрез *n*, выходит внизу чрез трубку *r*. В охлажденном газе находится еще некоторое количество паров, но уже их нельзя удалить охлаждением. Газ в том виде, как он выходит из холодильников, содержит преимущественно следующие пары и газы: 1) пары воды, 2) углеаммиачной соли, 3) жидких углеводородов, 4) сернистый водород H^2S, 5) углекислый газ CO^2, 6) окись углерода CO, 7) сернистый газ SO^2, но большая часть его состоит из 8) водорода, 9) болотного газа, 10) маслородного газа C^2H^4 и других газообразных углеводородов. Из этих веществ подмесь воды не изменяет свойств газа, да и не легко удаляется. Углеводороды (3, 9 и 10), водород и окись углерода способны гореть и составляют полезные составные части, но углекислый газ, сернистый и сернистоводородный газы, так же как и пары углеаммиачной соли, составляют вредные подмеси, потому что они не горят (CO^2, SO^2) и уменьшают температуру и яркость пламени или потому, что хотя и сами способны гореть, но, сгорая, дают сернистый газ (например H^2S, CS^2 и др.), а этот последний имеет неприятный запах, вреден для дыхания и портит многие предметы. Для удаления вредных подмесей пропускают газ чрез воду, для чего может служить цилиндр *C*, наполненный коксом, смачиваемым водою. Вода, встречая газ, растворяет из него углеаммиачную соль, H^2S, CO^2, SO^2; но последние только отчасти растворимы в воде и потому должны быть удалены особым способом. Для этого газ пропускают чрез известь или другую щелочную жидкость, а названные газы CO^2, SO^2 и H^2S обладают



Фиг. 113. Вместе со следующей фигурой изображают схематический вид завода для приготовления светильного газа: *aa* — реторты; *B* — приемник для охлаждения и *C* — коксовый цилиндр для промывания газа, служащий для удаления аммиака и других растворимых подмесей. $^1/_{150}$.



Фиг. 114. Продолжение фиг. 113. Промытый газ проводится чрез очистительный снаряд *D*, содержащий смесь извести и железного купороса, и потом собирается в газометре или газгольдере *E*, откуда по трубке *Z* идет в городские трубы. $^1/_{150}$.

кислотными свойствами и потому удерживаются щелочью. Известь образует $CaCO^3$, $CaSO^3$ и CaS, вещества твердые. Конечно, ее нужно переменять, потому что ее поглотительная способность истощается. Еще лучше действует смесь извести с железным купоросом $FeSO^4$, потому что последний с известью $Ca(HO)^2$ дает закись железа $Fe(HO)^2$ и гипс $CaSO^4$. Закись (отчасти переходящая в окись) железа поглощает H^2S, образуя FeS и H^2O, а гипс удерживает остатки аммиака, избыток же извести поглощает CO^2 и SO^2. При этом FeS можно вновь превратить окислением на воздухе в $FeSO^4$. Такое очищение газа производят в приборе D (фиг. 114), где газ проходит чрез сетки, на которые положены опилки, смешанные с известью и железным купоросом. Должно заметить еще, что при производстве газа необходимо извлекать пары из реторт, чтобы они не оставались в них долгое время (иначе углеводороды могут подвергаться в значительной мере дальнейшему распадению на уголь и водород) и для того чтобы давление газов в приборах не было велико, потому что чрез это во всякое отверстие, неизбежное в сложном аппарате, уходило бы много газа. Для этого извлечения газа из реторт служат особые насосы, так регулируемые, чтобы извлекалось только образующееся количество газов. Если бы давление внутри приборов сделать чрез выкачивание газа менее атмосферного, тогда входил бы в аппарат воздух. Такой снаряд, выкачивающий газ, называется *эксгаустором*. Он на рисунке не изображен. Очищенный газ, по трубке *x*, входит в *газометр*, или большой колокол из железных листов. Края колокола погружены в воду, часто влитую в кольцеобразное углубление, назначенное для вмещения боковых стенок колокола. В этом колоколе собирается приготовленный газ, отводимый на место потребления по трубам, сообщенным с трубкою z, идущею из колокола. Давление колокола на газ дает ему возможность проникать длинный путь и те узкие щели, чрез которые выходит газ в горелках. 100 кг угля дают около 20—30 $м^3$ газа, имеющего плотность в 6—9 раз бо́льшую, чем плотность водорода. Кубический метр (1000 л) водорода весит около 87 г, следовательно 100 кг угля дают около 18 кг газа, или около $^1/_6$ своего веса. Кокса получается около $^4/_6$ веса угля, а остальная часть дает жидкий деготь, водянистую жидкость и смолы, сгущающиеся при охлаждении. Болотный газ преобладает в светильном газе. Плотность CH^4 в 8 раз более плотности водорода. Светильный газ бывает легче болотного от содержания значительного количества водорода; он бывает тяжелее болотного газа, от того, что содержит много более тяжелых углеводородов. Так, маслородный газ C^2H^4 в 14 раз тяжелее водорода, а его в светильном газе иногда находится до 15% по объему. Чем более маслородного и подобных ему тяжелых углеводородов, тем ярче горит газ, потому что тем более содержится в его объеме углерода и тем больше выделяется угольных частиц. Легкий газ, богатый водородом, светит менее ярко. В светильном газе бывает от 35 до 60% по объему болотного газа, от 50 до 30 объемов водорода, от 5 до 15 объемов окиси углерода. Дерево дает почти такой же газ, как и каменный уголь, и количество почти такое же, но только в древесном газе много углекислого газа, который должно удалить, и паров водянистых и дегтярных жидкостей, зато нет почти сернистых соединений. Смолы, масла и тому подобные материалы дают и много, и хорошего газа. Образование горючего газа при накаливании каменного угля было открыто в начале прошлого столетия, но только в конце его Ле-Бон во Франции и Мордок в Англии предложили его для практики. В Англии Мордок с знаменитым Ваттом устроили первый газовый завод в 1805 г.

Болотный газ может быть получен сравнительно в весьма чистом виде разными способами. Самый чистый газ образуется, если смешивать с водою жидкое вещество, называемое цинкметилом и содержащее металлический

цинк и углеродистый водород ZnC^2H^6; образование болотного газа в этом случае выражается следующим уравнением:

$$\underset{\text{Цинкметил, жидкость}}{ZnC^2H^6} + \underset{\text{Вода}}{2H^2O} = \underset{\text{Водная окись цинка, твердое тело}}{Zn(HO)^2} + \underset{\text{Болотный газ}}{2CH^4}.$$

Вместо цинкметила можно взять многие другие так называемые металло-органические соединения, содержащие металл и один или несколько раз взятую группу CH^3, называемую метилом (оттого болотный газ называется водородистым метилом). Впрочем, немногие из этих металло-органических соединений выделяют болотный газ при действии воды; многие только при действии кислоты производят такое выделение.

Довольно чистый болотный газ получается чаще всего при накаливании смеси уксусной соли со щелочью. Уксусная кислота $C^2H^4O^2$ при действии жара разлагается на болотный и углекислый газы:

$$\underset{\text{Уксусная кислота}}{C^2H^4O^2} = \underset{\text{Болотный газ}}{CH^4} + \underset{\text{Углекислый газ}}{CO^2}.$$

Щелочь, которая берется в этих обстоятельствах, удерживает углекислый газ, и потому выделяется только болотный газ. Если же непосредственно взять уксусную кислоту и ее пары пропустить чрез накаленную трубку, то тогда необходимо образовавшийся газ пропустить чрез раствор щелочи, который не удерживает болотного газа, а поглощает весь углекислый газ, как ангидрид кислоты.

Болотный газ в 8 раз тяжелее водорода, что и соответствует его частичной формуле (стр. 477), потому что вес частицы болотного газа равняется 16. Это есть газ, до сих пор не сгущенный в жидкость, т. е. постоянный, в воде почти не растворимый, не имеющий вкуса и запаха. Из химических его реакций для нас важнее всего заметить то, что он непосредственно сам ни с чем не соединяется, тогда как многие другие углеродистые водороды, заключающие менее водорода, чем следует по формуле C^nH^{2n+2}, способны соединяться с водородом, хлором, с некоторыми кислотами и т. д. Болотный газ есть представитель предельных углеводородов не по одному отношению к водороду, но и по отношению к другим элементам. Мы говорили (стр. 524), что на 1 атом углерода не может содержаться в соединении более 4 атомов водорода. То же относится до хлора, хлора и водорода и многих других элементов. Если непредельный углеводород, например C^2H^4, может соединяться еще с водородом, то по той же причине он может соединяться и с другими простыми и сложными телами. В нем есть способность к соеди-

нению, тогда как в CH^4 ее нет. Атом углерода, значит, способен удерживать 4 атома водорода. Это *выражают, обыкновенно,* называя углерод **4-атомным элементом.** Другим элементам свойственны свой предел и своя атомность; так, например, кислород не способен соединяться более как с двумя атомами водорода; значит, в вышеприведенном смысле кислород есть элемент 2-атомный; хлор, напротив того, способен соединяться *только* с 1 атомом водорода и больше никаких других соединений с водородом не образует; значит, хлор есть элемент одноатомный; азот, как мы видели, способен соединяться с 3 паями водорода; но происшедшее соединение NH^3 *способно еще* соединяться с хлористым водородом, и потому азот можно считать элементом 3- или 5-атомным. Сопоставляя рядом известные нам водородистые соединения, мы можем видеть, как от природы элемента, соединяющегося с водородом, зависит количество водорода, входящего в частицу соединений водорода. Самый водород должно считать элементом одноатомным не только потому, что он служит в этих представлениях единицей для сравнения, но также и потому, что он с одноатомными элементами, такими, как хлор, дает только одну степень соединения. Действительно, мы имеем частичные формулы:

Водорода	HH
Хлористого водорода	HCl
Воды	H^2O
Аммиака	H^3N
Болотного газа	H^4C

Итак, углерод в болотном газе достиг крайнего предела своих соединений с водородом, поэтому и не способен к дальнейшим соединениям.

Не подвергаясь реакциям непосредственного соединения, болотный газ способен подвергаться реакциям замещения: водород в нем можно заместить, хотя и не непосредственно, но косвенным образом, некоторыми металлами и металлоидами; так, например, можно получить, как мы увидим впоследствии, с одной стороны, замещение водорода хлором или иодом, как не-металлами, CH^3Cl, CH^3J, а с другой стороны, замещение водорода такими металлами, как, например, натрий, CH^3Na. Такие или подобные продукты замещения чрезвычайно характерны для углеродистых водородов, и они именно служат средством для получения из данных углеродистых веществ других, более сложных; так, например, если мы приведем во взаимное прикосновение два вышеназванные (металлический и неметаллический) продукта замещения болотного газа, то

металл с металлоидом соединяется, образуя весьма прочное соединение, подобное поваренной соли, или хлористому натрию, а углеродные группы, бывшие в соединении, как видно по уравнению

$$CH^3Cl + CH^3Na = NaCl + C^2H^6.$$

Это составляет наилучший и простейший пример образования сложного углеродистого соединения по остаткам. Здесь причиною хода реакции нужно считать способность хлора и натрия к взаимному соединению. Эти два элемента, соединяясь между собою, как мы видели уже в самом начале курса, отделяют большое количество тепла, следовательно обладают энергиею к соединению. Напротив того, углеродные группы непосредственною энергиею к взаимному соединению не обладают, даже требуют, может быть, для своего соединения поглощения тепла, а не выделяют его при образовании более сложного тела. По этой-то причине, вероятно, и идут реакции соединения по остаткам. Энергические элементы выделяют тепло при взаимном соединении, и часть его расходуется на поглощение, происходящее при соединении углеводородных групп между собою.

Рассматривая тот продукт C^2H^6, который происходит при вышеприведенной реакции, мы можем ясно видеть, что он произошел из болотного газа чрез выделение из двух его частиц двух паев водорода; значит, углеродистый водород, происшедший из болотного газа, заключает все атомы, входящие в состав двух паев болотного газа, кроме двух атомов водорода; значит, можно представить себе, что новое соединение произошло чрез такое же взаимное соединение сложных групп, какое существует между углеродом и водородом. Чтобы яснее это выразить, представим себе, что атом углерода обладает 4 сродствами (например 4 плоскостями притяжения или 4 направлениями, по которым может притягивать и удерживать другие тела). В болотном газе все сродства удерживают водород, но когда образуется углеродистый водород C^2H^6, то одно сродство у каждого атома углерода служит для удержания углерода, три же остальные сродства сохраняют бывший прежний водород. Из этого следует, что допускается способность соединения атомов углерода между собою в такой же точно мере, в какой атом углерода способен притягивать водород. Следовательно, если в болотном газе все сродства углерода были удовлетворены, так сказать, водородом и, вследствие того, болотный газ не имел склонности к образованию каких-либо новых соединений, то и в углеродистом водороде C^2H^6 не останется, как и в болотном газе,

ни одного свободного сродства от углерода, и, значит, этот новый углеродистый водород должен быть таким же предельным, как и сам болотный газ. Идя совершенно таким же путем рассуждения и подобным же вышеприведенному путем образования, мы можем получить предельные углеродистые водороды: C^3H^8, C^4H^{10}, C^5H^{12} и т. д., вообще же C^nH^{2n+2}, и все эти углеродистые водороды будут, подобно болотному газу, неспособны к прямому соединению, будут заключать наибольшее возможное количество водорода в соединении с углеродом; оттого-то они и называются предельными углеродистыми водородами. Такие предельные углеродистые водороды действительно получены и действительно путем, сходственным с вышеуказанным.

Подробное рассмотрение свойств и реакций, принадлежащих углеродистым водородам, делается в особенной части химии, называемой органическою; мы здесь упомянем о них только вкратце, чтобы дать одно предварительное понятие. Весьма характерно то обстоятельство, что предугадываемый ряд углеродистых водородов C^nH^{2n+2} существует и в природе, и именно углеродистые водороды этого ряда находятся многие вместе и входят в состав природного продукта, называемого нефтью. В некоторых гористых местностях, как, например, у нас около склонов Кавказского хребта, встречаются места, в которых из земли вместе с водою вытекает маслянистая жидкость, имеющая смоляной запах и представляющая темно-бурый цвет и более легкая, чем вода. Такая жидкость называется нефтью, или горным маслом (petroleum); ее добывают в больших количествах, проводя в таких местах, где замечаются следы нефти, колодцы и глубокие буровые скважины, из которых иногда выбрасывается нефть, как из артезианских колодцев вода, на довольно значительную вышину. Выделение нефти всегда сопровождается выделением соленой воды и болотного газа. Нефть добывают с давних времен у нас, в России, на Апшеронском полуострове около Баку, в Индии на Архипелаге, в Галиции около Карпат, и в значительных количествах в Америке, особенно в Пенсильвании и в Канаде. Свойства нефти весьма не одинаковы в разных ее источниках; нефть представляет не определенную жидкость, а смесь многих, и, смотря по количественному содержанию разных составных частей, ее плотность, внешний вид и другие свойства изменяются. Легкие сорты нефти имеют удельный вес около 0.8, тяжелые же до 0.98; первые представляют жидкости весьма подвижные и сравнительно более летучие, последние содержат менее летучих жидкостей и менее подвижны. Если перегонять легкие сорты нефти, то температура кипения в парах постоянно изменяется, начиная от 30° и доходя до 350° или даже выше. То, что перегоняется, представляет весьма подвижную прозрачную эфирную жидкость, из которой можно путем дробной перегонки извлечь углеродистые водороды, кипящие, начиная от 0°, а именно углеродистые водороды: C^4H^{10}, C^5H^{12} (кипит при 30°), C^6H^{14} (кипит при 62°), C^7H^{16} (кипит при 90°). Те части перегонки нефти, которые кипят выше 100°, даже 130° и содержат углеродистые водороды $C^{10}H^{22}$, $C^{11}H^{24}$ и т. д., входят в состав общеупотребительного для освещения маслянистого вещества, называемого *керосином*, или *фотогеном*, *фотонафтилем* и др. Керосин представляет удельный вес около 0.8 и имеет запах, свойственный нефти. То, что остается после перегонки керосина, представляет свойства густых сортов нефти и образует так называемые нефтяные остатки, которые могут быть употребляемы как топливо, как деготь для смазки и могут быть

подвергаемы сухой перегонке для получения других углеродистых водородов. В этом тяжелом нефтяном остатке содержатся также углеродистые водороды, выражаемые формулою C^nH^{2n+2}. Сличая температуру кипения различных членов этого ряда, мы замечаем, что низший из них — болотный газ — есть тело газообразное; следующий за тем C^2H^6 есть также газ, но уже могущий сгущаться в жидкость при сильном давлении и охлаждении; C^4H^{10} сгущается уже очень легко и в жидком состоянии кипит при 0°; а чем больше содержание углерода, тем температура кипения жидкости все повышается. Таким образом углеродистый водород, представляющий состав $C^{12}H^{26}$, кипит уже около 200°. Нефтяные остатки содержат те члены этого ряда, которые представляют температуру кипения выше 300°; если их перегонять, то после перехода многих жидких членов этого ряда начинает перегоняться твердое вещество вместе с жидкостью, в которой оно первоначально растворяется; оно при охлаждении выделяется в кристаллическом виде. Это твердое вещество после очищения посредством прожимания, расплавления и нового прожимания оставляет совершенно белое воскообразное тело, плавящееся около 50° и составляющее смесь самых высших членов ряда, выражаемых формулою C^nH^{2n+2}. Смесь этих твердых углеродистых водородов носит название *парафина*. Парафин употребляется для делания свеч и вообще в замену воска. Он даже получил свое название от характеристического признака предельных углеродистых водородов, именно от того, что он не вступает в реакции и ни с чем не соединяется; даже такие реактивы, как едкая щелочь и самые сильные кислоты, на него не действуют; оттого ему дали название, происходящее от слов parum и affinis, что значит «мало сродный». Совершенно такой же ряд углеродистых водородов, какой находится в нефти, получается чрез сухую перегонку некоторых веществ, например некоторых видов каменных углей или минеральных пород, пропитанных смолою и называемых смолистыми сланцами, некоторых видов ископаемых, например так называемого минерального воска или озокерина, содержащего значительное количество парафина.

Итак, начиная от газообразного болотного газа и доходя до твердых видов углеродистых водородов, мы должны в одном ряде поставить многие предельные углеродистые водороды. Все они, как и парафин, не изменяются ни едким кали, ни серной кислотою, не поглощаются ими, даже не разрушаются, по крайней мере при обыкновенной температуре или слабом нагревании, и этим способом могут быть отличены нередко, и даже природные, от всех остальных видов углеродистых водородов. Все они способны к реакциям замещения водорода посредством хлора и металлов, но хлор производит замещение непосредственно, а металлы только косвенным путем, как будет упомянуто впоследствии.

Если углеродистые водороды предельные непосредственно не дают соединений, то косвенным путем, получивши из них вышеуказанные продукты замещения, можно приготовить целый ряд соединений. Простейший вид таких соединений составляют спирты, краткую характеристику которых мы теперь и постараемся дать.

Характеристика спиртов. Если мы говорим, что данные соединения, например углеродистые водороды C^nH^{2n+2}, суть тела предельные, то это значит, что такие вещества не способны соединяться с одноатомными элементами и друг с другом без выделения чего-либо; значит, они способны вступать друг с другом только в двойные разложения или замещения; так, болотный газ нельзя соединить, например, с хлором, а при действии последнего на болотный газ происходит двойное разложение. Если болотный газ смешать с хлором, то образуется 2 тела,

из двух частиц получаются две частицы, т. е. происходит реакция замещения:

$$\underset{\text{Болотный газ}}{CH^4} + \underset{\text{Хлор}}{Cl^2} = \underset{\text{Хлористый метил}}{CH^3Cl} + \underset{\text{Хлористый водород}}{HCl}.$$

Не то относится до элементов двуатомных, каков, например, кислород. Эти последние имеют два сродства, и, следовательно, их можно вставить в какую угодно частицу, между какими угодно двумя взаимно соединенными элементами; потому что если два элемента были соединены между собою обоюдными сродствами, то при постановке между ними кислорода каждый из элементов будет соединяться с одним из сродств кислорода теми самыми сродствами, которыми эти элементы удерживались между собою; например, в болотном газе можно вставить кислород между каждым из атомов водорода и углерода. Таким образом можно вставить только ограниченное количество кислорода, например к болотному газу можно присоединить только 1 атом кислорода, больше до сих пор присоединить не удалось; такое тело будет иметь состав CH^4O или, распределяя элементы, входящие в это тело по вышеприведенному объяснению, будет $CH^3(OH)$, где OH означает сложную группу, ставшую в болотный газ на том самом месте, где был в нем четвертый пай водорода. Такая сложная группа OH называется водным остатком (или гидроксилом). Ее существование несомненно не только из существования в отдельности перекиси водорода, которая есть, так сказать, свободный водяной остаток, но также и из того, что во множестве случаев эта группа непосредственно замещается простыми телами, такими, например, как хлор; достаточно, например, указать на то, что поваренная соль NaCl легко может быть получена чрез прибавку хлористого водорода из едкого натра NaOH. В едком натре находится так же водяной остаток в соединении с натрием, как в поваренной соли с ним соединен хлор. Эта группа получает название водяного остатка потому, что легко при известных обстоятельствах дает воду и получается из воды. Достаточно припомнить для этого то, что едкий NaOH получается из воды чрез действие на нее металлического натрия; в азотной кислоте точно так же можно допустить существование водного остатка, потому что и в ней его можно заместить хлором, и потому азотная кислота будет, так сказать, соединение азотного остатка с водяным NO^2OH; по той же причине, по какой OH называется водным остатком, NO^2 называется азотным остатком или остатком азотной кислоты. Водород способен замещаться водным остатком, как и хлор, но только в редких случаях наблюдена до сих пор непосредственная замена этих элементов; она производится почти всегда косвенным путем. Болотный газ при действии окисляющих веществ не соединяется с кислородом, он или не изменяется, или углерод его и водород сгорают, превращаясь в углекислый газ и воду; но водород болотного газа легко заместить хлором, а хлор, как мы об этом уже выше говорили, водным остатком. Из CH^4 получается сперва CH^3Cl, а потом $CH^3(HO)$. Этот последний вид замещения будет рассмотрен нами подробнее впоследствии, когда мы будем знакомиться с реакциями хлора, а теперь укажем на свойства происходящих таким образом продуктов, чрез замену водорода водным остатком. Точно так же как в болотном газе один водород можно заместить водным остатком, так точно в каждом углеродистом водороде можно произвести подобное замещение, и очевидно, что можно заместить не только один пай водорода, но и многие паи водорода водными остатками. Получающиеся таким образом тела будут, значит, углеродистыми

водородами, в которых водород замещен водным остатком. Это и суть спирты; значит, спирты относятся к углеродистым водородам, как вода к водороду, потому что ведь и воду можно рассматривать как водород H^2 (такова его частица), в котором 1 атом водорода заменен водным остатком (HOH), или, значит, вода есть водород, между двумя атомами которого поставлен кислород, HOH; значит, водород водного остатка расположен сходственно, если не тождественно с водородом воды; оттого и понятно, что тела, заключающие такой водный остаток, будут представлять изменения, подобные тем, которые имеет вода. В воде, например, можно заместить водород металлом; так точно и в спиртах, если, например, на спирт действовать металлическим натрием, то, как из воды, вытеснится водород и металл становится на место этого водорода. Из щелочи, например из едкого натра NaOH, можно получить соль чрез замену водорода в водяном остатке остатком кислоты, например при действии на едкий натр азотной кислоты получается натровая селитра, $Na(NO^2)O$; точно так замещается водород водяного остатка и в спиртах остатками кислот. Получающиеся тела, как и соли, суть средние вещества, но они не имеют вида солей, а имеют вид и свойства многих эфирных пахучих масл, находящихся в растениях, и потому носят название **сложных эфиров**. Весьма немногие металлы способны заменять водород водяного остатка в спиртах; следовательно, спирты отличаются от кислот, в которых так легко заменяется водород металлами. Напротив того, водород спиртов легко замещается всякими остатками кислот, спирты действуют на многие кислоты, а потому сходствуют скорее с гидратами щелочными, чем с гидратами кислотными. Как едкий натр NaOH с азотною кислотою дает селитру $NaONO^2$, так метиловый спирт может образовать азотнометиловый эфир CH^3ONO^2. Этот последний, как и $NaONO^2$, есть тело среднее и дает с NaHO эту селитру, выделяя спирт:

$$\underset{\text{Азотнометиловый эфир}}{CH^3ONO^2} + \underset{\text{Едкий натр}}{NaOH} = \underset{\text{Метиловый спирт}}{CH^3OH} + \underset{\text{Азотнонатровая соль}}{NaONO^2}.$$

Сложный эфир так происходит из спирта и кислоты, как соль из щелочи и кислоты, т. е. с выделением воды. Спирт и кислота дают воду и сложный эфир. Только здесь та разница, что щелочь тотчас насыщает кислоту, а спирт только мало-помалу и то не вполне; часть спирта и часть кислоты (около 30%) остаются не соединенными, хотя бы прикосновение их и продолжалось долгое время. Итак, спирт есть основной или щелочной гидрат. Точно так, как и все гидраты, спирты заключают водный остаток; только спирт есть гидрат углеводородной группы, подобно тому как, например, едкий натр есть гидрат натрия; так, спирт, соответственный болотному газу, есть гидрат метила. Если общая формула всех предельных углеродистых водородов есть C^nH^{2n+2}, то формулы спиртов, им отвечающих, будут: [см. таблицу на стр. 538].

Действительно, все такие ряды существуют и имеют нередко многих представителей. Упомянем об некоторых из обыкновеннейших.

Древесный, *или метиловый* спирт, *или гидрат метила*, CH^3OH получается в водянистой жидкости при сухой перегонке дерева, т. е. когда дерево разлагают в ретортах, например для получения угля. При сгущении выделяющихся при этом паров образуется жидкость, разделяющаяся на два слоя: один слой, масляно-смолистый, составляет деготь, другой же слой, водянистый, содержит много воды, некоторое количество древесного спирта

Формулы	Названия	Примеры
$C^nH^{2n+1}(OH)$	Одноатомные предельные, или жирные спирты	CH^3OH метиловый или древесный спирт C^2H^5OH этиловый или обыкновенный винный спирт
$C^nH^{2n}(OH)^2$	Гликоли, двуатомные жирные спирты	$C^2H^4(OH)^2$ этиленовый гликоль
$C^nH^{2n-1}(OH)^3$	Глицерины или трехатомные жирные спирты	$C^3H^5(OH)^3$ глицерин
. . . . .	. . . . .	. . . . .
$C^nH^{2n-4}(OH)^6$	Предельные шестиатомные спирты	$C^6H^8(OH)^6$ маннит

и уксусной кислоты, также небольшое количество аммиака и углеродистых водородов. Так как древесный спирт может быть получен, судя по предыдущему, из болотного газа, то и понятна возможность получения этого вещества при сухой перегонке дерева, потому что при ней происходит и самый болотный газ. Древесный спирт есть жидкость, кипит при 64°, легче воды и смешивается с нею, горит, растворяет смолы, в практике мало употребим. Чем более вес частицы соответственного ему спирта, тем выше становится температура кипения, а именно, на каждые CH^2, прибавляющиеся к спирту, температура кипения повышается около на 19°. Так, спирт состава $C^5H^{11}OH$ кипит уже при 132°.

Обыкновенный, *или винный*, *или этиловый* **спирт** C^2H^5OH кипит при 78° и есть жидкость, в воде вполне растворимая; это есть вещество, входящее в состав различных спиртовых жидкостей, как, например: виноградного вина, обыкновенной водки, пива, меда, кваса и т. п. Во всех этих напитках он смешан с большим количеством воды, потому что в ней растворяется весьма легко; лишенный большей части воды, чрез (дробную перегонку) отгонку и сгущение легко кипящих частей, он носит название в практике спирта, крепость которого определяют обыкновенно (объемным или весовым) содержанием самого спирта; так, говорят например: 80-процентный спирт, полугар или 38-процентный (по объему, т. е. 38 объемов безводного спирта, смешанные с таким количеством воды, чтобы составилось 100 объемов раствора, дают этот спирт) спирт есть обыкновенная водка. Получают этот обыкновенный спирт чрез брожение из различных веществ, содержащих сахаристое вещество, называемое *глюкозою* $C^6H^{12}O^6$, или крахмал $C^6H^{10}O^5$, который, впрочем, предварительно превращается в глюкозу. Так, в виноградном соке находится уже готовая глюкоза, а при получении хлебного или картофельного вина в хлебной муке или в картофельной находится крахмал, превращаемый сперва в глюкозу посредством действия проросших зерен, или так называемого солода. Раствор глюкозы при действии дрожжей бродит и разлагается на спирт и углекислый газ:

$$C^6H^{12}O^6 = 2C^2H^6O + 2CO^2.$$

Глюкоза — Спирт — Углекислый газ

Оттого при брожении замечается всегда выделение углекислого газа. Дрожжи суть собрание низших растительных организмов, которые, так сказать, питаются глюкозой и ее в себе разлагают на спирт и угольную кислоту; очевидно, что тот же самый спирт можно получить, судя по предыдущему, из C^2H^6 и C^2H^5Cl. Обыкновенный спирт представляет жидкость, имеющую при 0° удельный вес 0.809. Обыкновенному спирту соответствует простой эфир, или окись этила, $(C^2H^5)^2O$.

По составу своему эфир есть окись того остатка (этила C^2H^5), которого гидрат есть обыкновенный спирт. Значит, из него может образоваться эфир чрез отнятие воды: $2C^2H^6OH - H^2O = (C^2H^5)^2O$. Такое отнятие воды, однако, прямо не происходит; чрез отнятие воды из спирта скорее образуется углеводород C^2H^4. Эфир получают при действии избытка спирта на серную кислоту при 130°. Тогда сперва серная кислота дает сложный эфир: $C^2H^5OH + H^2SO^4 = C^2H^5HSO^4 + H^2O$. Этот эфир есть кислота (серновинная), потому что в нем остался еще один водород серной кислоты (другой заменен этилом). Эта кислота со спиртом при 130° дает серную кислоту и эфир: $C^2H^5HSO^4 + C^2H^5OH = (C^2H^5)^2O + H^2SO^4$. Происходит и здесь двойное разложение: C^2H^5 меняет место с водородом. Эфир кипит при 30°, мало растворим в воде, смешивается со спиртом, входит в состав гофманских капель, с водою спирта не дает, но с кислотами образует сложные эфиры, происходящие из спирта.

Амиловый, или сивушный спирт $C^5H^{11}OH$ образуется обыкновенно вместе с предыдущим спиртом и придает ему неприятный запах сивухи; выделяется из спирта посредством угля, который удерживает сивушный спирт; представляет жидкость, уже мало растворимую в воде, имеющую маслообразное свойство и кипящую при 132°.

Восковой, или мирициловый спирт $C^{30}H^{61}OH$ содержится в виде сложного эфира в обыкновенном воске, есть тело твердое, плавящееся при 85° и при нагревании только отчасти возгоняется

Рассматривая даже только эти примеры одноатомных жирных спиртов, мы ясно видим, что по мере увеличения веса частицы, т. е. содержания углерода и водорода, увеличивается для этих спиртов температура кипения, как мы видели это и для углеродистых водородов, другие же физические свойства изменяются также последовательно. Низшие члены ряда суть тела растворимые в воде, потому что содержат относительно значительное количество водяной группы, так сказать, потому что представляют сходство по составу с водою. Высшие содержат сравнительно с углеводородной группой малый вес водяного остатка и потому представляют характер такой же, как углеродистые водороды, что очевидно не только из маслянистых свойств, но из того, что при увеличенном содержании углерода и водорода спирты эти становятся телами твердыми, подобными предельным углеродистым водородам, содержащим, как парафин, в своей частице много углерода. Если в спиртах замечаются и реакции, свойственные воде или, правильнее сказать, гидратам, то в них несомненно замечаются и свойства, принадлежащие углеродистым водородам. Приведем теперь хотя два примера спиртов, содержащих более значительное количество водяного остатка.

Глицерин $C^3H^5(OH)^3$. Это есть сладкая, густая, сиропообразная жидкость, эфиры которой известны каждому в виде разнообразных жирных или маслянистых веществ, извлекаемых из растений или из животных, например в виде деревянного масла, т. е. масла, извлекаемого из оболочек плодов оливкового дерева, в виде льняного масла, извлекаемого чрез прожимание из семян льна, в виде сала, скопляющегося и выплавляемого из-под кожи многих животных, например баранье, бычачье сало и т. п. Все эти жирные вещества содержат эфиры, образованные глицерином и

различными органическими кислотами, с которыми мы отчасти познакомимся впоследствии. Чтобы выделить из жира глицерин, нужно поступать таким же образом, как тогда, когда желают выделить из соли щелочь, т. е. нужно действовать другою щелочью; на жиры действуют обыкновенно едким натром или едкою известью; тогда происходит перемещение между металлом щелочи и углеводородной группой глицерина, и так как металл берется в этом случае в виде гидрата, т. е. в соединении с водным остатком, то и углеводородная группа в этом случае получается в виде гидрата, т. е. глицерина. Это может быть выражено следующим уравнением:

$$C^3H^5(R)^3 + 3NaHO = C^3H^5(OH)^3 + 3NaR,$$

Жирный эфир — Едкий натр — Глицерин — Соль жирной кислоты

если чрез RH означим кислоту и если RNa будет ее соль. Глицерин составляет переход от спиртов одноатомных к спиртам многоатомным. Он жидок, как большинство спиртов одноатомных, еще перегоняется, хотя при температуре весьма высокой, 290°, но имеет сладкий вкус, свойственный многоатомным спиртам. Он растворим в воде вследствие большого содержания водного остатка .

Маннит $C^6H^8(OH)^6$ есть пример настоящих предельных сахаристых веществ, потому что как обыкновенный сахар и глюкоза он есть твердое, кристаллическое, без разложения почти не улетучивающееся, растворимое в воде, имеющее сладкий вкус и находящееся готовым в некоторых растениях, как, например, его извлекают из манны, составляющей вытекший чрез укол насекомых и потом высохший сладкий сок особых пород ясени.

Делая здесь только самое поверхностное указание на свойства спиртов, как и вообще углеродистых соединений, мы должны отослать желающих подробно познакомиться с этим предметом к руководствам органической химии, которая и имеет предметом описание свойств и превращений тех углеродистоводородных соединений, о которых мы теперь говорим только весьма бегло. Заметим здесь, что для простоты дальнейшего изложения мы будем называть углеродистоводородные группы, находящиеся в спиртах в соединении с водным остатком, радикалами или остатками спиртов; так, например, будем называть метилом группировку CH^3, т. е. остаток метилового спирта, а этилом C^2H^5 — остаток обыкновенного спирта; оттого можно назвать углеродистый водород C^2H^6 или свободным метилом $(CH^3)^2$, или водородистым этилом C^2H^5H; но не всегда можно смешивать подобные тела, хотя бы они и представляли одинаковый вес частицы и одинаковый состав. Между органическими соединениями встречаются многократно случаи различия свойств при одном и том же составе, что объясняется здесь не только посредством различного веса частиц, т. е. различного количества атомов, входящих в одну частицу, но также нередко и различным распределением атомов в одной частице при одинаковом количестве. Чтобы показать этому простейший пример, укажем на то, что в вышеназванном теле C^2H^6, или $(CH^3)^2$, можно заменять водород хлором, и если заменить два пая водорода хлором, то можно получить два неодинаковых тела, а именно: $(CH^2Cl)^2$ и CH^3CHCl^2. Эти тела представляют один и тот же элементарный состав $C^2H^4Cl^2$, но в действительности они будут неодинаковы, потому что в них хлор связан с углеродом неодинаковым образом: в первом случае оба пая хлора стоят отдельно при атомах углерода, во втором же случае оба они стоят при одном атоме углерода. Оба тела действительно получены и оба оказываются неодинаковыми; первое тело называется жидкостью голландских химиков или хлористым этиленом, кипит при 85°,

а второе кипит при 64°. Такие случаи изомерности, в которых изомерные тела имеют одинаковые веса частиц, как здесь, называются *метамерностью.* Исследование этих случаев приводит к важнейшим следствиям, дает возможность проникать глубоко в существо основных вопросов химии, а потому и составляет один из наиболее интересных предметов химических исследований. Постараемся вкратце познакомить с результатами этих исследований.

Образование предельных C^nH^{2n+2} углеводородов можно представить себе существованием связи между атомами углерода. Атом углерода способен удерживать 4 атома водорода, образуя CH^4. Это его свойство, как известный атомный вес. Он удерживает не только водород, но и другие элементы. Оттого известны, например, CH^3Cl, $CHCl^3$, CH^3Na и др. Если к нему присоединяется кислород, способный сам удерживать два водорода, то он может присоединяться двояко: или оба сродства кислорода удерживаются двумя сродствами углерода, или одно сродство кислорода удерживается одним сродством углерода, и тогда другое сродство (свободное) кислорода может служить для удержания водорода или другого элемента, с кислородом способного соединяться.

Последний случай мы имеем в водяном остатке. В CH^4 на место одного водорода становится кислород. Очевидно, что он удерживается одним сродством углерода, и у кислорода остается одно свободное сродство, которое и может удерживать водород. Чрез то получится CH^3OH — древесный спирт. В нем один пай водорода удерживается в частице не углеродом, а кислородом, как в воде, а потому и имеет свойства те же, какие имеет водород воды. Действительно, натрий не вытесняет водорода из углеводородов, но вытесняет его из воды, так же как и из древесного (и всякого другого) спирта. Следовательно, углерод своими сродствами может удерживать не только водород, но и другие элементы. Можно, значит, представить себе, что он способен удерживать и другие атомы углерода. Если представим себе, что одно сродство углерода служит для связи его с другим атомом углерода, то останутся по три свободных сродства у каждого из соединенных атомов углерода; при двух будет шесть; следовательно, может получиться углеводород CH^3CH^3 или C^2H^6. Так же можем итти далее. Получится $CH^3CH^2CH^3 = C^3H^8$, где средний атом углерода соединен с двумя атомами углерода; при нем, значит, осталось только два сродства, способных удержать водород, а у тех атомов, которые скреплены с ним, может удержаться по три водорода. Что касается до углеводорода C^4H^{10}, то можно представить его по предыдущему образованию двояко. Или новый атом углерода удерживается средним (в $CH^3CH^2CH^3$) атомом углерода, или одним из крайних. В первом случае будет $CH^3CHCH^3CH^3 = CH(CH^3)^3$, а во втором $CH^3CH^2CH^2CH^3 = (CH^3)^2(CH^2)^2$. Это будут не тождественные, а метамерные вещества. Так и для спиртов можно объяснить существование метамерных случаев; например из $CH^3CH^2CH^3$ можно получить спирт двояко: или кислород удерживается одним из крайних, или средним атомом углерода. В первом случае будет $CH^3CH^2CH^2OH$, во втором $CH^3CHOHCH^3$.

Итак, образование предельных углеводородов можно объяснить связью, существующей между атомами углерода. Того же результата можно достичь, представляя возможность существования группы метила CH^3, способной заменять водород. Из CH^4 чрез замену водорода метилом получается: $CH^3CH^3 = C^2H^6$, $CH^2(CH^3)^2 = C^3H^8$, $CH(CH^3)^3 = C^4H^{10}$ и $C(CH^3)^4 = C^5H^{12}$, точно так, как существуют соответственно болотному газу: CH^3Cl, CH^2Cl^2, $CHCl^3$, CCl^4. Из C^2H^6 или CH^3CH^3 могут произойти $CH^3CH^2(CH^3)$, $CH^3CH(CH^3)^2$, $CH^3C(CH^3)^3$, они равны вышеприведенным. Кроме того, из него же может получиться $CH^2(CH^3)$ $CH^2(CH^3) = C^4H^{10}$,

который будет отличаться от $CH(CH^3)^3$ или $CH^3CH(CH^3)^2$ так же, как CH^2ClCH^2Cl от CH^3CHCl^2 (вышеупомянутые хлористый этилен и хлористый этилиден).

Итак, вышеприведенная гипотеза об образовании предельных углеводородов взаимным совокуплением атомов углерода равнозначна с допущением остатка CH^3, способного заменять водород. Должно заметить, что в настоящее время большинство химиков применяет первый способ выражения, хотя последний ведет к тем же результатам и имеет то преимущество, что довольствуется одним допущением (замены CH^3 и H), тогда как первое воззрение требует двух допущений (четырех сродств углерода и способности его удерживать другие атомы углерода). Взгляд на дело отчасти изменяется при объяснении понятия об остатке или сложном радикале. Мы уже знаем многие из них: HO (водяной остаток), NH^4 (аммоний), NO^2 (остаток азотной кислоты и нитросоединений), CH^3 (метил) и др. По первому представлению остаток есть не что иное, как группировка атомов, не насыщающих друг друга. Так, кислород насыщается двумя атомами водорода; следовательно, с одним атомом образует группу, способную соединяться с водородом и всеми теми группировками и веществами, которые способны соединяться с водородом. По второму представлению понятие об остатке становится простым выводом из наблюдений. Водяной остаток, из сличения CH^4 и CH^3HO, C^2H^6 и $C^2H^5(HO)$ и $C^2H^4(HO)^2$ и т. п. Последнее воззрение не вдается в гипотезу, а понятие об остатке считает как средство выражения и обобщения, поэтому предпочтительно удерживается теми, кто боится вдаваться в область гипотез, много раз изменявшихся в историческом движении науки. Последователи того учения, которое старается подвести все данные к предположению об четырехатомности углерода, имеют в свое оправдание историю наук, показывающую, что гипотезы, хотя бы даже оказавшиеся впоследствии неверными, дают повод и составляют побудительную причину дальнейшей разработки предмета. В применении к предельным углеводородам [1] и к объяснению случаев изомерности, в них встречающихся, однако, нет возможности видеть преимущество одного из двух вышеупомянутых способов рассмотрения строения (конституции) углеродистых соединений. Что же касается до непредельных углеводородов, то вопрос об их строении, как мы постараемся показать далее, поставлен последователями учения об четырехатомности углерода на столь сомнительную почву, что более вредит применению их учения, чем приносит пользу, как предполагают некоторые. В применении к другим элементам учение об атомности элементов еще более страдает отсутствием строгости. Нельзя, например, узнать — трех- или пятиатомен азот. Судя по NH^3, он трехатомен, судя по NH^4Cl, по $NO^2(HO)$, он пятиатомен, судя по NO^2, его атомность должна быть или 4 или более того, если не вводить новых предположений. Допускают, что такие соединения, как NH^4Cl, не суть атомные соединения, потому что не переходят в пар, а потому признают азот за трехатомный элемент, но тогда существование $NO^2(HO)$ требует новой гипотезы. В дальнейшем изложении читатель найдет постановку многих вопросов химии на почву учения об атомности элементов, но встретит рядом с этим и факты, ослабляющие, а иногда и уничтожающие многие основные положения этого учения. Таково современное состояние науки.

Не придерживаясь атомного учения, все предельные соединения можно производить из болотного газа, как объяснено выше, допуская возможность замещения водорода метилом. Как хлор (что будет далее показано с большею обстоятельностью) замещает водород пай за пай и соединяется с паем его, так и метил способен заменять хлор и водород за пай и соединяется

[1] А также и ко всем возможным предельным соединениям.

с паем водорода и хлора. В этом смысле и HO, и NH^4, и NO^2, и т. п. суть такие же остатки, или радикалы, как метил. В болотном газе можно заменять водород всеми ими. При этом допущении можно определить характеристические свойства тех соединений, в которые входит CH^3, как мы определяли свойства соединений, содержащих HO, NO^2, NH^4 и др.

Замена водорода метилом, или остатком болотного газа, влечет за собою способность такого замещения водорода хлором, при котором этот последний легко заменяется водяным остатком, как это происходит с болотным газом. Как нитросоединения удерживают некоторые свойства азотной кислоты (например сожигать C при невысокой температуре, образуя CO^2 и N), как соединения водного остатка обладают многими свойствами воды (например выделять H с Na), так и соединения метила обладают многими свойствами болотного газа. Так, CH^4 превращается легко в CH^3Cl, потом в спирт CH^3HO, а этот в CHOHO (муравьиную кислоту), так и все метилированные соединения. Так, бензин C^6H^6 не дает соответственной кислоты. Но если мы заменим в нем водород метилом, то получим толуол $C^6H^5CH^3$, который, как болотный газ, может дать $C^6H^5CH^2Cl$, потом превращаемый в бензойный спирт $C^6H^5CH^2HO$, способный образовать бензойную кислоту C^6H^5COHO. Следовательно, метил CH^3 может давать CH^2Cl, CH^2HO, COHO, $CHCl^2$, которое не дает уже $CH(HO)^2$, а только CHO и т. д. Поэтому все разнообразие предельных органических соединений можно вывести из свойств и изменений болотного газа, лишь только мы допустим замену в нем водорода CH^3, COH, CO(HO), HO, NO^2, NH^2 и др. Применим к глицерину $C^3H^8O^3$. Он заключает три водяных остатка, как показывает изучение его реакций, следовательно [имеет формулу] $C^3H^5(HO)^3$, следовательно соответствует C^3H^8. Группировку C^3H^8 можно представить только одну $CH^3CH^2CH^3$ или $CH^2(CH^3)^2$, но HO здесь можно поместить различно: или $CH^3CH^2C(HO)^3$, или $CH^3CH(HO)CH(HO)^2$, или $CH^3C(HO)^2CH^2(HO)$, или $CH^2(HO)CH(HO)CH^2(HO)$, или $CH^2(HO)CH^2CH(HO)^2$. Решить вопрос о строении глицерина, значит сказать, где помещены три его водяных остатка. Один из них, наверное, стоит в виде $CH^2(HO)$, потому что глицерин при действии окисляющих веществ дает, как и древесный спирт, кислоту, а именно глицериновую, заключающую вместо остатка $CH^2(HO)$ остаток CO(HO). Поэтому глицерин составлен или как $CH^3C(HO)^2CH^2(HO)$, или $CH^2(HO)CH(HO)CH^2(HO)$, или $CH^2(HO)CH^2CH(HO)^2$; второе из этих строений мало вероятно, потому что тогда он должен был бы, по свойству группы CH^2HO, легко давать кислоту $CO(HO)CH(HO)CO(HO) = C^3H^4O^5$, но он действительно такой кислоты не образует, а потому должно остановиться над двумя остальными формулами. Нужно изучить свойства группировок $CH(HO)^2$ и CHO^2, чтобы решить вопрос. Несомненно, что, признавая возможность замещений, указанных выше, можно объяснить существование сложнейших органических соединений и все точно известные доныне их реакции столь же удобно, как и при допущении понятия об атомности и связи элементов, а решить в частном случае вопрос о строении данного вещества возможно только длинным рядом изучения его способов образования и изменения. Для простейших соединений выбор иногда не нужен. Так, для обыкновенного спирта мыслимо только одно строение $CH^3CH^2(HO)$, из болотного газа CH^4 происходит только один углеводород, CH^3CH^3, а в нем обе группы взаимно подчинены и должны быть тождественны, если водороды болотного газа одинаковы,[1] а потому может быть и один спирт, т. е. углеводород, в котором водород заменен водяным остатком.

[1] Собственно говоря, можно было бы допустить существование двух спиртов из $CH^3[CH^3]$: один $CH^2(HO)[CH^3]$, а другой $CH^3[CH^2(HO)]$, но это значило бы, что один из элементов мы должны были бы считать подчинен-

Итак, из болотного газа получаются чрез метилирование углеводороды: CH^3CH^3, $CH^2(CH^3)^2$, $CH(CH^3)^3$ и $C(CH^3)^4$.

В них, как в CH^4, можно вновь заменять водород, а именно: Cl (хлоропродукты), J (иодосоединения), CH^2OH (нормальные спирты), CHO (альдегиды), COHO (кислоты), HO (спирты), NH^2 (амиды), NO^2 (нитросоединения). Так получим понятие о том бесконечном разнообразии и том количестве углеродистых соединений, какое превышает даже все то, что известно ныне относительно этих веществ. Однако практика полагает некоторую границу этому бесконечному разнообразию возможных производных болотного газа, некоторые из возможных соединений непрочны, другие нельзя было даже получить. Так, например, не удалось в болотном газе заменить сразу два водорода двумя водяными остатками $CH^2(HO)^2$.

Углеводороды непредельные должно представить как предельные без водорода, но необходимо, по закону четных паев, представлять, что отнимается сразу по два или $2n$ паев водорода, а не по одному. В предельных углеводородах неизбежно допустить по крайней мере два раза метиловую группу, в непредельных она может и не быть. Предельные содержат

$$[CH^3]^2[CH^2]^x[CH(CH^3)]^y[C(CH^3)^2]^z,$$

где x, y и z суть произвольные числа, от единицы до бесконечности. В непредельных можно представить больше разнообразия: CH^3 может и не входить в состав, при CH может и не быть CH^3 (тогда только число CH должно быть четным числом), при C может и не быть $(CH^3)^2$. Можно представить, например, что бензин C^6H^6 имеет строение $(CH^3)^2C^4$, но тогда он давал бы кислоты $(COHO)^2C^4$ и $(COHO)(CH^3)C^4$, а как он не дает, то метила в нем нет. Можно затем представить его строение $(CH)^6$, $CH^2(CH)^4C$, $(CH^2)^2(CH)^2C^2$ и $(CH^2)^3C^3$.

Ныне мы не имеем средств решить, который из этих четырех видов строения действительно принадлежит бензину. Очевидно, что углерод, не имея возможности удерживать больше водорода, может удерживать меньшее его количество, и тогда часть сродств, ему свойственных, будет, так сказать, свободною, потому такие углеродистые водороды будут обладать свойством соединяться с различными телами и чрез то, как говорится, достигать до предела, свойственного углеродным соединениям. Простейшим примером этого разряда углеродистых водородов служит этилен, или маслородный газ, C^2H^4. Это есть второй ($n = 2$) член гомологического (стр. 525) порядка C^nH^{2n}, следующего за предельным.

Мог бы существовать, конечно, и простейший ($n = 1$) углеродистый водород, отвечающий болотному газу, CH^2 или метилен, но при всех попытках его получения он превращался в маслородный газ или его гомологи.

Утверждают, однако, многие, основываясь на особых соображениях, что метилен не может существовать. Постараюсь передать тот ряд соображений, который приводит иных к такому заключению. Можно было бы предположить, что будут существовать углеродистые водороды с нечетным числом паев водорода, например C^2H^5 или CH^3 и т. п., но они в отдель-

---

ным другому. Тогда можно было бы ждать двух хлористых водородов. Один отвечал бы водороду H^2, с заменою в нем водорода хлором ClH, а другой отвечал бы хлору Cl^2, с заменою в нем хлора водородом. Такие случаи не известны, а потому оба водорода в H^2 должно считать одинаковыми, точно так и оба метила в CH^3CH^3 одинаковы; нет повода считать их разными.

ности не существуют, как показывает прямой опыт, и всякий раз, когда они могут образоваться, например при отнятии цинком иода от C^2H^5J, происходит удвоение частиц; так, например, образуется C^4H^{10} или C^2H^6, так что происходят углеводороды с четным числом паев, как то следует по закону четных паев. Это последнее обстоятельство стараются объяснить тем, что в непредельных углеродистых водородах не допускают свободных или ненасыщенных сродств углерода, признают, что в этих непредельных углеводородах свободные сродства служат для более полного скрепления атомов углерода посредством нескольких степеней сродства. Тогда будет понятно, что каждый раз должно выбывать из предельного углеродистого водорода не по одному паю водорода, а по два или, вообще, по четному числу паев, потому что два атома углерода, соединенные в предельных углеродистых водородах одним сродством, в непредельных могут соединяться двумя и тремя сродствами; так, например, C^2H^4 можно себе представить образованным двумя атомами углерода, скрепленными между собою двумя степенями сродства, и потому от каждого атома углерода остается только по две степени сродства свободными, и эти последние удерживают водород, которого таким образом и получается четыре атома. Итак, признают, что свободных сродств углерода в углеродистых водородах не остается, что объясняет закон четных паев. Это последнее объяснение составляет новую гипотезу относительно углеводородов, имеющую еще и ту важную выгоду, что она объясняет отсутствие метилена: метилен, если бы образовался, то должен был бы представлять совершенно свободных два сродства, а этого не допускают, предполагая в непредельных углеродистых водородах все сродства углерода насыщенными или посредством водорода, или посредством сродств других атомов углерода. По этой же причине атом водорода не является в виде частицы; его частица содержит H^2, где сродство водорода как бы насыщено присоединением другого атома водорода, оттого существуют только HCl, Cl^2, OH^2 и т. п., где все сродства элементов как-либо насыщены, нет частиц, заключающих O, H, Cl, H^3 и тому подобных соединений, где должны бы существовать свободные сродства элементов. Существуют только насыщенные соединения. Так, например, в озоне, частица которого есть O^3, должно предположить, что все три атома образуют как бы треугольную частицу: каждый атом связан обоими своими сродствами с соседними атомами кислорода. Как ни изящно такое предположение, но его нельзя считать сколько-нибудь достоверным и справедливым по той причине, что существуют соединения углерода с другими элементами, в которых несомненно должно допускать совершенно свободные сродства углерода. Примером таких соединений может служить окись углерода CO, в которой углерод соединен только с двуатомным кислородом, и потому два сродства его непременно должны быть уже свободными. Допускать же, как некоторые считают возможным, изменчивость атомности элементов (говорят: в CO^2 углерод четырехатомен, в CO двуатомен), значит совершенно рушить всю целостность предположения об атомности элементов. Тогда было бы необходимо вновь объяснять отсутствие CH^3 и C^2H^5, потому что если углерод может быть дву- и четырехатомным, отчего же не быть ему трехатомным и даже одноатомным? Ведь по такому представлению ртуть в каломели HgCl одноатомна, а в сулеме $HgCl^2$ двуатомна, азот в NH^3 трехатомен, а в NO^2 четырехатомен. Отчего тогда не сказать проще, что кислород в CO четырехатомен, а в CO^2 двуатомен, или даже водород в CH^4 одноатомен, в C^2H^2 трехатомен и т. д.? Допустить изменчивость атомности элементов, значит совершенно разрушить учение о так называемой атомности, которую можно считать только признаком, свойством, принадлежностью атомов известного тела, а иначе никакой пользы от допущения ее ждать нельзя.

Итак, многие не допускают существования свободных сродств в соединениях, чем объясняют закон четных чисел и отсутствие метилена, но так как есть соединения с нечетным числом паев хлора (такого же одноатомного элемента) и азота (трех- или пятиатомного элемента, для которого также должен был бы прилагаться закон ч. тности паев), например Hg, Cl, NO, NO^2, то выгода подобного предположения уничтожается. По этой причине, с своей стороны, я считаю гораздо более близким к истине допустить, что в непредельных углеродистых водородах могут существовать совершенно свободные сродства углерода и, кроме того, такие, в которых эти свободные сродства служат для удерживания соседних атомов углерода. Этим, так сказать, допускается два разряда непредельных углеводородов. В одном разряде их допускается присутствие совершенно свободных сродств углерода, и такие углеродистые водороды должны обладать в высшей степени способностью соединяться; маслородный газ и его гомологи, по моему мнению, принадлежат к этому разряду. Считаю здесь не лишним заметить, что понятие о пределе углеродистых водородов есть понятие чисто реальное, вытекающее непосредственно из сравнения огромного числа фактов; а представление об атомности углерода и связи углеродистых атомов между собою посредством части сродства есть уже гипотеза, справедливость и общность которой еще нельзя с полною достоверностью признать в настоящее время, потому что есть целый ряд фактов, не разъясненных и неясно понимаемых при допущении этой гипотезы. В особенности слаба эта гипотеза, когда она перенесена будет от углеродистых соединений на соединения других элементов, как азота, серы и проч. Не придерживаясь мнения об отсутствии свободных сродств (примеры CO, NO, HgCl, самой Hg, потому что ее атом выражает и частицу, следовательно обладает свободным сродством), необходимо уяснить или по крайней мере дать намек на причину того, что не только в углеводородах, но и в большинстве других случаев сказывается четная сумма паев таких элементов, как водород, хлор, азот и им подобные, например H^2O, NH^3, HCl, H^2, HNO^3, NH^4Cl и т. д.

Мне кажется, что для выяснения этого должно допустить **закон симметрии** в образовании химических соединений, как он применяется к образованию кристаллов. В частице сложного тела атомы располагаются симметрически, как в кристалле плоскости. Только при таком симметрическом распределении атомов возможно прочное равновесие постоянно движущихся атомных систем или частиц. Но как являются некоторые гемиедрические формы кристаллов (например тетраэдры), где нет симметрии, так могут являться и соединения с нечетным числом атомов, — это будут, однако, редкие случаи, для некоторых веществ невозможные. Так, для углеводородистых соединений и нет нечетноатомных частиц, так не существуют CH^3, CH и т. п. в отдельности, они переходят в C^2H^6, C^2H^2 и т. п., но для хлора, азота и др. они уже становятся возможными, оттого имеем NO, HO, HgCl и т. п.

Из ряда углеводородов состава C^2H^{2n}, все члены которого имеют один и тот же элементарный состав (12 весовых частей углерода и 2 весовых части водорода, или около 14.3% водорода), низший известный член есть газ C^2H^4, называемый **этиленом** или **маслородным газом.** Состав его равен двум частицам болотного газа без водорода, и потому он образуется, хотя в малом количестве, при накаливании болотного газа, причем происходит и водород. Однако маслородный газ сам при накаливании

также распадается, образуя уголь и болотный газ: $C^2H^4 = CH^4 + C$, а потому в тех случаях, когда при накаливании происходит болотный газ, должны образоваться, хотя малые количества, маслородного газа, водорода и угля.

Чем ниже температура разложения сложных органических веществ, тем более в отделяющихся газах находится маслородного газа; при белокалильном жаре он весь разлагается на уголь и болотный газ. Каменный уголь, дерево и особенно нефть, смолы и жирные вещества при сухой перегонке дают светильный газ, содержащий большее или меньшее количество маслородного газа Присутствие его в светильном газе имеет большое значение для практики, потому что он горит ярким, светящим пламенем, тогда как водород и болотный газ, составляющие главную массу светильного газа, горят пламенем бледным, не ярким. Маслородный газ, заключающий в себе много углерода, сгорая, выделяет уголь, который накаливается и светит, а потому при добыче светильного газа стремятся получить в нем возможно высокое содержание маслородного газа; для этого температура разложения не должна быть очень низкою (при низкой температуре получается весьма мало газов, а очень много жидких продуктов сухой перегонки) и не очень высокою [1] (потому что при высокой температуре маслородный газ разлагается на болотный газ и уголь, который отлагается в реторте), а должна быть близка к яркокрасному калению.

Почти без подмеси других газов маслородный газ получается из обыкновенного спирта (по возможности безводного), если этот последний смешать с пятью частями крепкой серной кислоты и такую смесь нагревать немного выше 100°. При этих условиях серная кислота, так сказать, отнимает элементы воды от спирта и дает маслородный газ:

$$\underset{\text{Спирт}}{C^2H^6O} = \underset{\text{Вода}}{H^2O} + \underset{\text{Маслородный газ}}{C^2H^4}.$$

Это составляет обыкновенный прием для его получения. Добывание производят в колбе, в которую вливают на 1 часть почти безводного спирта 4—5 частей крепкой серной кислоты, смесь оставляют стоять несколько времени [2] и потом нагревают.

[1] Маслородистый газ может быть выделен из светильного газа, если этот последний пропустить чрез некоторые вещества, способные соединяться с ним, например чрез бром и чрез дымящуюся серную кислоту.

[2] Вероятно, сперва происходит серновинная кислота $C^6H^5HSO^4$ (стр. 539), которая при нагревании разлагается на серную кислоту H^2SO^4 и маслородный газ. При избытке спирта образуется эфир.

Некоторые другие органические соединения при накаливании выделяют также маслородный газ, но обыкновенно, как и при получении из спирта, не вполне чистый. При получении из спирта, однако, образуется маслородный газ уже в довольно чистом виде, и если его пропустить чрез раствор едкого кали (поглощаются пары спирта и сернистый газ, могущий образоваться при этом) и чрез серную кислоту (удерживает пары эфира и воды), то отделяющийся газ можно считать довольно чистым.

Маслородный газ носит название *тяжелого углеродисто-водородного газа*, потому что один литр его весит около 1.2 г, тогда как литр болотного газа весит около 0.7 г. Это зависит от состава и веса частицы этих газов. По формуле C^2H^4 маслородный газ должен быть в 14 раз тяжелее водорода, что и есть в действительности. Больший противу болотного газа вес частицы маслородного газа определяет также и то его свойство, что он сгущается в жидкость посредством давления и весьма сильного охлаждения, достигаемого, например, испарением закиси азота, превращенной в жидкость. Он бесцветен, имеет слабый эфирный запах, мало растворим в воде, несколько более растворим в спирте и эфире (в 5 объемах спирта и 6 объемах эфира); разлагается он довольно легко, например действием электрической искры и высокой температуры. При этом объем образующегося газа может или оставаться тем же самым, когда маслородный газ разлагается на уголь и болотный газ, или увеличивается вдвое, когда из маслородного газа получается водород и уголь:

$$C^2H^4 = CH^4 + C = 2C + 2H^2.$$

Смесь маслородного газа с кислородом может давать чрезвычайно сильные взрывы, потому что 2 объема этого газа требуют для своего полного сожигания 6 объемов кислорода, и тогда требуется из взятых 8 объемов смеси 8 же объемов продуктов горения — воды и угольной кислоты:

$$C^2H^4 + 3O^2 = 2CO^2 + 2H^2O.$$

Хотя объем при этом не изменяется, но температура, развиваемая таким горением, весьма велика, и вследствие того получаются значительные и сильные взрывы; поэтому, производя в эвдиометре взрывы маслородного газа, например для исследования его состава, должно брать возможно малое количество этого газа, разбавлять его воздухом и окружать тканью, для

того чтобы в случае разрыва осколки трубки не разлетались в стороны. При охлаждении после взрыва произойдет сжатие от того, что вода превратится в жидкость. На 2 объема взятого маслородного газа сжатие будет равно 4 объемам, как и для болотного газа, т. е. в частице обоих газов содержится 4 атома водорода. Количество же углекислого газа, образуемого обоими газами, не одинаково. 2 объема (CH^4) болотного газа дают только 2 объема (CO^2) углекислого газа, а 2 объема маслородного газа (или C^2H^4) дают 4 объема углекислого газа ($2CO^2$), что легко и узнать, поглощая углекислый газ щелочью. Таким образом можно различить эти газы, определяя их состав.

Реакций двойного разложения или непосредственного замещения болотный газ не дает по той причине, что он при действии множества реактивов соединяется с ними, представляя этим пример реакций непредельных углеродистых водородов. Маслородный газ действительно способен соединяться со множеством тел; с некоторыми он вступает в соединение весьма легко; сюда относятся преимущественно хлор, бром, иод, дымящаяся серная кислота, или серный ангидрид. С обыкновенною серною кислотою маслородный газ не вступает при обыкновенных условиях в соединение, но если запаять маслородный газ вместе с небольшим количеством серной кислоты в стеклянный сосуд и этот сосуд подвергать, привесивши к движущейся части машины, постоянному взбалтыванию, то чрез это продолжительное прикосновение и многократное смешивание маслородный газ мало-помалу соединяется с серною кислотою и при этом присоединяется к ней, образуя $C^2H^4H^2SO^4$. Если после этого поглощения серную кислоту разбавить водою и перегонять, то вместе с водою выделяется спирт, происходящий в этом случае чрез соединение маслородного газа с элементами воды $C^2H^4 + H^2O = C^2H^6O$. В этой реакции мы видим отличный пример того, что если данное вещество, как маслородный газ, получается чрез разложение другого, то, и обратно, это вещество может образовать, вступая в соединения, первоначальное тело, — в нашем примере спирт, — точно так же, как будто бы мы имели тела простые, вступающие в соединение и разложение. Заметим при этом еще раз после многократных уже примеров, что в реакциях сложных тел и простых нередко замечается сходство поразительнейшее, что и показывает отсутствие резкой границы тех и других. Некоторые из соединений маслородного газа мы укажем, говоря о телах, с которыми он соединяется.

Точно так, как из обыкновенного спирта получается этилен C^2H^4, так из его гомологов получаются гомологи маслородного газа, например из амилового спирта — амилен C^5H^{10}, который есть жидкость, кипящая

около 30°. В этом случае от гомологов спирта отнимаются элементы воды, точно так, как и от обыкновенного спирта, и потому спирты $C^nH^{2n+2}O$ дают гомологи маслородного газа C^nH^{2n}. Эти последние представляют, как и гомологи, виденные нами до сих пор, пример изменения физических свойств с повышением содержания углерода и водорода: низшие суть газы, высшие — жидкости, кипящие все выше и выше, по мере содержания углерода в частице; так, углеродистый водород, имеющий состав $C^{10}H^{32}$, есть жидкость, кипящая при 173°.

Гомологический порядок, соответственный маслородному газу, представляет пример необыкновенно резкой и ясной изомерности, зависящей от различного веса частицы при одном и том же процентном содержании простых тел. Маслородный газ C^2H^4 и жидкий амилен C^5H^{10} представляют один и тот же состав CH^2, но вес частицы весьма различный; в двух объемах первого умещается два атома углерода, а в двух объемах последнего 5 атомов и соответственное количество водорода. Таким образом здесь понятие о частице уясняет нам причину различия в свойствах при одном и том же составе. Такие явления изомерности, где различие в свойствах нужно приписывать только одному различию в весе частицы, носят название **полимерности**. Мы видели пример такого различия уже над простыми телами, как кислород, потому что этому газу, O^2, есть полимерный газ, озон, O^3. Полимерность гомологов маслородного газа между собою объясняет нам, почему нередко они образуются вместе; так, при добыче светильного газа, в особенности из дегтя и масла посредством их сухой перегонки, происходит более или менее значительное количество пропилена C^3H^6 и бутилена C^4H^8; этот последний можно выделить посредством охладительной смеси, потому что он сгущается уже довольно легко в жидкость, а пропилен можно выделить посредством пропускания чрез раствор иодистого водорода или чрез обыкновенную серную кислоту, потому что в этих последних веществах пропилен чрезвычайно легко растворяется, тогда как маслородный газ с ними весьма трудно соединяется. При добывании амилена образуется целый ряд углеродистых водородов, выше его кипящих: $C^{10}H^{20}$, $C^{15}H^{30}$ и т. д.

Маслородному газу и его гомологам соответствует целый ряд спиртов и других производных, точно так как и предельным углеродистым водородам; мы не станем описывать их, а упомянем только об одном из них, именно о **глюкозе**, или паточном сахаре, $C^6H^6(OH)^6 = C^6H^{12}O^6$, соответствует углеводороду C^6H^{12}.[1] Это есть вещество сахаристое кристаллическое, находящееся в виноградных и многих других ягодах, в соке многих растений, в меду и т. п. Глюкоза получается также из многих веществ, в растениях находящихся; например в большом виде ее получают **из крахмала**, или нерастворимого в воде вещества, разбухающего и дающего клейстер в горячей воде, входящего в состав картофеля, хлебных зерен и множества других растительных веществ. Крахмал извлекают из них промыванием посредством холодной воды, причем мелкие, но нерастворимые в холодной воде части крахмала уносятся струею воды. Крахмал представляет состав $C^6H^{10}O^5$, отличающийся от состава глюкозы только меньшим содержанием воды, а потому переход крахмала в глюкозу определяется одним присоединением воды, что и производится несколькими способами. Проросшие

[1] Может быть, однако, что в глюкозе часть кислорода находится в состоянии аллегидной группы CHO, потому что глюкоза легко восстановляет многие вещества и поглощает водород, как аллегиды, заключающие CHO.

зерна растений, или так называемый солод, способны производит подобные превращения крахмала в глюкозу, что и происходит при винокурении (стр. 538). Нагреванием крахмального клейстера с серною или азотною кислотою производят такое же превращение. Так приготовляют на заводах белую патоку. Когда крахмалистое вещество употребляется в пищу, то даже только от действия слюны, как и от действия других отделяющихся соков, происходит превращение крахмала в глюкозу. Только после этого превращения в растворимую глюкозу крахмал служит для питания животных, потому что чрез стенки кишечного канала могут проникать одни жидкие, преимущественно растворенные вещества. Поглощенная кровью глюкоза, как и другие углеродистые питательные вещества, служит для образования в теле той угольной кислоты, которая выделяется легкими. Глюкоза образуется также и из клетчатки (т. е. наружной оболочки растительных клеток) при условиях, подобных тем, при каких она образуется из крахмала, и в этом случае мы имеем новый пример изомерии, потому что клетчатка представляет тот же самый состав, как и крахмал $C^6H^{10}O^5$. **Клетчатка** составляет оболочку растительных клеток; почти в чистом виде она употребляется в практике в виде льняных волокон и тканей, в виде хлопчатой бумаги и т. п. В растениях, без сомнения, существует постоянный переход трех названных веществ: глюкозы, крахмала и клетчатки. Последняя, по всей вероятности, образуется из первой. Клетчатка составляет бо́льшую массу многих растений, дерева, травы и др. и представляет вещество, не растворяющееся ни в воде, ни в слабых кислотах и щелочах. Обыкновенный сахар $C^{12}H^{22}O^{11}$ извлекается из сладкого сока сахарного тростника, растущего в теплых климатах почти тропических стран, и из наших растений, из сока свекловицы, — посредством прожимания, очищения, выпаривания и кристаллизации. Он называется обыкновенно **кристаллическим сахаром** и принадлежит к тому же разряду, к которому и три вышеназванных вещества, потому что при действии кислот также переходит в глюкозу. Не только четыре названных вещества, но и целый ряд других, из разных растений извлекающихся, поинадлежит к разряду производных глюкозы, которая, таким образом, представляет вещество, чрезвычайно важное в экономии природы.

Итак, каждому предельному углеродистому водороду C^nH^{2n+2} соответствует углеродистый водород, гомологический маслородному газу C^nH^{2n} Отнимая еще более водорода, получим ряды, содержащие C^nH^{2n-2}, C^nH^{2n-4}, C^nH^{2n-6}, C^nH^{2n-12} и т. д. Упомянем о некоторых из представителей этих углеродистых водородов.

Из углеродных газов особенно замечателен еще один представитель порядка C^nH^{2n-2}. Он назван **ацетиленом** C^2H^2. Этот газ, имеющий весьма пронзительный запах, характеризуется своим большим постоянством при действии жара и образуется как единственный продукт прямого соединения углерода с водородом, когда это соединение совершается при том сильном накаливании, какое происходит, если пропускать чрез уголь сильный электрический ток, его накаливающий.

Между угольными электродами тогда образуется световая дуга, которая содержит в себе частицы угля, переносимые с положительного полюса на отрицательный. Это перенесение

частиц с одного полюса на другой несомненно доказывается нарастанием отрицательного угольного электрода и уменьшением в весе положительного электрода.

В каком состоянии находится здесь уголь, будет ли он здесь в парообразном виде или в виде твердом или жидком, сказать нельзя; но несомненно, что он накален до весьма высокой температуры и при этой-то высокой температуре он способен соединяться или, так сказать, гореть в водороде. Свет, развивающийся при таком пропускании тока чрез угольные электроды, служит ныне для освещения (причем употребляют магнито-электрические снаряды). Если угли будут при этом окружены атмосферою, содержащею кислород, то они горят; если атмосфера будет ограничена, то горение прекратится при истреблении всего кислорода; если угли будут окружены атмосферою водорода, то уголь соединяется с водородом и дает ацетилен, но весь водород не употребляется, часть его остается в несоединенном состоянии. Поэтому если чрез прибор, в котором производится вышеописанный опыт накаливания угля посредством тока, пропустить струю водорода, то водород соединяется с углеродом, образуя при этом единственный продукт, ацетилен, и из прибора будет выходить смесь его с водородом. Тот же самый ацетилен образуется из маслородного газа, если отнять от него два пая водорода следующим способом. Маслородный газ сперва соединяют с бромом, получают $C^2H^4Br^2$, потом действием спиртового раствора едкого кали отнимают бромистый водород, получают летучий продукт C^2H^3Br и от этого последнего отнимают еще пай бромистого водорода посредством пропускания чрез безводный спирт, в котором растворен металлический натрий. При этих обстоятельствах щелочь натрия отнимает кислоту HBr. Чрез это отнятие получается ацетилен C^2H^2. Ацетилен происходит также и во всех тех случаях, когда разлагаются органические вещества действием высокого жара, например при сухой перегонке; оттого некоторое количество его находится в светильном газе и придает этому последнему, по крайней мере отчасти, свой характерный запах; но количество ацетилена, находящегося в светильном газе, весьма мало. Если пропускать пары спирта чрез накаленную трубку, то также образуется некоторое количество ацетилена. Тот же ацетилен происходит из болотного и маслородного газов при неполном их сгорании, например, если к пламени светильного газа дать доступ малому количеству воздуха.[1] Внутри всякого

[1] Это достигается легко в тех газовых лампах, какие употребляются в лабораториях и будут описаны в главе 18. В этих лампах газ сперва смешивается с воздухом в длинной трубке, поверх которой и зажигается. Но

пламени находятся недогоревшие газы и в них некоторое количество ацетилена.

Ацетилен, будучи весьма удален от предела углеродистых соединений, обладает еще больше, чем маслородный газ, способностью к соединению, а потому может быть весьма легко выделен из всякой смеси, его содержащей.

Действительно, ацетилен соединяется не только с J^2, HJ, H^2SO^4, Cl^2, Br^2 и т. п. (с ними соединяются и многие другие непредельные углеводороды), но и с полухлористою медью CuCl, образуя с нею красный осадок. Если газообразную смесь, содержащую ацетилен, пропускать чрез раствор полухлористой меди в водном аммиаке, то другие газы не соединяются, один ацетилен дает красный осадок, способный при ударе давать взрыв (выделять газ). Этот красный осадок выделяет ацетилен при действии кислоты. Таким образом и получают чистый ацетилен. Горит он весьма ярким пламенем, что понятно из большого относительного содержания углерода.

Терпентинное масло, или скипидар, $C^{10}H^{16}$ есть представитель углеводородов C^nH^{2n-4}, получается из живицы, или растительной серы, вытекающей из трещин и надрезов коры хвойных деревьев. Если эту живицу перегонять с водою, то водяной пар увлекает скипидар и оставляет смолу (канифоль), которая вместе с терпентинным маслом находится в живице (иначе называемой терпентином). Многие другие растения при перегонке с водою выделяют маслянистое летучее вещество, нередко обладающее характерным запахом, свойственным растениям. Такие летучие, или эфирные масла очень часто содержат в себе углеродистые водороды состава $C^{10}H^{16}$. Так, в лимонной корке содержится углеродистый водород, называемый лимонным маслом. Но эти углеродистые водороды хотя представляют такой же состав, как и терпентинное масло, однако с ним не вполне тождественны; здесь мы встречаем обширный ряд примеров изомерии, столь обыкновенной между органическими соединениями. Терпентинное масло и различные его изомеры представляют жидкости более легкие, чем вода, имеющие удельный вес около 0.9, кипящие около 160°, горящие весьма ярким коптящим пламенем и способные для сожигания в лампах.

Бензин C^6H^6 и его гомологи C^nH^{2n-6}. При сухой перегонке каменных углей и некоторых смолистых, в особенности в природе находящихся веществ получается деготь, дающий при перегонке бензин и его гомологи. Тот же бензин получается из ацетилена, хотя в малом количестве, когда пропускают ацетилен чрез накаленную трубку; при этом происходит полимерное превращение, потому что ацетилен и бензин представляют один и тот же элементарный состав, хотя весьма неодинаковый вес частицы. Оба могут быть выражены простейшею формулою CH. Бензин представляет жидкость, не растворимую в воде, т. е. как все углеродистые водороды маслообразную,

---

если его зажечь внутри трубки, то от охлаждения о стенки металлической трубки газ не догорает и образует ацетилен, что слышно по запаху и что можно доказать, приводя происходящий газ (аспиратором) в аммиачный раствор полухлористой меди.

кипящую при 80°, и характеризуется той легкостью, с которою этот углеродистый водород подвергается нитрозамещению, т. е. превращению при действии азотной кислоты в нитробензин $C^6H^5(NO^2)$; он соединяется, кроме того, со многими телами, как с хлором, бромом, серным ангидридом и т. п.

Состав и реакции бензина показывают, что в нем распределение атомов водорода совершенно другое, чем в пред льных углеродистых водородах. Это видно особенно из того, что гидрат, соответствующий бензину, представляет многие особенности, не свойственные обыкновенным спиртам, отвечающим предельным углеродистым водородам. Такой гидрат, отвечающий бензину, есть **фенол** C^6H^5HO. Этот фенол образуется вместе с бензином при сухой перегонке многих веществ и входит в состав той части дегтя, которая кипит выше 180° и растворяется в едких щелочах. Эта часть дегтя называется *креозотом*. Фенол, находящийся в каменноугольном креозоте, есть спирт, потому что он соединяется с кислотами, как спирты; но он отличается от обыкновенных спиртов тем, что при действии окисляющих веществ не выделяет водорода, как они, и не образует чрез дальнейшее соединение с кислородом кислот. Это последнее свойство принадлежит, напротив того, обыкновенным жирным спиртам и зависит, по всей вероятности, от того, что в этих последних водный остаток находится в группе CH^3, т. е. входит в состав частицы в виде группы CH^2OH. Понятно, что можно из этой группировки выделить H^2, тогда и получатся алдегиды; поставивши же на место выбывшего водорода кислород, получим кислоту, содержащую, значит, группировку COOH. Таковы и суть, как мы увидим вскоре, органические кислоты; все они заключают такую группировку COOH. Фенол не заключает в себе группировки CH^2OH, не образует ни алдегида, ни кислоты. Такие гидраты углеродистых водородов, которые не заключают вышеназванной группировки, характеризующей обыкновенные или нормальные спирты, называются псевдоспиртами. История гомологов бензина чрезвычайно ясно показывает весьма характерное различие, существующее между спиртами двух родов, потому что в бензине есть возможность заместить водород метилом CH^3 и получить гомолог бензина.

Толуол $C^7H^8 = C^6H^5CH^3$. Этот гомолог встречается вместе с бензином в каменноугольном дегте. При перегонке легкого каменноугольного масла (извлекаемого при перегонке каменноугольного дегтя) сперва при 80° гонится бензин, между 80 и 100° — смесь его с толуолом. Если такую смесь снова и несколько раз перегонять, собирая только те порции, которые кипят при 110°, то и получим толуол. В нем находятся паи водорода двух родов; одни принадлежат бензиновой группе, а другие приналлежат метиловой группе. Водный остаток может замещать водород того или другого рода; чрез замещение первого рода атомов водорода получаются псевдоспирты; так, например, крезол, находящийся вместе с фенолом в каменноугольном дегте, $C^6H^4(OH)CH^3$. Тому же толуолу соответствует и другой гидрат — бензойный спирт, непосредственно получаемый из толуола, если толуол сперва превратится в хлоротолуол $C^6H^5CH^2Cl$ посредством пропускания хлора в кипящий толуол и если потом в этом последнем заместить хлор водным остатком; получаемый в этом случае бензойный спирт $C^6H^5CH^2OH$ будет заключать в себе группу такую же, как в нормальных спиртах, и способную поэтому давать алдегид (горькоминдальное масло C^6H^5COH) и кислоту (бензойную C^6H^5COOH), совершенно точно так, как обыкновенный спирт CH^3CH^2OH дает алдегид (CH^3COH) и кислоту (уксусную CH^3COOH).

Пирогаллин, или пирогалловая кислота, о которой мы упоминали (стр. 365), говоря о поглощении кислорода, есть бензин, в котором три пая водорода замещены водным остатком $C^6H^3(OH)^3$, т. е. есть трехатомный спирт, отвечающий бензину.

Нефталин $C^{10}H^8$ есть твердый углеродистый водород из ряда $C^n H^{2n-12}$, образующийся вместе с другими углеводородами при сухой перегонке других органических веществ и получающийся в большом количестве при добыче светильного газа чрез сухую перегонку каменных углей. Это есть кристаллическое вещество, плавящееся при 79° и кипящее при 220°. Оно кристаллизуется в тех трубах, по которым проходят продукты сухой перегонки каменных углей. Представляя пример углеродистых водородов, весьма далеких от предела, он обладает способностью вступать в соединения, но в нем, как в бензине, ясно выражена способность и к замещению, точно так, как и к соединению.

Выводы. Углеродистых водородов много. Все они от накаливания разлагаются, образуются как остатки, горят, не растворимы в воде, тела безразличные. В них водород прямо не заменяется металлами. Все они заключают четное число паев водорода. Углерод есть связующий элемент, а водород располагается около него симметрически.

Наибольшее содержание водорода представляет болотный газ, или водородистый метил, CH^4. Это газ несгущенный, неспособный к соединениям, выделяющийся в каменноугольных копях, а иногда из земли, например в Баку. Он образуется при накаливании дерева и каменных углей, выделяется в болотах. Он получается при накаливании уксусных солей $C^2H^3MO^2$ со щелочами.

Другие предельные углеводороды, неспособные к соединению с водородом и другими элементами, имеют состав $C^n H^{2n+2}$. Содержащие менее водорода способны к такому соединению. Предельные углеводороды можно представить как болотный газ, в котором произошло замещение водорода метилом CH^3. Они находятся в нефти.

Метилен CH^2 не известен, а этилен C^2H^4 образуется из обыкновенного спирта при действии избытка серной кислоты.

Ацетилен C^2H^2 происходит чрез прямое соединение накаленного током угля с водородом и при сухой перегонке вместе со многими другими углеводородами, например бензином C^6H^6, толуолом $C^6H^5CH^3$, нафталином $C^{10}H^8$ и др.

Спирты суть гидраты углеводородов, т. е. углеводороды, в которых один или несколько паев H заменены водным остатком. Так, например, CH^4 соответствует древесный спирт CH^3HO, образующийся при сухой перегонке дерева; C^2H^6 — обыкновенный спирт C^2H^5HO, происходящий из глюкозы $C^6H^6(HO)^6$ при брожении; C^3H^8 соответствует глицерин $C^3H^5(HO)^3$, которого соединение с кислотами находится в жирах; бензину C^6H^6 отвечает фенол C^6H^5HO, находящийся в каменноугольном дегте.

Спирты, подобно щелочам, с кислотами дают воду и средние тела, называемые сложными эфирами. Однако они сами не действуют на лакмус и насыщают кислоты медленно и не вполне.

Многие углеводороды находятся в растениях, например терпентинное масло $C^{10}H^{16}$, многие образуются при действии жара на другие органические соединения.

Углеводороды с 1, 2, 3 и 4 углерода[ми] в частице суть газы, с бо́льшим количеством — жидкости или твердые тела. Жидкие обыкновенно маслообразны, твердые воскообразны.

Семнадцатая глава

СОЕДИНЕНИЯ УГЛЕРОДА С КИСЛОРОДОМ

Одно из основных свойств углерода составляет его способность соединяться с кислородом при накаливании — гореть, окисляться. И это свойство принадлежит как свободному углероду (алмазу, графиту, углю), так и его соединениям с водородом, азотом и даже хлором, металлами и всеми другими элементами. Углерод даже отнимает кислород от большей части других тел, от окислов (исключая окислов кремния, алюминия кальция и им подобных), кислот и солей. На этом основывается восстановительное действие угля. Только температура, при которой уголь отнимает кислород и с ним соединяется, для разных случаев различна. Большое отделение тепла, замечаемое при соединении угля с кислородом, постоянство образующихся продуктов, малое число таких продуктов и огромное их значение в природе и технике заставляют обратить на них наше преимущественное внимание. Потому мы их рассмотрим с некоторою подробностью, начиная притом с продукта окончательного горения углерода, а именно с знакомого уже нам углекислого газа CO^2.

Кислород, кроме того, образует с углеродом другой продукт окисления — окись углерода, и этот последний мы опишем вслед за углекислым газом, потому что такой же системы держались и при описании водородистых соединений: сперва мы описывали высшие степени соединения, а от них переходили к низшим (также и при азоте). Высшие степени соединений вообще представляют нередко больший интерес и большее постоянство, чем низшие степени соединений. Здесь, впрочем, нельзя этого сказать, потому что и низшая степень окисления обладает этими признаками; но она, как можно думать из ее образования, не происходит непосредственно из угля и кислорода, а есть, так сказать, продукт раскисления углекислого газа, потому что образуется из этого последнего при накаливании с углем. Алмаз, графит и уголь, а также и все углеродистые вещества, при непосредственном окислении склонны, повидимому, образовать только один углекислый газ и если образуют окись углерода, то только в том случае, когда углекис-

лый газ встречает, притом преимущественно при высокой температуре, избыток угля или углеродистого вещества, на который действует и образует окись углерода: $CO^2 + C = 2CO$. Соединений, содержащих в своей частице, кроме кислорода, несколько паев углерода, мы с достоверностью не знаем; но они, судя по примеру углеводородов и им соответственных гидратов, могут существовать и, вероятно, будут впоследствии получены. Кислотный характер гидратов, соответственных окислам углерода, показывает, что этот последний элемент принадлежит к разряду неметаллических элементов: ни одного основания не образуется этим путем; если и есть соединения (спирты), заключающие в себе углерод, водород и кислород, способные соединяться с кислотами и давать тела средние, то это зависит от водорода или, правильнее сказать, от углеродистых водородов, которым свойственна склонность образовать спирты, способные действовать, подобно основаниям или щелочам. Углерод с кислородом не имеет этой склонности, и присутствие в составе органических веществ непосредственных соединений углерода с кислородом придает им кислотный характер, как мы вскоре увидим. Таким образом самый углерод нужно считать элементом кислотным, а углеродистые водороды элементами основными, хотя в гораздо менее сильной степени, чем кислотные свойства соединений с кислородом. Здесь мы видим ясное подобие углерода с азотом, потому что с водородом он дает остаток NH^4, который, заменяя водород воды, образует щелочь, а с кислородом дает остатки NO и NO^2, придающие воде кислотные свойства.

Углекислый газ CO^2. Это был первый газ, отличенный от атмосферного воздуха, еще в XVI столетии Парацельзом и Вангельмонтом, которые знали, что известковый камень при накаливании выделяет особый газ, образующийся также и при спиртовом брожении сахаристых растворов, например при приготовлении виноградного вина; они знали, что он тождествен с тем газом, который происходит при горении угля, и что он находится в природе в некоторых случаях. Впоследствии было найдено, что этот газ поглощается щелочью и ее насыщает, образуя при этом соль, выделяющую тот же газ при действии кислоты. Пристлеем найдено было, что этот газ находится в воздухе, а Лавуазье определил и состав его, показав, что он содержит только кислород и углерод. Берцелиус, Дюма и Стас с точностью определили его состав; оказалось, что в нем содержится 27·27% углерода по весу, т. е. на 12 частей углерода 32 части кислорода. Объемное строение этого газа определяется тем, что при сожигании угля в кислороде объем не изменяется, значит угольная кислота занимает тот же объем, как и кислород, который в ней находится, т. е. атомы углерода, так сказать, располагаются между атомами кислорода для образования угольной кислоты. Весовой состав угольной кислоты определяется, сожигая определенное количество чистого угля в струе кислорода и взвешивая количество образующегося углекислого газа, который поглощают при этом посредством трубок со щелочами. Чтобы устранить возможность образования окиси угле-

рода, которая не удерживается щелочами, образующийся чрез сожигание угля газ проводят чрез накаленную трубку, содержащую окись меди, потому что тогда окись меди раскисляется на счет окиси углерода и превращает эту последнюю в углекислый газ (стр. 521).

Углекислый газ находится **в природе** как в свободном состоянии, так и в разнообразнейших соединениях; свободный углекислый газ находится в воздухе и в растворе во всех видах воды, растворяющей этот газ из воздуха. Он выделяется из вулканов, из трещин гор и в некоторых пещерах. Известный Собачий грот на Байском берегу около Неаполя, близ озера Аньяно, представляет общеизвестный пример такого выделения. Подобные же источники углекислого газа находятся и во многих других местностях. Так, во Франции, в Оверне, известен отравленный фонтан (fontaine empoisonnee), круглая яма, окруженная богатою растительностью и постоянно выделяющая углекислый газ. В лесу, окружающем Лахерское озеро, близ Рейна, в местности потухших вулканов, находится углубление, постоянно наполняющееся тем же газом. Насекомые, прилетающие к этому месту, погибают в нем, потому что животные не могут дышать этим газом. За ними прилетают птицы и также гибнут, чем и пользуются окрестные жители. Многие минеральные источники доставляют в воздух громадное количество этого газа. В копях и рудниках, погребах и колодцах также очень часто выделяется этот газ. Оттого-то нередко, спускаясь в такие места, люди задыхаются и умирают. Причину выделения углекислого газа в земле должно искать в медленном окислении растительных и животных (углеродистых) веществ, находящихся под землею. В воздух выделяется этот углекислый газ не только этими постоянными источниками образования его в земле, но также и многими процессами, на ее поверхности происходящими. Горение, гниение и брожение различных органических веществ дают повод к образованию углекислого газа. При дыхании животных во всякое время, а при дыхании растений в отсутствии света, а также при их прорастании выделяется в воздух тот же углекислый газ. Весьма простые опыты могут убедить каждого в образовании углекислого газа в этих обстоятельствах; так, например, пропуская выдыхаемый воздух чрез стеклянную трубку в прозрачный раствор извести (или барита) в воде, получают чрез некоторое время белый клочковатый осадок, который содержит нерастворимое в воде соединение извести с углекислым газом. Если над горящим телом, например над горящею свечою или жаровнею, поставить воронку и из нее высасывать посредством аспиратора воздух,

то в этом воздухе можно доказать присутствие большого количества углекислого газа, определяя его в этом случае тем же способом осаждения извести. Заставляя прорастать семена растений под колоколом или в закрытом сосуде, можно определить и здесь образование углекислого газа. Заставляя небольшое животное, например мышь, жить некоторое время под колоколом, можно определить с точностью количество угольной кислоты, которое она выдыхает.[1]

Опыты подобного рода над **дыханием животных** производятся с весьма большою тщательностью и над большими животными, как над быками, овцами и т. п. Употребляя огромные герметические колокола и исследуя газы, выделяющиеся при дыхании, определили, что человек выдыхает в день около 900 г (более 2 фунтов) углекислого газа, поглощая при этом 700 г кислорода. Это количество выдыхаемого человеком углекислого газа распределяется в сутки неравномерно: во время ночи принимается более кислорода, чем днем (ночью в 12 часов около 450 г), а выделяется углекислого газа днем более, чем во время ночи и покоя, а именно: из 900 г суточного выделения ночью выделяется всего около 375, а днем — около 525. Это зависит, конечно, от выделения углекислого газа, происходящего при всякой работе, совершаемой человеком. Днем же деятельность его во многих отношениях усиленнее, сравнительно со временем ночи. Каждое движение человека, без всякого сомнения, есть результат расхода какого-либо вещества, потому что сила, потребная для движения, сама собою происходить не может, что ясно следует из закона вечности сил; она происходит в животном организме от совершающегося в нем медленного горения. Пропорционально количеству сгоревшего углерода развивается в организме ряд сил, потребных для разнообразных движений, производимых животными. Доказательством этому служит то, что во время работы человек выдыхает в течение 12 часов вместо 520 г уже 900 г CO^2, поглощая при этом такое же количество кислорода, как и прежде. В этот рабочий день ночью человек выдыхает почти то же самое количество углекислого газа, как и в сутки покоя, но поглощает зато сравнительно большее количество кислорода ночью, так что в результате рабочих суток человек выделяет около 1300 г углекислого газа и поглощает около 950 г кислорода. Особенно характерно здесь отношение между количествами принимаемого кислорода и образующегося углекислого газа: на 100 частей взятого кислорода днем выделяется в виде углекислого газа около 175 частей кислорода, а ночью — всего только 58 частей При работе отношение еще более увеличивается: днем во время работы на 100 частей принятого кислорода выделяется около 200 кислорода в виде углекислого газа, а ночью всего только около 45 частей. Таким образом в течение дня, а в особенности во время работы, происходит в организме человека выделение кислорода в виде угольной кислоты, в течение же ночи происходит поглощение кислорода; днем, значит, совершается убыль кислорода, вознаграждаемая ночью. Всякая работа сопровождается, значит, тратою кислорода и требует для нормального состояния организма времени покоя, когда происходит вознаграждение в количестве выделяемого кислорода. Углерод же, расходуемый на работу, посту-

[1] Оно оказывается чрезвычайно большим для столь малого животного; мышь, весящая несколько граммов, выделяет в день десятки граммов углекислоты.

дает из пищи, поэтому пища животного должна содержать непременно углеродистые вещества, способные растворяться от действия желудочных соков и переходить в кровь или, как говорится, способные перевариваться. Такою пищей служат человеку и всем другим животным или вещества растительные, или части других животных. Эти последние во всяком случае берут углеродистые вещества из растений; в растениях же они образуются вследствие отложения углерода, происходящего днем во время дыхания растения. Растение поглощает днем своими устьицами, зелеными частями, углекислый газ воздуха, находит его, несмотря на сравнительное малое содержание в воздухе, и выдыхает кислород. Объем выдыхаемого кислорода почти равен объему поглощаемого углекислого газа; значит, весь почти кислород, входящий в растение в виде углекислого газа, выделяется растением в свободном состоянии; от углекислого газа остается, значит, в растении углерод. В то же время растение поглощает и своими листьями и своими корнями влажность. Неизвестным нам процессом эта поглощенная вода и этот оставшийся от угольной кислоты углерод входят в состав растения в виде так называемых гидратов углерода, составляющих главную массу растительных тканей; представителем их служит клетчатка, или клетчатая ткань (см. стр. 551), которая имеет состав $C^6H^{10}O^5$. Она в чистом виде известна каждому в виде хлопчатой бумаги и льняных волокон; ее состав можно себе представить как соединение углерода, оставшегося от угольной кислоты, с водою: $6C + 5H^2O$. Кроме клетчатки, в растениях находится множество других соединений, способных более ее перевариваться при питании и служить углеродистою пищею для животных. Таким образом совершается в природе, уже посредством одних организмов растительных и животных, **круговорот** углерода, в котором главными членами служат углекислый и кислородный газы воздуха. Растение поглощает первый и выделяет второй; животное, напротив того, поглощает кислород и выделяет углекислый газ. Растения, поглощая углерод, образуют углеродистые вещества, которые разрушаются животными. Извержения животных, содержащие углекислый газ и не переварившиеся углеродистые вещества, служат для питания растений. Таким образом вся эта совокупность существ живет в общем круговороте, одни на счет других. Разрушение органических веществ, составляющих остаток животных и растений, совершается в огромной массе в природе при действии кислорода воздуха. Углерод разнообразных органических веществ, входящих в состав их, выделяется под конец в виде углекислого газа; оттого почва, содержащая всегда остатки организмов, так сказать, дышет, выделяя огромную массу углекислого газа. Плодородная почва, по наблюдениям Петерса, выделяла в одном случае до 60 000 кг углекислого газа в день с одной десятины; для такого определения, конечно, были сделаны опыты в малом виде и был произведен расчет на сравнительно большую поверхность земли. В тех местах, где скопление разлагающихся животных и растительных веществ значительно, выделение углекислого газа иногда весьма значительно и может делать воздух таких мест неспособным поддерживать ни горения, ни дыхания. Такой случай встречается, например, в различного рода катакомбах, подвалах, колодцах и т. п. Для испытания в этом случае годности воздуха для дыхания может служить опускание зажженного фонаря, который тухнет при содержании углекислоты в воздухе, достигающем до 6%. В некоторых рудниках из трещин гор выделяется значительное количество углекислого газа вместе с другими газами, неспособными поддерживать горение и дыхание, а иногда выделяющиеся газы, смешавшись с воздухом, способны давать взрыв, как, например, болотный газ. В таком случае воздух в рудниках должен быть возобновляем, что и производится искусственно, посредством воздуходувных машин или вентиляторов, проводящих

в рудники атмосферный воздух и вытягивающих оттуда воздух, негодный для дыхания и опасный по возможности взрыва.

Вода во всех ее видах содержит в себе в растворе углекислый газ, иначе бы растения не могли в ней существовать и увеличиваться в массе. Морская вода заключает в себе обыкновенно более углекислого газа, чем речная и колодезная; только вода некоторых подземных источников содержит очень немного углекислого газа, если на пути своего движения не встречает никакого источника, выделяющего углекислый газ, и если не успевает насытиться этим газом из воздуха; напротив того, вода других источников встречает иногда под землею пространства, наполненные сжатым углекислым газом, и тогда под тем высоким давлением, которое свойственно подземным слоям воды, насыщается этим газом и выходит на поверхность земли, выделяя пузыри этого газообразного вещества. Таковы шипучие минеральные источники, например из наших минеральных источников многие, находящиеся на Кавказе, и многие известные источники для излечения. Такие минеральные воды, которые содержат значительное количество углекислого газа, выходя на поверхность земли, выделяют его, если только не будут заключены в сосуд герметически закрытый. Выделение углекислоты в этом случае происходит оттого, что под уменьшенным давлением вода не может содержать того количества растворенного газа, какое удерживается ею при высоких давлениях. Под обыкновенным давлением вода растворяет около равного своему объема углекислого газа, и эта степень растворимости с температурой уменьшается довольно быстро: при 0° один объем воды под обыкновенным давлением растворяет 1.79 объема углекислого газа, при 10°—1.18, при 20° только 0.90; значит, около 15° вода растворяет равный себе объем углекислого газа; морская вода растворяет несколько больший объем углекислого газа, чем обыкновенная. В обыкновенной проточной воде, вследствие закона парциального давления и вследствие малого содержания углекислого газа в воздухе, может удерживаться только малое количество углекислого газа из воздуха, именно: пресная вода содержит около $^1/_{25}$ своего объема всех газов, и в этом количестве содержится около 32% кислорода и около 4% углекислого газа; морская вода растворяет газов гораздо меньше, а именно около $^1/_{40}$ своего объема, но в этом количестве углекислого газа находится до 10%, а кислорода до 33%. Воду, содержащую в своем растворе углекислый газ и обыкновенно некоторые другие подмеси, в настоящее время приготовляют на подобие минеральных газовых вод, в большом количестве способом, о котором далее мы скажем несколько слов.

В состоянии соединения с весьма разнообразными веществами углекислый газ едва ли еще не более распространен в природе, чем в свободном виде. Некоторые из этих веществ обладают постоянством и образуют огромные массы мертвой земной коры. В этом виде углекислый газ входит в состав известняков, или соединений, содержащих известь и углекислый газ. Накаливая известняк, и получают эти обе составные его части в отдельности. Известняк есть углеизвестковая соль, образующаяся и разлагающаяся непосредственно на ангидрид кислоты и окись металла кальция $CaCO^3 = CO^2 + CaO$. Образовались такие углеизвестковые соли в природе в виде морских осадков в морях, когда-то бывших на земле, чему доказательством

служит и множество остатков морских животных, находящихся нередко в различных известняках. Из огромной массы этих известняков можно заключить, что количество углерода, бывшее в виде угольной кислоты в атмосфере, в прежние эпохи земли было несравненно значительнее, чем в настоящее время. Часть того углекислого газа, который когда-то был в земной атмосфере, находится в настоящее время в земной почве и в виде каменных углей как остаток растительности и в виде углеизвестковых солей, составляющих огромные пласты земной поверхности. Мел, литографический камень, известковая плита, мергели (смесь известняка с глиной) и множество тому подобных образований земли служат примерами таких осадков, образовавшихся на земной поверхности. Нередко находятся в земле и углекислые соли различных других оснований, кроме извести, например магнезии, закиси железа, окиси цинка и т. п. Многие из таких солей, являясь в кристаллическом виде, носят название шпатов; таков. например, известковый шпат, или кристаллическая углеизвестковая соль. Имея углекислоту и щелочь или основание, весьма легко искусственно образовать такие же соли, какие встречаются в природе: известь на воздухе, а еще легче в воде, притягивает углекислый газ воздуха, а с углекислым газом, растворенным в воде, тотчас дает нерастворимую углеизвестковую соль.

Углекислый газ, поглощенный растениями, превращается в них, между прочим, в целый ряд органических веществ, способных при известных обстоятельствах выделять из себя углекислый газ; из этого мы имеем право заключать, что углекислый газ в растениях прежде всего образует, именно такие вещества. К разряду таких веществ относится прежде всего сахаристое вещество, входящее в состав меда и проч. и называемое (стр. 550) *глюкозою* $C^6H^{12}O^6$. Эта глюкоза найдена в соке множества растений; иногда она находится в соке растений в значительном количестве, и тогда сок приобретает сладкий вкус; так, ее находится значительное количество во многих ягодах, например в винограде, крыжовнике. Что глюкоза способна давать углекислый газ, то этому подтверждение можно видеть в огромных размерах на каждом винокуренном заводе. Там приготовляют глюкозу из крахмала, находящегося также в растениях; превращая крахмалистое вещество в глюкозу, получают сладкое сусло; это сусло бродит под влиянием дрожжей и дает углекислый газ и спиртовую жидкость. Глюкоза здесь распадается, образуя, между прочим, углекислый газ; но мы не знаем еще способа, которым углекислый газ превращается в глюкозу. Но есть другой разряд тел, гораздо ближе стоящих и по свойству и по превращениям к углекислому газу. Тела этого разряда носят название органических кислот. Они суть действительно тела кислые, имеющие кислую реакцию, кислый вкус и все свойства, принадлежащие другим кислотам. Многие из таких кислот находятся в растениях в значительном количестве; такова, например, винная кислота, находящаяся в соке виноградных ягод и в кислом соке многих плодов $C^4H^6O^6$; такова яблочная кислота, находящаяся не только в незрелых яблоках, но и в более значительном количестве в ря-

бине, $C^4H^6O^5$; такова лимонная кислота, находящаяся в кислом соке лимонов, в крыжовнике, клюкве и др., $C^6H^8O^7$; щавелевая кислота $C^2H^2O^4$, находящаяся в кислице и в щавеле, и множество других. Иногда эти кислоты находятся в растениях в виде свободном, иногда в виде солей; так, например, винная кислота находится в винограде в форме соли, известной в практике под названием cremor tartari, а в нечистом виде называемая винным камнем $C^4H^5KO^6$. В кислице находится так называемая кисличная соль, или поташная соль щавелевой кислоты C^2HKO^4. Между углекислым газом и этими органическими кислотами существует совершенно тесная и неразрывная связь: все они в тех или других обстоятельствах выделяют углекислый газ; все могут быть при посредстве его и получены из тел, вовсе не имеющих кислых свойств. Лучшим доказательством этому могут служить следующие примеры: уксусная кислота, входящая в состав уксуса, $C^2H^4O^2$, будучи пропущена в виде паров чрез накаленную трубку, разлагается на углекислый и болотный газы:

$$\underset{\text{Уксусная кислота}}{C^2H^4O^2} = \underset{\text{Болотный газ}}{CH^4} + \underset{\text{Углекислый газ}}{CO^2}.$$

Но она может быть и получена обратно из тех составных частей, на которые распадается; если в болотном газе заменим [1] пай водорода натрием и получим тело CH^3Na, то оно поглощает непосредственно углекислый газ, образуя соль уксусной кислоты, из которой легко уже получить и самую уксусную кислоту, подобно тому как из селитры получается азотная кислота:

$$\underset{\text{Натрий метил}}{CH^3Na} + \underset{\text{Углекислый газ}}{CO^2} = \underset{\text{Уксуснонатровая соль}}{C^2H^3NaO^2}.$$

Значит, уксусная кислота и разлагается на болотный и углекислый газы и из них обратно получается. Водород болотного газа вовсе не имеет свойства замещаться металлами; сам этот газ не имеет ни малейшего кислотного характера, но чрез присоединение элементов углекислого газа болотный газ приобретает свойство замещаться металлами или непосредственно чрез действие самого металла, или чрез действие щелочи, с выделением воды, и всякими тому подобными способами, какими образуются соли; так точно изучение и всех других органических кислот показывает, что кислотный их характер зависит от содержания в них элементов углекислого газа. Оттого-то нет ни одной органической кислоты, содержащей в себе меньше кислорода, чем в углекислом газе; все органические кислоты содержат в себе по крайней мере два атома кислорода, как и углекислый газ. В органических кислотах CO^2 соединен или с углеродистыми водородами, или с кислородными соединениями, например спиртообразными, или даже с самыми кислотами. В щавелевой кислоте он соединен с водородом. Присоединение элементов углекислого газа к телу, не имеющему кислотного характера, придает водороду этого вещества способность замещаться металлом, т. е. превращает его в кислоты. Эта теснaя связь между органическими кислотами, во всех растениях находящимися, и углекислым газом заставляет утверждать с большею уверенностью, что органические кислоты происходят в растениях, или по крайней мере могут происходить,

[1] Такое замещение прямо не происходит (см. стр. 533).

чрез присоединение элементов углекислого газа, поглощаемого растениями; так что органические кислоты можно считать соединениями углекислого газа, содержащими, кроме него, или углеродистые водороды, или другие углеродистые соединения.

Итак, роль углекислого газа в природе чрезвычайно важна, и распространение его громадно. Опишем после этого способы получения его в чистом виде, его приготовление заводским образом, его свойства и применения.

Приготовление углекислого газа. Для приготовления углекислого газа в лабораториях, а нередко и на заводах, употребляют различные виды природной углеизвестковой соли, действуя на нее какою-либо кислотою; обыкновенно, впрочем, употребляют так называемую соляную кислоту, т. е. водяной раствор хлористого водорода, потому, во-первых, что образующееся при этом вещество — хлористый кальций — растворимо в воде и не препятствует дальнейшему действию кислоты на углеизвестковую соль, а во-вторых, потому, что соляная кислота, составляя, как мы увидим впоследствии, побочный продукт технического производства, есть одна из дешевейших. Как углеизвестковую соль берут или известняк, или мел, или мрамор, или, наконец, доломит; последний содержит смесь углеизвестковой и углемагнезиальной солей. Вместо соляной кислоты можно брать и другие кислоты, например уксусную, даже серную, хотя последняя не представляет удобства в том отношении, что дает как продукт нерастворимую серноизвестковую соль (гипс), облекающую нетронутую углеизвестковую соль и потому препятствующую окончательному выделению газа. Во всяком случае на углеизвестковую соль действуют кислотою, а каждая кислота, как мы видели, содержит в себе водород; поэтому состав кислоты можно представить себе как HX, где X будет изображать все другие вещества, входящие в кислоту, кроме водорода. Разложение, в этом случае происходящее, выражается следующим уравнением:

$$\underset{\text{Углеизвестковая соль}}{CaCO^3} + \underset{\text{Кислота}}{2HX} = \underset{\text{Известковая соль}}{CaX^2} + \underset{\text{Вода}}{H^2O} + \underset{\text{Углекислый газ}}{CO^2}.$$

$$\text{Например } CaCO^3 + \underset{\text{Соляная кислота}}{2HCl} = \underset{\text{Хлористый кальций}}{CaCl^2} + H^2O + CO^2.$$

Причина хода реакции в этом случае та же, что и в том случае, когда разлагают селитру серною кислотою; только там получается гидрат, а здесь ангидрид кислоты, потому что гидрат углекислоты не постоянен и тотчас, как выделяется, разлагается на воду и свой ангидрид. Очевидно, из объяснения причины действия серной кислоты на селитру, что не все кислоты

могут служить для получения углекислого газа; именно те не будут выделять его, которые сами столь же легко летучи, как угольная кислота. Но так как все почти известные кислоты характеризуются большею растворимостью в воде и меньшею летучестью, чем углекислый газ, то этот последний выделяется при действии всех почти кислот на соли угольной кислоты,[1] притом это действие идет при обыкновенной температуре, если кислота растворима в воде и если образующаяся соль кальция также в ней растворима. Из сказанного понятно, что известковую соль можно заменить всякою другою солью угольной кислоты, например поташом (заключающимся в золе), содою (угленатровою солью Na^2CO^3); так, в действительности, например, как лекарственное средство употребляют так называемые содовые порошки, где натровую соль угольной кислоты, а именно кислую угленатровую соль $HNaCO^3$, смешивают с водою и лимонной кислотою, причем происходит шипение, зависящее от выделения углекислого газа. Соли угольной кислоты и можно открывать именно на основании того, что они выделяют углекислый газ с шипением при действии всех кислот. Уксус, заключающий уксусную кислоту, налитый на известковую плиту, мрамор, золу, малахит (заключающий углемедную соль) и т. п., выделяет углекислый газ с шипением, что можно испытать очень легко. В лабораториях обыкновенно берут мрамор, кладут его в двухгорлую склянку и действуют на него соляною кислотою. Выделяющийся газ уносит с собою, чрез газоотводную трубку, часть летучего хлористого водорода и поэтому должен быть промыт, что и производится чрез пропускание газа чрез другую двугорлую склянку, наполненную водою. Отделение происходит при обыкновенной температуре весьма легко, так что производится во всех тех приборах, какие служат для получения водорода и описаны в 5-й главе. Если требуется получить сухой углекислый газ, то его непременно нужно пропустить чрез хлористый кальций для высушивания. Впрочем, возможно избежать этого, употребляя мел и действуя на него крепкою серною кислотою. Мел есть такая же углеизвестковая соль, но представляющая пористую массу, в которую крепкая кислота проникает и действует в этом случае весьма правильно. Когда мел облит крепкою серною кислотою и последняя проникла в массу мела, тогда прибавляют

---

[1] Хлорноватистая кислота HClO и ее ангидрид Cl^2O не вытесняют углекислоты, а сернистый водород относится к угольной, как азотная кислота к соляной: избыток одной вытесняет другую.

к смеси несколько капель воды, и реакция совершается до конца.[1] Разложение в этом последнем случае идет весьма правильно, но при действии соляной кислоты на мел оно очень быстро сопровождается пеною и им чрезвычайно трудно управлять, тогда как мрамор, представляя сплошную массу, дает возможность хлористому водороду постепенно действовать для выделения газа.

Накаливанием многих солей угольной кислоты точно так же можно добывать углекислый газ; так, например, при накаливании углемедной соли выделение происходит очень легко, как мы видели в 1-й главе; для разложения же углеизвестковой соли действием жара требуется довольно высокая температура и присутствие водяных паров, чтобы разложение было полное и правильное.

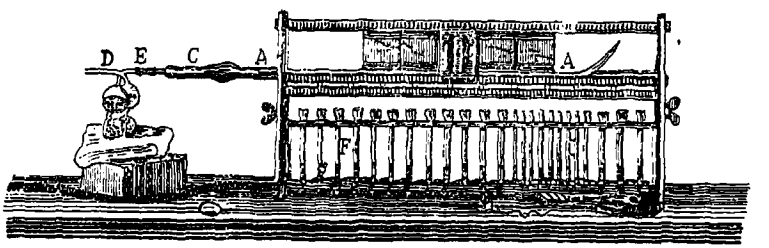
Углекислый газ получается вместе с водою при прокаливании всех углеродистых веществ в струе кислорода или с веществами, легко отдающими кислород.

Углеродистые вещества, сгорая при избытке кислорода, образуют одно соединение углерода — углекислый газ. То же происходит при накаливании органических веществ в избытке окиси меди, бертолетовой соли, смеси хромовой кислоты с серною и всех тому подобных веществ, богатых легко выделяемым кислородом. На этом основывается и способ определения количества углерода в углеродистых веществах. Для этого помещают в запаянную с одного конца стеклянную трубку (фиг. 115, *AA*) смесь органического вещества (около 0.2 г) с окисью меди и засыпают остальную часть трубки также окисью меди. В открытый конец трубки вставляется пробка с трубкою *C*, содержащею хлористый кальций (стр. 375) и назначенною для поглощения воды, образующейся при окислении вещества. С этою трубкою герметически соединяется (каучуковою трубочкою *E*) кали-аппарат (стр. 370) или другой взвешенный прибор (например с натристою известью, стр. 375), содержащий щелочь, назначаемую для поглощения углекислого газа. Прибыль в весе этого прибора покажет количество углекислоты, образовавшейся при сожигании взятого вещества, а по количеству углекислого газа можно узнать и количество углерода, потому что 3 части углерода дают 11 частей углекислого газа. Когда прибор составлен, накаливают переднюю часть трубки (*AA*, фиг. 115), а потом мало-помалу и ту часть трубки, где находится смесь окиси меди с органическим веществом. Тогда водород и углерод взятого вещества окисляются на счет кислорода окиси меди, образуя медь, которая остается в трубке, пары воды и углекислый газ. Последние по своей упругости проходят в приборы (*C* и *D*), назначенные для их поглощения, и, таким образом, служат для определения количества углерода и водорода, содержащихся в данном веществе.

Заводским образом приготовляют углекислый газ или по обыкновенному способу — действием кислот на известняк, — или же, там, где требуется значительное количество этого газа, добывают его сожиганием угля

[1] При употреблении водной серной кислоты она скоро прекращается, вероятно оттого, что образуется гипс $CaSO^4 2H^2O$, а при употреблении крепкой серной кислоты — ангидрид, или безводная серноизвестковая соль.

в горне или печи. Берут по возможности чистый уголь или кокс. Для сожигания употребляют горн, т. е. цилиндрическую печку, из которой вытягивают продукты горения, содержащие углекислый газ, заставляя его предварительно проходить чрез воду, для охлаждения и выделения могущих улететь с дымом частиц негазообразных. Очевидно, что в этом случае углекислый газ будет смешан с азотом и кислородом; с последним потому, что полного уничтожения кислорода при горении достигнуть нельзя; так, например, получают углекислый газ на сахарных заводах, где его употребляют для того, чтобы из раствора, содержащего известь, выделять эту последнюю, в виде нерастворимой углеизвестковой соли. Нередко на заводах употребляют для этой же самой цели и углекислый газ, выделяющийся при брожении, а также, в некоторых случаях, и углекислый газ, выделяющийся при различных других процессах; иногда даже употребляют на заводах углекислый газ, выделяющийся из минеральных вод; так, например, поступают на заводах в Виши, где находятся минеральные источники, выделяющие углекислый газ. Этот газ собирают и проводят чрез соду, которая по-



Фиг. 115. Прибор для сожигания органических веществ с помощью накаливания смеси с окисью меди. [1/20].

глощает его и превращается в двууглекислую соду. В тех случаях, где углекислый газ приготовляется для насыщения воды или других напитков, непременно нужно иметь его в возможно чистом виде, а в том состоянии, в каком он выделяется посредством кислот из обыкновенных известняков, он содержит, кроме некоторого количества кислоты, еще и органические вещества, находящиеся в известняке. Для уменьшения количества этих веществ берут возможно плотные доломиты, содержащие меньше органических веществ, и образующийся газ пропускают, кроме других промывных снарядов, чрез раствор марганцевокалиевой соли, которая не поглощает углекислого газа и разрушает органические вещества.

Углекислый газ бесцветен, имеет слабый запах и легкий кислый вкус; плотность его в газообразном состоянии в 22 раза более плотности водорода, потому что его частичный вес равен 44. Из этого можно вычислить, что углекислый газ имеет по отношению к воздуху плотность 1.525, что и совершенно согласно с наблюдениями. Будучи в $1^1/_2$ раза **тяжелее воздуха,** углекислый газ трудно диффундирует, т. е. смешивается с ним, и тонет в нем. Это можно показать многими способами; так например, из цилиндра, наполненного углекислым газом,

можно осторожно перелить его в другой цилиндр, наполненный воздухом. Если в первом сперва погасало зажженное тело, то после переливания оно будет гореть в нем, а будет тухнуть в том цилиндре, в который перелит этот газ. Если в цилиндр и вообще в какой-либо сосуд напустить некоторое количество углекислого газа и потом бросить мыльные пузыри, то они тонут только до того места, в котором начинается атмосфера углекислого газа, потому что последний тяжелее мыльных пузырей, наполненных воздухом. Конечно, спустя некоторое время, углекислый газ, находящийся в сосуде, все-таки будет смешиваться с воздухом и равномерно распространяться в нем, если не будет плотно заперт. Углекислый газ представляет один из примеров газообразных веществ, превращенных в разнообразное состояние, потому что он известен и в жидком, и в твердом даже виде. Для получения **жидкого** угольного ангидрида углекислый газ нужно подвергнуть давлению 36 атмосфер при 0°. В первый раз такое сгущение было произведено Фарадеем, который запаивал в трубку смесь углекислой соли и серной кислоты. Впоследствии такой способ добывания был весьма значительно улучшен Тилорье и Наттерером. Прибор последнего описан нами в начале курса. Необходимо заметить, однако, здесь, что работы с жидкой углекислотой требуют весьма хороших сгустительных аппаратов, постоянного охлаждения и в особенности быстрого приготовления большой массы углекислого газа. Бертело указал весьма удобный способ в малом виде достигнуть сгущения углекислого и других газов в жидкости. Для этого нагревают открытый толстостенный термометр, до того чтобы ртуть достигала верхнего отверстия термометра, который сообщается с прибором, содержащим газ. Когда ртуть охлаждается, газ входит в термометр; после этого верхнее его отверстие запаивается, и тогда при новом нагревании термометра вошедший в него газ будет сгущаться давлением поднимающегося столбика ртути и превратится в жидкость. Сгущенный в жидкость углекислый газ бесцветен, не смешивается с водою, но растворяется в спирте, эфире и маслах, при 0° имеет удельный вес 0.83, причем представляет давление 36 ат. Налитый в стеклянную трубку, которая потом запаяна, сгущенный в жидкость углекислый газ сохраняется весьма легко, потому что толстостенная трубка выдерживает легко то давление, которое свойственно этой жидкости при обыкновенной температуре, а именно около 50 ат давления. Температура кипения этой жидкости лежит на 78° ниже нуля, т. е., значит, давление углекислого газа при этой температуре не может превышать атмосферного. При обыкновенной температуре сгущенная в жидкость

углекислота сохраняется, однако, довольно долго вследствие того, что для своего испарения требует значительного количества тепла. Если же испарение совершается с быстротою, особенно когда жидкость льется струею, то происходит такое понижение температуры, что углекислота превращается в твердую снегообразную массу. Вода и ртуть, равно как и многие другие жидкости, замерзают вследствие этого холода, от прикосновения со сгущенным в жидкость углекислым газом. В твердом состоянии получается не более $^1/_3$, при переливании струи жидкой углекислоты. В этом виде углекислота легко сохраняется в течение долгого времени на открытом воздухе, потому что требует для превращения в газ еще больше тепла, чем в жидком виде. Твердая углекислота, несмотря на свою весьма низкую температуру, может быть безопасно положена на кожу, тем более, что постоянно отделяет газ, не допускающий прикосновения к коже; но если кусок снегообразной углекислоты сжать между пальцами, то происходит сильное отмораживание, сходное с обжогом. Смешивая снегообразную углекислоту с эфиром, получают полужидкую массу, могущую служить как средство для искусственного охлаждения, что и употребляется в лабораториях, когда в этом предстоит надобность. Такая смесь может служить для превращения в жидкость многих других газов, например хлора, закиси азота, сернистого водорода и других. Под колоколом воздушного насоса испарение такой смеси происходит гораздо быстрее, и вследствие того охлаждение еще больше. В этом случае сгущаются многие вещества, другим способом не превращенные в жидкость, как, например, маслородный газ, хлористый водород и другие. Трубка с жидкой угольной кислотой в этом случае застывает в стеклообразную, прозрачную твердую массу, равно как и многие другие, сгущенные в жидкость газы.

Способность углекислого газа сгущаться в жидкость находится в связи с его способностью **растворяться в воде,** спирте и других жидкостях. О растворимости в воде было говорено ранее (стр. 147, 561). В спирте углекислый газ растворяется еще в большей мере, чем в воде, а именно: при 0° 1 объем спирта растворяет 4, 3 объема этого газа, а при 20° 2.9 объема. Водяные растворы углекислого газа, полученные под давлением нескольких атмосфер, приготовляют в настоящее время искусственно, потому что вода, насыщенная углекислым газом, представляет средство, усиливающее пищеварение и утоляющее жажду. Для этой цели углекислый газ накачивают посредством нагнетательного насоса в закрытый сосуд, содержащий жидкость, а из этого сосуда распределяют в бутыли, употребляя

особые приемы для быстрого и герметического запирания бутылей пробками. Так приготовляют и разные шипучие напитки и искусственные шипучие вина. Содержание углекислого газа в воде имеет весьма важное значение в природе, потому что вода, содержащая этот газ, приобретает некоторые особые свойства; так, она разрушает и растворяет многие вещества, не изменяемые чистою водою; так, например, фосфорно- и углеизвестковые соли растворяются в углекислой воде, что имеет немалое значение в природе. Дождевая вода в особенности протекшая чрез плодородную почву, содержит в растворе значительное количество углекислого газа; просачиваясь чрез почву, она может достигнуть слоя известняка, т. е. углекислой извести, и ее растворяет. Если такая вода была насыщена углекислым газом под давлением внутри земли, то количество углеизвестковой соли, находящееся в растворе, может достигнуть значительных размеров, и тогда при выходе на поверхность земли, по мере потери углекислого газа, будет выделяться из раствора и углеизвестковая соль. Если такая вода просачивается по трещинам и входит в пещеру, то испарение будет медленное, и вследствие того медленно будут образовываться в тех местах, где капает вода, наросты углеизвестковой соли, совершенно сходные с теми, какие происходят в нашем климате зимою при таянии снега на кровлях. Подобные образования встречаются весьма часто в природе, в огромном развитии, образуя так называемые сталактины, т. е. наросты или сосульки, спускающиеся сверху, и сталактиты, образующиеся на нижних частях пещер. Иногда те и другие сходятся вместе и составляют целые колонны, которыми наполнены пещеры. Многие из таких пещер знамениты своей живописностью, например Антипарроская пещера в Греческом Архипелаге. Подобная же причина определяет образование туффов, т. е. ноздреватых масс углеизвестковой соли, образующихся около некоторых источников в том месте, где они выходят на поверхность земли. Такие туффы обыкновенно ноздреваты и содержат нередко раковинки и растения, облеченные вполне углеизвестковою солью, осадившеюся из воды источника по мере выделения углекислого газа. Вследствие этого весьма понятно, что известковый раствор может проникать иногда в растения и наполнять всю их массу углеизвестковою солью. Это составляет один вид образования окаменелых растений. Такие окаменелые растения нередко находятся на земле. Растворение фосфорноизвестковой соли в воде, содержащей углекислый газ, имеет чрезвычайно важное значение для питания растений, потому что все растения содержат в себе и известь и фосфорную кислоту. Обе они переходят

в раствор, по всей вероятности, в виде растворов в углекислой воде. Такая вода способствует разрушению многих каменистых пород, извлекая из них известь, щелочи и др. Можно думать, что такой процесс совершался в природе в огромных размерах мало-помалу, как он происходит и в наше время во многих местах еще. Каменистые породы содержат в себе в большинстве случаев окислы разных металлов, между прочим окислы кремния и глиния, кальция и натрия. Углекислая вода растворяет оба последние, превращая в угольные соли. Собирающаяся в океане вода должна была по мере испарения углекислого газа выделять осадки углеизвестковой соли, какие, действительно, и находятся всюду на поверхности земли в тех местностях, которые были некогда на дне моря. После извлечения окислов кальция и натрия от каменистых горных пород должны были остаться окислы глиния и кремния, которые не растворимы в углекислой воде. Эти окислы и образовали другие виды горных пород, происшедших несомненно при действии воды глины и песку, разные их смеси и превращения. Содержание угольной кислоты в водяном растворе дает возможность питания и произрастания водяным растениям.

Хотя углекислый газ и растворяется в воде, но определенного соединения с нею он не образует, потому что водяной раствор углекислого газа испаряет на воздухе все то количество углекислого газа, которое не соответствует парциальному давлению этого газа в воздухе (см. стр. 149); так что углекислому газу **нет** соответственного **гидрата**; правильнее сказать, этот гидрат очень непостоянен, потому что и многие другие гидраты при некотором повышении температуры также не удерживают содержащейся в них воды — разлагаются на воду и ангидрид или окисел; таков, например, гидрат извести, весьма постоянный при обыкновенной температуре, но при накаливании легко разлагающийся. Для углекислого газа, т. е. для угольного ангидрида, это непостоянство наступает не только при обыкновенной температуре, но даже и при тех низких температурах, которые получаются при испарении сгущенного угольного ангидрида. Хотя гидрат углекислого газа и не существует, тем не менее мы можем судить весьма легко об его составе по составу солей, им образуемых, потому что нам уже известно, что гидрат есть не что иное, как водное соединение или металлическая соль, в которой металл заменен водородом. Так как угольный ангидрид образует соли состава K^2CO^3, Na^2CO^3, Ag^2CO^3 и т. п., то мы можем судить, что угольная кислота должна иметь состав H^2CO^3, т. е. должна быть образована из $CO^2 + H^2O$. Каждый раз, когда это тело может образоваться, оно разла-

гается на свои составные части, т. е. на воду и ангидрид. Последний есть газ, а потому все другие кислоты, более него растворимые в воде или менее его летучие, способны вытеснять его из соединений.

Если кислота, соответствующая угольному ангидриду, не существует и не образуется, то соли, ей соответствующие, напротив того, происходят очень легко и встречаются ежедневно в практике и весьма часто в природе, как мы уже говорили. Эти соли представляют соединение углекислого газа с окислами или продукты действия углекислого газа на металлические или основные гидраты; например, едкое кали с углекислотою дает соль, известную под названием поташа:

$$CO^2 \quad 2KHO = H^2O \quad K^2CO^3.$$

Углекислый газ — Едкое кали — Вода — Углекалиевая соль

Заключая в себе 2H или 2 атома таких металлов, как калий и натрий, углекислота и углекислые соли представляют первый пример из встреченных нами таких кислот, которые обыкновенно называются **двуосновными.** В частице двуосновной кислоты находятся два атома водорода, способного так замещаться металлами, как это обыкновенно происходит с кислотами. Двуосновные кислоты вследствие этого образуют со многими металлами, способными атом за атомом замещать водород, две соли; в одной из таких солей калий и натрий замещают один атом водорода кислоты, а другой атом остается незамещенным; в другой соли оба атома водорода замещены металлом. Очевидно, что первая соль, заключая еще один атом водорода кислоты незамещенным, будет представлять еще свойства кислоты, а потому по справедливости называется кислою солью, и потому, например, калий образует две соли с угольною кислотою: так называемую среднюю соль K^2CO^3, или поташ, и кислую соль $KHCO^3$. Нужно заметить, впрочем, что угольная кислота есть представитель так называемых слабых кислот, что видно из того, что она легко выделяется из соединения с основаниями или посредством жара, или посредством действия других кислот, а также и из того, что растворимые средние ее соли не имеют средней, а имеют щелочную реакцию. Сама угольная кислота, т. е. углекислый газ, в присутствии воды оказывает весьма слабую реакцию на лакмус, окрашивает его не в красный, а только в слабокрасный или вишневый цвет. Кислые ее соли имеют почти среднюю реакцию, а средние щелочную на лакмус. Из этого можно видеть, что понятие о средней и кислой соли никак не должно быть связываемо с представле-

нием о реакции на лакмусовую бумагу. Среднею солью называется такая, в которой не осталось водорода кислоты, а весь он замещен металлом; кислой называется такая, в которой осталась часть этого водорода, не замещенного металлом, если этот оставшийся водород может быть замещен металлом точно так же, как и тот водород, который уже замещен. Из существования кислых солей углекислоты можно заключать и о возможности существования самого гидрата или самой угольной кислоты, потому что кислая соль уже содержит водород, который должен принадлежать углекислоте как гидрату. С большинством оснований углекислота образует только средние соли; с аммиаком углекислота образует соли весьма характерные, а потому мы их и описываем отдельно, в статье о соединениях азота с углеродом. Из угольных солей растворимы только весьма немногие, соли Na, K, NH^4; все почти другие в воде не растворимы, оттого содержание угольных солей в растворе легко узнать, прибавляя к такому раствору соли кальция, бария, свинца, меди и т. п. Тогда образуется чрез двойное разложение, т. е. чрез перемену мест металлов, нерастворимая угольная соль названных металлов. Нерастворимые соли узнаются так же, как и растворимые, по выделению бесцветного, не пахучего, слабокислого газа с кислотами. Чтобы не смешать этот газ с другими или отличить при подмеси их, выделяющийся газ должно пропустить в раствор извести или едкого барита. Тогда от поглощения CO^2 образуются нерастворимые белые осадки $BaCO^3$ или $CaCO^3$, растворяющиеся с шипением в азотной и других кислотах.

Углекислый газ способен непосредственно соединяться не только с основаниями, но и со многими телами, не имеющими основных свойств. Это имеет, по всей вероятности, большое значение для образования органических соединений в растениях; действительно, многие углеводородистые вещества способны поглощать углекислый газ и давать кислоты; например фенол, или гидрат бензина (стр. 554), в момент действия на него металлического натрия (причем выделяется водород, и натрий становится на место водорода в водяном остатке, заключающемся в феноле, как спирте) поглощает углекислый газ, образуя натриевую соль салициловой кислоты:

C^6H^5ONa	+	CO^2	=	$C^7H^5NaO^3$.
Продукт действия металлического натрия на фенол		Углекислый газ		Салициловонатриевая соль

Образующаяся при этом соль соответствует точно так же салициловой кислоте, как селитра соответствует азотной кислоте, а потому, значит, здесь образовалась из фенола C^6H^5OH салициловая кислота $C^6H^5OHCO^2$. При этом один атом водорода в феноле приобретает такие свойства, какими он обладает в кислотах, следовательно свойства, совершенно подобные.

например, тем, какие имеет один атом водорода в азотной кислоте; этот последний, мы видели, может быть рассматриваем как заключающийся в виде водяного остатка, а потому и в салициловой кислоте нужно допустить образование нового водяного остатка чрез присоединение элементов углекислого газа; поэтому формулу салициловой кислоты должно изобразить таким образом, что выделить в ней второй водяной остаток, происшедший чрез содействие присоединенных элементов углекислого газа, почему формула будет $C^6H^4OHCOOH$. Группировка COOH характеризует органические кислоты точно так же, как группировка CH^2OH характеризует все истинные спирты, потому что в них находится. О существовании элементов углекислого газа в органических кислотах можно судить не только по способу искусственного их получения, но также и по тому, что они выделяют углекислый газ при накаливании, в особенности при накаливании со щелочами, образуя при этом тела такие, которые содержат весь водород, бывший в органической кислоте, но теряющий уже после выделения углекислого газа способность замещаться металлами, следовательно те свойства, какими он обладает в кислотах; так, например, салициловая кислота чрез выделение элементов углекислого газа превращается в фенол, вещество спиртообразное. Значит, при выделении CO^2 салициловая кислота совершенно потеряла свойства кислотные, хотя и сохранились все атомы водорода, бывшие в ней. Что кислотные свойства органических кислот зависят действительно от содержания в них элементов углекислого газа, этому доказательства видны также из того, что по мере присоединения элементов углекислого газа увеличивается содержание кислотного водорода или, правильнее сказать, кислотного водяного остатка; именно, количество такого водяного остатка равняется количеству элементов углекислого газа, вошедшего в состав органической кислоты. Число присоединенных паев углекислого газа определяет основность органических кислот, т. е. количество водорода, способного заменяться металлами. Оттого понятно, что могут существовать соединения, заключающие несколько раз элементы углекислого газа и имеющие свойства кислот многоосновных, т. е. заключающих несколько паев водорода, способных играть такую роль, какую они имеют во всех других кислотах. Чтобы видеть ясно соотношение между кислотами и такими безразличными веществами, как углеводороды и спирты, приводим небольшую таблицу, показывающую в примерах это соотношение.

Тела безразличные	Одноосновные кислоты	Двуосновные кислоты
C^nH^{2n+2}	$C^nH^{2n+2}CO^2$	$C^nH^{2n+2}2CO^2$
например CH^4	например уксусная кислота CH^4CO^2, ее соль CH^3KCO^2	например янтарная кислота $C^2H^62CO^2$, ее соль $C^2H^42(KCO^2)$
C^6H^6 бензин	$C^6H^6CO^2$ бензойная кислота	$C^6H^62CO^2$ фталевая кислота
$C^nH^{2n+1}(OH)$ атомные спирты, например обыкновенный $C^2H^5(HO)$	$C^nH^{2n+1}(HO)(CO^2)$, например молочная кислота $C^2H^5(HO)CO^2$, ее соль $C^2H^4(HO)KCO^2$	$C^nH^{2n+1}(HO)2CO^2$, например $C^2H^5(HO)2CO^2$ яблочная кислота, ее соль $C^2H^3(HO)2(KCO^2)$

Судя по составу солей, так же как и по образованию чрез окисление спиртов (стр. 543, 554), должно допустить в кислотах группу **карбоксила** HCO^2, или COOH. Число таких групп покажет основность кислоты.

Все это показывает, что элементы углекислоты могут присоединяться к углеродистым водородам и спиртам и образовать органические кислоты.

Укажем несколько примеров органических кислот, сообразно тому порядку, в котором мы рассмотрели углеводороды и спирты.

Предельным углеродистым водородам C^nH^{2n+2} должны соответствовать одноосновные кислоты, заключающие одну частицу CO^2, названные **жирными кислотами**: $C^nH^{2n+1}COOH$. Полагая $n = 0$, получим самую простейшую органическую кислоту — *муравьиную*, HCOOH, о которой будет сказано впоследствии, потому что она стоит в весьма ясной связи с окисью углерода. Второй член этого ряда будет *уксусная кислота*, в которой $n = 1$, значит она заключает в себе метил и представляет состав CH^3COOH. Уксусная кислота получается как продукт сухой перегонки дерева, вместе с древесным спиртом и болотным газом, с которыми она связана общим содержанием метиловой группы CH^3. Она заключается в этом случае в водянистой части продуктов сухой перегонки дерева и извлекается из этого вещества в виде известковой соли, когда эту водянистую часть насыщают известью и выпаривают. Та же самая уксусная кислота получается и приготовляется из обыкновенного, или этилового спирта. Состав последнего, судя по тому, что сказано о спиртах, должен быть выражен таким образом: CH^3CH^2OH. Очевидно, что для превращения спирта в уксусную кислоту необходимо выделить водород из него и на место его поставить кислород, т. е. окислить, это и производится действительно посредством окисления или действием воздуха, или действием различных окисляющих веществ. Когда приготовляют обыкновенный уксус, то берут слабый спирт, весьма значительно разбавленный водою, и его окисляют в присутствии пористых тел, как, например, губчатой платины, или окисляют непосредственно, оставляя на воздухе, но только в смеси с особым веществом, составляющим уксусный фермент, или уксусное гнездо. Это уксусное гнездо, известное, конечно, всякому из практики, состоит из собрания низших организмов, производящих превращение спирта посредством того, что они поглощают кислород воздуха и передают его спирту. Уксусная кислота кипит при 117° и в отдельном виде представляет тело кристаллическое, легко плавящееся, едкое, ядовитое, образующее растворимые соли, из которых многие (Pb, Ca) употребляются в практике. Уксусная кислота смешивается с водою во всех пропорциях и в виде слабого раствора образует общеизвестный уксус.

Как обыкновенному спирту соответствует уксусная кислота, так амиловому спирту $C^5H^9CH^2OH$ отвечает *валериановая кислота* C^4H^9COOH, получающаяся из амилового спирта чрез окисление, например посредством действия смеси хромовокалиевой соли и серной кислоты. Подобно самому амиловому спирту, валериановая кислота уже мало растворима в воде и составляет переход, уже весьма ясный, к разряду высших кислот, нерастворимых в воде и представляющих вполне маслообразные свойства; кипит она при 175°.

Не описывая других кислот жирного ряда, упомянем только о том, что многие из этих кислот в виде сложных эфиров встречаются в животном и растительном царстве, преимущественно же в соединении с глицерином, образуя тела, называемые жирными или **жирами**; так, например, в сале заключаются сложные эфиры, между прочим, кислот пальмовой и стеариновой. Первая из них представляет состав $C^{16}H^{32}O^2$, т. е. $C^{15}H^{31}COOH$ (плавится в отдельности при 62°); а вторая $C^{18}H^{36}O^2$ (плавится при 69°). Обе последние кислоты входят в состав так называемых стеариновых свеч, которые получаются из сала чрез выделение из него элементов глицерина и чрез отделение жидких кислот, входящих в состав сала (так называемой олеиновой кислоты).

Рассматривая состав этих кислот, можно видеть, что они представляют как бы предельные углеродистые водороды, в которых часть водорода заме-

щена группою COOH, подобно тому как спирты представляют углеводороды, в которых часть водорода замещена группою OH. Это простое замечание дает возможность прямо указать на всевозможные кислоты, отвечающие предельным углеродистым водородам; все они имеют состав $C^nH^{2n+2-x-m}(OH)^x(COOH)^m$. В них, значит, на n углерода приходится сумма водорода и групп OH и COOH в количестве $2n + 2$. Оттого все эти соединения, несмотря на большое различие с углеродистыми водородами по свойствам, представляют, подобно последним, отсутствие склонности к соединениям и суть предельные вещества. Понятно, что могут быть кислоты, не содержащие в себе группы OH, т. е. такой, которая находится в спиртах, а содержащие только группировку COOH, свойственную кислотам. В этих последних количество водорода кислотного будет пропорционально содержанию кислорода, а именно, кислоты с двумя паями кислорода будут одноосновными, потому что содержат один раз элементы углекислого газа; с содержанием O^4 получаются при этом кислоты двуосновны , потому что содержат два раза элементы углекислого газа. Но при нахождении в составе водяного остатка количество кислотного водорода, или, как говорится, основность кислоты, не будет пропорциональна содержанию кислорода. Приведем примеры различных кислот этого разряда.

Молочная кислота $C^2H^4OHCOOH$, или $C^3H^6O^3$, заключает один спиртовый остаток и один кислотный и потому есть кислота одноосновная, но в то же время способная реагировать, как спирт; получается она в молоке при его закисании, а также при изменении глюкозы, крахмала и многих тому подобных веществ при многих их разложениях. Ее гомологи имеют состав $C^nH^{2n}O^3$. При окислении глицерина получается кислота, в которой два пая водорода глицерина замещены кислородом, значит она имеет состав $C^2H^3(OH)^2COOH$, т. е. одноосновная кислота, но в то же время содержащая O^4, потому что заключает еще два спиртовых водяных остатка.

При окислении маннита получается кислота сахарная, двуосновная, $C^4H^4(OH)^4(COOH)^2$.

Существует целый ряд кислот, заключающих две кислотных группы, без спиртового водяного остатка; очевидно, что состав предельных кислот должен быть $C^nH^{2n}(COOH)^2$. Низший возможный гомолог этого ряда есть кислота, в которой $n = 0$ и которая будет представлять состав $(COOH)^2$. Это есть **щавелевая кислота**, находящаяся во многих растениях в виде кислой поташной соли (COOH) (COOK). Эта соль известна под названиями кисличной или щавелевой, потому что заключается в этих растениях. Щавелевая кислота составляет также продукт окисления множества органических веществ и принадлежит, таким образом, к разряду простейших органических соединений, как уксусная и муравьиная кислоты. Она употребляется весьма часто и в лабораториях и в технике и приготовляется обыкновенно чрез действие азотной кислоты на крахмал или сахар; в кристаллическом виде она содержит кристаллизационную воду, и именно два атома кристаллизационной воды, т. е. кристаллы ее представляют состав $C^2H^2O^42H^2O$.

Заменяя водород водяным остатком в кислотах этого разряда, получим состав некоторых, встречающихся в природе; таковы, например, кислоты: *яблочная* $C^2H^3(OH)(COOH)^2$, находящаяся, например, в соке рябины, и *винная* $C^2H^2(OH)^2(COOH)^2$, находящаяся в соке винограда, крыжовника и многих других ягод.

Примером кислот, содержащих три раза кислотную группировку, может служить *лимонная* кислота, находящаяся в соке лимонов и придающая им свой кислый вкус. Эта кислота имеет состав $C^3H^4OH(COOH)^3$.

Всяким другим углеродистым водородам соответствует целый ряд совершенно таких же кислот; примеры их можно видеть для аналогических углеводородов из той таблицы, которая пред этим помещена. Изучение органических кислот, как и всех других сложных углеродистых водородов, составляет предмет органической химии, как о том говорено было несколько раз. Можно допустить, что в растениях элементы углекислого газа входят в состав органических кислот, которые во всех растениях находятся в более, или менее значительном количестве; по крайней мере такое предположение до некоторой степени уясняет поглощение растениями этого газа. Можно было бы представить, что дело совершается таким образом, что из углекислого газа происходят первоначально простейшие органические кислоты и потом, изменяясь действием веществ раскисляющих, они превращаются в более сложные и некислые органические вещества. При этом, конечно, не объясняется выделение кислорода, но по крайней мере одна сторона дела, а именно поглощение углекислого газа, хотя до некоторой степени уясняется. Впрочем, такое объяснение составляет маловероятную гипотезу.

Что касается до реакций двойного разложения или замещения, то углекислый газ сам по себе не представляет примеров этого рода; он столь прочно составлен, что заместить в нем углерод или кислород другими элементами весьма затруднительно; только немногие тела, обладающие химическою энергией в высшей мере, способны к этому; действительно, калий при накаливании выделяет углерод из углекислого газа, горит в нем, выделяя уголь и образуя окись калия. Пропуская смесь углекислого газа с водородом чрез накаленную трубку, замечают образование воды и окиси углерода: $CO^2 + H^2 = CO + H^2O$. Но, однако, только часть углекислого газа подвергается этому изменению, а потому в результате получается смесь CO^2, CO H^2 и H^2O, которая уже не изменяется от действия жара. Хлор если не прямо, то по крайней мере в состоянии некоторых своих соединений (пятихлористого фосфора), способен заменять часть кислорода углекислого газа только в особенных обстоятельствах. Но и это последнее превращение очень затруднительно. Углекислый газ, характеризуясь весьма большою прочностью, разлагается с великим трудом; но, впрочем, при накаливании это разложение отчасти совершается: часть кислорода выделяется, что можно доказать тем, что образуются окись углерода и свободный кислород; но здесь, как и для воды, разложение, происходящее при действии жара, может быть наблюдаемо только в момент разложения, посредством приемов и способов таких же, какие употребляются для доказательства разложения воды действием жара; нужно отделить образующуюся окись углерода от кислорода ($CO^2 = CO + O$, плотность кислорода $= 16$, окиси углерода $= 14$) при высокой температуре, иначе при охлаждении оба они соединяются опять, образуя углекислый газ. Поэтому

можно бы употребить способ разложения посредством диффузии чрез пористые вещества. Однако этого способа употребить здесь нельзя, потому что плотности кислорода и окиси углерода весьма близки. Девилль доказал разложение, пропуская углекислый газ чрез накаленную трубку, внутри которой была помещена другая (металлическая) трубка, охлаждаемая протекающею по ней холодною водою. При быстром охлаждении продукты не успевали вновь соединяться. Такое же распадение углекислого газа на окись углерода и кислород происходит при пропускании ряда электрических искр (например в эвдиометре). При этом происходит увеличение объема, потому что 2 объема CO^2 дают 2 объема CO и 1 объем O. Разложение достигает известного предела (менее $^1/_3$) и дальше не идет, так что в результате получается смесь CO^2, CO и O^2, не изменяемая действием искр. Оно и понятно, потому что смесь CO и O сама взрывает, образуя углекислый газ. Если же из этой смеси удалить CO^2, то она взрывается от искры и дает углекислый газ. Если из той же смеси удалить O (а не CO^2) и опять пропускать ряд искр, то разложение продолжается и оканчивается полным разрушением углекислого газа. Чтобы достигнуть этого поглощения кислорода, употребляют фосфор. В этих примерах мы видим, что известная смесь изменяющихся тел может представлять прочное равновесие, нарушающееся при удалении одного из веществ, входящих в смесь. Этот же случай мы увидим и при двойных разложениях. Все вышесказанное служит, однако, явным выражением большого постоянства углекислого газа.

Тем замечательнее разложение углекислого газа, производимое растениями; в этом случае весь кислород углекислого газа выделяется в свободном виде. Механизм этого разложения состоит непременно в том, что растения поглощают тепло; кроме теплоты, здесь необходим еще и свет, который, как и теплота, представляет известный вид механического движения; поглощаемые растениями теплота и свет расходуются непременно, по крайней мере отчасти, на разложение углекислого газа. Если из угля и кислорода получается углекислый газ, с выделением 8000 единиц тепла, то такое же точно количество тепла должно поглотиться углекислым газом на каждую единицу веса угля, для того чтобы выделился кислород. Если представим себе, что семена, например хлебных растений, весящие 1 г, дадут созревшее растение, весящее в сухом виде 30 г, и если предположим, что в первом заключалось 0.3 г углерода и в последних 10.3, то прибыль в углероде, происшедшая от разложения углекислого газа, должна сопровождаться поглощением 80 000 единиц тепла, т. е. такого количество, которое достаточно

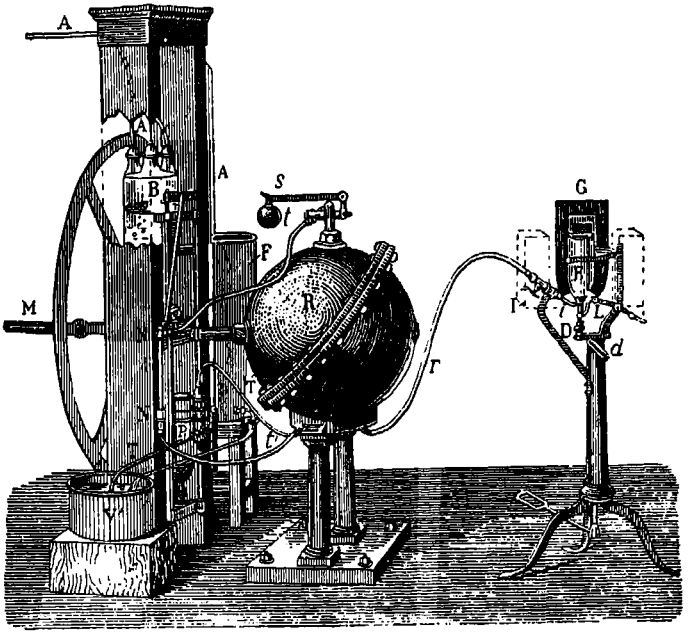
для нагревания 800 г воды от 0 до 100°. Растения, конечно, поглощают еще большее количество тепла, потому что испаряют значительное количество воды и на это расходуется очень много тепла; таким образом понятно, что жизнь растений должна сопровождаться поглощением большого количества тепла. Подтверждение этого в общих чертах мы видим во всей совокупности сведений о растениях: в том, что они различаются, смотря по климатическим поясам; в том, что они развиваются только в известные времена года; наконец в том, что при искусственном тепле развитие их совершается при прочих благоприятных условиях так же хорошо, как и в естественном состоянии в теплых климатах. Дальнейшее изучение явлений образования сложных органических веществ при посредстве углекислого газа должно объяснить или по крайней мере навести на понимание тех процессов, которые совершаются в растениях.

Выше были приведены факты, показывающие малую энергию угольного ангидрида: с водою он не соединяется, с основаниями образует соединения непрочные, средние соли имеют щелочную реакцию и т. д. Этою малою энергией углекислого газа старались объяснить и его выделение из солей другими кислотами. Однако это неверно. Такое выделение зависит только от свойств газа и его соединений. Так, уксусная кислота выделяет из всех угольных солей углекислый газ, но при известных условиях этот последний способен вытеснять уксусную кислоту, а она не вытесняет углекислого газа. Так, если в *спиртовый* раствор уксуснокалиевой соли пропускать углекислый газ, то уксусная кислота становится свободною, а угольнокалиевая соль выделяется в виде поташа, не растворимого в спирте. В воде происходит совершенно обратное разложение. Поэтому очевидно, что свойства образуемых соединений и действующих тел имеют такое же влияние на ход двойных разложений, как и мера сродства. Достаточно указать на то, что угольная кислота не разлагает, однако, водяного раствора уксуснoизвестковой соли (хотя могла бы образоваться не растворимая в воде углеизвестковая соль), чтобы видеть, что явления двойных разложений, в сущности, весьма сложны. Если угольный ангидрид вытесняется всеми почти другими кислотами из своих соединений с основными окислами, то, со своей стороны, он вытесняет все некислотные окислы из их соединений с основаниями. Так, окиси свинца, цинка и т. п., растворенные в щелочах, вытесняются из этих соединений углекислым газом, потому что этот последний имеет хотя слабые, но явственные кислотные свойства.

Углекислый газ употребляется в технике для весьма разнообразных целей, преимущественно для насыщения оснований и для растворения в воде, т. е. для приготовления шипучих напитков; так, углекислый газ употребляют для насыщения извести на сахарных заводах, потому что сахарные сиропы или растворы смешивают пред нагреванием с известью, иначе сахар изменяется при нагревании легко, в присутствии же извести может быть нагреваем гораздо безопаснее. Эту известь удаляют из раствора, пропуская в раствор углекислый газ. Углекислый газ, соединяясь с известью, дает не растворимую в воде и в сахарном сиропе углеизвестковую соль, которая садится на дно и отделяется или же выделяется простым процеживанием, в особенности чрез уголь. Затем углекислый газ употребляется для насыщения щелочей, так, например, для разложения глиноземонатрового соединения. Глинозем растворяется (стр. 271) в едком натре, образуя нечто вроде соли; но такая соль очень непостоянна. Углекислый газ выделяет из этой соли глинозем, потому что соединяется с натром, образуя угленатровую соль, остающуюся в растворе, а глинозем в виде водной окиси осаждается из жидкости. Очевидно, что углекислый газ употребляется также для приготовления различных углекислых солей, так, например, свинцовой соли или белил и т. п. Вода, содержащая углекислоту, растворенную под давлением нескольких атмосфер, употребляется в настоящее время в значительном количестве как прохладительный напиток, и потому такую газовую воду часто приготовляют.

Если углекислый газ не поддерживает горения, то по той же причине он не поддерживает и дыхания. Должно при этом, однако, заметить, что воздух теряет способность поддерживать дыхание только тогда, когда содержит до 30% углекислого газа; если зараженный воздух нередко оказывается содержащим только 4.5% углекислого газа, то это зависит от того, что вместе с образованием углекислого газа при заражении воздуха, например во время угара, происходят многие другие вещества, вредно действующие на животный организм, например такие углеродистые водороды, как ацетилен, а также окись углерода и синеродистые соединения, т. е. содержащие углерод и азот. Заражение воздуха при угаре зависит не от угольной кислоты, хотя и она одна может убивать, потому что вовсе не поддерживает дыхания. Уничтожить угольную кислоту, содержащуюся в зараженном воздухе, например в каком-либо подвале, можно многими способами; обыкновенно употребляют для этого аммониакальный газ, соединяющийся с углекислым и дающий твердое вещество, выделяющееся из атмосферы; вместо его

можно употреблять всякие другие щелочи: известь, едкий натр и т. п. Для поглощения углекислого газа предложено употреблять, и это делается в лабораториях весьма часто, смесь извести и сернонатровой соли. Такая смесь содержит свободный едкий натр, который и действует для поглощения угле-



Фиг. 116. Один из приборов для приготовления шипучих напитков, т. е. для насыщения под высоким давлением (10—15 ат) воды углекислым газом. Отдельно приготовляемый газ проводится чрез трубку *A* в вульфову склянку *B* и в нагнетательный насос *P*, приводимый в движение рукояткой *M*. Тот же насос забирает из сосуда *V* воду, назначенную для насыщения, и вталкивает воду и сжатый газ в шарообразный толстостенный приемник *R*, из которого по трубке *r* вода, насыщенная газом, проводится в бутылки. 1/30.

кислого газа; например, если желают сохранить склянку, содержащую раствор щелочи, от доступа в нее углекислого газа, то затыкают ее пробкой, в которой вставлена трубка, наполненная названною смесью. Приведенный в прикосновение с кожею углекислый газ возвышает ее температуру. От частой работы в пространствах, заключающих много углекислого газа,

рабочие обыкновенно страдают глазами; это замечается и в тех случаях, когда на минеральных водах больных помещают в пространства, наполненные углекислым газом. Однако углекислые ванны, особенно местные, употребляются нередко при пользовании ревматизма. В лабораториях углекислый газ употребляется нередко для получения атмосферы, не поддерживающей горения и неспособной окислять, для насыщения оснований, а в жидком и твердом виде для получения низких температур.

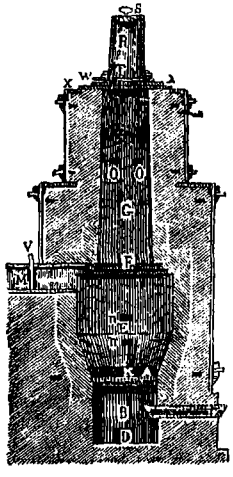
Для определения содержания углекислого газа в воздухе и в других газах употребляют или тот способ, который описан в статье о воздухе, т. е. пропускание чрез трубки, наполненные щелочами, и взвешивая до и после поглощения, или же такие определения производят, пропуская газ чрез раствор едкого барита в воде или же в растворе едкого кали. Конечно, необходимо иметь уверенность в том, что при подобном пропускании газа поглотилась вся угольная кислота. По мере поглощения углекислоты образуется осадок $BaCO^3$. О количестве поглощенного углекислого газа судят по тому, сколько едкого барита соединилось с углекислотою. Зная количество взятого едкого барита (или кали) и количество оставшегося в свободном виде, можно по разности узнать количество, соединившееся с углекислым газом. Для того же, чтобы узнать количество едкого барита, оставшегося в растворе, приготовляют такой раствор щавелевой кислоты, которого бы 1 $см^3$ соответствовал определенному количеству едкого барита и, следовательно, определенному количеству углекислого газа. Иногда же для определения углекислоты прямо собирают на цедилке образовавшийся осадок углебаритовой соли, его промывают, сушат, прокаливают и взвешивают, а по весу углебаритовой соли судят о весе углекислого газа, в нем заключающегося. Количество углекислого газа, образующегося в различных случаях, например при сожигании органических веществ определяют, проводя получающийся газ первоначально чрез трубку, содержащую хлористый кальций, поглощающий влажность, а потом, чрез трубку, содержащую в себе так называемую натристую известь, о приготовлении которой сказано на стр. 375. Углекислый газ весьма хорошо поглощается этой смесью, а прямое взвешивание до и после поглощения дает при этом количество углекислого газа. Точно так же возможно определить количество углекислоты, заключающейся в различных ее солях, если к этим солям прибавлять какой-нибудь кислоты и заставлять выделяющийся углекислый газ проходить чрез подобный аппарат. Нередко, впрочем, количество углекислого газа, заключающееся в солях, определяют непосредственно чрез потерю, зная вес взятого вещества и количество прилитой кислоты и определяя вес полученного вещества; разность в весе будет зависеть от удаляющегося углекислого газа, который, таким образом, здесь определяется чрез потерю.

Окись углерода CO. Этот газ образуется каждый раз, когда горение углеродистого вещества происходит при большом избытке накаленного угля; воздух сожигает его сперва в углекислоту, но углекислый газ, проникая чрез уголь, при накаливании превращается в окись углерода: $CO^2 + C = 2CO$. На этом основании окись углерода приготовляется, если в трубку (стеклянную или фарфоровую) положить уголь, поместить

трубку в печь, раскаливать ее и пропускать углекислый газ; выходящий газ будет почти чистой окисью углерода. Ее можно отделить от избытка углекислого газа простым пропусканием чрез сосуд, содержащий раствор едкого кали, потому что окись углерода не растворяется в едком кали, тогда как углекислый газ им поглощается. На основании этой реакции окись углерода образуется в обыкновенных печах под конец горения, когда в печи остался уже уголь и когда притекающий воздух проходит по большой поверхности раскаленных углей; при этом каждый замечал, конечно, синеватое пламя, появляющееся между углями; это и есть горящая окись углерода.

При выжигании угля в кучах, при высоком слое угля в жаровне и во многих подобных обстоятельствах также образуется окись углерода. В металлургических процессах, например при выплавке чугуна из руд, очень часто происходит подобный же процесс превращения углекислого газа в окись углерода, в особенности если горение угля совершается в высоких, так называемых шахтенных печах или горнах, где воздух входит в нижнюю часть горна и должен проходить чрез высокий слой угля. Газ, выходящий из таких печей, содержит много окиси углерода и может быть употребляем для нагревания и отопления. Его в действительности и собирают и, смешивая с некоторым количеством воздуха, заставляют гореть под паровыми котлами и т. п. Этим же способом получают пламенное отопление посредством углеродистых видов топлива, не дающих пламени, например посредством антрацита, кокса, угля и т. п., в особенности же посредством антрацита как топлива, чрезвычайно распространенного во многих местах. Для получения пламенной топки посредством антрацита слой этого горючего материала увеличивают на колосниках до вышины 40—30 см, тогда, если тяга будет достаточна, образуется значительное количество окиси углерода, которая и горит пламенем, хотя сам антрацит и не дает пламени. Совершенно на том же основании производят отопление посредством **генераторов**, т. е. приборов, производящих из топлива окись углерода. При превращении одной части углерода в окись углерода выделяется 2470 единиц тепла, а при горении до углекислого газа 8080 единиц тепла. Очевидно, что, превративши уголь сперва в окись углерода, мы получим газ, могущий, сгорая, развивать значительное количество тепла, а именно на одну часть угля до 5610 единиц тепла. Такое предварительное превращение топлива в окись углерода представляет во многих случаях весьма важную выгоду, потому что газообразным продуктом горения легко управлять: его можно проводить на довольно далекие расстояния, легко увеличивать и уменьшать количество горючего вещества, а также, что всего важнее, можно употреблять для отопления в этом случае такие горючие материалы, которые, непосредственно сгорая на колосниках, дают очень невысокую температуру, потому что отличаются легкостью, содержанием большого количества воды и негодностью для некоторых процессов по содержанию некоторых вредных подмесей, например большого количества золы или сернистых соединений; так, например, хвойные иглы и шишки могут быть употреблены в этом случае как топливо, а также и мелкие прутья и тому подобные весьма малый жар дающие вещества. При этом в первом продукте горения будут заключаться окись углерода и вода. Последнюю можно чрез охлаждение отчасти удалить, или если не охлаждать, то тогда во всяком случае вода будет уже по крайней мере превра-

щена в пар, во время превращения топлива в окись углерода. Выгода превращения в окись углерода горючих материалов состоит еще и в том, что окись углерода можно предварительно накалить, пропуская, например, чрез кирпичную кладку, накаливаемую жаром, теряющимся из нагреваемого пространства. Если накалить и воздух, посредством которого будут сожигать окись углерода в нагреваемом пространстве, то можно достичь чрез это значительного повышения температуры и большой экономии в топливе, как это и производится в настоящее время уже во многих металлургических и других технических процессах, где требуется значительно высокая температура, например на стеклянных заводах. Фигура, приложенная здесь, изображает генератор в обыкновенном его виде, служащий для превращения торфа, дерева и тому подобных веществ в окись углерода. *A* колосники, внизу которых находится зольник *B*; воздуходувная машина вдувает воздух чрез трубку *C*, в которой находится кран или клапан, могущий регулировать количество воздуха, притекающего в зольник; отверстие *K* служит для очищения колосников. Вдуваемый воздух идет чрез колосники в шахтенное пространство *KEFG*. Начиная с пояса *F*, шахта расширяется, так что падающий сверху горючий материал внизу лежит рыхло, вверху же гораздо плотнее, и потому из пространства ниже *F* легко отводить газы по трубке *M*, как показывает стрелка; для регулирования их выхода назначается заслонка *V*; отверстия *n* и *m* служат для того, чтобы по временам перемешивать топливо, а отверстия *OO* назначены для наблюдения за стоянием уровня топлива в генераторе. Прибавка самого горючего материала должна быть производима таким образом, чтобы при этом не могла отделяться окись углерода; оттого пространство *R* наполняют горючим материалом, закрывают крышкою *S* и тогда выдергивают задвижку *T*, причем горючий материал и падает в шахту. Образующиеся в этом приборе окись углерода сожигают или непосредственно, смешивая с воздухом, или предварительно пропуская чрез приборы, служащие для ее нагревания.



Фиг. 117. Генератор, или прибор для получения окиси углерода, назначаемой для нагревания. $^1/_{50}$.

Окись углерода образуется также и тогда, когда смесь водорода и углекислого газа пропускают чрез накаленное пространство, причем получается окись углерода и вода: $CO^2 + H^2 = CO + H^2O$; однако эта реакция не идет до конца: всегда остается некоторое количество нетронутого углекислого газа. Такая же смесь окиси углерода, водорода и углекислого газа получается тогда, когда водяной пар пропускают чрез накаленный уголь; вода разлагается углем, как углекислота водородом; в обоих случаях образуются одни и те же продукты, отношение между количествами которых зависит от количества преобладающего газа (объяснение такого рода реакции будет дано тогда, когда будет говориться о законе масс); при низких температурах происходит, повидимому, больше углекислого газа, при высоких — окиси углерода. При пропускании водяного пара чрез уголь, накаленный до белокалильного жара, происходит газ, содержащий по объемам: около 6% углекислого газа, около 40% окиси углерода и около 50%

водорода, а остальное будет представлять содержание водяных паров и болотного газа. Повидимому, при пропускании водяного пара чрез раскаленный уголь происходит только окись углерода; но избыток водяного пара с окисью углерода дает углекислый газ, образуя, конечно, в обоих случаях вместе с тем и водород. Газ, получаемый таким образом, называется водяным газом. Очевидно, что при малом содержании углекислого газа его можно легко очистить от последнего и употреблять как для отопления, так и для освещения. Для этой последней цели приготовляют такой газ при посредстве каменного угля или же пропускают газ чрез сосуд, содержащий летучие углеродистые водороды (например из нефти), чтобы получить в газе содержание веществ, богатых углеродом и дающих при горении копоть, необходимую для получения света. Впрочем, такой водяной газ весьма мало употребляется в практике по той причине, что для очищения его требуется значительный расход извести, поглощающей углекислый газ, а также и потому, что при небольшом изменении температуры угля отношение между количеством окиси углерода и углекислого газа значительно меняется; притом проведение газа, богатого водородом, влечет за собою большую потерю этого газа, легко проникающего чрез малейшие отверстия.

Должно припомнить (стр. 577), что углекислый газ при высокой температуре разлагается на кислород и окись углерода.

Многие более или менее сложные органические вещества при накаливании или при действии различных веществ дают окись же углерода. Из этих веществ простейшие суть муравьиная и щавелевая кислоты. Муравьиная кислота CH^2O^2 при нагревании даже до температуры 200° легко разлагается на окись углерода и воду:

$$CH^2O^2 = CO + H^2O.$$

Эту реакцию производят, смешивая муравьиную кислоту с глицерином, потому что сама она в отдельности улетучивается уже гораздо раньше и потому не может быть нагрета до температуры разложения. Если взять соль муравьиной кислоты и нагревать с серною кислотою, то выделяющаяся муравьиная кислота точно так же разлагается, образуя окись углерода. Обыкновенно, впрочем, в лабораториях приготовляют окись углерода не из муравьиной, а из щавелевой кислоты, тем больше, что и самую муравьиную кислоту готовят из щавелевой же; последняя легко получается действием азотной кислоты на крахмал, сахар и т. п., а также находится и в природе, употребляется и в технике. Щавелевая кислота при нагревании легко разлагается; кристаллы ее сперва теряют воду, потом отчасти возгоняются, но большею частью разлагаются. Разложение щавелевой кислоты состоит в том, что она распадается на воду, окись углерода и углекислый газ, и всех этих веществ

получается по одной частице из частицы щавелевой кислоты:

$$\underset{\text{Щавелевая кислота}}{C^2H^2O^4} = \underset{\text{Вода}}{H^2O} + \underset{\text{Углекислый газ}}{CO^2} + \underset{\text{Окись углерода}}{CO}.^1$$

Практически производят это разложение, обыкновенно смешивая щавелевую кислоту с крепкою серною кислотою, потому что последняя благоприятствует разложению, удерживая или отнимая воду. При нагревании смеси щавелевой кислоты с серною выделяется смесь окиси углерода и углекислого газа. Такую смесь пропускают чрез раствор едкого кали для того, чтобы поглотить углекислый газ; остается одна окись углерода. Этим способом весьма легко приготовить значительное количество чистой окиси углерода. Для приготовления последней употребляют также и многие другие вещества, например так называемое желтое синь-кали $K^4FeC^6N^6$, смешивая его с 10 частями крепкой серной кислоты; при этом образуется значительное количество весьма чистой окиси углерода, совершенно свободной от углекислого газа.

Если свободную углекислоту можно превратить в окись углерода, то точно так же можно превратить в окись углерода и ту углекислоту, которая находится в соединениях; поэтому, нагревая до краснокалильного жара углеизвестковую или углебаритовую соль с углем или железом, получают окись углерода; при этом берут, например, на 9 частей мела 1 часть угля и тесную смесь этих веществ вводят в глиняную реторту; отделяющийся газ собирают, как и всегда.

Некоторые окислы, восстановляясь углем, дают не углекислый газ, а окись углерода. Сюда относятся окислы трудно восстановляемые; например, окись цинка при краснокалильном жаре в глиняной реторте в смеси с углем выделяет окись углерода. Этим способом Пристлей и получил в первый раз окись углерода.

Состав окиси углерода легко установить, потому что окись углерода **горит**, образуя углекислый газ. Под влиянием элек-

---

[1] Судя по тому, что сказано на стр. 574 относительно образования органических кислот, весьма понятно распадение, которому подвергается щавелевая кислота; щавелевая кислота есть кислота двуосновная, два раза содержит она в себе элементы углекислого газа, и обе эти частицы углекислого газа можно постепенно выделить. Если выделить одну частицу углекислого газа, то из щавелевой кислоты получается муравьиная: $C^2H^2O^4 - CO^2 = CH^2O^2$. Эта последняя есть кислота одноосновная. Выделяя из последней еще раз элементы углекислого газа, мы должны были бы получить водород, но этот водород действует на углекислый газ (стр. 584) и дает воду и окись углерода.

трической искры смесь ее с кислородом взрывает и дает углекислый газ, при этом на 1 объем кислорода идет 2 объема окиси углерода; следовательно, углекислый газ составлен из окиси углерода точно так, как вода из водорода: 2 объема горючего газа с 1 объемом кислорода дают 2 же объема сгоревшего газа — в одном случае углекислого, а в другом водяного пара. Значит, когда углекислый газ дает с углем окись углерода, объем этой последней будет вдвое более, чем объем углекислого газа, служившего для образования. Это весьма характерно: когда в кислороде горит уголь, объем последнего не изменяется, если образуется углекислый газ, но если образуется только окись углерода, то объем кислорода увеличивается вдвое. Это показывает ясным образом, что углерод занимает объем в парообразном состоянии, т. е. может превращаться в пар. Объем C^2H^2, CH^4, CO^2 и всех других углеродистых газов или только равен, или даже меньше объема газов (H^2 и O^2), в них заключающихся. Таким образом окись углерода можно представить составленною подобно окиси азота: 1 объем кислорода дает 2 объема окиси азота и окиси углерода. Тогда NO и NO^2 должно уподобить CO и CO^2 и плотность паров углерода должно предположить в 12 раз больше плотности водорода. Впрочем, между названными окислами азота и углерода не существует ясного химического сходства,[1] между азотом и углем даже никакого сходства, ни физического, ни химического, а потому указанная аналогия едва ли и оправдается дальнейшим изучением.

Физические свойства окиси углерода не представляют чего-либо характерного; это есть газ бесцветный и не имеющий запаха, до сих пор не превращенный в жидкость; плотность его легко вычислить на основании его формулы; она оказывается немного меньше плотности воздуха, а именно в 14 раз больше плотности водорода, что и подтвердилось опытами. Окись углерода весьма мало растворима в воде, а именно 1 объем воды растворяет при 0° 0.03 объема окиси углерода. Растворимость в спирте гораздо больше, а именно 0.20. Эта последняя растворимость остается почти постоянною с температурою, тогда как растворимость в воде вначале быстро уменьшается, а именно при 20° она становится 0.02.

Химический характер окиси углерода весьма замечателен, в особенности потому, что она способна ко многим реакциям соединения; действительно, это тело, заключая меньше кисло-

[1] Это особенно ясно, например, из того, что NO^2, присоединяясь к углеводородам, не превращает их в кислоты, как CO^2. Физическое же сходство окислов азота и углерода довольно значительно; например NO и CO суть газы несгущаемые, CO^2, как и NO^2, сгущается в жидкость.

рода, чем углекислый газ, не достигло до того предела соединения, который свойствен углероду, и потому окись углерода способна присоединять к себе различные вещества. Так, окись углерода горит на воздухе, соединяясь при этом с кислородом и образуя углекислый газ. Она горит характеристическим голубым пламенем, отделяя 2400 единиц тепла на одну часть окиси углерода. Смесь окиси углерода с кислородом взрывает от действия искры, но при этом горение не совершенно полно вследствие того, что образующийся углекислый газ отчасти разлагается действием искры, а может быть, и потому, что подмесь образующейся углекислоты понижает температуру горения и препятствует, таким образом, полному сожиганию. Окись углерода горит пламенем бледным вследствие того, что при ее горении не выделяется угля. Вследствие своей способности к соединению с кислородом окись углерода действует как сильное восстановляющее вещество, отнимая кислород от множества тел при накаливании, причем сама превращается в углекислый газ. Но, конечно, восстановительное действие окиси углерода распространяется только на такие окислы, которые довольно легко отдают свой кислород, какова, например, окись меди; если чрез накаленную окись меди пропускать окись углерода, то получаются металлическая медь и углекислый газ, совершенно как будто бы действовал водород. Однако и накаленная окись железа восстановляется окисью углерода, взятою в избытке, хотя металлическое железо само способно восстановлять углекислый газ в окись углерода, подобно тому как оно восстановляет водород из воды. Медь, не разлагающая воды, не разлагает и углекислого газа.

Платиновая проволока, нагретая до 300°, и губчатая платина при обыкновенной температуре сгущенным ими кислородом также окисляют окись углерода. Вводя губчатую платину в смесь окиси углерода с кислородом, замечают ее накаливание и взрыв. Все почти окислы, восстановляемые водородом, восстанавливаются и окисью углерода в тех же обстоятельствах. Многие соли отдают при накаливании окиси углерода свой кислород; так, например, серноизвестковая соль $CaSO^4$ при краснокалильном жаре образует серный кальций CaS. Все эти реакции чрезвычайно ясно напоминают те, которые свойственны водороду. Окись углерода, значит, есть сложное тело, представляющее реакции такие же, как и простое тело — водород. 2 объема водорода с 1 объемом кислорода дают 2 объема водяного пара. 2 объема окиси углерода с 1 объемом кислорода дают 2 объема углекислого газа. При этом, однако, должно заметить следующее чрезвычайно важное обстоятельство: частица водо-

рода заключает в себе H^2 — делимую группу простых тел, тогда как окись углерода CO в своей частице представляет нечетное содержание числа атомов углерода и кислорода, а потому ни в каких реакциях соединения она не может давать двух частиц вещества, содержащего ее элементы. Это особенно видно из действия хлора на водород и окись углерода: с первым хлор образует HCl, с окисью же углерода образует так называемую хлорокись углерода $COCl^2$, т. е. частица водорода H^2 при действии хлора, так сказать, распределяется в две частицы хлористого водорода, тогда как частица окиси углерода CO вполне входит в частицу хлорокиси углерода. Это и характеризует реакции так называемых двуатомных радикалов, или остатков: H есть одноатомный остаток, или радикал, как и K, Cl и др., окись же углерода CO есть радикал двуатомный. Эта особенность проглядывает в целом ряде параллельных соединений водорода и окиси углерода, что и видно в прилагаемой таблице.

Водород	HH	CO окись углерода
Хлористый водород	HCl	$COCl^2$ хлорокись углерода
Едкое кали	HKO	$CO(KO)^2$ углекалиевая соль
Аммиак	HNH^2	$CO(NH^2)^2$ мочевина или углеамид
Болотный газ	HCH^3	$CO(CH^3)^2$ ацетон
Вода	HHO	$CO(HO)^2$ углекислота

Это сходство состава соединений окиси углерода и водорода простирается только до тех пор, пока оба элемента, с которыми соединена окись углерода, одинаковы (в таблице Cl^2, $(KO)^2$ и др.). Но если они не одинаковы, то водород H не способен удержать два подобных элемента, тогда как окись углерода способна к этому. Так, она образует $(CO)ClCH^3$, $CO(HO)CH^3$ (уксусная кислота), $COH(CH^3)$ (уксусный алдегид) и др., тогда как водород не дает соединений H^2ClCH^3, $H^2(HO)CH^3$, $H^2H(CH^3)$ — они, если образуются, тотчас распадаются на HCl и HCH^3, HHO и HCH^3, H^2 и HCH^3. В этом-то и есть различие таких одноатомных остатков, как водород, от таких двуатомных, как окись углерода.

Таким образом окись углерода можно считать двуатомным радикалом, или остатком. Этот самый остаток содержится в углекислоте и в ее солях, точно так же как остаток NO^2 содержится в солях азотной кислоты и в ней самой, только опять с тем различием, что остаток NO^2 есть одноатомный, тогда как CO двуатомный. Азотную кислоту можно представить себе как воду, в которой H замещен остатком азотной кислоты; но остаток CO не может замещать одного атома водорода, он играет роль двух атомов водорода; следовательно, чрез замену в воде

двух атомов водорода окисью углерода получим не гидрат уже, а ангидрид COO. Для получения гидрата необходимо представить себе подобное замещение в двух частицах воды. Во всяком случае чрезвычайно поучительно великое сходство, замечаемое между окисью углерода и водородом, и та степень различия, которая между ними существует.

Окись углерода соединяется не с одним кислородом, но и со многими другими веществами; в особенности характерна ее способность соединяться с солями закиси меди. Если полухлористую медь CuCl растворить в аммиаке, то такой раствор способен поглощать окись углерода вполне точно так, как едкое кали поглощает углекислый газ. Постоянство состава, однако, не дает еще никакого права рассматривать образующееся соединение как представителя особого вида химического взаимодействия, потому что тела, сходственные с полухлористою медью, не поглощают окиси углерода; притом поглощенная окись углерода весьма легко отделяется из соединения чрез действие кислот. При этом полезно заметить, что окись углерода поглощается аммониакальным раствором полухлористой меди точно так, как углеродистый водород, называемый ацетиленом C^2H^2. Этот последний легко выделяется из получающегося соединения, так же как и окись углерода.

Окись углерода не обладает свойствами ангидрида кислоты и потому непосредственно не соединяется с основаниями и не действует на щелочи. Это, впрочем, не устраняет возможности реакции между окисью углерода и щелочами. Такая реакция действительно происходит, и это замечательное наблюдение Бертело указывает на характерную особенность, свойственную описываемому нами веществу. Едкое кали в густом растворе способно поглощать окись углерода, но только такое поглощение происходит медленно, мало-помалу. Если шар наполнить окисью углерода и в него впустить крепкого раствора едкого кали, а потом запаять и нагреть в кипящей воде, то по прошествии многих часов нагревания вся окись углерода поглотится едким кали и в шаре произойдет пустота. Если полученный раствор насыщать крепкою серною кислотою, то выделяется окись углерода в первоначальном виде, но если вместо того выпаривать полученный раствор, то можно заметить образование соли, которой состав есть $CHKO^2$. Эта соль соответствует кислоте, встречающейся и в природе, а именно простейшей органической кислоте **муравьиной** CH^2O^2. Ее можно извлечь из полученной калиевой соли посредством перегонки со слабой серной кислотою, как NHO^3 из NKO^3. Та же кислота находится в муравьях, в волосках крапивы (она жалит, когда эти волоски

войдут в кожу, сломятся и в тело взойдет едкая муравьиная кислота), получается при действии окисляющих веществ на многие органические вещества, образуется при действии жара из щавелевой кислоты и распадается во многих обстоятельствах на окись углерода и воду. В описываемой реакции едкое кали непосредственно соединяется с окисью углерода: $CO + KHO = CHKO^2$, так что происходящая здесь реакция совершается вследствие способности окиси углерода к соединению. Муравьиная же кислота есть соединение окиси углерода с водою, есть как бы гидрат окиси углерода. Но в том-то и особенность подобного образования, что в этом случае не оба пая водорода воды приобретают способность замещаться металлом, а только один. Это соответствует и тому понятию, которое мы дали выше о соединениях углекислого газа с различными веществами для образования органических веществ. Муравьиную кислоту можно рассматривать как соединение углекислого газа с водородом; в свободном водороде нельзя заместить водород металлом; чрез присоединение одного атома углекислого газа один атом водорода в его частице приобретает эту способность, и такое соединение становится кислотою. Весьма замечательно то обстоятельство, что муравьиная кислота при своем горении развивает больше тепла, чем окись углерода, в ней находящаяся; это значит, что при соединении окиси углерода с водою присоединяется тепло; оттого такая реакция и не идет легко, а совершается только мало-помалу при нагревании: массе действующих тел надо позаимствовать тепло от окружающих предметов.

Окись углерода весьма вредно действует на организм; малое ее содержание в воздухе, даже в количестве 1%, **убивает** животных. Это чрезвычайно важно для объяснения причины угара: окись углерода, образуясь в печи, вероятно и действует в том случае, когда происходит угар. Содержание углекислого газа в этих продуктах горения не имеет большого значения, потому что в воздухе, содержащем даже 20% углекислого газа, животные, хотя и страдают, но чрезвычайно мало. Впрочем, причина угара еще не вполне достоверно известна. Должно заметить, что при неполном сгорании уголь образует, кроме углекислого газа и окиси углерода, еще и другие вещества, из которых иные действуют так же ядовито на организм. Сюда относятся ацетилен C^2H^2, синильная кислота CNH и др.

Способность окиси углерода к непосредственным соединениям видна также и в том, что окись углерода непосредственно соединяется с металлическим калием, причем образуется черная масса, легко разлагающаяся со взрывом. Происходящее соединение при действии спирта и кислоты

лает кислоту $C^{10}H^{10}O^{10}$, которая образуется, значит, соединением 10 частиц окиси углерода с 5 частицами водорода или калия. При действии воздуха часть водорода этой кислоты выделяется, и получается ряд кислот с меньшим содержанием водорода. Таким образом, исходя из окиси углерода, можно получить целый ряд весьма сложных углеродистых соединений.

Если соединения углеродистых водородов с углекислым газом имеют свойства кислот и, именно, представляют органические кислоты, то соединения углеродистых водородов с окисью углерода, по всей вероятности представляют состав особого разряда органических тел, известных под названием алдегидов и кетонов. Хотя такого рода отношение и не доказано непосредственно столь ясными опытами, какими доказывается соотношение между углекислым газом и органическими кислотами, однако состав и в особенности свойство алдегидов легко окисляться и давать чрез то органические кислоты заставляют считать такое предположение весьма вероятным; вследствие этого состав предельных алдегидов будет выражаться формулою C^nH^{2n+2} CO или $C^nH^{2n}O$. Такие алдегиды получаются обыкновенно чрез окисление спиртов, им соответствующих; так, например, уксусный алдегид $C^2H^4O = COCH^3H$ получается из обыкновенного спирта чрез действие окисляющих веществ, например просто чрез действие губчатой платины или накаленной платиновой проволоки в присутствии воздуха или действием окисляющей хромовой кислоты (в присутствии серной) на спирт. Уксусный алдегид представляет жидкость слабого запаха, в воде растворимую, кипящую при 21°. Чрез непосредственное соединение с кислородом этот алдегид дает соответственную кислоту, в этом случае уксусную. Весьма важно заметить то отношение, которое существует между главными классами органических углеводородистых веществ. Оно выражается заменою между водородом и CH^3, O, Cl, NH^2 и др. Для примера возьмем продукты, соответствующие углеродистому водороду C^2H^6. В прилагаемой табличке сведены главнейшие классы веществ, соответствующие этому углеродистому водороду.

CH^3H болотный газ	$CH^2(HO)CH^2(HO)$ гликоль
CH^3CH^3 водородистый этил или метил	$CO(HO)CO(HO)$ щавелевая кислота
$CH^3CH^2(HO)$ спирт обыкновенный	$CH^3CH^2(NH^2)$ этиламин
CH^3CHO алдегид	$CH^3CO(NH^2)$ уксусный амид
$CH^3CO(HO)$ уксусная кислота	$CO(NH^2)CO(NH^2)$ щавелевый амид
$CH^3CO(CH^3)$ ацетон	CH^3CH^2Cl хлористый этил
$CH^2(HO)CO(HO)$ гликолевая кислота	CH^2ClCH^2Cl хлористый этилен

В алдегидах, как и в окиси углерода, замечается большая способность к непосредственным соединениям; алдегиды соединяются не только с кислородом, но и с водородом (образуя при этом спирты), также с сернистым газом и со многими другими веществами. Они не содержат водорода, способного замещаться металлами; значит, в них водород обладает теми же свойствами, какие принадлежат водороду в углеродистых водородах. Все разнообразные органические безазотистые соединения можно рассматривать как вещества, относящиеся к указанным нами простейшим соединениям: углеродистым водородам, спиртам, алдегидам и органическим кислотам. Если сюда прибавить еще разряд азотистых веществ, с очерком которых мы познакомимся в следующей главе, то этим исчерпываются все главнейшие разряды органических веществ.

Выводы. Углерод с кислородом дает два соединения: при избытке кислорода — углекислый газ CO^2, имеющий свойства кислотных ангид-

рилов, а при избытке угля — безразличную окись углерода CO. Оба окисла прямо с водою не соединяются.

Уголь при накаливании отнимает кислород от большинства окислов, образуя CO^2 или CO.

Углекислый газ образуется в природе при дыхании животных, при горении и гниении органических веществ, потому выделяется из почвы, иногда из земных трещин, вулканов и проч. Находящийся в воздухе потребляется при дыхании растений.

Водяной раствор CO^2 служит для растворения и изменения многих минеральных веществ, употребляется как напиток.

Углекислый газ, соединенный с известью, образует весьма распространенные в природе известняки; соединенный с углеводородами, он дает органические кислоты, весьма обыкновенные в растениях, например с CH^4 — уксусную кислоту $C^2H^4O^2$, с C^6H^6 — бензойную $C^7H^6O^2$ и т. п.

Для получения CO^2 действуют кислотами, обыкновенно соляною, на углекислые соли.

CO^2 есть газ более тяжелый, чем воздух, сгущающийся в жидкость и в твердый вид, растворяющийся в равном объеме воды; гидрата не образует, но есть ангидрид малоэнергической двуосновной кислоты H^2CO^3, потому что известны соли $KHCO^3$ и K^2CO^3. Соли K, NH^4, Na растворимы, почти все прочие не растворимы.

Углекислый газ занимает такой же объем, как кислород, в нем находящийся, а окись углерода объем в два раза больший объема кислорода, в ней заключающегося. CO^2 от действия жара распадается отчасти на 2CO и O^2.

Окись углерода получается из щавелевой кислоты $H^2C^2O^4$ при ее нагревании с серною кислотою, при накаливании угля в струе CO^2; есть газ не сгущающийся, ядовитый, горючий и потому употребляющийся для нагревания.

Он способен соединяться не только с O, но и с CuCl, Cl^2, KHO и др. Ему соответствует муравьиная кислота $CH^2O^2 = CO + H^2O$.

В органических кислотах содержится столько CO^2, сколько паев водорода, способных легко заменяться металлами.

Восемнадцатая глава

УГЛЕАЗОТИСТЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Число и свойства таких соединений чрезвычайно разнообразны. Мы здесь рассмотрим только самые простейшие вещества и укажем на некоторые из более сложных, встречающихся в организмах; а ранее мы уже говорили, что в животном и растительном организмах находится очень много сложных азотистых веществ, заключающих в себе углерод, азот, водород и кислород. Нужно заметить, что азот сложных органических веществ принадлежит аммиаку, что видно уже из того, что при накаливании с избытком щелочи все эти органические вещества выделяют свой азот (стр. 388) в виде аммиака, что и дает возможность производить в большинстве случаев определение количества азота, заключающегося в органических веществах, по количеству аммиака, выделяющегося при накаливании с избытком щелочи. Для этого берут обыкновенно натристую известь (стр. 375), с которой смешивают вещество, кладут в трубку и отделяющийся аммиак собирают в жидкости, содержащей кислоту, которая удерживает аммиак. В этой жидкости легко уже определить содержание аммиака многими способами. Вследствие того, что в азотистых органических веществах азот находится в аммиачном состоянии, мы и начнем описание азотистоуглеродных веществ с рассмотрения аммониакальных соединений. Легче всего аммиак дает соли, присоединяясь к кислотам, а из углеродистых кислот простейшая есть угольная, и потому и опишем сперва ее аммиачные соли.

Так как углекислота представляет состав H^2CO^3, то аммониакальные соли ее должны иметь состав: **кислая углеаммиачная соль** $H(NH^4)\,CO^3$ и средняя соль $(NH^4)^2CO^3$, т. е. представлять соединения одной и двух частиц аммиака с угольною кислотой. Из этих солей по сих пор известна только первая, т. е. кислая

соль, в которой, так сказать, один атом водорода замещен аммонием, а другой остался свободным. Эта соль является в виде непахучего и среднего вещества, растворимого при обыкновенной температуре в 6 частях воды, нерастворимого в спирте и получающегося в кристаллическом виде или без содержания, или с различным содержанием кристаллизационной воды. Приготовляется эта соль многими способами. Если водяной раствор аммиака насытить угольною кислотою до последнего поглощения, то при выпаривании под колоколом воздушного насоса над серною кислотою выделяются кристаллы этой соли. Затем должно заметить, что все другие углеаммиачные соли в растворах при выпаривании под колоколом воздушного насоса выделяют ту же самую соль. Впрочем, раствор этой соли даже при обыкновенной температуре уже выделяет углекислый газ, а при 38° выделение углекислого газа происходит с большой быстротою. Насыщение и выпаривание, значит, нужно производить возможно быстро и притом при самых низких температурах. Теряя углекислый газ, раствор этой соли становится щелочным и должен был бы содержать среднюю соль, которая должна образоваться из кислой чрез выделение углекислого газа:

$$2(NH^4)HCO^3 = CO^2 + (NH^4)^2CO^3 + H^2O.$$

Кислая углеаммиачная соль — Углекислый газ — Средняя углеаммиачная соль — Вода

Но эта последняя соль, без сомнения образующаяся в растворах, в отдельности до сих пор не получена; каждый раз, когда ее стремятся получить в отдельности, она, повидимому, выделяет из себя воду в большем или меньшем количестве и дает вещество летучее, легко получающееся чрез прямое действие сухого аммиака на углекислый газ. В какой бы пропорции два из этих последних газов не смешивали между собою, всегда образуется только соединение (карбаминовоаммиачная соль; см. далее) $N^2H^6CO^2$, происходящее из двух частиц (или объемов) аммиака и одной частицы (или объема) углекислого газа. Это вещество, очевидно, не есть простая аммиачная соль; оно равно средней углеаммиачной соли без воды: $(NH^4)^2CO^3—H^2O$. Подобные соединения мы встретим и для многих других кислот. Аммониакальная соль может терять воду при различных обстоятельствах, иногда, как, например, в настоящем примере, весьма легко действием жара, иногда при содействии веществ, способных отнимать воду (как, например, фосфорного ангидрида). Такие вещества носят название **амидов** и нитрилов или амидных и нитриловых соединений. Таково и вещество, образованное вышеупомянутым способом.

Вещество, имеющее состав $CO^2 2NH^3$, получается не только чрез смешение сухого аммиака с сухим углекислым газом, но и возгоняется при смешении сухой серноаммиачной соли с сухой содой или другой угленатровою солью, причем происходит двойное разложение, основанное на летучести образующейся соли. Каждый раз, когда соль аммиака встречает углекислую соль какого-либо основания при нагревании, в твердом ли виде или даже в растворе, образуется углеаммиачное соединение. Но при этом образуется не одно описываемое вещество $CO^2 2NH^3$, потому что должна образоваться вода, например $(NH^4)^2SO^4 + CaCO^3 = CO^2 2NH^3 + H^2O + CaSO^4$, и эта вода отчасти остается в соединении и образует углеаммиачную соль, так что в результате получается смесь углеаммиачных солей с $CO^2 2NH^3$. Но если взять сухие NH^3 и CO^2, происходит одно последнее соединение. Это вещество образует белую массу, сильно пахнущую аммиаком, реагирующую сильно щелочным образом и улетучивающуюся уже при 60°. Плотность ее пара показывает, что при ее образовании в парообразном состоянии не происходит никакого сжатия, из чего должно заключить, что элементы углекислоты и аммиака образуют постоянное соединение только в твердом виде, а летучесть $CO^2 2NH^3$ основывается, как и летучесть всех аммониакальных солей, на способности их разлагаться с выделением аммиака и летучего вещества, с ним соединенного.

При охлаждении паров, образующихся при нагревании и заключающих, по вышесказанному, углекислый газ и аммиак, вновь образуется углеаммиачное соединение вследствие способности их к взаимному соединению. Должно думать, что пары этого вещества, пропущенные чрез пористое тело, дадут аммиак и углекислый газ, подобно тому как разлагаются (стр. 402) пары нашатыря. Углекислый газ более плотный, чем воздух, будет медленнее проникать чрез пористую поверхность, чем аммиак. Описываемое соединение существует, сверх того, только в сухом виде. При действии воды это вещество с ней соединяется и образует при этом кристаллическое, при нагревании также летучее вещество, расплывающееся на воздухе и легко растворимое в воде. Оно даже уже и при обыкновенной температуре теряет часть аммиака и выделяет вышеупомянутую кислую соль. Очень разведенный раствор этого вещества не осаждает тотчас углекислых солей извести, барита и проч., а производит такое осаждение только по истечении некоторого времени, тогда как другие растворенные углекислые соли производят такое осаждение при непосредственном смешении с солью кальция и бария в растворе. Это обстоятельство объясняется

таким образом, что в этой соли признают существование особого аммиачного соединения, происшедшего чрез выделение воды из углеаммиачной соли; значит, не углеаммиачная соль существует здесь, а вещество, образующееся из углеаммиачной соли чрез потерю воды. Целый ряд таких веществ мы вскоре опишем и увидим, что они уже не представляют реакции углекислых солей и относятся к разряду амидов. Водное соединение, о котором выше упомянуто, представляет состав, по всей вероятности, простой смеси неизмененного сухого соединения $CO^2 2NH^3$ с кислою углеаммиачною солью NH^4HCO^3. Это же соединение, содержащее, значит, $3NH^3H^2O2CO^2$, получают и многими другими способами, в особенность при перегонке различных аммоникальных солей, содержащих воду.

Итак, средняя соль, как и кислая, легко изменяется, оттого обыкновенно в углеаммиачных солях находится смесь разных солей. Все они при нагревании улетучиваются без остатка, даже при кипячении водяного раствора уносятся парами воды.

Самое обыкновенное углеаммиачное соединение, получающееся при сухой перегонке животных веществ в водяном растворе и извлекаемое при новой перегонке получающейся жидкости, образуется также при нагревании аммиачных солей с мелом. Так приготовляют эту соль для технического употребления, что и образует вещество, обыкновенно известное под названием **углеаммиачной соли** или просто аммиачной соли, или полуторной углеаммиачной соли. Это есть белая масса, пахнущая аммиаком и содержащая, как принимают обыкновенно, на 3 пая углекислого газа 4 пая аммиака и 2 пая воды. Состав этого вещества представляют как кислую углеаммиачную соль, смешанную с вышеописанным соединением безводного аммиака и угольной кислоты, $CO^2 2NH^3 + 2(NH^4HCO^3)$. Впрочем, эта соль теряет и аммиак, теряет и угольную кислоту и воду при разнообразных обстоятельствах, так что нельзя никогда быть уверенному в чистоте этого продукта. Можно утверждать, что все известные до сих пор виды углеаммиачной соли состоят из смеси, изменяющейся на воздухе и содержащей безводное вещество $CO^2 2NH^3$ и нормальные соли угольной кислоты, чаще всего кислую соль. С водою они должны были бы давать, кроме кислой соли, среднюю соль. Последняя должна была бы образоваться из $CO^2 2NH^3$ посредством присоединения к ней воды. Но средняя соль непостоянна, она легко разлагается в большей или меньшей мере, выделяя аммиак и образуя так называемую кислую соль. Оттого-то содержание углеаммиачного соединения $CO^2 2NH^3$ во всех углеаммиачных солях представляет источник для выделения аммиака. Все они вслед-

ствие того пахнут аммиаком, при нагревании они выделяют, кроме того, углекислый газ и воду вследствие того, что кислая соль способна выделять углекислый газ и воду. При перегонке различные элементы, в них входящие, дают, смотря по обстоятельствам, различные соединения, основной характер которых тот же самый. Они притягивают на воздухе влагу, причем дают в большей части случаев, под конец, кислую соль и испаряют часть аммиака. Большинство этих веществ при обработке небольшим количеством воды дает раствор иного состава, чем остающееся вещество, что и служит обыкновенно для доказательства того, что имеют дело со смесью, а не с однородным телом. Остающееся вещество обыкновенно представляет кислую соль, повидимому менее растворимую в воде, чем средняя соль. Если обыкновенную продажную углеаммиачную соль облить небольшим количеством воды, то первые насыщенные растворы представляют высший удельный вес, чем дальнейшие растворы. При употреблении больших количеств воды, конечно, сразу растворяются в воде оба углеаммониакальные соединения, смесь которых находится в твердом виде. Полученный раствор при нагревании выделяет углекислый газ. При нагревании со спиртом и эфиром происходит то же самое. Очевидно, по предыдущему, что нельзя указать определенной растворимости разнообразных смешений, могущих при этом получаться. Обыкновенные, в продаже имеющиеся смешения требуют для растворения при 13° 4 части воды, при 32° — 2.7 части воды, при 50° — 2 части воды. Раствор, насыщенный при возвышенной температуре, выделяет при охлаждении кислую соль. Из насыщенного водяного раствора спирт осаждает эту же самую соль.

Итак, угольных солей аммиака можно считать две. Обе они, а в особенности средняя соль, способны терять воду и давать вещества, с водою переходящие обратно в эти соли. Но может быть получен и целый ряд таких соединений, которые равны по составу углеаммиачным солям без воды, которые не образуют уже при простом смешении с водою обратно углеаммиачных солей. Такова, например, мочевина. Это есть тело постоянное при обыкновенной температуре и непохожее на те легко разлагающиеся углеаммиачные соединения, которые выше описаны. Она при многих обстоятельствах дает углеаммиачную соль, например оставаясь в моче, разлагается в ней при ее сохранении и дает углеаммиачную соль, причем просто присоединяется к ней вода. Она, значит, есть производная углеаммиачных солей, но от них значительно отличающаяся. Так как подобного рода соединения представляют много характеристического и

имеют значение в природе и практике, то мы рассмотрим их последовательно, притом опишем их в том порядке, в каком они стоят по отношению к углеаммиачным солям. Должно заметить, что аммиачные соли кислородных кислот, не только угольной, но и всякой другой, могут выделять весь водород аммония в виде воды и образовать чрез то тела, носящие названия амидов и нитрилов. Возможность выделения из аммиачной соли одного атома воды на каждый атом аммиака весьма понятна из того, что в солях аммиака аммоний замещает водород водяного остатка кислородной кислоты; в аммонии находится водород, а в водном остатке кислород, необходимые для такого образования воды. Например, если мы представим состав кислоты чрез ROH, то состав ее аммиачной соли будет $RONH^4$. Выделение первого атома воды производится на счет кислорода, заключающегося в такой соли, и на счет водорода аммония. Получающееся соединение RNH^2 называется амидом кислоты RHO.

Амид, значит, будет представлять состав RNH^2. Большинство амидов, отвечающих кислотам, весьма легко обратно соединяются с водою даже при простом кипячении с ней, а тем больше при действии щелочей и кислот. При действии щелочей из амидов выделяется аммиак, конечно посредством присоединения воды к амиду, причем и образуется соль кислоты, служившей для образования амида, по уравнению

$$RNH^2 + KHO = RKO + NH^3.$$

Амид — Едкое кали — Соль калия — Аммиак

При действии кислот происходит то же самое, только, конечно, образуется аммиачная соль взятой кислоты, и кислота, бывшая в состоянии амида, выделяется в свободном виде по уравнению

$$RNH^2 + HCl + H^2O = RHO + NH^4Cl.$$

Амид — Хлористый водород — Вода — Кислота — Нашатырь

Амиды, таким образом, в большинстве случаев легко переходят обратно в аммиачные соли в присутствии воды, щелочей и кислот, но они от них явственно отличаются. Ни одна аммиачная соль не перегоняется, не улетучивается без изменения; в большинстве случаев аммиачные соли при нагревании выделяют воду и дают амиды, а эти амиды очень часто летучи без изменения и нередко представляют кристаллические летучие вещества, перегоняющиеся весьма удобно. Таковы, например, амиды кислот уксусной, бензойной, муравьиной и целого ряда

других органических кислот. Так, например, амид бензойной кислоты представляет состав бензойноаммиачной соли $C^6H^5CONH^4O$, которая лишилась воды, и потому содержит $C^6H^5CONH^2$. Это есть вещество летучее, кристаллическое, при перегонке неизменное. Судя по предыдущему, амиды можно рассматривать как кислоты, в которых водяной остаток HO заменен аммиачным остатком NH^2.

Амиды происходят не только чрез отнятие воды от аммиачной соли, но и многими другими способами. Особенно часто для этого служат два способа. Аммиак, дающий с кислотою RHO аммиачную соль, со сложным эфиром (стр. 348) той же кислоты, например с RCH^3O, образует спирт и амид по уравнению

$$NH^3 + ROCH^3 = NH^2R + HOCH^3.$$

Аммиак — Метиловый эфир — Амид — Метиловый спирт

При этом остаток кислоты R меняет место с водородом аммиака. Если кислота двуосновна, как, например, щавелевая, то остаток кислоты меняет место с двумя паями водорода в двух частицах аммиака, например:

$$C^2O^2(C^2H^5O)^2 + 2NH^3 = N^2H^4C^2O^2 + 2C^2H^5HO.$$

Щавелевоэтиловый эфир — Аммиак — Амид щавелевой кислоты — Этиловый спирт

Для большей ясности это разложение можно представить так:

$$C^2O^2\begin{cases} C^2H^5O \\ C^2H^5O \end{cases} + \begin{matrix} NH^2H \\ NH^2H \end{matrix} = C^2O^2\begin{cases} NH^2 \\ NH^2 \end{cases} + \begin{matrix} C^2H^5OH \\ C^2H^5OH \end{matrix}$$

потому что образование амида можно представить себе или как замен в кислоте водяного остатка HO (или RO) аммиачным остатком NH^2, или как замен в аммиаке водорода тем остатком кислоты (для щавелевой C^2O^2, для азотной NO^2, для угольной CO и т. д.), который соединен в ней с водяным остатком. Указанное получение амида щавелевой кислоты, или **оксамида**, идет столь легко, что достаточно эфир щавелевой кислоты, смешать с раствором аммиака, как появляется уже нерастворимый, белый осадок оксамида, а в растворе получается спирт. Другой способ образования амидов, идущий также очень легко, состоит в действии аммиака (или даже углеаммиачных солей) на хлорангидрид кислоты. Хлорангидриды кислот получаются из них при действии пятихлористого фосфора и соответствуют, как мы увидим в статье о хлоре, кислоте с заменою в ней водяного остатка хлором. Кислоте RHO соответствует хлорангидрид RCl а кислоте $R(HO)^2$ — два хлорангидрида RHOCl и RCl^2. Такие хлорангидриды реагируют прямо с аммиаком, образуя HCl и амид, но как HCl соединяется с NH^3, то происходит нашатырь; например, уксусной кислоте $CH^3CO(HO)$ соответствует хлорангидрид состава CH^3COCl. Он, реагируя с аммиаком, дает нашатырь и ацетамид:

$$CH^3COCl + 2NH^3 = CH^3CONH^2 + NH^3HCl.$$

Уксусный хлорангидрид — Аммиак — Уксусный амид — Нашатырь

Существуют, сверх того, и другие способы образования амидов, как увидим далее в некоторых частных примерах.

Итак, при образовании амида из аммиачной соли, заключающей аммоний NH^4, выделяется из него два пая водорода в виде воды.

Но и те 2H, которые остаются еще от аммиака в амидах, могут выделяться в виде воды, если в кислоте заключается кислород, т. е. когда R (если кислота есть RHO) содержит кислород. Но такое выделение происходит уже труднее, чрез действие веществ, имеющих сильное сродство к воде, например при действии фосфорного ангидрида на аммиачные соли и на амиды. Кислород в этом случае берется уже, конечно, из остатка R кислоты. Так, например, при перегонке $C^6H^5CONH^2$ с безводной фосфорной кислотой получается летучая жидкость, пахнущая миндальным маслом, кипящая при 190°, имеющая состав C^6H^5CN. В этом и подобных веществах не осталось, значит, нисколько водорода, бывшего в аммиаке и аммонии аммиачной соли. Такие вещества носят название **нитрилов.** Нитрилы переходят в аммиачные соли (поглощая или соединяясь с водою), при действии кислот и, особенно, нагретых щелочей. Если состав кислоты выразить MO^2H, то аммиачная соль будет MO^2NH^4, амид $MONH^2$, а нитрил MN. Так, азотистая кислота есть NO^2H, ее аммиачная соль есть NO^2NH^4, ее амид $NONH^2$ не известен, а ее нитрил NN есть азот. Нитрил азотной кислоты есть закись азота NON. Аммиачные соли угольной кислоты способны давать и амиды и нитрилы, им отвечающие. Так как угольная кислота есть кислота двуосновная, способная соединяться, значит, с одним и с двумя атомами аммиака, то ей отвечают и несколько амидов и несколько нитрилов. Рассмотрим же те, которые, судя по предыдущему, могут образоваться, и опишем те, которые в действительности получены с определенными свойствами.

Средней соли аммиака $CO(NH^4O)^2$ могут отвечать амиды, образованные чрез потерю воды, из одного или обоих паев аммония, в этой соли заключающихся. Чрез потерю одного пая воды должно получиться солеобразное вещество, потому что другой пай аммиака средней соли не тронут, не изменен и потому представляет такое свойство, какое он имеет в солях аммиака. Состав этого вещества будет $CONH^4ONH^2$. Это вещество можно представить как соединение одного пая угольной кислоты и двух паев аммиака CO^22NH^3. Оно-то и получается чрез соединение сухого аммиака с сухим углекислым газом, как упомянуто выше. Судя по предыдущему, средняя углеаммиачная соль весьма легко и часто дает это вещество, а оно обратно переходит в среднюю соль. Чрез потерю второго атома воды средняя углеаммиачная соль должна дать вещество не солеобразное, нисколько аммиака в состоянии аммиачных солей не заключа-

ющее, именно настоящий амид, состав которого должен быть $CO(NH^2)^2$. Этот состав выражает состав именно той мочевины, о которой мы уже упоминали. Нагревая углеаммиачную соль в запаянной трубке до 140°, превращают ее отчасти в мочевину, а эта последняя переходит, как сказано выше, в углеаммиачные соли, что и показывает пример той связи, какая существует между амидами и аммиачными солями.

Кислой углеаммиачной соли, заключающей один раз аммиак $COOH(NH^4O)$, может отвечать только один амид. Этот амид должен представлять свойства кислоты, потому что в нем будет заключаться еще такой же водяной остаток, какой заключается в угольной кислоте. Такая кислота состава $COOHNH^2$ называется карбаминовой кислотою. В отдельности она не известна, но вышеупомянутое соединение CO^22NH^3 безводного аммиака с сухим углекислым газоместь не что иное, как **аммиачная соль** этой **карбаминовой кислоты.** Соединению $COOHNH^2$ соответствует соль $COONH^4NH^2$, которая и равна CO^22NH^3. Немудрено после этого, что это вещество не тотчас дает осадок с солями кальция, потому что это не есть простая соль угольной кислоты, а соль особой, карбаминовой кислоты, которая, правда, способна переходить, соединяясь с водою, в углеаммиачную соль, но для такого перехода, конечно, требуется некоторое время, а оттого большинство углеаммиачных солей, заключающих карбаминовую соль, не тотчас осаждает соли кальция, бария и т. п. Итак, из амидов угольной кислоты как совершенно самостоятельное тело должно считать одну мочевину.

Нитрилы, которые могут соответствовать углеаммиачным солям, получаются из амидов потерею воды.

Кислой углеаммиачной соли и отвечающей ей карбаминовой кислоте $HOCONH^2$ должен отвечать нитрил HOCN, имеющий кислые свойства, потому что при образовании нитрилов вода образуется из водорода аммиачного остатка и кислорода кислотного остатка. Таким образом, нитрил, отвечающий кислой углеаммиачной соли, должен иметь состав HOCN и сохранить один водный остаток угольной кислоты, заключающийся в кислой углеаммиачной соли. Этот водный остаток переходит нетронутым в карбаминовую кислоту и в ее нитрил. Оттого и карбаминовая кислота и ее нитрил должны обладать кислотными свойствами, т. е. должны давать металлические соли. Нитрил состава HOCN действительно известен как кислота и носит обыкновенно название синеродистой или циановой кислоты.

Средней углеаммиачной соли отвечают два амида, и каждому из них по нитрилу Амиду состава $CO(NH^4O)NH^2$ отвечает

нитрил состава $(NH^4O)CN$. Это вещество должно представлять свойства соли, потому что в нем еще не тронут один аммиак, бывший в средней углекислой соли. Это есть в действительности аммиачная соль той вышеуказанной циановой кислоты, которая сама есть нитрил, отвечающий кислой углеаммиачной соли, подобно тому как соединение безводного амииака с безводной угольной кислотой есть аммиачная соль карбаминовой кислоты.

Другому амиду, отвечающему средней аммиачной соли, т. е. мочевине $CONH^2NH^2$, отвечает нитрил, которого состав должен быть NH^2CN. Это есть так называемый цианамид, который получается действительно из мочевины при действии на нее безводной фосфорной кислоты как вещество твердое, летучее, возгоняющееся, а при действии избытка щелочей дающее угольную кислоту и аммиак.

Итак между амидами и нитрилами угольной кислоты находятся мочевина и циановая кислота. Рассматривая их в отдельности, мы не получим еще полного понятия о простейших азотистых соединениях, заключающих углерод, потому что в обоих названных соединениях находится еще кислород, оставшийся или от водяного остатка, или от угольной кислоты, входящей в углекислые соли. Чтобы получить представление о простейших углеродистых амидах и нитрилах, нужно рассмотреть, в связи с названными веществами, амиды и нитрилы, отвечающие другим простейшим органическим кислотам. Между ними как самую простейшую, мы видели муравьиную кислоту HCOOH. Она заключает один водяной остаток, есть, значит, одноосновная, образует одну аммиачную соль. Аммиачная соль муравьиной кислоты HCO^2NH^4 дает амид, называемый формамидом $HCONH^2$, и нитрил, которого состав должен быть, судя по предыдущему, HCN. Это есть так называемая синильная, или синеродистоводородная кислота, вещество, уже кислорода не заключающее и потому представляющее уже одну из простейших форм азотисто-углеродистых веществ.

Другая простейшая кислота из органических, часто образующаяся из разнообразных органических веществ, есть кислота щавелевая $(COOH)^2 = C^2H^2O^4$. Это есть кислота двуосновная, следовательно дающая два ряда солей, амидов и нитрилов. Не рассматривая амидов и сложных нитрилов, отвечающих этой кислоте, мы укажем только на последний нитрил, отвечающий этой кислоте и соответствующий ее средней аммониакальной соли.

Средняя аммиачная соль щавелевой кислоты дает оксамид $(CONH^2)^2$, а этот последний при накаливании с фосфорным

ангидридом дает оксанитрил, или так называемый циан, или синерод $(CN)^2$.

Итак, простейшим органическим кислотам — угольной, муравьиной и щавелевой — отвечают и простейшие углеродистые амиды и нитрилы. Мы рассмотрим здесь связь их между собою, способы их образования и случаи взаимного перехода их друг в друга.

Возможность такого перехода понятна уже из того одного, что кислоты, которым отвечают эти вещества — угольная, муравьиная и щавелевая, — находятся также в простой взаимной связи, составляют члены одного ряда.

Действительно, щавелевая кислота распадается легко на угольную и муравьиную кислоты, как мы ранее того указали (стр. 585). Муравьиная кислота при действии окисляющих веществ переходит в угольную, так же как и щавелевая при действии различных окисляющих веществ, например марганцовокалиевой соли, солей золота и т. п., например $C^2H^2O^4 + O = 2CO^2 + H^2O$. Притом существует и обратный переход. От действия восстановляющих веществ углекислота дает щавелевую кислоту. Если взять ртутный раствор калия и в него пропускать при 350° углекислый газ, то происходит щавелевокалиевая соль: $K^2 + 2CO^2 = C^2K^2O^4$, соответствующая щавелевой кислоте. Связь, существующая в переходе этих кислот друг в друга, выражается и во взаимном переходе нитрилов и амидов, им отвечающих. Всю эту совокупность разнообразных связей можно ясно выразить, признав, что во всех углеродистых кислотах находятся (стр. 573) элементы углекислого газа, придающие водороду способность замещаться металлами. Это выражается тем, что признают в них одну общую группировку CO^2H карбоксилового остатка. Муравьиная кислота есть водородистое соединение этого остатка, угольная кислота есть соединение этого остатка с водяным остатком, а щавелевая кислота есть соединение двух этих карбоксиловых остатков.

Соединения водорода	Соединения карбоксила	Соединения синерода, или нитрилы
HH	H(CO^2H) муравьиная кислота	H(CN) синильная кислота
H^2	$(CO^2H)^2$ щавелевая кислота	$(CN)^2$ синерод
(HO)H	HO(CO^2H) углекислота	HO(CN) циановая кислота
RH	R(CO^2H) органическая кислота	R(CN) ее нитрил

Для выражения же связи нитрилов, отвечающих этим кислотам, признают существование остатка CN, названного цианом или **синеродом.** Синильная кислота есть [его] соединение с водо-

родом, синерод (нитрил щавелевой кислоты) есть соединение двух таких остатков, а циановая кислота есть соединение того же синерода с водяным остатком, совершенно точно так же, как и кислоты, им отвечающие, суть соединения с водородом, водяным остатком и между собою — остатка COOH — карбоксила.

Существование синерода в отдельности служит обыкновенно подтверждением справедливости этого воззрения, и первоначально, когда связь вышеназванных кислот и их отношение к нитрилам не были уяснены, было уже известно соответствие различных синеродистых веществ между собою. Нитрилы, отвечающие названным кислотам, носят вследствие этого названия: водородистого синерода или синеродистоводородной кислоты, синеродистой кислоты, т. е. соединения синерода с водяным остатком, и свободного синерода.

Соединения синерода образуются не только вышеназванным путем из аммиачных солей простейших органических кислот, но и при многих обстоятельствах, когда углерод и азот встречаются взаимно в момент своего выделения.

Если пропускать аммиак чрез накаленный уголь, в особенности в присутствии щелочей, или даже просто газообразный азот чрез смесь угля со щелочью, в особенности с солью калия, а также если накаливать смесь азотистоорганических веществ со щелочью, то во всех этих обстоятельствах щелочный металл соединяется с углеродом и азотом, образуя так называемый синеродистый металл MCN, например KCN. Синеродистый калий употребляется в практике в большом количестве и образуется, судя по вышесказанному, во многих обстоятельствах, так, например, при выплавке железа, в особенности с помощью древесного угля, зола которого заключает в себе калиевую щелочь. Азот воздуха, щелочь золы и уголь при высокой температуре находятся во взаимном прикосновении во время выплавки чугуна, и потому немудрено, что в этих обстоятельствах образуется значительное количество синеродистого калия. Впрочем, в практике обыкновенно готовится не прямо синеродистый калий, а его особенное соединение, заключающее калий, железо и синерод. Это соединение составляет так называемую **желтую соль,** носящую иногда название кровещелочной соли, потому что она изготовлялась, между прочим, при помощи азотистых веществ крови. Это солеобразное вещество, имеющее состав $K^4FeC^6N^62H^2O$, приготовляется заводским образом на чугунных сковородах или в чугунных ретортах (от них и остается железо, входящее в эту соль) чрез накаливание обрезков кож, роговых опилков и стружек и тому подобных остатков живот-

ных, заключающих в себе сложные органические вещества, содержащие углерод и азот. Щелочь, прибавляемая здесь, состоит из золы и поташа, заключающих калий, и потому все элементы, необходимые для образования желтой соли, приходят здесь в прикосновение при возвышенной температуре, отчего и может образоваться названное вещество, как будет подробно изложено в статье об железе. Получающаяся желтая соль представляет растворимое в воде вещество, содержит кристаллизационную воду и употребляется в практике. Название синеродистых соединений происходит именно от свойств раствора этой соли образовать с раствором солей окиси железа общеизвестную синюю краску, называемую берлинскою лазурью. Эта соль служит чаще всего для получения всех других синеродистых соединений, потому мы и опишем способ образования синеродистых соединений, исходя из этой соли.

Если желтую соль смешать с двумя частями воды и с $^3/_4$ [ч.] серной кислоты и смесь нагревать, то она разлагается подобно селитре (стр. 420), выделяя летучее вещество, перегоняющееся при этом вместе с водою. Получающееся таким образом вещество получило название **синильной** или прусской **кислоты.** Она была получена в первый раз Шееле в 1782 г., но ему была известна только водная кислота. В 1809 г. Иттнер приготовил безводную синильную кислоту, а в 1815 г. Гей-Люссак окончательно установил ее свойства и показал, что она содержит только водород, углерод и азот CNH, и назвал ее **синеродистоводородной** кислотой, считая CN синеродом. Чтобы приготовить безводную синильную кислоту, нельзя употреблять того разложения желтой соли серною кислотою, которое выше упомянуто, потому что крепкая серная кислота разлагает синильную. Но если сперва приготовить крепкий раствор синильной кислоты, употребляя для этого по возможности меньше воды, перегонять потом полученный дестиллат и собирать первые порции перегонки, то можно из полученного таким образом более крепкого раствора приготовить безводную кислоту. Для этого к охлажденному крепкому раствору прибавляют кусок хлористого кальция, и тогда безводная кислота всплывает в виде отдельного слоя, потому что в водном растворе хлористого кальция она не растворима. Перегоняя затем полученный слой еще над новым количеством хлористого кальция при возможно низкой температуре, можно обезводить синильную кислоту. При подобной работе, однако, нужно быть чрезвычайно осторожным, потому что синильная кислота, отличаясь большою ядовитостью, в то же время и чрезвычайно летуча. Гораздо, впрочем, лучше прямо пропускать смесь паров воды и синиль-

ной кислоты, выделяющуюся при нагревании желтой соли с серной кислотою, чрез сосуды или трубки, наполненные хлористым кальцием. Эти трубки, однако, должно предохранять от значительного нагревания и не допускать нагреваться до температуры выше 30°, потому что тогда, во-первых, синильная кислота легко изменяется, а во-вторых, при этом хлористый кальций уже отнимает меньшее количество воды. Пар, проходящий чрез длинный слой хлористого кальция, отдает воду, и в парах остается только одна синильная кислота. Ее должно охлаждать по возможности тщательно, чтобы превратить в жидкое состояние. Способ, которым Гей-Люссак получил чистую синильную кислоту, состоял в действии хлористоводородного газа на синеродистую ртуть. Эта последняя может быть получена в чистом состоянии, если раствор желтой соли кипятить с раствором азотнортутной соли, потом процедить и кристаллизовать охлаждением, тогда синеродистая ртуть $Hg(CN)^2$ получается в виде бесцветных кристаллов. Если эти кристаллы облить крепким раствором хлористого водорода и выделяющуюся смесь паров воды, хлористого водорода и синильной кислоты пропускать чрез трубку, содержащую сперва мрамор (для удержания хлористого водорода), а потом куски хлористого кальция, то при охлаждении будет сгущаться синильная кислота. Для получения синильной кислоты в безводном виде может служить также разложение синеродистой ртути. Для этого в трубку кладут синеродистую ртуть, ее слабо нагревают и чрез нее тогда пропускают высушенный сернистоводородный газ. Синерод и сера меняются при этом местами, и получается синеродистый водород и сернистая ртуть $Hg(CN)^2 + H^2S = 2HCN + HgS$. Последняя черного цвета, и потому легко видеть, в какой части трубки произошло разложение. Выделяющиеся пары безводной синильной кислоты должно собирать опять в хорошо охлаждаемом сосуде. Слабый водяной раствор синильной кислоты получается при перегонке некоторых растительных веществ. В особенности значительной известностью пользуется так называемая лавровишневая вода, которая содержит, между прочим, некоторое количество синильной кислоты. Получают ее чрез настаивание и перегонку листьев лавровишневого дерева. Совершенно подобная же вода получается при перегонке настоя горьких миндалей. Каждому известно, что горькие миндали ядовиты и отличаются особым характеристическим вкусом. Этот горький вкус зависит от присутствия в них особого вещества, называемого амигдалином и извлекаемого из горьких миндалей спиртом. Этот амигдалин при настаивании растертых миндалей разлагается, образуя так называемое

эфирное горькоминдальное масло, глюкозу и синильную кислоту.

$$C^{20}H^{27}NO^{11} + 2H^2O = C^7H^6O + CNH + 2C^6H^{12}O^6.$$

Амигдалин в горьком миндале — Вода — Горькоминдальное масло — Синильная кислота — Глюкоза

Если после этого настой горьких миндалей перегонять с водою, то вместе с парами воды уносятся и образующаяся синильная кислота и горькоминдальное масло. Последнее в воде не растворимо или растворяется только в малом количестве, тогда как синильная кислота остается в водяном растворе. Горькоминдальная вода совершенно сходна с лавровишневою и употребляется, подобно первой, в медицине, конечно в малом только количестве, потому что значительные количества ее производят отраву.

Безводная синильная кислота представляет легко подвижную и весьма легко летучую жидкость, удельный вес ее при 18° равен 0.697; при низших температурах, особенно же в смеси с небольшим количеством воды, она легко замерзает; кипит при 26°, оттого испаряется чрезвычайно легко и даже может быть считаема при обыкновенной температуре как тело газообразное. Тем осторожнее должно обращаться с этим веществом: незначительное количество этого вещества при вдыхании и при прикосновении с кожей быстро убивает животных. В воде она растворяется и смешивается во всех пропорциях, точно так же смешивается со спиртом и эфиром во всех пропорциях. При смешении с водою температура понижается, и происходит сжатие. Чрезвычайно характерный запах, свойственный этому веществу, и в особенности чрезвычайно явственные реакции дают возможность открывать присутствие этого тела как в свободном состоянии, так и в состоянии разных солей. Но, прежде чем говорить о реакциях синильной кислоты, должно заметить, что она чрезвычайно непостоянна, по крайней мере в безводном состоянии: даже в совершенно запертом пространстве при полном отсутствии воздуха, даже по истечении нескольких часов она уже подвергается полному изменению, окрашивается в бурый цвет и выделяет твердое вещество. Присутствие небольшого количества другой кислоты препятствует такому изменению. Безводная кислота горит в виде паров слабым пламенем, а в эвдиометре с кислородом дает взрыв. Этим способом легко установить весовой и объемный состав синильной кислоты, выражаемый формулою CNH.

Что касается до реакции синеродистого водорода, то он представляет во многих отношениях **свойства кислоты,** легко

образующей соли, а в других отношениях таких свойств не представляет. Так, нагретая с металлическим калием или с металлическою ртутью (?) синильная кислота выделяет водород и образует KCN и $Hg(CN)^2$ — вещества, представляющие продукты замещения в синеродистом водороде заключающегося в нем водорода металлами, что и свойственно кислотам. Действительно, получающиеся вещества представляют солеобразный вид и свойства солей менять свой металл с другими металлами. Но ни сам синеродистый водород, ни его водяной раствор не представляют кислой реакции, не разлагают углекислых солей, как большинство всех других кислот. Впрочем, некоторые углекислые соли им разлагаются с выделением углекислого газа, как то делает, например, азотная, хлористоводородная и всякая другая кислота. Раствор угленатровой соли, смешанный с раствором синильной кислоты, дает синеродистый натрий с выделением углекислого газа. Едкое кали, как и другие щелочи, сперва соединяется с синеродистым водородом, образуя синеродистый металл (например $KHO + HCN = KCN + H^2O$), но потом при кипячении превращает ее в муравьиноаммиачную соль, причем и выделяется аммиак, как и от всякой аммиачной соли при действии щелочи. Но, впрочем, и это относится не ко всем основаниям; так, окись ртути легко растворяется в синеродистом водороде и образует воду и синеродистую ртуть, как то происходит со многими другими кислотами. В растворах солей закиси ртути синильная кислота, однако, производит разложение с выделением металлической ртути, но раствор азотносеребряной соли, выделяющий во многих обстоятельствах столь легко серебро, посредством синеродистого водорода не восстановляется, а образует мало растворимое синеродистое серебро в виде более или менее творожистого осадка. Смешивая раствор синильной кислоты с растворами солей железа, не замечают никакого изменения. Но если к такой смеси прибавить едкой щелочи и потом кислоты, то тотчас образуется синий осадок **берлинской лазури**, в особенности, если взята смесь раствора солей закиси и окиси железа. Этим путем можно открыть малые количества синильной кислоты и синеродистых металлов, ей отвечающих.

Таким образом синеродистому водороду соответствует ряд металлических производных, представляющих свойства солей. Но в самом синеродистом водороде кислотные свойства весьма мало развиты. Однако все металлические производные синеродистого водорода обратно выделяют синеродистый водород при действии слабых кислот, что можно узнать по характерному горькоминдальному запаху, свойственному синеродис-

тому водороду. Способность его образовать соли особенно замечательна в том отношении, что многие двойные соли, как, например, соли, содержащие калий и железо, калий и кобальт, калий и платину и т. п., происходят чрезвычайно легко и отличаются большой прочностью, так же [легко образуются] и соли некоторых металлов, например ртути, серебра и др. При действии кислот и щелочей как синеродистый водород, так и эти непостоянные синеродистые металлы могут распадаться таким образом, что образуют муравьиную кислоту и аммиак, потому что синильная кислота, как мы видели ранее, есть нитрил, отвечающий муравьиной кислоте, т. е. муравьиноаммиачная соль, из которой отнят весь кислород в виде воды. Разложение может быть выражено следующим уравнением:

$$CNH + 2H^2O = CH^2O^2 + NH^3$$

или

$$CNH + KHO + H^2O = HCO^2K + NH^3.$$

Оттого-то при получении синеродистого водорода действием кислоты на синеродистые металлы некоторая часть синеродистого водорода разлагается.

Синильная кислота обладает способностью соединяться не с одной водою. Особенно легко образуется соединение синеродистого водорода с хлористым водородом.

В практике синильная кислота употребляется в виде слабого раствора, содержащего не более 2% синильной кислоты, именно в виде лавровишневой и горькоминдальной воды.

Синеродистый аммоний происходит, как указано выше, даже при действии аммиака на уголь; он образуется также из синильной кислоты и аммиака и представляет вещество весьма мало постоянное. Состав его NH^4CN.

Синеродистые щелочные металлы, как, например, синеродистые калий и натрий, имеют щелочную реакцию, разлагаются даже углекислотою (оттого не могут сохраняться на воздухе) и действуют как сильные восстановляющие вещества. При сплавлении со многими окислами они отнимают от них кислород, причем действуют, конечно, углерод и калий, заключающиеся в синеродистом калии. Но если окислительное действие будет слабо, а именно будет совершаться при низких температурах и с веществами, не очень легко отделяющими кислород, то не происходит разрушения синеродистого калия; он не превращается в углекислую соль, а к нему только присоединяется кислород. Из KCN происходит при этом **синеродистокалиевая соль** KCNO. Такое превращение синеродистого калия совершается при действии кислорода воздуха и при осторожном сплавлении с окисью свинца, причем получается металличе-

ский свинец, а кислород переходит к синеродистому калию. Не только сам синеродистый калий, но и та желтая соль, которая служит для получения большинства синеродистых соединений и заключает в себе также синерод и калий, может служить для этой цели. В большой части случаев при этом вместе с синеродистокалиевою солью происходит углекалиевая соль, потому что окислительное действие может идти далее и, кроме того, вследствие того обстоятельства, что синеродистая кислота, отвечающая синеродистометаллическим солям, есть не что иное, как нитрил угольной кислоты, следовательно и способна во многих обстоятельствах давать угольную кислоту. Чтобы разделять образующуюся синеродистокалиевую соль от углекалиевой соли, употребляют крепкий спирт, растворяющий синеродистощелочную соль и нерастворяющий углещелочной соли. Так, например, то вещество, которое образуется при сплавлении 8 частей высушенной желтой соли с 3 частями углекислого калия и 14 частями окиси свинца, при обработке спиртом дает раствор синеродистокалиевой соли. Этот последний при испарении оставляет синеродистокалиевую соль в виде солеобразной бесцветной массы. При всех работах с солями синеродистой кислоты нужно избегать по возможности присутствия воды, щелочей и кислот, потому что в этих случаях синеродистая кислота разлагается весьма легко, образуя углекислоту и аммиак. Синеродистокалиевая соль, полученная вышеописанным способом, может служить для приготовления других солей синеродистой кислоты, потому что калий можно заменить, способом двойного разложения, посредством других металлов. Так, например, раствор синеродистокалиевой соли с солью серебра или свинца дает осадок синеродистосеребряной и синеродистосвинцовой соли.

Если синеродистокалиевую соль обрабатывать кислотою, то можно было бы ожидать образования **синеродистой кислоты** CNHO, но выделяется только угольная кислота даже при употреблении самых слабых кислот, как будто бы мы имели углекислую соль. Это происходит оттого, что свободная синеродистая кислота в момент выделения тотчас присоединяет к себе воду и дает углекислый газ и аммиак, которым она соответствует, и потому из солей в свободном виде синеродистая кислота получена быть не может. Однако косвенным путем удалось получить и свободную синеродистую, или циановую кислоту, только как вещество весьма непостоянное. Для этого послужили Вёлеру следующие реакции.

Если синеродистокалиевую соль смешать с солью аммиака, например с серноаммиачною солью, и к смеси растворов прибавить спирта, то осаждается сернокалиевая соль, в спирте

мало растворимая, а в растворе получается синеродистоаммиачная соль: $2CNKO + (NH^4)^2SO^4 = 2CN(NH^4)O + K^2SO^4$. Эта синеродистоаммиачная соль реагирует, как все соли синеродистой кислоты, т. е. с кислотами тотчас выделяет углекислый газ и образует аммониакальную соль взятой кислоты. Но если раствор синеродистоаммиачной соли подвергнуть нагреванию, то с ним происходит замечательное изменение. Образующееся вещество также остается в растворе, но уже не выделяет с кислотами углекислого газа, а со щелочами аммиака, и представляет, таким образом, тело гораздо более прочное. Образующееся вещество есть не что иное, как **мочевина**, т. е. то вещество, которое так же, как и синеродистая кислота, есть аммиачное производное угольной кислоты, и именно **карбамид**, или амид угольной кислоты:

$$CN(NH^4)O = CO(NH^2)^2.$$

Синеродисто-аммиачная соль — Карбамид, или мочевина

Для доказательства того, что образующаяся при этом мочевина есть действительно карбамид, может служить несколько способов ее образования из соединений угольной кислоты и аммиака, а также и способ ее распадения. Действительно, эфир, соответствующий угольной кислоте, при нагревании с аммиаком дает мочевину, точно так же как всякий другой сложный эфир кислоты с аммиаком дает амид взятой кислоты. Сложный эфир есть кислота, в которой водород заменен углеводородным остатком спирта, например этилом C^2H^5. Эфир кислоты RHO будет содержать RC^2H^5O; с аммиаком NH^3 он дает спирт C^2H^5HO и амид RNH^2, т. е. водород аммиака меняет место с остатком кислоты R. Так и эфир угольной кислоты $CO(C^2H^5O)^2$ дает амид $(NH^2)^2CO$, причем остаток угольной кислоты CO меняет место с двумя парами водорода.

Хлорокись углерода, или так называемый фосген, $COCl^2$, т. е. углекислота, в которой водяной остаток замещен хлором, или окись углерода, соединенная с хлором, при действии на аммиак также дает мочевину. Сама углеаммиачная соль (стр. 602) образует мочевину, а образованная мочевина, оставаясь в водяном растворе в присутствии веществ, находящихся в моче, превращается в углеаммиачную соль, что и служит даже для получения этих солей в большем виде из мочи, и при осторожном нагревании с кислотами распадается, образуя углекислый газ и аммиачную соль. Все это ведет к тому заключению, что мочевина, получающаяся чрез превращение синеродистоаммиачной соли, тождественна с карбамидом.

Мочевина находится, как показывает уже самое название, в моче. В 100 частях мочи человека находится около $2^1/_2$ частей мочевины, что составляет в день около 30 г. Моча овец содержит около $1^1/_2\%$ мочевины. Из мочи ее можно получить различными способами. К моче прибавляют некоторое количество щавелевой кислоты, с которой мочевина легко соединяется в прочное кристаллическое вещество, и мочу испаряют. Когда раствор

будет выпарен до того, что останется только $^1/_5$ доля раствора, при охлаждении выделяются кристаллы, содержащие щавелевую кислоту и мочевину. Эти кристаллы при действии слабого раствора щелочи дают мочевину. Мочевина представляет тело кристаллическое и бесцветное, растворяющееся в воде и представляющее прохладительный вкус селитры. Ее изменения и продукты мы здесь не описываем, потому что это вещество, как и более сложные органические вещества, составляет предмет, рассматриваемый в органической химии. Необходимо только упомянуть, что в организмах мочевина составляет продукт окислительного действия кислорода на сложные азотистые вещества, входящие в тело животных.

Если мочевину подвергнуть быстрому разогреванию, то она выделяет аммиак. Выделивши аммиак, она должна была бы дать синеродистую, или циановую кислоту ($CON^2H^4 = NH^3 +$ $+$ CONH), но в действительности при накаливании мочевины образуется не сама синеродистая кислота, а ей изомерное, почти нерастворимое и весьма прочное вещество, называемое **циануровою кислотою.** Это вещество при перегонке изменяется и дает циановую кислоту, нисколько не переменяясь в составе, а только претерпевая изомерное превращение. Чтобы узнать разность, существующую между циановой кислотой и циануровой, достаточно указать на то, что циануровая кислота дает три ряда солей, тогда как циановая один ряд солей; например, для солей калия циануровая кислота [дает] $KH^2C^3N^3O^3$, $K^2HC^3N^3O^3$ и $K^3C^3N^3O^3$, тогда как циановая дает только KCNO. Из этого можно видеть, что в циануровой кислоте заключается 3H, способных замещаться металлами, тогда как в циановой кислоте только один такой H; следовательно, циануровая кислота есть полимерное видоизменение циановой кислоты, и если последнюю мы изображаем чрез CNHO, то частица циануровой кислоты должна быть $C^3N^3H^3O^3$. Это один из замечательных примеров изомерного превращения, послуживший в истории химии к более ясному установлению понятия об основности кислот, т. е. о содержании в них водорода, способного замещаться металлами. Он тем более замечателен, что переход от одного изомерного соединения к другому в этом случае весьма легок, именно циануровая кислота, вполне высушенная (она содержит кристаллизационную воду) при начале накаливания выделяет летучую синеродистую кислоту, которая получается в хорошо охлаждаемом приемнике. Сама циануровая кислота вовсе не летуча. Циановая кислота, получающаяся этим способом, имеет сильный кислотный запах, весьма ядовита, легко летуча, реагирует как сильная кислота и чрезвычайно непостоянна. Даже при

простом сохранении, спустя некоторое время после своего приготовления, бесцветная жидкость циановой кислоты мутится, закипает от разогревания и превращается чрез новое изомерное видоизменение в сухое твердое белое вещество. Даже при 0° подобное превращение происходит, хотя медленнее; тогда происходящее вещество представляет твердую фарфорообразную массу. Получающееся вещество называется аммелидом.

Не только в безводном состоянии циановая кислота непостоянна, но и в водяном растворе при низких температурах также отличается непостоянством. Если пары циановой кислоты поглощать снегом, то происходит раствор, который, однако, быстро выделяет углекислый газ. Но если циановую кислоту превратить в соль, поглощая пары ее щелочью, то она уже становится в виде соли довольно постоянною, хотя и в этом состоянии от действия влажности воздуха соль циановой кислоты претерпевает то же изменение, т. е. образует угольную кислоту и аммиак, причем и оказывается вышеуказанное близкое соотношение между угольною и циановою кислотами.

Если мочевину нагревать с иодистым синеродом CNJ при 150°, то происходит нерастворимое вещество, называемое синеродомочевиной. Это вещество представляет мочевину, в которой один пай водорода замещен синеродом: $CN^2H^3(CN)O$. При действии азотистых паров на это вещество, смешанное с водою, отделяется большое количество азота и образуется зеленовато-желтый раствор, который при испарении выделяет азотную кислоту и оставляет так называемую дициановую кислоту. Разложение может быть представлено следующим образом:

$$\underset{\text{Цианомочевина}}{2CN^2H^3CNO} + \underset{\substack{\text{Азотистый}\\\text{ангидрид}}}{N^2O^3} = \underset{\substack{\text{Дицианова}\\\text{кислота}}}{2C^2H^2N^2O^2} + \underset{\text{Вода}}{H^2O} + \underset{\text{Азот}}{2N^2}.$$

Образующаяся при реакции дициановая кислота хорошо кристаллизуется и содержит при этом кристаллизационную воду. Она растворима в воде, особенно в горячей, и отличается значительным постоянством. По составу она, как видно, изомерна с циановой и циануровой кислотами и при накаливании, подобно циануровой кислоте, дает циановую кислоту. К щелочам она относится, как циановая кислота, образуя углекислоту, аммиак и воду. Но это есть кислота двуосновная, точно так же как циановая кислота есть одноосновная и циануровая трехосновная.

Весьма замечательны известные полимерные видоизменения циановой кислоты: дициановая кислота и циануровая, или трициановая кислота. Состав их — $CNHO$, $C^2N^2H^2O^2$ и $C^3N^3H^3O^3$ — один и тот же, но вес частицы различен, что и составляет пример полимерии (стр. 550). Способность давать полимерные видоизменения не только замечается в циановой кислоте, но и в других циановых соединениях, что для них и объясняется во многих случаях тем, что в циановых соединениях существует

способность вступать в соединения. Самую способность образовать двойные соли можно объяснить на основании этой способности. Такую способность вступать в прямые соединения можно до некоторой степени объяснить. Циановые соединения, как мы видели, представляют нитрилы, т. е. аммиачные соли, потерявшие два раза воду: сперва для образования амидов, а потом для превращения в нитрилы. Следовательно, к циановым соединениям можно присоединять воду или вместо нее какое-либо другое вещество; и действительно, все циановые соединения способны вступать в разнообразные соединения. Так, для циановой и синильной кислот известны довольно постоянные соединения с хлористым водородом, для синерода с сернистым водородом ($C^2N^2H^2S$ и $C^2N^2 2H^2S$ — так называемые флавеановая и рубеановая кислоты). Синеродистый водород соединяется с водородом в момент его выделения из серной кислоты цинком, образуя так называемый метиламин $CNH + 2H^2 = CH^3NH^2$. Циановая кислота соединяется в момент выделения с мочевиною, образуя так называемый биурет. Словом — все хорошо исследованные нитрилы способны вступать в разнообразные соединения, которые можно уподобить соединению их с водою. Так, известны многие соединения синеродистых металлов с другими синеродистыми металлами. В этом смысле можно выразиться, что двойная соль, например синеродистого калия и синеродистого серебра $KCNAgCN$, подобна амиду. Амид есть нитрил + вода. Синеродистый водород есть нитрил, следовательно и синеродистые металлы суть нечто подобное нитрилу. Этот нитрил может соединяться с водою, давать амид; но вместо того, чтобы соединяться с водою, он дает соединения с другими синеродистыми металлами. Аммиачные соли постояннее, чем нитрилы, оттого и немудрено, что двойные синеродистые металлы более постоянны, чем многие из простых. Те же, которые составлены таким образом, что содержат в себе три синерода, еще более постоянны; такова, например, желтая соль. Если нитрилы или циановые соединения способны соединяться с разнообразными другими веществами, то они могут и взаимно соединяться друг с другом. Если RCN соединяется с H^2O и $2H^2O$, с HCl, с $2H^2$ и др., то он может соединиться и с RCN и с 2RCN, а чрез такое соединение и получатся полимеры; из RCN произойдут $R^2C^2N^2$ и $R^3C^3N^3$. То же самое должно сказать и о циановой кислоте. Она есть также нитрил; соединившись сама с собою, вместо того чтобы соединиться с водою, она дает более постоянное вещество — дициановую кислоту, а чрез соединение еще с новым количеством того же вещества образует цианурoвую кислоту, которая будет, значит,

подобна в этом смысле аммиачной же соли, т. е. веществу еще гораздо более постоянному

Тот переход, который существует между синеродистым водородом, синеродистыми металлами и солями синеродистой кислоты, а также и всеми другими вышеупомянутыми соединениями, можно выразить, допустив, что в них находится остаток, состоящий из углерода и азота — синерод CN. Синильная кислота в этом смысле есть синеродистый водород, а циановая кислота есть гидрат синерода, точно так, как существует для хлора хлористый водород HCl и хлорноватистая кислота ClOH. Частица синерода должна соответствовать поэтому частице хлора, которая содержит в себе Cl^2, т. е. представляет хлористый водород, в котором водород замещен хлором. Точно так и свободный синерод должен представлять синильную кислоту, в которой водород замещен синеродом: C^2N^2 или CNCN. Этот состав как раз выражает, судя по вышесказанному, нитрил щавелевой кислоты, и действительно, щавелевоаммиачная соль и амид ей соответствующий (оксамид, стр. 600, 605,) при нагревании с фосфорным ангидридом, отнимающим воду, дают **синерод,** или **циан.** Это же самое вещество происходит из некоторых синеродистых металлов при простом их накаливании. В особенности пригодна для этой цели синеродистая ртуть (стр. 607), тем более, что она легко получается в чистом виде и весьма постоянна в отдельном состоянии. Если синеродистую ртуть нагревать, то она разлагается, подобно окиси ртути, на металлическую ртуть и синерод. Для этого разложения можно употреблять приборы совершенно сходные с теми (фиг. 33), какие употребляются для получения кислорода. При этом HgC^2N^2 распадается на Hg и C^2N^2. Для приготовления нужно брать совершенно сухую синеродистую ртуть, потому что в присутствии влажности она при накаливании дает аммиак, углекислоту и синильную кислоту. Вместо синеродистой ртути можно употреблять смесь совершенно сухой желтой соли и хлористой ртути; тогда в самой реторте происходит двойное разложение и образование синеродистой ртути. Синеродистое серебро также выделяет синерод при простом накаливании.

Это есть пахучий бесцветный и ядовитый газ, легко сгущающийся при охлаждении в бесцветную жидкость, не растворимую в воде и имеющую удельный вес 0.86. Она кипит около —20°, и потому в сильноохладительной смеси синерод может быть легко сгущен в жидкость. Его можно в жидком виде получить так же, употребляя тот способ, каким получается жидкий аммиак, нагревая в одной ветви прибора синеродистую ртуть (стр. 392). При —35° жидкий синерод застывает. Вода раство-

ряет этот газ в довольно значительном количестве, а именно до $4^1/_2$ объемов, спирт 23 объема. Но такие растворы непостоянны.

Синерод выдерживает жар довольно легко, не разлагаясь, но от действия электрических искр выделяет уголь, причем остается объем азота, равный объему взятого синерода. Заключая в себе уголь, синерод горит; цвет его пламени красновато-фиолетовый, что зависит от присутствия азота, все соединения которого сообщают пламени более или менее этот красновато-фиолетовый оттенок. При горении циана образуются углекислый газ и азот. Это происходит также в эвдиометре с кислородом и при действии синерода на многие накаленные окислы.

Его соответствие с синеродистыми металлами видно не только из того, что он образуется из синеродистой ртути, но также из того, что при накаливании с натрием и калием он с ними дает синеродистые натрий и калий, причем натрий и калий воспламеняются в синероде. Если пропускать синерод чрез раствор едкого натра, то происходит синеродистый натрий и синеродистонатровая соль: $C^2N^2 + 2NaHO = NaCN + CNNaO + H^2O$; но, впрочем, последняя соль легко разлагается, так же как и часть синерода подвергается более сложному изменению.

Подобным же образом он относится к аммиаку, но при этом получается еще большее количество побочных продуктов, которые, вероятно, представляют изомерные превращения синерода. Из этих изомерных превращений особенно обратил на себя внимание **парациан.** Это есть бурое вещество, имеющее состав синерода, образующееся при всех способах приготовления синерода, причем оно остается в остатке. Синеродистое серебро при слабом нагревании плавится, а при дальнейшем нагревании выделяет газ, причем смесь сильно разгорячается. Тогда в остатке получается значительное количество парациана. Замечательно при этом, что ровно половина синерода делается газообразною, а другая превращается в парациан. В остатке вместе с парацианом будет металлическое серебро, которое можно извлечь ртутью и потом азотной кислотой. Парациан в воде не растворим, чрезвычайно постоянен, и потому его реакции до сих пор мало исследованы. Вероятно, это есть один из полимеров синерода, может быть C^6N^6.

Мы видели, что соли органических кислот могут быть представлены как вещества, заключающие карбоксиловый остаток COOH. Одноосновные кислоты заключают один раз этот остаток, двуосновные два раза и т. д. Из этого можно вывести общее понятие о нитрилах, отвечающих органическим кислотам. Для примера возьмем одноосновные кислоты, заключаю-

щие углеводородную группу, соединенную с карбоксилом. Эту углеводородную группу назовем R. Она будет представлять состав углеводорода без одного H, замещенного карбоксилом. Так, например, бензойная кислота будет соединение фенила с карбоксилом, C^6H^5COHO. Если такую кислоту превратить в аммиачную соль, то получающаяся соль будет представлять состав $RCOONH^4$. Все аммиачные соли при накаливании, а в особенности при нагревании с веществами, способными отнимать воду, дают амиды, а амиды выделяют с фосфорным ангидридом еще воду и дают нитрилы; следовательно, нитрил будет содержать неизмененный углеводородный остаток R и синерод, RCN, потому что вода может выделиться только из карбоксилового остатка, заключающего кислород. Таким образом всякой органической кислоте соответствует нитрил RCN или синеродистое соединение. Нитрилы, значит, будут представлять углеродистые водороды, в которых водород замещен синеродом. Они могут быть получены из углеродистых водородов следующим путем, каким получаются из них и другие производные. Сперва водород замещают в углеводороде RH хлором, образуется RCl, а потом действуют полученным продуктом на синеродистый металл, например KCN. Хлор соединяется с металлом, а синерод становится на место хлора и получается нитрил $RCl + KCN = KCl + RCN$. Такие же нитрилы могут быть получены из аммиачных солей кислот, и они оказываются тождественными между собою. Нитрилы органических кислот обладают способностью реагировать при нагревании со щелочами и водой, так что выделяется аммиак и образуется соль соответственной кислоты. Это зависит от того, что нитрилы соответствуют аммиачным солям кислот. Так, разложение может быть выражено уравнением

$$RCN + KHO + H^2O = RCO^2K + NH^3.$$

При этом, значит, происходит обратное превращение нитрила в кислоту, точно так, как из синеродистого водорода происходит муравьиная, а из синеродистой кислоты угольная кислота. Значит, эти последние суть только низшие, простейшие члены целого ряда нитрилов или синеродистых соединений, описание которых составляет предмет органической химии.

Говоря об азотистых веществах, заключающих углерод, нельзя не остановиться на том, что углеродистым водородам соответствует и целый ряд так называемых сложных аммиаков или **аминов**, или искусственных алкалоидов. Эти вещества получаются из углеродистых водородов следующим способом: посредством соответственных спиртов получают углеродистые водороды, в которых водород замещен иодом, например соответственно углеводороду C^2H^6 получают из обыкновенного спирта иодистый этил C^2H^5J. Подобные вещества действуют при нагревании на аммиак, именно с ним соединяются. Происходит солеобразное вещество, подобное соединению аммиака с хлористым водородом и другими кислотами. Состав этого вещества будет в данном случае $NH^3C^2H^5J$. Если такое вещество, подобное нашатырю, нагревать со щелочью, то выделяется не аммиак, а к щелочи переходит иодистый водород и выделяется летучее вещество состава $NH^2C^2H^5$, т. е. аммиак, в котором водород замещен углеводородистым остатком C^2H^5. Можно не один, а последовательно все три пая водорода заместить этим остатком. Если взять, например, иодистый этил и присоединить его к получающемуся вышеописанным образом этиламину, то происходит соединение $NH^2(C^2H^5)^2J$. Это вещество, также солеобразное, распадается при действии щелочи на иодистый водород, переходящий к щелочи, и двуэтиламин $NH(C^2H^5)^2$. Подобным же образом можно получить $N(C^2H^5)^3$. Эти вещества, подобные аммиаку, суть летучие или газообразные соедине-

ния, или легко сгущающиеся в жидкость, или представляющие летучие жидкости, или, наконец, вещества нелетучие, иногда даже кристаллические. Некоторые из подобных веществ находятся и в природе. Например, в табаке заключается жидкость летучая, называемая никотином и имеющая состав $C^{10}H^{14}N^2$, также в хине заключается подобное же вещество, твердое, нелетучее. Все эти вещества обладают способностью, как аммиак, соединяться с кислотами и потому носят название алкалоидов, т. е. щелочных веществ, заключающих углерод и способных, как аммиак, соединяться с кислотами и давать соли. Число таких алкалоидов и их разнообразие увеличивается не только от того, что многие из них находятся в природе, но также и от того, что они получаются и разнообразными другими способами, описание которых входит уже в своей подробности в предмет органической химии.

Алкалоиды или амины получаются не только вышеописанным способом, но и несколькими другими. Из них способ Зинина имеет особенный теоретический и практический интерес.

Нитросоединения, например нитробензин (стр. 430) $C^6H^5NO^2$, под влиянием восстановляющих веществ, отделяющих водород (например железа и уксусной кислоты, сернистого водорода, дающего водород и серу), дают так аммиачные соединения, как азотная кислота в этих обстоятельствах дает аммиак. Так, нитробензин образует алкалоид, называемый анилином:

$$C^6H^5NO^2 + 3H^2 = C^6H^5NH^2 + 2H^2O.$$

Нитробензин — Выделяющийся водород — Анилин — Вода

Так анилин приготовляется в практике в больших количествах из бензина, образующегося (стр. 553) при сухой перегонке каменного угля. Приготовляют же анилин преимущественно для распространенных ныне синих, красных и разных других красок, носящих название анилиновых красок. Так, красную краску — фуксин или розанилин — готовят, действуя на анилин окисляющими веществами, например мышьяковой кислотою. Сам же анилин есть слабожелтоватая, иногда бурая жидкость, кипящая при 182°, мало растворимая в воде и немногим только более ее тяжелая.

Амиды, алкалоиды и нитрилы относят к аммиаку не только потому, что они образуются или как он, или при его содействии, не только потому, что многие из них обладают свойством аммиака вступать в соединения и дают при многих обстоятельствах аммиак, но также и потому, что они способны вступать во многие реакции, свойственные аммиаку. Так мы знаем (стр. 447), что аммиак с азотистою кислотою (например с азотною кислотою и окисью азота) дает азот. Так и амины и амиды с азотистою кислотою дают соответственный гидрат; например:

$$C^6H^5NH^2 + HNO^2 = C^6H^5HO + N^2 + H^2O,$$

Анилин — Азотистая кислота — Фенол — Азот — Вода

точно так как

$$NH^2H + HNO^2 = HHO + N^2 + H^2O.$$

Кроме амидов, нитрилов, алкалоидов и нитросоединений, между органическими или углеродистыми веществами находятся еще и многие другие виды азотистых веществ. Между ними наиболее замечателен разряд сложнейших углеродистых веществ, входящих в состав тела животных и расте-

ний и отличающихся своею большою изменчивостью. Это суть так называемые белковые вещества, о которых мы уже имели случай упоминать несколько раз. Они представляют довольно однообразный состав, а именно в большинстве случаев содержат 53% углерода, 7% водорода, 16% азота, около 2% серы и около 22% кислорода. Частичный состав и отношение по реакциям к другим органическим веществам до сих пор не известны для белковых тел по той причине, что эти вещества не кристаллизуются, весьма легко изменяются, не перегоняются и вследствие того не получаются в чистом состоянии, а при действии всяких реагентов легко подвергаются полному распадению, например изменяются от действия щелочей и кислот, от действия воздуха и солей, и потому представляют труднейший случай для точного изучения.

Выводы. Аммиак образует с углеродистыми кислотами RCOHO соли $RCONH^4O$, способные терять воду и образовать амиды $RCONH^2$ и нитрилы RCN, или синеродистые соединения. Последние во многих обстоятельствах обратно дают аммиак и кислоту.

Так, угольня кислота дает непостоянную среднюю соль $CO(NH^4O)^2$, превращающуюся в $CO^2 2NH^3$ и кислую соль $COHONH^4O$.

Смесь их образует обыкновенную углеаммиачную соль, получающуюся при сухой перегонке азотистых веществ и др.

Мочевина, находящаяся в моче, $CO(NH^2)^2$, есть карбамид, или угольный амид, а непостоянная циановая кислота HOCN есть нитрил углекислоты, потому они, разлагаясь, дают NH^3 и CO^2.

Муравьиной кислоте HCOOH отвечает HCN, синильная кислота, как нитрил, а щавелевой $(COOH)^2$ — синерод $(CN)^2$.

Синеродистый водород HCN есть слабая кислота. Ее соли MCN, или синеродистые металлы, получаются из азотистых веществ при нагревании с углем и щелочью. Синеродистая ртуть при накаливании дает синерод, а синеродистый калий, окисляясь, дает синеродистокалиевую соль KCNO.

Все синеродистые соединения обладают способностью соединяться (а именно соединяются с одною и двумя частицами на пай синерода CN, потому что он образуется из RCO^2NH^4 через отнятие $2H^2O$) с водою (дают аммиачные соли, как нитрилы), с различными кислотами, друг с другом (оттого легко образуются двойные синеродистые металлы) и даже подвергаются полимерии.

В нитрилах можно принять существование остатка — циана, или синерода, CN, как в кислотах — карбоксила COOH, или признаются как остатки HO, CH^3, NO^2, NH^4 и др.

В то же время нитрилы суть аммиачные производные, как и многие другие углеазотные соединения.

В аммиаке можно последовательно замещать водород углеводородными остатками, чрез что получаются алкалоиды, способные, как аммиак, соединяться с кислотами.

Девятнадцатая глава

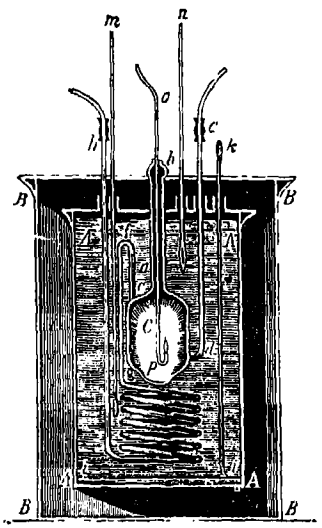
ГОРЕНИЕ

Углерод и его соединения с водородом и кислородом, извлекаемые преимущественно из растений и их ископаемых остатков, употребляются в практике для нагревания, освещения и отопления, причем происходит процесс горения этих веществ. Важное значение этих способов дает право остановиться на них с некоторым вниманием. Когда горят уголь и водород в отдельности, тогда явления, сопровождающие такое горение, нам известны: уголь горит без пламени, требует для зажигания почти краснокалильного жара; водород горит бледным пламенем, воспламеняется легко. Для полного сожигания 1 части водорода требуется 8 частей кислорода, а следовательно около 35 весовых частей воздуха, или на 1 г (или почти на 12 л) сгоревшего водорода расходуется около 30 л воздуха при обыкновенных температуре и давлении, если бы весь кислород последнего пошел для образования воды. Для сожигания 1 г углерода требуется $2^2/_3$ г кислорода, следовательно воздуха около 12 частей по весу, или на 1 г углерода около 10 л воздуха при обыкновенных температуре и давлении. При полном горении 1 г углерода развивается около 8000 единиц тепла, а при горении 1 г водорода около 34 000 единиц тепла. Углерод, сгорая, может давать окись углерода или углекислый газ — при избытке кислорода и возвышенной температуре. Водород же дает только одну степень окисления. Вот данные, которые нужно принимать прежде всего во внимание, рассматривая всякий процесс горения вещества, составленного из углерода и водорода.

При соединении 1 весовой части кислорода с $^1/_8$ части водорода развивается около 4300 единиц тепла, а при соединении 1 части кислорода с $^3/_8$ части углерода выделяется около 3000 единиц тепла. Когда горит уголь, то из твердого тела получается газ, следовательно часть тепла, отделяюще-

гося при химическом соединении, идет на перемену физического состояния, а потому теплоты при горении угля отделилось бы больше, если бы уголь был в виде газа, как водород, следовательно эти оба элемента относительно отделения тепла при горении почти одинаковы, подобно, например, цинку и водороду (стр. 290).

Для определения количества тепла, отделяющегося при горении (одной весовой части, например грамма) данного тела, определяют, на сколько градусов нагревается вода (взятая в том же количестве, как и тело, в действительности же она берется в количестве гораздо большем против веса тела, но тогда число наблюденных градусов делится на вес воды), которой будет передано все тепло, развивающееся при горении. Для этого употребляется прибор, изображенный на фиг. 118, называемый **калориметром.** Он состоит из тонкого полированного (чтобы наименее испускал тепла) металлического сосуда *AA*, окруженного пухом или другим худым проводником тепла и внешним металлическим сосудом *BB*. Это необходимо для того, чтобы тепло из сосуда *A* терялось по возможности в малом количестве; но все-таки некоторая потеря происходит, и предварительными опытами определяется величина такой потери (взяв теплую воду и определяя ее охлаждение в определенное время), что вводится в виде поправки в результат наблюдения. В сосуд *A* налита вода, которой передается тепло от горячего тела. *Мешалка kll* дозволяет уравнивать теплоту всех слоев воды, а термометры *m* и *n* — определять температуру воды. Тепло, развивающееся при горении, передается, конечно, не одной воде, но и всем частям аппарата. Предварительно определяют, какому количеству воды соответствует все количество тех предметов (стенок, трубок и т. п.), которым передается тепло, и этим способом вводится другая важнейшая поправка в калориметрические определения. Для самого сожигания служит сосуд *C*. Сожигаемое (зажженное) вещество вводится чрез трубку *ab*, которая потом плотно запирается. На нашем рисунке



Фиг. 118. Калориметр Фавра и Зильбермана, служащий для определения тепла, отделяющегося при горении. 1/8.

изображено то расположение прибора, когда сожигается газ, проводимый по трубке *op*. Кислород, необходимый для горения, вводится в *C* трубкою *cd*, а продукты горения или остаются в сосуде C (жидкие и твердые), или уходят по трубке *efgh* в прибор, где легко определить и их количество, и их свойства. Таким образом развивающаяся при горении теплота передается стенкам сосуда *C* и газам, в нем образующимся, а эти отдают ее воде сосуда *AA*.

Этим способом Фавр и Зильберман определили, между прочим, величины, приведенные в прилагаемой таблице.

Горящее тело		Продукты горения	Развивается единиц тепла		
			на одну часть взятого тела	на одну весовую часть кислорода	на весовое количество, означенное формулою (в тыс.)
Водород	H^2	H^2O	34 462	4308	H^2 69
Окись углерода	CO	CO^2	2 403	4205	CO 67
Болотный газ	CH^4	CO^2 и H^2O	13 063	3266	CH^4 209
Маслородный газ	C^2H^4	CO^2 и H^2O	11 858	3458	C^2H^4 332
Терпентинное масло	$C^{10}H^{16}$	CO^2 и H^2O	10 852	3294	$C^{10}H^{16}$ 1476
Древесный спирт	CH^3HO	CO^2 и H^2O	5 307	3538	CH^3HO 170
Обыкновенный спирт	C^2H^5HO	CO^2 и H^2O	7 184	3442	C^2H^5HO 330
Уксусная кислота	$C^2H^4O^2$	CO^2 и H^2O	3 505	3286	$C^2H^4O^2$ 210
Стеариновая кислота	$C^{18}H^{36}O^2$	CO^2 и H^2O	9 716	3317	$C^{18}H^{36}O^2$ 2759

Даже из этой небольшой таблицы можно видеть, что при горении кислородных соединений отделяется почти столько же тепла, как и при горении углеродистых водородов, которым они соответствуют. Действительно, частица (28 частей) маслородного газа C^2H^4 и частица обыкновенного спирта (46 частей) C^2H^6O развивают почти одно количество тепла: 322 и 330 тыс. единиц тепла, что зависит от того, что спирт отличается от маслородного газа только элементами воды. Точно так уксусная кислота $C^2H^4O^2$ отличается от болотного газа CH^4 только элементами сгоревшей углекислоты, а потому частичные количества (но неравные весом, а именно 16 частей болотного газа и 60 частей уксусной кислоты) обоих веществ развивают почти одно количество тепла, что видно в последнем столбце предыдущей таблицы (числа 209 и 210 тыс. единиц тепла). Значит, при соединении CO^2 с CH^4, как при соединении H^2O с C^2H^4, тепла почти не выделилось и не поглотилось, — иначе была бы разность. Представим себе, что при соединении CO^2 с 16 весо-

выми частями CH^4 отделилось бы хоть 20 тыс. единиц тепла. Тогда в происшедшем теле —уксусной кислоте — было бы меньше тепла. При горении ее из CO^2, как сгоревшего тела, не выделилось бы тепла, а из CH^4 выделилось бы 209 тыс. единиц тепла, но уменьшенных на 20 тыс. единиц тепла, потому что сперва должно было бы произойти распадение составных частей, которое должно было бы поглощать 20 тыс. единиц тепла, а потому в результате не могло бы отделиться столько же тепла, как и при горении болотного газа. Так как действительные числа близки, то CO^2 с CH^4 соединились без (или почти без) отделения тепла, даже, вероятно, с поглощением тепла, хотя и назначительным, потому что CH^4 дает 209, а CH^4CO^2 дает 210 тыс. единиц тепла.

Подобное же явление, хотя не столь точно, замечается при соединении углерода с водородом. Углеродистый водород выделяет почти столько же тепла, сколько отделяет уголь и водород, в нем заключающиеся. Так, одна весовая часть болотного газа состоит из $^1/_4$ водорода и $^3/_4$ углерода. $^1/_4$ часть по весу водорода выделяет $8^1/_2$ тыс. единиц тепла, а $^3{}_4$ угля выделяют 6 тыс. единиц тепла, следовательно отдельно взятые элементы (заключающиеся в 1 весовой части) болотного газа отделяют около $14^1/_2$ тыс. единиц тепла, а в действительности одна часть болотного газа выделяет 13 тыс. единиц тепла. Значит, при соединении угля с водородом, если и отделяется тепло, то в малом количестве (на 1 весовую часть болотного газа не более $1^1/_2$ тыс единиц тепла).

Таким образом по количеству углерода, водорода и кислорода, заключающихся в горючем теле, мы можем весьма близко вычислить количество тепла, им развиваемое, зная, что кислород, заключающийся в теле, можно принять содержащимся в виде CO^2 или в виде H^2O. Положим, например, что нам дано вещество, содержащее в 100 частях 16 частей кислорода, 4 части водорода и 80 частей углерода. Кислород примем в виде воды, следовательно на 16 частей кислорода 2 части водорода будут в виде воды. Для горения останется 2 части водорода, которые отделят около 69 тыс. единиц тепла, и 80 частей углерода, которые отделят 640 тыс. единиц тепла (принимая, что уголь даст 8 тыс. единиц тепла), следовательно 100 частей нашего горючего отделят около 709 тыс. единиц тепла и одна часть около 7 тыс. единиц тепла. То же можно вычислить, приняв, что кислород находится в виде углекислого газа. На 16 весовых частей кислорода в нем будет 6 весовых частей угля, следовательно для горения останутся 4 части водорода и 74 части углерода. Они дадут 138 + 592 или 730 тыс. единиц тепла,

следовательно одна весовая часть тела даст около 7 тыс. единиц тепла. Зная, что состав дерева подходит близко (стр. 504) к содержанию 15% воды, 1[%] золы, 1[%] азота, 36[%] кислорода, 5[%] водорода и 42% углерода, легко вычислить, что гореть в нем могут только 42 части угля (развивающие около 336 тыс. единиц тепла) и $^1/_2$ части водорода (развивающие около 17 тыс. единиц тепла), потому что на 36 частей кислорода требуется для образования воды $4^1{}_2$ части водорода, а потому при горении 100 частей дерева может отделиться не более 350 тыс. единиц тепла, или одна весовая часть дерева разовьет менее 4 тыс. единиц тепла. В пользу пойдет еще меньше, потому что много тепла поглотится в скрытом виде водяным паром. Из 100 частей дерева произойдет около 45 частей воды. Если мы будем, например, жечь дерево под паровым котлом для превращения воды в пар, то очевидно, что пары воды, заключающиеся в продуктах горения, не сгустятся при нагревании, — ведь нагреваемый предмет сам имеет температуру выше той, которая для того требуется, а потому все скрытое тепло испарения водяных паров останется в дыме без всякой пользы (даже к большому вреду, — в трубе надо иметь высокую температуру, иначе в ней будет сгущаться вода, а потому потребуется тепло и топливо для нагревания трубы выше 100°), поэтому его нужно считать потерянным. На каждую весовую часть воды теряется в этом виде около 500 единиц тепла, следовательно на 45 частей воды около 23 тыс. единиц тепла, а потому 100 частей горящего сухого дерева дадут только около 360 тыс. единиц тепла, а одна весовая часть около $3^1/_2$ тыс. единиц тепла, если считать, что одна весовая часть угля или кокса даст 8 тыс. единиц тепла. Так по среднему составу каменного угля (стр. 517) можно определить, что он дает немногим только меньше, чем уголь древесный. Такие теоретические числа, выражающие **нагревательную способность** разных видов горючего, весьма близко выражают их действительное относительное достоинство как топлива. Для проверки чисел, полученных этим путем, сделаны были опыты в размере технических производств, определялось количество воды, испаряющейся при сожигании одной весовой части топлива, и найдено для одного котла и при одном и том же устройстве следующее количество испаряющейся воды (имеющей температуру 0°): для дерева (сухого) 4.44 (для сырого 3.68), для каменного угля 7.39, для древесного угля 7.59 части воды на одну часть топлива. Если бы все тепло передавалось для испарения, если бы оно не терялось в виде дыма, лучеиспускания и проч., то одна часть угля испарила бы $\frac{8000}{600}$, около 13 ча-

стей воды, имеющей 0°. Указанные числа для дерева, каменного и древесного углей относятся между собою почти точно так, как те теоретические числа, какие выше найдены для нагревательной способности этих горючих материалов. Поэтому дерево даст только половину тепла, развиваемого равным весом каменного угля, и потому как топливо в два раза менее ценно, чем каменный уголь.

Фиг. 119. В пламени свечи часть *aa'* содержит пары и продукты разложения; в яркой части *efg* горение началось, выделены частицы угля, а в бледной *bcd* горение кончается.

Вышеуказанное определение нагревательной способности горючих материалов составляет первое важнейшее сведение, необходимое для понимания практических применений топлива. Прежде чем говорить о других сторонах этого предмета, опишем некоторые частности, относящиеся до горения сложных углеродистых веществ, потому что и они имеют свое важное значение для практики. Остановимся прежде всего над устройством пламени. Образование его совершается при горении большей части тел, а значение иногда весьма важно, особенно в тех видах употребления топлива, когда нагревание именно производится в разных частях пламени. Для большей ясности мы опишем первоначально спокойное пламя свечи или другое ярко светящее пламя.

В **пламени** можно различать отдельные части с большею или меньшею резкостью. То место в пламени, где притекают горящие пары или газы, не светится, потому что оно еще имеет низкую температуру и в нем процесс горения не совершается. Это есть пространство, окружающее в свече светильню; в газовом рожке это есть пространство около самого выходного отверстия для газа. В свече горючие пары и газы образуются чрез действие жара на расплавленное сало или стеарин, поднявшиеся в светильне и накаливаемые высокою температурою пламени. Чрез действие жара твердое или жидкое органическое вещество здесь, как и в других случаях, разлагается, образуя продукты сухой перегонки. В центральной части пламени свечи и находятся эти продукты; их можно оттуда и извлечь, если только поместить в эту часть пламени конец трубки какого-либо аспиратора (стр. 205) и вытягивать из этой части пламени пары и газы для исследования. Воздух притекает к пламени снаружи, не имея возможности смешиваться с парами и газами во всех частях пламени; следовательно, в наружной части пла-

мени количество притекающего кислорода будет больше, чем во всех внутренних частях пламени. Но, по диффузии, кислород, притекающий к горящему телу, проникает внутрь пламени, конечно вместе с азотом, когда горение совершается в обыкновенном воздухе. Горючие пары и газы соединяются с этим кислородом, отделяют значительное количество тепла и производят то накаливающее действие, которое столь необходимо как для продолжения горения, так и для разрушения остальных частей вещества, назначенного для горения. Идя от наружной, горящей оболочки пламени к внутренней, мы встречаем, очевидно, части более и более холодные, в которых горение менее и менее полное, вследствие недостатка притекающего кислорода. В этих промежуточных, если можно назвать, частях пламени находятся как продукты разложения органического вещества, так и кислород отчасти в свободном состоянии, потому что температура, развивающаяся при горении водорода и углерода органического вещества, столь высока, что самые продукты горения при этой температуре отчасти разлагаются. Мы видели, что вода при температуре выше 1200° уже разлагается; следовательно, и в пламени часть водорода, а следовательно и часть кислорода, который с ним может соединиться, должны находиться в свободном состоянии. Если мы представим себе только, что часть водорода будет находиться в свободном состоянии, то и часть углерода должна находиться в том же виде в пламени, потому что при прочих равных условиях углерод должен по своей трудной воспламеняемости сгорать после водорода, и мы это видим в действительности при горении различных углеводородов. Большинство углеводородов, в особенности, например, такие, которые содержат много углерода, например нафталин, горят даже в кислороде с выделением копоти. Водород сгорает, но углерод остается несгоревшим, по крайней мере отчасти. Вот этот-то свободный уголь и составляет причину яркости пламени. В доказательство того, что внутри пламени находится смесь, еще способная к горению, можно произвести следующий опыт. Из середины пламени горящей в воздухе окиси углерода можно извлекать часть газов водяным аспиратором. Для этого (как делает Девилль) по металлической трубке пропускают воду, а в стенке этой трубки делается тонкое боковое отверстие, и это-то отверстие вставляется в пламя. При движении воды по трубке чрез отверстие будут входить газы пламени; они будут перерываться столбами воды, идущей по трубке, и уноситься вместе с нею в прибор для исследования. Оказывается, что во всех частях пламени, получающегося при горении смеси окиси углерода с кислородом, находится еще

часть этой смеси несгоревшею. Исследования Девилля и Бунзена показали, что при взрыве смеси водорода и окиси углерода с кислородом, даже в замкнутом пространстве, при определенной температуре никогда не совершается полного горения. Если в замкнутом пространстве заключить два объема окиси углерода или водорода с одним объемом кислорода, то при взрыве давление не достигает той величины, какую имело бы оно, если бы сразу происходило полное горение. Можно вычислить, что в этом случае, взявши водород, давление должно достигать до 26 ат, а при горении окиси углерода до 23 ат. В действительности же прямые опыты показали, что при смеси окиси углерода с кислородом давление не превышает 10 ат, а при взрыве водорода с кислородом $9^1/_2$ атмосфер.

Объяснить себе это можно только тем, что при взрыве не сразу весь кислород соединяется с горючим веществом. По величине давления, развивающегося при этом, можно даже определить количество сгоревших газов, зная отделяющееся при горении тепло и теплоемкость всех происходящих и действующих частей, а также, следовательно, и температуру горения, а потому и давление, которое может развиваться вследствие того накаливания, какое происходит чрез отделение тепла. Оказывается, что при смешении окиси углерода с кислородом развивается температура не выше 3000°, тогда как она должна была бы быть почти 9000°, если бы происходило полное горение. При взрыве гремучего газа, полученного из водорода и кислорода, развивается температура не выше 2800°, тогда как, если бы горение было полное, она должна была бы достигать 10 000°[1] (Цельсия). Тогда одна треть, и притом почти ровно треть, газов при этом сгорает; остальные две трети при температурах, развивающихся при взрыве, не могут соединяться. Они, значит, при полном горении сперва остаются в несоединенном виде, а потом, только при большем охлаждении, происходит их взаимное соединение. Значит, подмесь продуктов горения к взрывчатой смеси препятствует горению остальной массы, способной гореть. Подмесь углекислого газа мешает окиси углерода сгорать. Точно так же мешает и всякий другой постоянный газ, подмешанный к смеси. Мы даже видели (стр. 247), что при известном количестве подмешанного газа горение или взрыв не совершается. Если искусственно смешать один объем кислорода с двумя объемами окиси углерода, то температура горения, конечно, будет еще меньше, подмесь

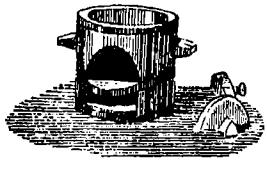
[1] Взрыв с воздухом показывает, что при правильном отношении окиси углерода и воздуха температура горения не превышает 2000°. То же самое относится до горения водорода в воздухе.

негорючего газа относительно продуктов горения еще больше, чем в обыкновенном случае при нормальном смешении, могущем подвергнуться полному горению, но тогда горение будет полнее (по причине низшей температуры); останется не $^2/_3$ свободной или несгоревшей окиси углерода, а только $^1/_2$; точно так же останется $^1/_2$ кислорода свободным. Подобного рода определения показали, что при температуре около 3000° остается две трети несоединенного кислорода, а при температурах от 1000 до 2500° половина окиси углерода и половина кислорода остаются свободными; следовательно, между 1000 и 2500° смесь окиси углерода и водорода представляет следующий состав: на два объема водяного пара или углекислого газа в ней находится два объема водорода или окиси углерода и один объем кислорода, тогда как при высшей температуре на один объем воды или окиси углерода находится два объема свободного водорода и один объем свободного еще кислорода. Следовательно, даже при взрыве гремучих смесей не сразу происходит горение всех составных частей. Сперва получается температура не выше 3000° и остается две трети несоединившихся веществ; когда температура падает до 2000°, происходит новое соединение, но все-таки еще остается половина свободного кислорода и свободного горючего газа, водорода или окиси углерода. При еще более низких температурах количество сгоревших веществ по отношению все увеличивается и увеличивается, и таким образом только постепенно горение достигает окончания.

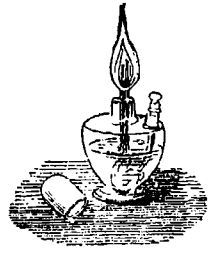
Следовательно, если мы представим себе атомы горючего тела и кислорода, то должно думать, что при температуре около 3000° существует равновесие между двумя несгоревшими атомами и одним сгоревшим: $H^2 + O$; H^2O и $H^2 + O$ образуют группу, не изменяющуюся при этих высоких температурах. При температуре около 2000° группировка представляется в виде $H^2 + O$ и H^2O. Это показывает, что во всяком пламени должны находиться во всех частях его и горючие и сожигающие элементы, т. е. кислород, углерод, окись углерода, водород, углекислый газ, вода и, вероятно, углеродистые водороды. Следовательно, **нет возможности достичь сразу полного горения;** оттого-то, между прочим, и происходит пламя. Нужно известное пространство, в котором температура в разных частях была бы не одинакова. В этом пространстве разные количества составных частей подвергаются последовательному сгоранию или охлаждаются от влияния соседних предметов, и только там, где пламя кончается, кончается и горение. Если бы можно было сосредоточить горение в одну точку, то тогда температура

была бы несравненно выше, чем при тех обстоятельствах, которые имеются в действительности. Оттого немудрено, что при горении веществ пламенем являются копоть и дым. Они должны находиться в пламени, потому что полного горения, по предыдущему, сразу быть не может: сперва должно быть накаливание и только при известном понижении температуры существует полное сгорание. Но если это понижение сделать быстро, горение произойти не успеет, и оттого часть несгоревших веществ выделится в виде продуктов разложения, именно в виде **дыма**, содержащего уголь и другие несгоревшие продукты сухой перегонки. Оттого-то, помещая в пламя холодный предмет, мы замечаем осаждающуюся на нем копоть. Движение воздуха производит в лампах и свече, как известно каждому, появление копоти уже потому, что способствует охлаждению. Дым печной содержит копоть, осаждающуюся на холодных частях трубы вследствие того, между прочим, что для произведения горения необходимо устраивать тягу и возможно быструю, а от этой тяги недогоревшее пламя вдруг переходит в более холодные части трубы, быстро охлаждается и теряет чрез то способность догореть. При низкой температуре нет воспламенения, при высокой горение не идет сразу до конца. Ни низкая температура ни высокая степень жара не могут пособить полному сгоранию; ему помогает только последовательный переход от высоких температур к низшим, но не быстрое охлаждение. Так, при топке печей, особенно заводских, часто замечается большое количество дыма, если от быстрой тяги воздуха уносятся и быстро охлаждаются продукты сухой перегонки. Конечно, неполное горение может зависеть не только от охлаждения ниже температуры воспламенения, но также и от других причин, например от недостатка кислорода, потребного для горения, или от недостаточно полного смешения кислорода с продуктами сухой перегонки. Значение недостатка кислорода само собою понятно, отсутствие же достаточного смешения с кислородом или воздухом может случиться тогда, когда струя воздуха, притекающая к горящему телу, будет встречать препятствие в большой массе или в большой струе продуктов сухой перегонки. Если эту одну большую струю горючих паров и газов разбить на несколько частей, сделать более тонкою, то перемешивание будет совершеннее и горение полнее. Для этой-то причины в печах устраивают колосники. В обыкновенной печи воздух, потребный для горения, входит в одно широкое отверстие печи. Его избыток содействует охлаждению и движется, не перемешиваясь с пламенем, поверх него, стремясь от нагревания в трубу, отдельно от газов, заключающихся в пламени.

Если же приток воздуха сделать чрез нижнюю часть топки, а именно чрез решетку, т. е. колосники, то ряд струй воздуха будет перемешиваться со струями образующихся паров и газов, и смешение будет совершеннее; горение произойдет более полное. В обыкновенных лампах достигают полного горения, только имея пламя незначительной толщины. Для этого нередко впускают в середину пламени струю воздуха, чтобы дать возможность ему совершеннее смешиваться с продуктами горения. Газовое пламя, выпущенное из широкого отверстия, длинно и коптит вследствие того, что колеблется и охлаждается, тогда



Фиг. 120. Глиняная жаровня, употребляемая в лабораториях, для нагревания углем, лежащим на решетке. $^1/_{20}$.



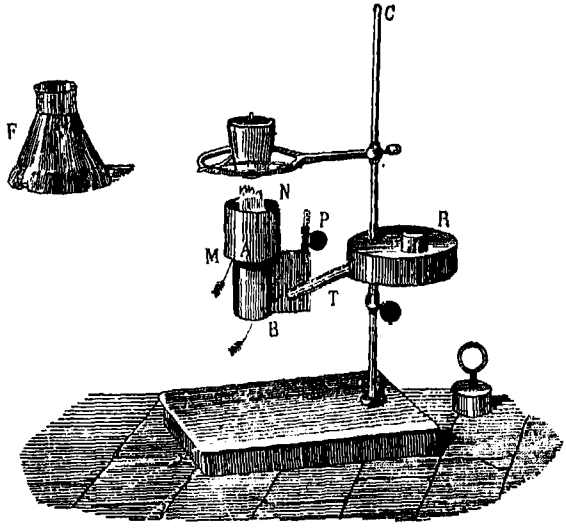
Фиг. 121. Обыкновенная стеклянная спиртовая лампа с пробкой для вливания спирта и колпачком для тушения. $^1/_{10}$.

как выпущенное из тонкого и узкого отверстия подвергается полному горению и, вследствие высшей температуры, развивающейся при этом, светит ярче, дает больше света. Однако и здесь должно держаться определенной, средней, выгоднейшей величины отверстия, выпускающего газ, потому что самое малое отверстие может выпустить только очень мало газа, пламя получится очень тонкое, воздух легко проникнет во все его части, выделения угля и высокой температуры не будет, оттого пламя будет бледное. Это можно видеть во всяком газовом рожке. Уменьшая приток газа, можно достичь того, что получится малое, синее, несветящееся и некоптящее пламя и не дающее притом высокой температуры.

Устройство стекол над пламенем горящих ламп служит не только для того, чтобы учредить правильную, равномерную и сильную тягу воздуха, но также и для того, чтобы устранить временное охлаждение пламени при его колебаниях и чрез то устранить возможность неполного горения. Этими способами достигают при освещении полного сгорания. При спокойном горении температура пламени изменяется в соседних частях

последовательно, и чрез то может быть достигнуто при достаточном доступе воздуха полное сгорание. Если воздуха будет впущено много, произойдет излишнее охлаждение, а оттого пламя не будет ярко, и оно может коптить, как при недостаточном притоке воздуха.

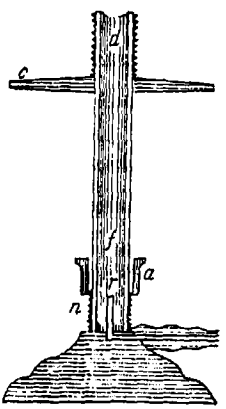
Температура в разных частях пламени должна быть, судя по предыдущему, различная. Внизу, в нижних частях, она будет ниже, чем в верхних, а в самых верхних, для окончатель-

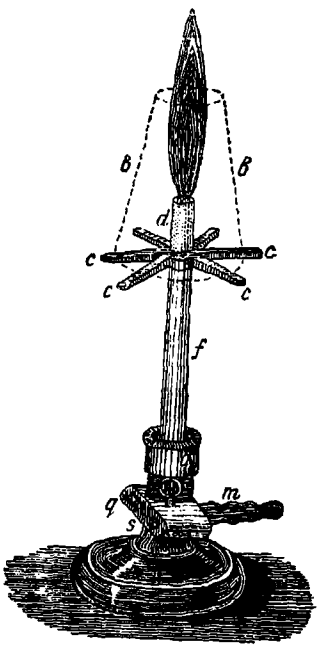


Фиг. 122. Спиртовая лампа (латунная) с двойным притоком воздуха (*A* и *B*) снаружи и внутрь пламени. В *R* спирт, который течет по *T* в горелку, фитиль которой движется посредством колесика *P*, что служит для увеличения или уменьшения пламени. Железный цилиндр *MN* (или *F*) устанавливает тягу. $^1/_{10}$.

ного сгорания, она должна опять понижаться; следовательно, в некоторой части пламя должно иметь наивысшую температуру. Такое различие температуры в разных частях пламени особенно резко можно наблюдать в той газовой горелке, какая употребляется не для освещения, а для нагревания. Для освещения нужно так устраивать пламя, чтобы в нем при горении выделялись угольные частицы, потому что они-то и светят. Если бы горение совершалось без выделения угольных частиц, то пламя получалось бы бледное. Для нагревания, напротив того, выделение таких угольных частиц вредно, потому что такие уголь-

ные частицы на нагреваемом предмете осаждаются, покрывают его копотью, а слой копоти препятствует передаче тепла и портит нагреваемые предметы. Поэтому-то для нагревания в химической практике употребляют такие виды пламени, которые не дают копоти. Обыкновенный спирт, сгорая, как известно каждому, не дает копоти, дает пламя бледное и потому пригоден для этой цели. Также было бы пригодно пламя водорода. С обыкновенным светильным газом можно достичь отсутствия





Фиг. 123 и 124. Разрез и общий вид газовой горелки Бунзена для нагревания. Газ входит по резиновой трубке, надетой на трубку *m*, и чрез тонкие отверстия *r* входит в трубку *df*. Воздух входит чрез отверстия *n* и в *df* смешивается с газом; смесь зажигается поверх трубки. Отверстия *q*, *s* служат для укрепления лампы на поддерживающей вилке. Навинчивая часть *a*, можно уменьшать приток воздуха. На звездочку *cc* ставится конус *bb*, для того, чтоб пламя не колебалось. $^1/_2$.

образования копоти, если газ предварительно смешивать с воздухом или получить уже чрезвычайно тонкую струю газа. Весьма маленькое газовое пламя, едва-едва теплящееся, бледно, потому что смешение с воздухом при такой тонкой струе газа полное, и горение угольных частиц совершенное во всех частях пламени. Чтобы достигнуть этого же самого смешения воздуха с горючим газом, препятствующего осаждению угольных частиц, можно вдувать или каким-либо образом заставлять

входить воздух в самую массу газа прежде его горения. Этого достигают в обыкновенной **газовой лампе,** употребляющейся в химической практике таким образом, что над отверстием, выводящим газ тонкими струями, ставят трубку с боковыми отверстиями, могущими вводить воздух. Вытекающий газ увлекает с собою и струю воздуха, и в трубке, поставленной над тонким отверстием, выпускающим газ, происходит смешение газа с воздухом, так что в пламя уже приходит смесь, содержащая воздух, оттого и не коптящая. При этом, сверх той выгоды, что не выделяется копоти, получается еще то важное преимущество, что пламя укорачивается, для горения не требуется притока излишнего воздуха и вследствие того температура пламени повышается. Если впустить очень много воздуха, то часть тепла, развивающегося при горении, будет передаваться этому воздуху, и он таким образом понизит температуру горения. Лампы, назначаемые для нагревания, должны быть, значит, так устроены, чтобы между отверстием, приводящим газ, и тем, которое вводит воздух, было надлежащее соотношение. При малом отверстии для притока воздуха пламя уже коптит, при излишнем притоке воздуха пламя будет менее жарко и нагревание менее совершенно. Оттого в газовых горелках, назначаемых для нагревания, нужно иметь возможность регулировать и количество притекающего газа (для чего обыкновенно служит кран газопроводной трубы) и количество воздуха (для чего в лампе фиг. 123 служит часть *a*), входящего для его сожигания. Иногда при горелке устраивают такой кран, который сразу увеличивает и уменьшает приток воздуха и газа.

В практике горение углеродистых веществ в воздухе употребляется преимущественно с двоякою целью: для нагревания и для освещения. В том и в другом случаях необходимо по возможности полное горение; но при нагревании не стремятся получить яркого пламени, а только полное горение, тогда как при освещении первую задачу составляет получение яркого пламени. В том и в другом случаях для полного горения необходимо, чтобы количество притекающего воздуха было надлежащее, достаточное для полного сожигания, но не превышающее это количество в значительной мере. Приток излишнего воздуха содействует охлаждению, а вследствие того может понизить температуру до того, что часть вещества не подвергнется полному горению. Нужна определенная мера притока воздуха как для освещения, так и для нагревания, и это-то составляет самую важную задачу в устройстве снарядов, назначенных как для нагревания, так и для освещения. При нагревании нужно стараться достичь возможно полного смешения

и возможно равномерного распространения струй воздуха и массы горючих веществ, чтобы устранить возможность неполного сожигания. От этой-то причины, между прочим, устранения дыма в печах при топках (преимущественно паровых котлов) достигают проще всего, впуская в печь струи сильно нагретого пара в направлении, пересекающем пламя. Эта пересекающая струя пара заставляет перемешиваться воздух и горючие газы в совершенстве и этим самым приводит их к полному горению. Устройство колосников, возможно узкого проходного отверстия для пламени и плотный запор для отверстия, чрез которое кладут топливо, — вот те первые средства, которыми стараются достичь при отоплении полного смешения воздуха с горючими веществами. При освещении такое полное смешение не только не полезно, но и вредно, потому что при нем не будет яркого пламени. Здесь нужны только приток надлежащего количества воздуха и, притом, горение в возможно ограниченном пространстве, чтобы получить в этом пространстве наивысшую возможную температуру.

Применение горения для нагревания каких-либо предметов может быть разделено на два главных вида: в одном случае стремятся получить возможно высокую температуру, в другом случае желают воспользоваться наибольшим количеством тепла, развивающегося при горении. Однако в этом последнем случае температура горения должна быть повышена до возможно значительной меры без излишней траты горючего материала, потому что только при известной температуре горение может быть полное, иначе часть горючих газов легко будет ускользать от горения вследствие охлаждения. Притом передача тепла совершается при прочих одинаковых условиях тем скорее, чем разность температур значительнее. Вследствие того, если пламя будет иметь низкую температуру, оно не будет успевать отдавать столько тепла, сколько в том случае, когда, заключая то же количество единиц тепла, оно будет иметь высшую температуру. Достичь высокой температуры при горении можно только при соблюдении того непременного условия, чтобы количество воздуха, притекающего к топливу в единицу времени, соответствовало количеству топлива, сгорающего в то же время. Если количество притекающего воздуха будет слишком велико, то для нагревания его израсходуется очень много теплоты и вследствие того температура понизится. Оттого-то первым условием для правильного устройства нагревательных снарядов служит соразмерность притока воздуха с количеством сожигаемого топлива. В обыкновенных печах, имеющих трубы и отверстия, вводящие воздух, количество воздуха, притекающего к топливу, зависит прежде всего от величины отверстий между колосниками, т. е. между теми железными или чугунными решетками, на которые кладется топливо; во-вторых, оно зависит от вышины и поперечного сечения трубы, выводящей дым. **Тяга печи**, как должно быть известно читателю, зависит от разности в весе воздуха, помещающегося в дымовом канале, и такого же столба воздуха атмосферного. Чем больше вышина и диаметр трубы, тем больше количество воздуха, притекающего к топливу. От величины трубы зависит быстрота тока, а от величины отверстия трубы зависит количество воздуха, могущего проходить чрез него. Если бы только эти

обстоятельства имели влияние на тягу воздуха, то весьма легко было бы вычислить быстроту притока воздуха к топливу, основываясь на законах падения тел, потому что в двух сообщающихся столбах воздуха (одного, находящегося в трубе, и другого в наружном воздухе) перемещение основывается на законах падения тел. Но вычисляемая в этом предположении скорость тока дыма оказывается в три, четыре и более раз превышающею действительную быстроту течения воздуха в трубе. Это зависит от тех сопротивлений и того трения, которые встречает движущаяся струя воздуха, проходя чрез колосники, топливо и чрез разные обороты в трубах. Вследствие этого усложняется законность тока воздуха. Прямые наблюдения показывают, что в трубах, имеющих высоту больше, чем 15 м, быстрота тока изменяется чрезвычайно мало с увеличиванием высоты. Ее можно принять равною 3 м в секунду при высоте около 10 и более метров. При меньших высотах быстрота тока пропорциональна вышине трубы, а количество почти всегда пропорционально величине отверстий. На этом основании можно практически вычислить размеры трубы в печи, когда известно то количество воздуха, которое потребно ввести для правильного действия печи. Чтобы узнать количество воздуха, потребное для сожигания, нужно знать количество топлива, назначенного для сожигания. Чтобы узнать количество топлива, потребного для сожигания в единицу времени, нужно знать количество тепла, которое должна доставить данная печь в известное время. Положим, требуется в течение секунды образовать 0.5 кг водяного пара; мы знаем уже (стр. 120), что в этих 0.5 кг водяного пара находится 320 единиц тепла. Если бы топливом служил уголь и если бы все развивающееся при горении угля тепло передавалось воде, имеющей температуру 0°, то потребовалось бы $\frac{320}{8000} = 0.04$ кг угля в секунду, чтобы испарить 0.5 кг воды. Но не все развивающееся тепло будет передано воде, не только от того, что часть тепла потеряется напрасно чрез лучеиспускание, теплопроводность печи и тому подобные причины, но также и от того, что выходящий дым должен быть нагрет, а иначе тяги в печи не будет. Притом, если воду требуется нагреть до 100°, то дым и окончательные продукты горения должны иметь температуру по крайней мере в 100°; в действительности в трубе дым имеет температуру гораздо большую, по крайней мере в 150°. С этим дымом уходит по крайней мере около 10% того тепла, которое развивается топливом, так что всю потерю тепла, не передающуюся воде, должно считать достигающею по крайней мере 15%; вследствие этого потребуется для сожигания в одну секунду не 0.04 кг угля, а 0.046. Для того чтобы сжечь 0.046 кг угля, требуется 0.123 кг кислорода, потому что на 1 весовую часть угля идет $2^2/_3$ весовых частей кислорода. Это потребное количество кислорода увеличивается значительно тем, что для полного сожигания недостаточно одного пайного количества кислорода, нужно чтобы кислорода был избыток, иначе часть топлива не встретит потребного для сожигания кислорода и тогда полного горения быть не может. Мы уже видели (стр. 659), что подмесь газа, недействующего, не поддерживающего горения, препятствует окончанию горения. Так, подмесь угольной кислоты препятствует взрыву гремучего газа; следовательно, подмесь продуктов горения препятствует окончательному потреблению кислорода для сожигания. Потому-то в дыме, выходящем из-под топки, всегда находится более или менее значительное количество свободного кислорода. Обыкновенно его количество равно тому, которое действительно пошло на сожигание; следовательно, для горения необходимо доставить вдвое большее количество кислорода, чем необходимо для соединения с углем, и потому для сожигания 0.046 кг угля нужно доставить около 0.25 кг кислорода. Для

того чтобы в виде воздуха доставить такое количество кислорода, потребно около 1.1 кг воздуха, потому что воздух содержит только 23 весовых процента кислорода. Такое количество воздуха занимает при обыкновенной температуре в 20° Ц объем около 0.9 м³; следовательно, это количество воздуха должно притечь в течение секунды, в нашем примере, в печь, в которой сгорает 0.046 кг угля в секунду. Если принять вышеуказанную быстроту тока воздуха, именно равную 3 м в секунду, то требуется иметь отверстие, впускающее воздух, в 0.3 м² в поперечном сечении; следовательно, между колосниками должна находиться такая поверхность, пропускающая воздух. Но так как уголь лежит на этих же колосниках и уменьшает их промежутки, то колосники должны иметь сравнительно большую свободную поверхность; отношение это изменяется, смотря по природе топлива, по величине тех кусков угля, которые находятся на колосниках и др. Если мы представим себе, что притекший воздух, выходя из трубы, имеет температуру 150°, то можно вычислить, что в секунду пропускное отверстие трубы должно пропустить около 1 м³ воздуха. Углекислый газ занимает такой же объем, как и кислород; следовательно, место кислорода, бывшего в притекшем воздухе, занимает в дыме угольная кислота, и потому выпускное отверстие должно иметь поперечное сечение немногим большее, в нашем примере 0.3 м². Представленный пример показывает тот способ, которым в каждом данном случае можно, хотя приблизительно, определить размеры печей, назначенных для известных технических целей. Когда дело идет о сложном топливе, таком, например, как дерево, каменный уголь, тогда нужно знать состав такого топлива. Если, например, взяты дрова, высушенные на воздухе, то они представляют средний состав (стр. 504): 42% углерода, 5% водорода, 37% кислорода и азота, 1% золы и 15% влаги. Кислород, который находится в топливе, можно считать выделяющимся в виде воды, и потому $4^1/_2$ [части] водорода соединяются с 36 частями кислорода, находящегося в топливе; поэтому при горении 100 весовых частей дерева горючими элементами будут только 42 части угля и $^1/_2$ части водорода. Это количество угля доставит, судя по предыдущему, 336 тыс. единиц тепла, потому что одна весовая единица угля развивает при горении около 8000 единиц тепла, а $^1/_2$ единицы водорода доставит 17 тыс. единиц тепла; следовательно, 100 частей дерева доставят около 350 тыс. единиц тепла, а потому одна весовая часть дерева при горении доставит около 3500 единиц тепла. Вычисляя подобным образом, можно найти, что дерево, высушенное на воздухе, доставит около 2800 единиц тепла, бурый уголь около 3500 единиц тепла, каменный уголь, смотря по составу, от 4000 до 7000 единиц тепла, антрацит около 7000 единиц тепла, уголь и кокс около той же величины. Прямые испытания, произведенные в этом отношении с помощью определения количества воды, испаряющейся при сожигании одной весовой единицы топлива, подтверждают справедливость подобного рода вычислений. Таким образом можно определять размеры печей и потребное для них количество воздуха и при всех других видах топлива.

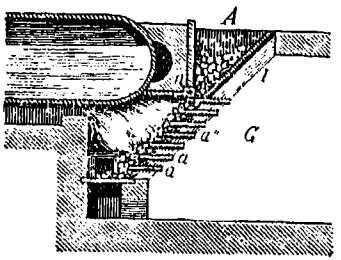
Для того, чтобы возвысить температуру горения, нередко **воздух**, притекающий к топливу, подвергают предварительному **нагреванию.** Выгода при этом сама собою понятна: тепло, развивающееся при горении, тогда не расходуется или расходуется в меньшем количестве для нагревания составных частей воздуха, притекающего к топливу. Такого рода нагревание употребляется ныне уже во множестве технических производств, так, например, при выплавке стекла и чугуна.

Для того чтобы регулировать количество воздуха, притекающего к топливу, и чтобы избежать устройства дорогих труб, во многих случаях

доставляют воздух к топливу с помощью искусственного вдувания вентилятором или насосом, что применяется также уже во множестве производств. Это особенно необходимо в тех случаях, когда для нагревания употребляется как топливо окись углерода или другие газообразные продукты, способные гореть, потому что эти продукты могут подвергнуться полному сожиганию даже при сравнительно небольшом избытке кислорода. Это обстоятельство, так же как и то, что при употреблении газообразных горючих продуктов не идет тепла для разложения топлива, для перехода его в пар или газ, — все это объясняет то, повидимому, странное явление, что температура в этом случае получается выше, чем тогда, когда для топлива употребляется твердый материал. Оттого-то при стекловании и при выработке металлов, где требуется высокая температура, нередко употребляют горючие газы и в особенности окись углерода для нагревания печей. Это особенно применимо на заводах, выплавляющих чугун, потому что в тех печах, где производится такая выплавка, образуется уже окись углерода как продукт, выделяющийся из печи, где производится восстановление железных руд. Газы, выделяющиеся из таких печей, проводят трубами в печи, назначаемые для нагревания воздуха и испарения воды. Там, где приходится для этой цели добывать горючий газ, всегда употребляются генераторы, описанные на стр. 584.

Что касается до самого устройства различных нагревательных приборов, то оно чрезвычайно разнообразно, смотря по целям нагревания. Для плавления многих металлов употребляют весьма часто нагревание в массе горящего угля, причем пользуются преимущественно тою лучистою теплотою, которую отделяет горящий уголь; при этом значительное количество тепла теряется в виде выходящих накаленных продуктов горения, а также и от того, что при высоком слое топлива значительная часть его превращается в окись углерода. **Горны**, употребляющиеся для этого, имеют форму цилиндрических сосудов, обложенных огнепостоянными, т. е. не изменяющимися в жару, кирпичами. Чрез нижние отверстия притекает воздух, а из верхнего отверстия выходят продукты горения в трубу. Такие горны действуют или естественною тягою, происходящею от высоких труб, и тогда называются самодувными, или же воздух в них доставляется с помощью мехов, как в кузнечные горны и в огромные горны (так называемые доменные печи), назначаемые для плавления чугуна и т. п. Для накаливания металлов и для химической переработки многих веществ действием жара употребляются очень часто так называемые **отражательные печи**, т. е. такие, в которых пламя, развивающееся в топке, идет горизонтально под сводом, над подом или тем пространством, на котором нагревается самый предмет. Жар самого пламени и отражение тепла от свода дают возможность нагревать на поде или нижней поверхности такой печи многие предметы до желаемой температуры. Притом в такого рода печах есть возможность доставлять пламени способность или окислять, или восстановлять. При избытке притока воздуха в пламени будет находиться много свободного кислорода, и такое пламя будет действовать окислительным образом. При уменьшении притока воздуха топливо еще может сгорать, но в пламени будет содержаться мало свободного кислорода, и продукты сухой перегонки топлива будут действовать восстановляющим образом на вещества, помещенные на поде печи. Для того же, чтобы усиливать или уменьшать приток воздуха к топливу, служит задвижка или клапан, находящийся в трубе. Этим способом уменьшают или увеличивают количество вытекающего воздуха, а следовательно уменьшают и приток воздуха, потому что приток воздуха зависит непосредственно от количества воздуха, могущего выходить из трубы. Для испарения жидкостей и в особенности для образования водяного пара,

столь часто употребляющегося в технических производствах, устраивают топки такого рода, чтобы нагревающийся предмет поглощал наибольшее количество тепла из дыма, и потому, заботясь о правильных размерах печных отверстий, стремятся увеличить число точек прикосновения дыма с нагреваемою поверхностью котла или тому подобного сосуда, вмещающего испаряющуюся жидкость. Оттого дымовые ходы в паровых котлах стараются делать в возможно большем количестве, для того чтобы они обхватывали котел в разных направлениях, конечно в том только месте, где помещается жидкость. Большая часть таких топок помещается внутри самих паровых котлов, и чрез то достигается некоторая экономия в топливе, потому что все лучеиспускание идет в пользу для нагревания. Высшее развитие этой системы представляют трубчатые котлы, в которых или пламя проходит чрез трубы, помещенные в испаряемой жидкости, или оно охватывает трубы, в которых находится нагреваемая жидкость.



Фиг. 125. Лестничная топка при паровом котле. $^1/_{200}$.

Если в топливе содержится мало углерода, как, например, в дереве, и притом много золы, как в некоторых видах торфа и бурых углей, то посредством его нельзя получить высокой температуры в отражательной печи и нельзя избегнуть неполного сгорания под паровиком, если вести сожигание на простой решетке, как это обыкновенно делается. В подобных случаях простейшим средством для достижения полного горения и высокой температуры служит топка с **обратною тягою**, примером которой может служить топка с лестничными колосниками, изображенная на фиг. 125. В обыкновенной топке свежее топливо кладется на прогоревшее, и продукты сухой перегонки свежего топлива должны сгорать на счет того кислорода, который остался не соединенным с прогоревшим топливом. Неполнота горения замечается при этом еще вследствие того, что сухая перегонка и испарение воды свежего топлива, лежащего поверх прогоревшего, понижают температуру пламени, потому что при этом часть тепла становится скрытым. Оттого замечается обильный дым (неполное горение, связанное с понижением температуры) в то время, когда в топку кладут новое количество топлива. По той же причине многие виды топлива на обыкновенных очагах дают мало жару. Это устраняется, если так устроить топку (или так закладывать новое топливо), чтобы продукты перегонки проходили чрез накаленный уголь, оставшийся от прогорелого топлива. Нужно только, чтобы и к этому углю доходило достаточно воздуха для полного его сгорания. Все это достигается очень просто лестничными колосниками (фиг. 125). Чрез воронку *A* всыпается топливо, падающее на колосники, расположенные в виде лестницы. Прогорающий уголь будет внизу, а потому пламя, образующееся из свежего топлива, будет накаливаться от прикосновения с раскаленным прогоревшим углем.

При **отоплении жилищ** прибегают к различным способам передачи тепла от топлива. В каминах пользуются преимущественно лучистым теплом топлива, а как уголь при своем горении развивает бо́льшее количество лучей тепла, чем пламя, то для топки каминов пригоднее всего употреблять кокс, простой и каменный уголь. Это самая грубая форма отопления, потому что тепло газообразных продуктов горения теряется в виде дыма почти все даром. Обыкновенные печи устраиваются так, чтобы воспользоваться

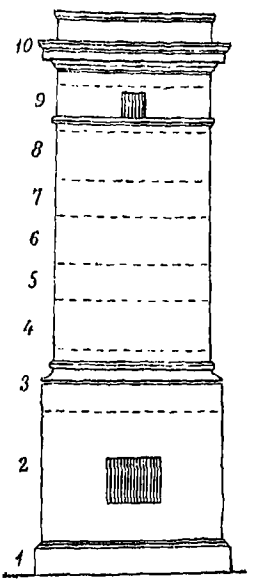
наибольшим количеством этого тепла и настолько охладить дым, чтобы его теплоты было только достаточно для тяги трубы. Этого охлаждения дыма достигают, увеличивая число точек его прикосновения с телами более холодными, для чего в печах делают многие дымовые обороты. При этом чаще всего прямо печь с оборотами (обыкновенно вертикальными) ставят в нагреваемом помещении. Печи и обороты делают или из толстых стен кирпича — плохого проводника тепла (и изразцов, т. е. пустых кирпичей), и тогда во время топки нагревается масса печи, которая потом мало-помалу передает тепло жилищу, или печь делают из металлов (чугуна, железа), легко нагревающихся, сильно нагревающих во время топки, но не удерживающих тепла — скоро охлаждающихся.

Печи того и другого видов представляют многие очевидные неудобства, особенно ощутителен в них недостаток вентиляции (стр. 381). В обширных помещениях, особенно в общественных зданиях, для нагревания устраиваются большие печи, нагревающие воздух, проходящий в них по особой системе воздушных труб. Такой нагретый воздух проводится в нагреваемое помещение системой труб, оканчивающихся душниками. В помещение тогда проходит нагретый воздух и заменяет охладившийся воздух помещения, уводимый особыми вытяжными трубами. Такие печи называются **калориферами.** Калориферы обыкновенно устраиваются в подвалах, чтобы теплый воздух по своей легкости сам поднимался чрез воздушные ходы в жилые помещения верхних этажей.

Если в калориферах воздух приходит где-либо в прикосновение с сильно накаленными частями печи (что особенно бывает при употреблении металлов для устройства калориферов), то он приобретает не только неприятную для жилищ высокую температуру, но и особый неприятный запах, зависящий от того, что в воздухе находятся (стр. 378) органические вещества, которые от накаливания разлагаются. Оттого лучшие калориферы делаются из кирпичей, которые не могут столь сильно раскаливаться, как металлы, потому что охлаждаются током холодного воздуха, и суть плохие проводники тепла. Иногда для отопления больших зданий употребляются печи, нагревающие не воздух, а воду, и такую нагретую воду или водяной пар разводят трубами по жилищу. Охлаждаясь в комнатах, вода нагревает их и вновь спускается в котел, назначенный для ее нагревания. Эти системы могут быть соединены с нагреванием свежего воздуха и тогда представляют многие выгоды, особенно если пар или теплая вода, как это бывает на многих заводах, имеются уже готовыми, например в виде отработавшего (так называемого *мятого*) пара от паровых машин.

Нагревание жилищ имеет большое экономическое и гигиеническое значение, особенно при соединении с вентиляцией, а потому считаю нелишним описать и представить рисунок комнатного **калорифера Собольщикова** как прибора, в достоинствах которого убежден личным опытом и притом доступного каждому. Это есть печь, общий вид (фиг. 126) и размеры которой не отличают ее от обыкновенной голландской печи. Топка в ней такая же, как и в обыкновенной печи. Конечно, лучше устраивать эту топку с колосниками, потому что при помощи последних избегается напрасный избыток воздуха, входящего в печь, что понижает температуру пламени и, следовательно, уменьшает передачу тепла от дыма массе печи. Из топки дым проходит вверх по вертикальному дымовому ходу (по колодцу, как говорят иногда). На фиг. 127 изображены в плане последовательные слои или ряды кладки такой печи под теми нумерами, под которыми они означены пунктиром на изображении фасада печи. На этой фигуре ряды кирпичной кладки, обозначенные цифрами *2*, *4*, *6*, *8* и *10*, — означают ходы дымовые. Дым из топки (*2*) идет по колодцу (дымовые ходы означены пере-

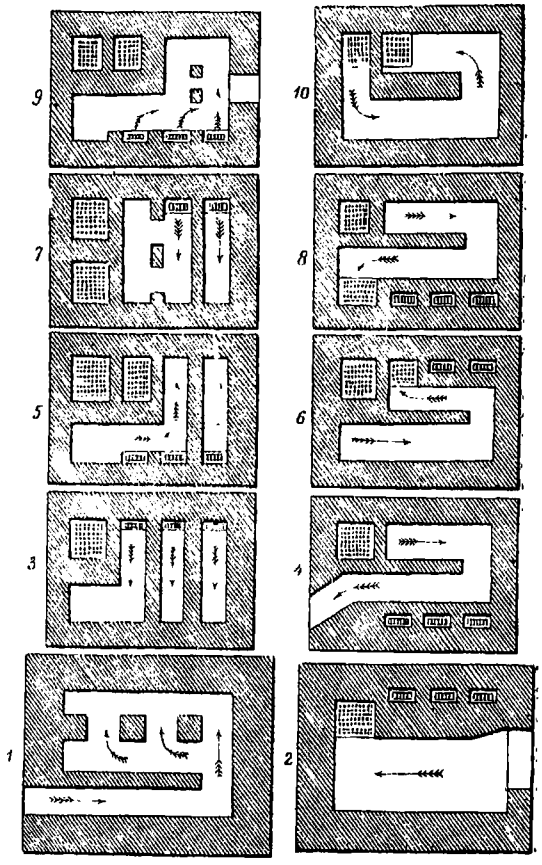
крещенными штрихами) в верхний ряд (*10*), из него спускается в следующий нижний дымовой ход (*8*) и так проходит все ряды (*6*, *4*), какие есть в печи. Из последнего ряда дым выпускается под вьюшку, в дымовую трубу. При этом длинном пути по горизонтальным ходам дым нагревает окружающую его кирпичную кладку, а сам охлаждается, так что в трубу попадает, имея уже невысокую температуру. В промежутках между дымовыми рядами (*2*, *4*, *6*, *8*, *10*) помещены ряды по возможности извилистых горизонтальных ходов (*1*, *3*, *5*, *7*, *9*), по которым движется воздух, нагреваемый теплотою дыма. Воздух проводится с улицы к печи особым горизонтальным (под полом) каналом и входит сперва в тот ряд кладки (*1*), который устроен под топкою, переходит потом в ряд (*3*), находящийся над топкою, а потом последовательно в каналы (*5*, *7*, *9*), расположенные между дымовыми ходами. Из верхнего ряда воздушных ходов нагретый воздух может выходить в душники и выходить чрез них вследствие того, что, нагревшись в печи, становится легче атмосферного воздуха и потому постоянно поднимается, заменяясь снизу новым, свежим воздухом. Таким образом в печи две системы горизонтальных ходов, совершенно не зависимых друг от друга и нигде взаимно не сообщенных: одна система ходов проводит дым, другая воздух. Тепло, теряемое в печи дымом, идущим по одной системе ходов, переходит чрез кирпичную кладку в другую систему ходов и нагревает воздух. Так как во время самой топки такая передача тепла уже существует и так как кирпичная кладка (слой кирпича), разделяющая ходы, не массивна, то дымовые каналы не могут сильно раскаливаться, а оттого они служат хорошими приемниками тепла. Поэтому такие печи представляют много экономических выгод. Малое и большое количество топлива здесь во все время горения будет потреблено с пользою. Оттого-то чрез несколько минут после того, как затопили такую печь, получается уже из душников ток нагретого воздуха. Притом такие печи быстро возобновляют воздух, если для его выхода устроены особые вытяжные трубы (лучше, если отдушина такой трубы вдали от печи, а ход подле дымового). Сверх того, ими легко управлять, увеличивая или уменьшая тягу и отверстия душников. При запертых душниках такая печь будет иметь все свойства простой, так называемой голландской печи. Чтобы дополнить сказанное здесь о печи Собольщикова, должно сказать, что при посредстве ее легко достигнуть и той необходимой для здоровья влажности воздуха (стр. 374), какой обыкновенно недостает в наших помещениях зимою. Для этого в канале (*1*), ведущем с улицы воздух в печь, помещается плоский сосуд с водою и (вдоль канала) развешивается полотно, так чтобы оно не препятствовало току воздуха и было погружено отчасти в воду. Вода всасывается полотном, и оно отдает свою влагу воздуху, входящему в комнату. В пользе и удобстве калорифера Собольщикова я убедился личным опытом и потому не могу не воспользоваться случаем распространить сведения об его устройстве. Что касается до самой постройки печи, то она требует тщатель-



Фиг. 126. Общий вид комнатной воздухонагревательной печи, или калорифера Собольщикова. $^1/_{40}$.

ности и подробно описана в особой книге г. Собольщикова «Печное мастерство».

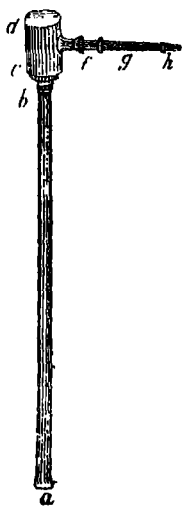
Опишем теперь несколько средств, употребляемых для нагревания в особых случаях, встречающихся в химической и технической практике.



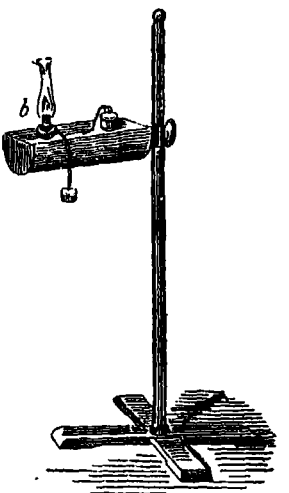
Фиг. 127. План разных этажей калорифера Собольщикова. $^1/_{40}$.

Весьма часто в практике требуется иметь средства быстро возвысить температуру небольшого предмета до желаемой степени. Это, например, необходимо при спаивании металлов тугоплавкими припоями, для сплавления небольших количеств драгоценных металлов, для размягчения небольших стеклянных предметов и тому подобных целей. В химической практике подобного рода нагревание употребляется очень часто, в особенности для приготовления различного рода небольших стеклянных пред-

метов, какие употребляются очень часто в химической практике. Для этого уже недостаточно того жара, который развивают горючие материалы в обыкновенных условиях. Жар даже газовой лампы, имеющей наиболее возвышенную температуру, сравнительно с другими видами ламп, недостаточен: в нем трудно расплавить серебро, нельзя размягчить значительного количества стекла и т. п. Для этих целей употребляют искусственное дутье, доставляющее к топливу более или менее сжатый воздух в значитель-



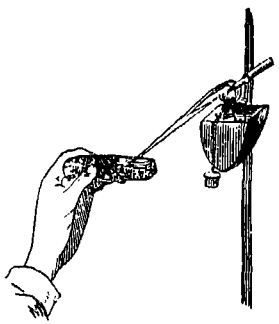
Фиг. 128. Паяльная трубка. Чрез *a* вдувается ртом воздух, чрез платиновый наконечник *h* он входит в пламя. Барабан *cd* служит для соединения вставленных в него трубок *ab* и *fg*. 1/4.



Фиг. 129. Масляная лампа, употребляемая для паяльной трубки. В пламя ее вставляется конец паяльной трубки. 1/5.

ном количестве. Если ввести в пламя струю воздуха, то, во-первых, пламя приобретает совершенно определенное направление; это уже имеет свою выгоду, потому что при этом пламя сосредоточивается в небольшом пространстве, и, следовательно, весь развивающийся жар концентрируется в небольшом пространстве. Притом струя воздуха, вдуваемая в пламя, заставляет перемещаться все его части, и вследствие того горение становится более совершенным и быстрым: на более коротком пространстве успевает сгорать большое число частей; чрез это также температура возвышается, пламя притом укорачивается. Самое простое средство, служащее для этой цели, составляет так называемая **паяльная трубка**, т. е. металлическая трубка конической формы, оканчивающаяся тонким отверстием, нередко снабжаемым платиновым наконечником, потому что медь и многие другие металлы от постоянного прикосновения к горящим телам ржавеют

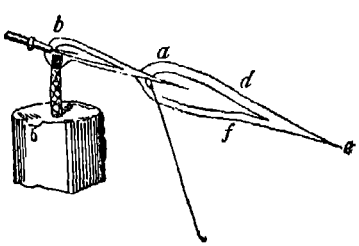
и изменяются, платина же остается неизменною. Такое тонкое отверстие паяльной трубки вставляют в пламя свечи или в пламя газовой или спиртовой лампы, а в широкое отверстие паяльной трубки вдувают из рта воздух, чрез это получается язык, или тонкая струя весьма сильно нагретого пла-



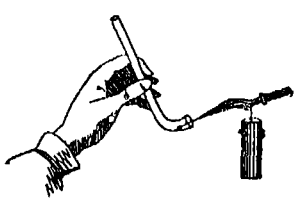
Фиг. 130. Нагревание на угле в пламени паяльной трубки. 1/6.

Фиг. 131. Нагревание на угле с помощью весьма удобной газовой паяльной трубки, в которую газ доставляется трубкой *ab*. 1/6.

мени. Если в светящееся пламя свечи или масляной лампы вдувать паяльной трубкой струю воздуха, то направляющееся пламя свечи становится бледным по той же самой причине, по которой пламя газа в горелке, на



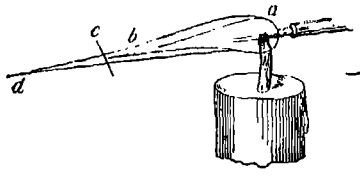
Фиг. 132. Нагревание в пламени паяльной трубки соли, сплавленной на конце платиновой проволоки. При этом иногда получается окрашенное пламя *def*.



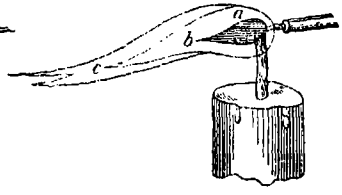
Фиг. 133. Нагревание в пламени паяльной трубки предмета, лежащего в стеклянной трубочке, для испытания его горючести.

значенной для нагревания (стр. 633—634), не имеет яркости. Нагреваемый предмет помещают или в проволоке, или на куске угля в пламя, образуемое паяльной трубкой. При этом пламя паяльной трубки может изменять свои свойства, чем также можно пользоваться нередко с большою выгодою. Если количество вдуваемого воздуха будет велико и, особенно, если воздух будет вдуваем в самую средину пламени, то пламя становится синим и приобретает свойство окислять, потому что в нем будет находиться много нака-

ленного кислорода. Напротив того, если количество вдуваемого воздуха будет мало и, в особенности, если вдуваемый воздух не будет хорошо смешан с пламенем (для чего конец паяльной трубки становится далеко от светильни) и, притом, нагреваемый предмет будет помещен в середину пламени, то светлое пламя паяльной трубки приобретает свойство восстановлять с помощью тех несгоревших продуктов, которые в нем находятся (см. прилагаемые фиг. 134 и 135). Впрочем, и в обыкновенном пламени паяльной трубки можно производить восстановление и окисление, смотря по тому, в которой части пламени помещен нагреваемый предмет. Нагретый самым концом пламени предмет окисляется, потому что в этом месте встречает доступ свободного кислорода воздуха и от нагревания этот кислород приобретает способность окислять. Напротив того, в середине пламени многие вещества, способные восстановляться, подвергаются этому действию при помощи тех углеродистых и водородистых веществ, которые находятся в пламени. Паяльная трубка употребляется в технике для спаи-



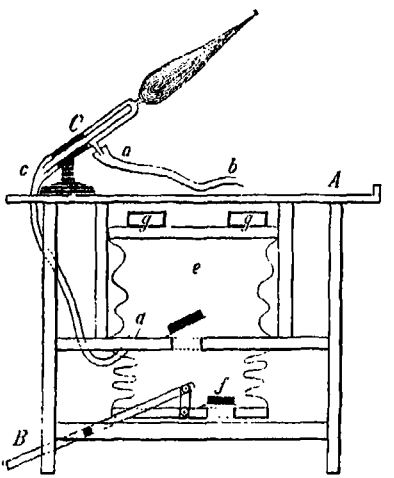
Фиг. 134. Бледное окислительное (в *dc*) пламя паяльной трубки. Наконечник около светильни.



Фиг. 135. Светящее (в *a*) восстановительное (в *cb*) пламя паяльной трубки. Наконечник ее у края пламени.

вания тугоплавкими металлами, так называемым серебряным припоем и т. п., а также и для испытания разных веществ с помощью сильного накаливания. Многие вещества при этом сильном накаливании превращаются в пар, как, например, сера, мышьяк и тому подобные вещества; другие окисляются, как, например, многие металлы: свинец, олово, медь и т. п.; третьи плавятся, как, например, многие горные породы и минералы; четвертые сгорают, как, например, многие сернистые металлы; пятые восстановляются, как, например, многие окислы металлов и т. д. Поэтому при помощи паяльной трубки, зная отношение тел к разным степеням жара, к действию окисляющих и восстановляющих средств, можно нередко узнавать вещества, без того трудно отличаемые. В помощь к этому действию пламени прибавляется еще при испытании паяльной трубкой образование разного вида стекол или сплавленных шариков бесцветных веществ, окрашивающихся при подмеси испытываемых тел нередко в разнообразные цвета. Так, присутствие меди может быть узнано, если в пламени паяльной трубки сплавить буру, т. е. борнонатровую соль: образуется бесцветный и прозрачный шарик, так называемый борный королек. От подмеси меди этот королек в восстановительном пламени приобретает красный цвет, а в окислительном зеленый цвет. Хотя красный цвет приобретается бурою от подмеси некоторых других веществ, а зеленый также дается некоторыми другими веществами, например окисью хрома, но такой перемены цвета, чтобы в восстановительном пламени получался красный королек, а в окислительном зеленый,

никакое другое вещество не дает, и потому с помощью паяльной трубки можно доказать присутствие меди в данном веществе с положительною точностью. Паяльная трубка представляет в этом отношении тем более драгоценное средство для испытания, что она есть инструмент чрезвычайно уютный, не требующий притом никаких посторонних снарядов и дающий указания о природе веществ весьма точные. Однако это средство, употребляющееся минералогами очень часто, не представляет какой-либо выгоды сравнительно с другими приемами, которыми в настоящее время располагает химия для открытия веществ. Употребление паяльной трубки требует притом навыка, чтобы с помощью мускулов щек иметь возможность долгое время производить равномерную и постоянную струю воздуха. Конечно, это неудобство можно до некоторой степени устранить, употребляя для введения струи воздуха мех, что и может облегчить употребление этого инструмента во многих случаях. Для той же цели может служить и газовая лампа, потому что при ее помощи можно также сплавлять на конце загнутой платиновой проволоки малые количества испытуемых веществ и наблюдать те явления, какие обыкновенно наблюдаются при помощи паяльной трубки.



Фиг. 136. Паяльный стол AB с газовой паяльной лампой C, в которую газ входит чрез трубку ab, а воздух чрез трубку cd из меха ef, действующего подножкою B и грузом g. $^1/_{20}$.

Когда требуется нагреть до высокой температуры предметы более значительные, чем те, какие можно нагревать паяльною трубкою, то вдувают толстую струю воздуха в пламя масляной лампы или лампы, содержащей смесь спирта со скипидаром; в остальном устройство и действие таких больших снарядов совершенно сходно с устройством и действием паяльной трубки. В особенности в этом отношении удобны газовые лампы. **Газовая паяльная лампа**, устраиваемая для нагревания больших предметов, представляет две концентрических трубки, из которых внутренняя (фиг. 136) вдувает воздух, доставляемый мехами, а наружная проводит газ, так что воздух, потребный для горения газа, находится не только снаружи пламени, но и внутри газового пламени. Вдуваемая струя воздуха направляет струю газа и придает ей форму, подобную той, какую имеет пламя паяльной трубки, только здесь можно достичь большого пламени и вследствие того можно нагревать в сильном жару, получающемся от такого рода пламени, довольно уже значительные предметы. Устраивают обыкновенно особые столы, внизу которых помещается мех, вдувающий воздух. Мех, назначаемый для этого, приводится в движение ногой. Он должен иметь большие размеры и давать продолжительную и значительную струю воздуха. Для получения возвышенных температур необходимо иметь мех сильный, доставляющий воздух возможно сжатый. Сжатие воздуха в мехах имеет, между прочим, еще и то значение, что по выходе из отверстия сжатый воздух расширяется и этим способом тотчас смешивается

с газом, выходящим вместе с ним. Такого рода столы с мехами и рожками для горения при помощи вдуваемого воздуха употребляются для выработки небольших стеклянных предметов. Эти предметы выделывают обыкновенно из стеклянных трубок, приготовляемых на заводах. Такая трубка предварительно нагревается в пламени и потом, при постоянном вращении разгорячается в пламени паяльного стола. Она должна быть помещаема не вблизи выхода газа и воздуха, потому что здесь температура невысока, а в оконечности пламени, потому что в этом месте температура пламени наибольшая.

На паяльном столе стекло может быть доведено до полной мягкости, и в этом виде оно легко выдувается, принимает форму шара, спаивается, изгибается и приобретает те разнообразные формы, какие часто необходимы для различных приборов, а иногда в практике. При производстве химических работ постоянно приходится прибегать к подобного рода снаряду, потому что требуется иметь разнообразных форм небольшие стеклянные приборы.

Устройство, подобное паяльной трубке, употребляется и для многих других технических целей, например для спаивания свинцовых листов между собою. Из свинцовых листов делаются разнообразные сосуды, как, например, для приготовления серной кислоты (стр. 456) обкладывают свинцовыми листами огромные помещения. Обкладывание свинцом пригодно для многих целей в тех случаях, когда в данном сосуде нагреваются разные кислоты, как серная, соляная и т. п. Свинец не разъедается или только с поверхности разъедается этими кислотами, тогда как другие металлы изменяются ими. Чтобы сделать сосуды, приготовляемые из свинцовых листов, непроницаемыми для жидкостей, необходимо спаивать края свинцовых листов. Для этой цели употребляют паяльник, состоящий из газового рожка (за недостатком светильного газа можно употреблять и приготовлять для этой цели водород), в который вдувается воздух. Газ и воздух приводятся к рожку с помощью каучуковых трубок, а самый рожок имеет вид того рожка, который употребляется для друммондова света и вообще для горения гремучего газа. Подобный рожок изображен на фиг. 82.

Приборы для получения в малом виде высоких температур представляют снаряды, имеющие нередко большое практическое значение; так, например, для сплавления небольших количеств тугоплавких металлов, например золота и серебра, для спайки разных металлических частей тугоплавкими сплавами, для сплавления небольших количеств стеклообразных масс и для тому подобных целей потребна температура весьма высокая. Ее можно достичь в небольших горнах, разогреваемых коксом, действующих посредством естественной тяги. Но разогревание подобного рода требует продолжительного времени и иногда весьма неудобно, потому что, как, например, для припоя, приходится подвергать действию жара большую массу тела, а при этом жар не может достигать большой температуры. Употребление приборов вроде паяльного стола может доставить такое средство в весьма большом числе случаев. В настоящее время существует несколько снарядов, употребляющихся для той же цели. В особенности замечательные снаряды представляют приборы Шлёзинга и Шпаковского.

Прибор Шлёзинга представляет не что иное, как видоизменение паяльного стола, приспособленное для практических целей, сплавления тугоплавких веществ. Мех, который употребляется для него, доставляет воздух, имеющий давление по крайней мере в $1^1/_2$, если не более, атмосферы. В рожок проводится газ, как и в обыкновенном паяльном столе. Пламя направляется вниз и, именно, сосредоточивается в цилиндрическом сосуде, сделанном из огнепостоянного вещества. В этот сосуд ставятся тигли или огнепосточные горшки небольших размеров, содержащие в себе плавкие

вещества. Нагревание производится, таким образом, сверху вниз. Это имеет то значение, что жар во всех частях аппарата довольно равномерен, тогда как при нагревании на обыкновенной лампе, где нагревание производится снизу, верхние части нагреваемых тиглей всегда имеют температуру низшую. В шлёзинговом приборе удается сплавлять легко довольно значительные количества золота, чугуна и даже железа.

Прибор Шпаковского основывается на действии пульверизатора, т. е. снаряда, в котором вдуваемая струя воздуха разрежает воздух в трубке, погруженной в жидкость. Если направить, например, по горизонтальной трубке сильную струю воздуха и к этой трубке припаять нисходящую трубку, погруженную в жидкость, то, вдувая в горизонтальную трубку воздух, мы заметим поднятие жидкости в вертикальной трубке. Это зависит от того, что струя воздуха, движущаяся по горизонтальной трубке, увлекает с собою и воздух вертикальной трубки. Этой последней можно придать такую длину, что жидкость дойдет до струи воздуха и в виде брызг будет уноситься его струею. Понятно, что трубку, проводящую воздух, можно направить не только горизонтально, но и в любом другом направлении.

Подобным образом действует довольно распространенный снаряд Жиффара, употребляющийся в паровых машинах для введения воды. Вместо воздуха там употребляется пар, и такой снаряд служит для питания паровых котлов водою. В малом виде тот же самый принцип употребляется для впрыскивания различных душистых веществ, размельченных струею воздуха в мельчайшие капли, для разных практических целей, как, например, для ароматических ваш глаз, для распределения духов по большой поверхности и т. д. Такой же пульверизатор находится в лампе Шпаковского. Этим пульверизатором вдувается вместе со струей воздуха пыль или спои капелек какой-либо горючей жидкости, например скипидара, керосина, нефти. В этом размельченном состоянии жидкость зажигается и дает высокую температуру и пламя, имеющее свойство пламени паяльного стола. Здесь, очевидно, возможно иметь пламя и малых и больших размеров, а потому лампа Шпаковского может служить для нагревания предметов довольно значительных размеров, для плавки различных металлов и тому подобных практических целей. Она удобна в том отношении, что не требует газа и может быть применяема повсюду. Приспособление, подобное этому, может быть употребляемо и для отопления с помощью жидких видов топлива, например нефти, скипидара. Мелкие брызги жидкости, полученные или струею воздуха, или струею пара, сгорают совершенно, потому что перемешивание с воздухом достигается здесь в такой мере, какой при употреблении твердого топлива нельзя достичь. Употребление **жидких видов топлива**, размельчаемых пульверизатором в мелкие капли, нашло уже применение во многих случаях. Шпаковский применил подобный способ для быстрого нагревания паровых котлов, пожарных паровых машин, где вопрос о быстром нагревании имеет весьма важное практическое значение. В тех местностях, где нефть и остатки, получающиеся при извлечении из нее осветительного масла, дешевы, там употребление нефти как топлива может представлять значительные выгоды, в особенности при дороговизне других видов топлива, как, например, у нас в Баку и на всем Каспийском море. Во всяком случае посредством жидкого топлива, судя по предыдущему, можно достичь совершенного горения и притом весьма быстрого нагревания (оттого что сразу получается пламя высокой температуры), что имеет во многих случаях столь важное значение, что даже ценность жидких видов топлива нередко в этом случае не может составлять препятствия к употреблению такого рода снарядов.

При употреблении топлива для получения высоких температур имеет весьма важное значение **огнепостоянство** тех материалов, из которых сделаны сосуды, назначенные для такого нагревания. Обыкновенная глина и кирпичи, так же как и обыкновенные глиняные тигли или горшки, назначенные для плавки, не выдерживают сильного жара; глина сплавляется в сильном жару или, если не совершенно превращается в жидкое состояние, то по крайней мере размягчается, проплавляется местами и вследствие того должна быть заменена другими материалами. Для печей и горнов, назначенных для высокой температуры, употребляются различные виды огнепостоянных кирпичей, сделанных из наиболее чистых сортов глины (обыкновенная глина очень не чиста) и способных выдерживать сильный жар без размягчения. Для приготовления горшков, назначенных для плавки при высокой температуре, употребляют очень часто в технических производствах смесь глины и графита, в которой графит преобладает. Графит не изменяется от сильного жара, а потому сосуды, приготовленные из него, выдерживают жар весьма хорошо. Но подобного рода горшки все-таки несколько выгорают, потому что графит горюч, и притом содержат углеродистые частицы, от которых многие металлы меняют свои свойства. Даже чистейшая глина не выдерживает столь сильного жара, как некоторые другие вещества, например известь и магнезия. Известь в прокаленном состоянии, так же как и магнезия, не плавится в жару, и потому обе наиболее пригодны как самые огнепостоянные вещества, разумеется в тех случаях, если сплавляемое в них вещество не изменяется от действия этих оснований. Так, для плавки с помощью гремучего газа платины, употребляют сосуды, сделанные из извести. Для этой же цели можно употреблять глиняные сосуды, на внутренней поверхности которых набита известь в виде плотного слоя, предохраняющего глину от плавки. В химической практике как тугоплавкое вещество, служащее для нагревания, обыкновенно употребляется металлическая платина. Из нее приготовляют чашки, трубки, тигли и разные другие предметы, назначаемые для нагревания.

Мы здесь коснулись только важнейших вопросов, относящихся до горения сложных углеродистых соединений и до применений нагревания к практике. Считаем необходимым заметить здесь, что теоретическая и практическая стороны этого предмета имеют важнейшее влияние на всю почти технику, потому что при всех важнейших механических и химических производствах нагревание употребляется или как средство для произведения пара и работы, или как условие, необходимое для изменения физических свойств веществ (например при ковке, плавке, перегонке), или как источник для произведения химических превращений. В большинстве производств устройство печей, экономия в расходе топлива и достижение желаемых температур составляют если не цель, то важнейшее средство для выгодности предприятия, и потому-то всякому технику прежде всего необходимо полное знакомство с технологией нагревания. Для этой цели могут служить два важнейшие сочинения: *Peclet*, «Traité de la chaleur considérée dans ses applications» (3 vol., Paris, 1860) и *Schinz*, «Wärmemesskunst».

Выводы. Углерод, соединяясь с водородом, если и выделяет, то малое количество тепла, поэтому горючие вещества, содержащие C и H, развивают почти такое количество тепла, какое развивали бы C и H, в них находящиеся, если бы были в отдельности.

Горение не совершается сразу, даже H^2 и CO с кислородом сразу прямо не соединяются, а соединение происходит последовательно, сообразно изменению температуры.

Для полного горения нужны определенная температура, избыток кислорода и полное смешение и прикосновение горящего тела, чаще газа

или пара, с кислородом. Последнего достигают при помощи колосников, жидкого и газообразного топлива, вдуванием паров и т. п.

Для повышения температуры горения служат: употребление плотных видов горючего, не содержащего кислорода, превращение в окись углерода, вдувание сжатого воздуха, его предварительное нагревание и его возможное уменьшение.

В малом виде достигают высоких температур паяльною трубкою и ей подобными средствами.

Отопление жилищ лучше всего (в экономическом и гигиеническом отношениях) производится калориферами, вводящими в комнаты свежий воздух, особенно если последний предварительно сделан влажным.

В предыдущих главах мы познакомились с важнейшими взаимными отношениями и свойствами четырех элементов: водорода, кислорода, азота и углерода. Их называют иногда **органогенами,** потому что они входят в состав органических веществ, образуют взаимным соединением вещества, наиболее изменчивые и часто встречающиеся в природе. Выгодно с них начать изложение основных данных и выводов химии не только потому, что они и многие их соединения ближе всего знакомы каждому, не только оттого, что они и соединения их участвуют почти во всех хорошо изученных химических превращениях (припомним замену водорода, соединения с водою, окисления кислородом, восстановление углем и т. п.), но еще и потому, что взаимные их соединения могут служить типом для всех других химических соединений, т. е. представляют такие атомные отношения, в каких и подобных которым соединяются и другие элементы между собою.

Водород	HH	Аммиак	H^3N
Вода	H^2O	Болотный газ	H^4C

Вот четыре простейших соединения этих элементов. В частице их входит на атом элемента один, два, три и четыре атома водорода. Не известны соединения атома кислорода с тремя или четырьмя атомами водорода; значит, в атоме кислорода нет некоторых свойств, находящихся в атомах углерода и азота.

Притом в статье об углеводородах было показано, что способность углерода образовать многие соединения с водородом и кислородом может быть поставлена в зависимость от способности его образовать болотный газ, в частице которого на С содержится H^4. Так и для других элементов: способность образовать с водородом (или [с] сходственным с ним элементом) определенное соединение дает возможность судить о составе многих других соединений этого элемента. Так, если мы знаем, что элемент М соединяется с водородом, образуя НМ и не обра-

зуя H^2M, H^3M, H^nM^m, то мы можем думать, что этот элемент будет давать соединения M^2O, M^3N, MHO, MH^3C и т. п. Таков, например, хлор. Если мы узнаем, что другой элемент R, подобно кислороду, дает с водородом частицу H^2R, то можем ожидать, что он образует соединения, подобные перекиси водорода, подобные окислам металлов, углекислому газу, окиси углерода и др. Такова, например, сера. Значит, элементы можно различить по подобию их с H, O, N, C и, сообразно этому сходству, предугадать если не свойства (например кислотность и щелочность), то по крайней мере состав хотя некоторых из их соединений.

Однако нельзя резко различить элементы по их сходству с H, O, N и C или, как говорят, по их атомности, потому что в природе элементов больше разнообразия, чем в четырех описанных нами. Многие элементы дают соединения, сходные, например, и с соединениями кислорода и с соединениями азота и углерода. Такова, например, сера. Она образует не только вышеупомянутые соединения, показывающие сходство с кислородом, но также и соединение SO^2, сходное с CO^2 не только по составу, но и по характеру. Притом и рассмотренные нами соединения разных элементов представляют многие взаимные и разнородные сходства. Так, C с O дает CO и CO^2, как N образует NO и NO^2, мы знаем уже C^2H^2 (ацетилен), C^2N^2 (синерод) и т. п. Можно, пожалуй, сравнивать озон O^3 или OO^2 с CO^2, NO^2,SO^2, ClO^2, BaO^2 и т. п. Но, конечно, сравнения, подобные этим, будут совершенно произвольными, если ни в остальных соединениях, ни в общем характере сравниваемые элементы не будут представлять ничего общего. Поэтому сравнивать каждый элемент с одним из рассмотренных нами не всегда возможно, а иногда и бесполезно. Изучение химических соединений должно состоять не в одном указании их количественного, даже частичного, состава, оно требует определения химического их характера, т. е. указания на те реакции, к каким они способны. Так, хлор, сходный в количественном отношении с водородом, потому что входит в разные частицы в таком же пайном количестве, как и водород, даже способный прямо заменять водород, по характеру своих реакций сходен более всего не с водородом, а с кислородом, потому что, подобно последнему, прямо соединяется и с металлами, и с металлоидами. Таким образом, строго говоря, каждый элемент обладает самостоятельными свойствами, но у некоторых из них есть несколько общих признаков с теми, которые уже рассмотрены нами. Поэтому, не придавая делению тел по атомности абсолютного значения, мы будем пользоваться им (за недостатком другого,

лучшего начала) как началом для расположения остальных элементов в ряд, а потому опишем сперва элементы, наиболее сходные с водородом, потом с кислородом, азотом и углеродом.

Водород образует частицу H^2; следовательно такие одноатомные элементы R и M, как водород H, образуют соединения HR, HM и RM. Самый лучший пример тому представляет хлористый натрий NaCl, или поваренная соль, потому что и хлор и натрий в своих соединениях ближе всего напоминают водород по частичному составу и даже во многих отношениях и по химическому характеру.

Соединения	водорода	HH	HHO	HCH^3	HCN
„	хлора	Cl^2, HCl	Cl^2O,HClO	$ClCH^3$	ClCN
„	натрия	Na^2?NaCl	Na^2O,NaHO	$NaCH^3$	NaCN

При этом H^2O — окисел безразличный, HClO — кислота, а HNaO — щелочь, тем не менее в общем характере соединений H, Na и Cl есть много сходного.

Для начала знакомства с подобными одноатомными элементами и их соединениями избираем поваренную соль как вещество общеизвестное и служащее в практике источником для получения хлора и натрия и их соединений, а в науке прототипом солей как особого класса химических соединений. Описание хлора и натрия, а также и элементов, сходных с ними, введет нас в новые области химии, потому что из остальных элементов многие образуют соединения, ближе всего сходные с теми, с какими мы познакомимся в последующих главах. Так, натрий есть представитель химического характера (или функции, отправления, как говорится иногда) металлов, составляющих большинство простых тел. С него мы и начнем следующий том этого сочинения, посвящаемый преимущественно знакомству с химическими свойствами металлов и их соединений.

Двадцатая глава

ХЛОРИСТЫЙ НАТРИЙ И ХЛОРИСТЫЙ ВОДОРОД

Хлористый натрий, или поваренная соль, есть вещество, известное каждому и распространенное в природе в изобилии и почти повсюду. Однако в воде, воздухе и почве, в растениях и животных поваренная соль встречается в незначительных количествах, и только в некоторых водах, а в особенности в морской воде, равно как и в некоторых пластах земли, находятся значительные количества этого вещества или в твердом виде, или в состоянии водяного раствора. Значительная растворимость поваренной соли объясняет то обстоятельство, что в почве находятся только малые ее количества. Дождевая вода вымывает поваренную соль из почвы и уносит с реками в моря и океаны, где испарением воды соляной раствор сгущается, и потому понятно, что в морской воде должно находиться значительное количество накопившейся веками поваренной соли. Весьма слабая летучесть этого вещества объясняет то обстоятельство, что при испарении морской воды в парах находится только самое ничтожное количество этой соли. Однако малые количества поваренной соли и других сходственных с нею веществ доказываются в атмосфере способом окрашивания пламени, который будет впоследствии описан. Морская соль служила, несомненно, источником образования пластов твердой, так называемой **каменной соли.** Должно полагать, что во время геологических переворотов некоторые моря отрывались, подобно Мертвому морю, от сообщения с океаном и, вследствие незначительности притекающих рек, мало-помалу высыхали и должны были отложить массы поваренной соли и других солей, находящихся в морской воде. Действительно, присутствие в пластах каменной соли других солей, находящихся в морской воде, служит тому несомненным доказательством. В особенности замечательные явления, подтверждающие это, предста-

вляет знаменитая ныне местность добычи каменной соли, лежащая на юг от Магдебурга, в Стассфурте. Здесь издавна существуют источники соляной воды, и эти источники перерабатывались на поваренную соль чрез испарение их воды. Значительное распространение таких источников в этой и соседственных местностях заставляло предполагать существование залежей каменной соли. Глубокие буровые скважины, проведенные в этой местности, дали действительно более богатые соляные рассолы, совершенно даже насыщенные этим веществом. Еще дальнейшим углублением в почву достигли, наконец, до залежей каменной соли. Но первые слои, которые встретились, представляли горькую соль, которая не годилась в пищу, и потому самая соль названа отбросной солью (Abraumsalz). Спустившись еще глубже, за новыми прослойками земли, достигли, наконец, громадных залежей каменной соли. Вот эти-то верхние слои Стассфурта и служат ясным доказательством образования каменной соли, под ними находящейся, из морской воды, и, что всего важнее, — напластование разных слоев как раз соответствует тому порядку, в котором из морской воды выделяются различные соли при ее испарении. В морской воде (глава 3) находится наибольшее количество поваренной соли, и потому понятно, что при испарении эта соль, хотя значительно и растворимая в воде, скоро, однако, достигает до насыщения и выделяется. Из 100 частей воды океанов выделяется при естественном и искусственном испарении в самом начале около одной части довольно чистой поваренной соли, тогда как содержится всего 2.5—3%. Остальная часть поваренной соли выделяется уже с подмесью горьких солей магнезии, которые составляют главную подмесь к поваренной соли в морской воде. Эти соли магнезии и по своей растворимости, и по своему малому содержанию (около 1%) выделяются в первых кристаллизациях только в виде малой подмеси к поваренной соли, а в последующих кристаллизациях они осаждаются вместе с поваренной солью. Первая же часть соли, выделяющейся из морской воды, состоит во всяком случае из поваренной соли.

Вместе с нею и даже раньше ее выделяется сернокислая известковая соль вследствие своей малой растворимости. Когда выделится около половины поваренной соли, тогда морская вода, испаряясь далее, выделяет смесь поваренной соли с сернокислой магнезиальною солью. При дальнейшем испарении начинают выделяться хлористый калий и хлористый магний, из которых первая соль находится в незначительном количестве в морской воде, а вторая отличается весьма значительною растворимостью

и потому осаждается из раствора только тогда, когда остается только весьма малое количество раствора. Таков порядок выделения солей при искусственном испарении морской воды. Тот же самый порядок напластования встречается и в Стассфурте: внизу лежат большие слои поваренной соли, смешанной с серноизвестковой солью; выше находится смесь поваренной соли с серномагнезиальной солью (кизерит); еще выше лежат слои так называемого карналлита, который составляет ту самую двойную соль хлористого магния и хлористого калия, которая выделяется из остатков искусственного испарения морской воды. Эти верхние слои и получили название отбросной соли. Они имеют горький вкус от содержания в них магнезиальных соединений, которые в растворимом состоянии все представляют горький вкус, отчего магнезию и называют горькоземом.

В других месторождениях каменной соли не всегда находят отложения морских солей, иных, кроме поваренной. Это можно объяснить тем предположением, что моря, выделявшие соль, не высохли в данном месте до конца, а только успели отложить поваренную соль, после же того вода их смешалась и нашла выход в океан. Можно также допустить, что эти слои лежали и в других местах, но были смыты потоками или атмосферной водой. Наиболее известные местности, богатые каменной солью, представляют Величка около Кракова в Австрии, Кордона* в Испании, Стассфурт в Пруссии и у нас Илецкая Защита, лежащая на левой стороне от р. Урала, в Оренбургской губернии. Впрочем, месторождения каменной соли ныне стали открывать во многих местностях, где прежде и не подозревали существования ее. Открытия эти делаются на основании геологических исследований, потому что слои поваренной соли являются преимущественно в пластах известного геологического периода и сопровождаются пластами определенного характера. Так, в большей части местностей, где находится каменная соль, находят и пласты гипса, т. е. серноизвестковой соли, что и весьма понятно. Мы уже говорили о выделении серноизвестковой соли или гипса вместе с поваренной солью при испарении морской воды. С поваренною солью всегда находят сопровождающий ее гипс, потому что оба происходят из одного источника — древних морей, испарявшихся вследствие геологических переворотов. Так, в последнее время открыты многие месторождения каменной соли по берегам Рейна.

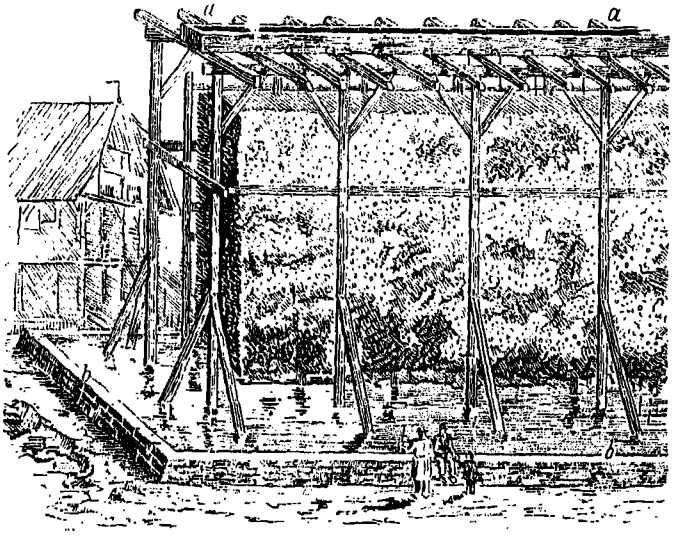
Разработка каменной соли представляет местами простую ее выломку при помощи колодцев (шахт), горизонтальных ходов

* Кордова [*Прим. ред.*].

(штольн) и других подземных выемок, подобных тем, какие употребляются при добыче всяких других руд. В немногих только местностях, как, например, в Зальц-Каммергуте, в Австрии, для этой цели употребляют воду, которую напускают в рудник и потом спускают и испаряют. Некоторые виды каменной соли отличаются столь большою чистотою, что нередко содержат только следы подмешанных веществ. Таковы, например, некоторые пласты поваренной соли в Величке и у нас в Илецкой Защите. В других случаях каменная соль содержит в себе подмесь землистых и горьких солей, чрез что становится необходимым подвергать ее для употребления в пищу очищению или по крайней мере отборке.

Залежи каменной соли служат причиною образования **соляных источников**. Атмосферная вода, проникнув в почву, протекает под землею между непроницаемыми или мало проницаемыми глинистыми, каменистыми пластами и в этих подземных течениях может встречать залежи поваренной соли или пласты земли, смешанной с поваренной солью. В таком случае вода будет растворять ее и будет давать соляные источники. Протекши залежи поваренной соли, такая вода может разбавляться новыми количествами атмосферной воды и вследствие того будет представлять тогда разбавленный раствор поваренной соли. Углублением в землю и приближением к тому месту, где подземные воды встречают залежи каменной соли, можно находить соляные источники, содержащие более крепкие растворы. Для этого в настоящее время обыкновенно проводят буровые скважины, т. е. роют артезианские колодцы, вода которых и употребляется для добычи соли, равно как и вода некоторых естественных соляных источников. Если такая вода представляет довольно насыщенный раствор соли, то из нее извлекают соль простым испарением на огне. Если же соляной источник или соленая вода колодцев содержат мало соли, то для первого сгущения естественного раствора не употребляют дорогого нагревания огнем, а более дешевый способ испарения — с помощью ветра. Для этого устраивают так называемые градирни. Градирня эта есть длинный и высокий сарай, в некоторых местностях достигающий длины нескольких верст, поставленный обыкновенно перпендикулярно направлению господствующего в местности ветра. Этот сарай открыт с боков и весь наполнен хворостом, как показывает прилагаемый рисунок. Наверху его находится жолоб *a*, в который насосом накачивается соленая вода. Переливаясь чрез жолоб, такая вода распространяется по хворосту и, распределившись на нем тонким слоем, представляет огромную поверхность испарения, вслед-

ствие чего в теплое время года и при ветре быстро сгущается. Протекши хворост, вода собирается под градирней в резервуар *b*, оттуда обыкновенно накачивается вновь во второй и третий раз на градирню, пока раствор не достигнет такого сгущения, при котором находят выгодным производить дальнейшее извлечение с помощью прямого нагревания. Обыкновенно испарение в градирне ведут не далее содержания 15—12% соли в 100 частях раствора.



Фиг. 137. Градирня, употребляемая для испарения воды соляных источников. $^1/_{100}$.

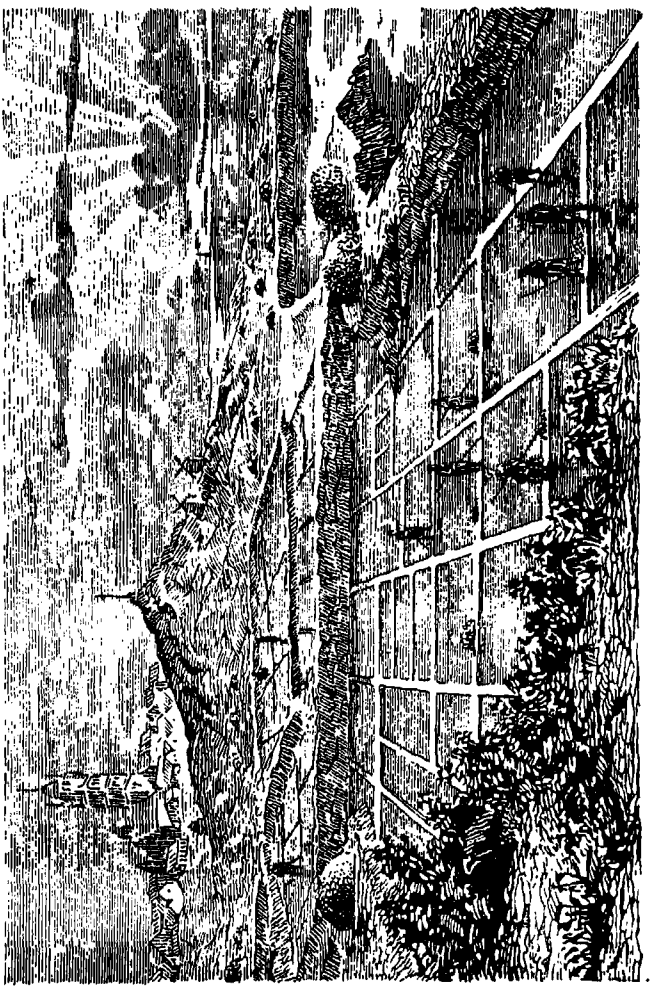
Естественные крепкие растворы поваренной соли, а также и градированные растворы испаряют в больших плоских металлических сосудах, нагреваемых непосредственно огнем или снизу, или с поверхности. Такие сосуды, склепанные из листов котельного железа, носят название чанов. Для быстроты испарения и экономии топлива употребляют при этом разнообразные средства, — преимущественно искусственную тягу, для того чтобы уносить образующиеся водяные пары, и предварительное нагревание с помощью того тепла, которое уносится с дымом и парами. В чанах или котлах осаждающуюся соль собирают. При этом почти всегда первые порции кристаллизующейся соли содержат гипс вследствие того, что в воде соляных источников

находится это мало растворимое вещество. Только дальнейшие количества выделяющейся соли отличаются большею чистотою. По мере осаждения соли ее вычерпывают, оставляют стечь на наклонных досках, а потом сушат и таким образом получают так называемую вываренную соль. У нас наиболее известны соловарницы Пермской, Вятской и соседних губерний Урала.

Весьма замечательны некоторые из наших **соляных озер**, лежащих в бассейнах нижних частей Дона и Волги. Они дают так называемую самосадочную соль, оседающую из воды этих озер при испарении во время летних жаров. Вода, притекающая в такие озера, приносит ежегодно весною поваренную соль и входит в таком количестве, которое меньше количества воды, испаряющейся в течение лета. В летнее время вода этих озер достигает такой солености, что часть соли уже выделяется из нее в кристаллическом виде. Таково, например, известное Эльтонское озеро, отстоящее от левого берега Волги на 140 верст. Некоторые заливы морей, отделяющиеся от них перешейками, в летнее время также дают самосадочную соль, каковы, например, наши крымские лиманы, откуда идет на юг России большинство употребляемой там соли.

Вода морей и океанов представляет естественный и неисчерпаемый источник поваренной соли. Извлечение соли из морской воды производят несколькими способами. В странах южных, в особенности на берегах Атлантического и Средиземного морей (также в Крыму), для этого пользуются летними жарами. Для этого избирают низменные морские берега и на них устраивают целые ряды бассейнов, сообщающихся между собою. В верхние из таких бассейнов накачивают насосом или напускают во время прилива морскую воду. В таком бассейне в апреле месяце начинается уже значительное испарение воды. По мере сгущения раствора его перепускают в следующие бассейны, а в верхний напускают новую воду или дают возможность соленой воде мало-помалу протекать чрез ряды бассейнов. Дно бассейнов, очевидно, должно быть по возможности непроницаемо для воды и для того убивается глиной. Когда сгущение достигнет до содержания 28% соли (что соответствует 28° ареометра Боме), начинается выделение кристаллов поваренной соли. Эту соль выгребают и, прямо высушивши на воздухе, употребляют для всех тех надобностей, для каких идет поваренная соль. В большинстве случаев извлекают только первую половину хлористого натрия, могущего выделиться из морской воды, потому что вторая половина имеет уже горький вкус от подмеси магнезиальных солей, выделяющихся вместе с поваренною солью. Но в некоторых местах, как, например,

в дельте Роны, на острове Камарге, доводят испарение до самого конца, чтобы получить те магнезиальные и поташные соли, какие выделяются под конец испарения морской воды. Об их переработке мы будем говорить в своем месте. Редко подвер-



Фиг. 138. Способы извлечения поваренной соли из морской воды посредством испарения в бассейнах, употребляющиеся в Бретани, во Франции.

гают морскую воду градированию и испарению на огне. Иногда в северных странах пользуются для сгущения морской воды зимними холодами, что основывается на том, что соляные растворы при охлаждении выделяют первоначально кристаллы

льда и оставляют таким образом раствор более крепкий, чем первоначальный. Лед выбрасывают и сгущенный таким образом раствор подвергают уже испарению в котлах.

Исчисленные приемы извлечения поваренной соли представляют, очевидно, неодинаковую степень выгодности, и потому из них избирают, сообразно местным условиям, наивыгоднейший способ. Всеобщее употребление соли для пищи как людей, так и животных и для множества технических применений заставляет каждую страну заботиться об обеспечении себя этим важным продуктом. По мере успехов образованности потребление его увеличивается, а потому и добыча улучшается: оттого-то прежде существовавший и существующий еще в большинстве государств налог на поваренную соль оказывается вредным для экономического развития стран. Потому-то отмену такого налога и должно считать весьма желательной. Англия этому показала пример уже давно. Чтобы видеть всю важность добычи соли, достаточно указать, что на каждого жителя средним числом тратится около 20 фунтов поваренной соли в год для пищи и для содержания скота. В странах, где поваренная соль, употребляющаяся для технических производств, освобождена от налога, и в особенности в Англии, почти такое же количество поваренной соли, какое идет для вышеназванного потребления, тратится для производства тех веществ, которые содержат в себе хлор и натрий, в особенности же для производства соды и хлорных продуктов (белильной извести и соляной кислоты).

Фиг. 139. Сростки кубов поваренной соли. $^1/_2$.

Поваренная соль в ископаемом виде представляет иногда значительные массы вещества, прозрачного, как стекло, в других же случаях это вещество от химических и механических подмесей представляет различные окрашивания; но нередко каменная соль является в кристаллах. Кристаллизуется поваренная соль всегда в формах правильной системы, чаще **кубами**, что дает иногда возможность отличить ее от других солей даже по форме тех мелких кубиков, в каких выделяется соль при испарении ее растворов. В массе каменной соли находили иногда и большие прозрачные кубы поваренной соли, имеющие ребра даже до 10 см длиною. При быстром испарении растворов поваренной соли появляются кристаллы весьма мелкие, но при медленном испарении они могут достигать и значительных размеров. При испарении поваренная соль часто выделяется

в форме кубов, сросшихся друг с другом в виде пирамидальной четырехгранной воронки, изображенной на прилагаемом рисунке. Такие сростки по мере нарастания в тихую погоду могут долго держаться на поверхности воды и увеличиваются иногда довольно значительно, но со временем, когда вода попадает внутрь воронки, они тонут, и тогда нарастание внутри жидкости идет уже по всем направлениям, а не в форме воронкообразных сростков. Насыщенный раствор поваренной соли (содержащий 26.4%) имеет при обыкновенной температуре (15° Ц, вода при 15° = 1) удельный вес около 1.204, а кристаллы поваренной соли имеют удельный вес около 2.15. Чистая соль, выделившаяся при обыкновенной и высших температурах, не содержит кристаллизационной воды; но если кристаллы образовались при температуре низкой, а именно из насыщенного раствора, охлажденного до —12°, то они представляют призматическую форму и содержат 2 ная воды: $NaCl2H^2O$. Такие кристаллы при обыкновенной температуре теряют кристаллизационную воду, т. е. выветриваются. Охлаждая ниже 0° раствор поваренной соли, получаем или кристаллы поваренной соли (если раствор был насыщен), или кристаллы льда; но когда раствор имеет состав $NaCl10H^2O$, он застывает вполне при температуре —23° (ср. стр. 161), из чего видно, что в этом состоянии раствор поваренной соли представляет определенное химическое соединение, как и многие другие растворы, как я показал недавно особым исследованием. Насыщенный раствор поваренной соли кипит около 110° и содержит на 100 частей воды около 40 соли.

Совершенно чистая соль плавится довольно легко при краснокалильном жаре и вслед затем скоро улетучивается, образуя ясно замечаемые пары. Таким образом при нагревании поваренной соли можно улетучить ее до конца при накаливании довольно незначительном. Эта летучесть поваренной соли применяется даже в практике для наведения глазури на глиняных изделиях, для чего бросают в те печи, где обжигаются глиняные изделия, поваренную соль, пары которой, приходя в прикосновение с накаленною глиною, в присутствии водяных паров производят глазурь от реакции, которая будет впоследствии объяснена. Однако при обыкновенной температуре поваренная соль не имеет давления паров или имеет столь незначительное, что оно не наблюдается обыкновенными способами.

Поваренная соль в том обыкновенном виде, в каком она встречается в практике, добытая из различных источников, представляет содержание различных подмесей, изменяющих ее свойства. Так, обыкновенно поваренная соль содержит некоторые количества магнезиальных солей и оттого

становится гигроскопическою, притягивает влагу, отчего при высушивании такие кристаллы уменьшаются в весе, теряя некоторое количество воды. Впрочем, при нагревании всякие кристаллы поваренной соли трескаются от превращения в пар малых количеств воды (и газов), в них заключающихся. Содержание посторонних солей может придать поваренной соли свойство притягивать влагу в значительной мере, так что попадаются и такие сорты этого вещества, которые расплываются на воздухе или представляют сырую массу и даже в сырое время дают раствор, который вытекает из складов поваренной соли, что и носит название утечки поваренной соли; в сухое время может происходить выделение влаги или усушка. Весьма замечательно то обстоятельство, что кристаллы каменной соли содержат в своих промежутках газ, именно болотный.

Нечистая поваренная соль, встречающаяся в практике и добываемая вышеописанными способами, для употребления в пищу нередко подвергается очищению. Очищение это основывается на законах растворимости солей (стр. 165). Поваренная соль представляет следующую растворимость:

Температура в ° Цельзия	0	10	15	20	30	50	70	90	109.7
100 ч. воды насыщаются	35.7	35.8	35.9	36.0	36.2	36.9	37.8	38.9	40.4

частями NaCl

Из этого видно, что она почти одинаково растворяется как в холодной, так и в горячей воде, и потому выделить ее из раствора нельзя чрез охлаждение, а для этого нужно производить испарение. Представим себе, что имеется поваренная соль, содержащая 6% посторонних примесей, например 5% хлористого магния и 1% гипса. Хлористый магний гораздо более растворим в воде, чем поваренная соль, а гипс, напротив того, гораздо менее: в 100 частях воды растворяется около 0.2 гипса. Следовательно, если мы возьмем 36 г поваренной соли и растворим их в 100 г воды, то вся поваренная соль и весь хлористый магний будут в растворе, но гипс почти весь останется. Если бы растворимость последнего вещества не изменилась от присутствия других солей, то в 100 частях воды могло бы раствориться только 0.2 гипса; следовательно 0.1 гипса осталась бы нерастворенной. Отстаивая или процеживая раствор, этот нерастворенный гипс можно отделить от поваренной соли. Если испарять полученный раствор, так чтобы из 100 частей взятой воды осталось только 50 частей, то половина поваренной соли выделится, а весь хлористый магний еще останется в растворе. Таким образом первая порция выделившихся кристаллов будет содержать в себе только малое количество подмесей, увлеченных водою с хлористым натрием. Если эту порцию еще снова перекристаллизировать, т. е. растворить опять в воде и испарить полученный раствор, и опять собрать только среднюю порцию, то можно получить еще более чистую соль. Так получают чрез одну кристаллизацию обыкновенную очищенную поваренную соль, или столовую, ныне столь обыкновенную в продаже. Ее стремятся получить в виде мелких кристаллов, потому что тогда не нужно измельчать ее, чрез что облегчается употребление ее в пищу. Для этого мешают образованию больших кристаллов постоянным перемешиванием. Такое очищение поваренной соли отличается столь большою простотою, что может быть выполнено в каждом домашнем хозяйстве. В тех растворах, которые остаются после выделения кристаллов чистой поваренной соли, будут содержаться подмеси, легче ее растворимые или бывшие в малом количестве. Подобные растворы, остающиеся от кристаллизации, называются *маточными растворами*.

Для химических исследований требуется нередко поваренная соль совершенно чистая. Кристаллизациею, повторенною несколько раз, нельзя удалить из поваренной соли последних следов солей магния, калия и сернокислых солей. Для получения же вполне чистых кристаллов можно употребить следующий, весьма простой способ. Берут насыщенный раствор поваренной соли и на холоду в него пропускают хлористоводородный газ. Вода растворяет этот последний и тогда становится неспособною уже удерживать в растворе поваренную соль и потому выделяет большую ее часть. При этом подмеси, встречающиеся в поваренной соли в малом количестве, остаются в растворе; особенно же все сернокислые соли не выделяются, а остаются в растворе. Если выделившуюся поваренную соль вновь растворить в воде и снова полученный раствор насытить хлористым водородом, то получится совершенно чистая соль, которую, однако, нужно промыть водою и нагреть, для того чтобы удалить увлеченный хлористый водород.

О содержании поваренной соли в чистом водяном растворе, не содержащем других солей, можно судить с достаточною точностью по удельному весу раствора, и потому мы прилагаем таблицу, показывающую изменения удельного веса воды (по данным Герлаха, считая воду при 15° за 1) с изменением в ней содержания поваренной соли.

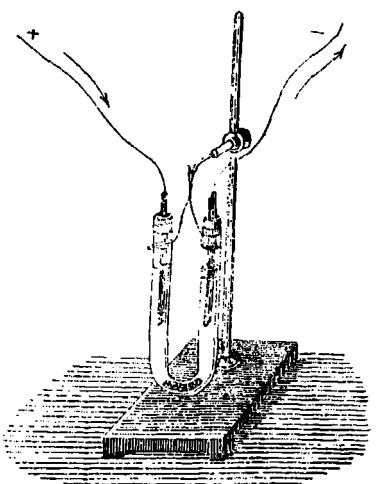
Температура в° Цельзия	Число процентов поваренной соли в растворе								
	1	2	3	4	5	10	15	20	25
0	1.008	1.016	1.024	1.031	1.039	1.078	1.117	1.157	1.199
10	1.008	1.015	1.023	1.030	1.037	1.075	1.113	1.153	1.195
15	1.007	1.014	1.022	1.029	1.036	1.073	1.112	1.151	1.192
20	1.007	1.014	1.021	1.028	1.035	1.072	1.109	1.149	1.190
30	1.004	1.011	1.018	1.025	1.032	1.068	1.105	1.144	1.184

Должно заметить, что ареометр Боме (стр. 33) устроен именно по крепости соляных растворов и потому непосредственно градусы ареометра Боме указывают довольно близко на процентное содержание соли в растворе. При подмеси других солей, конечно, предыдущая таблица и показания ареометра не дают понятия о содержании поваренной соли; тогда нужно для определения ее количества прибегнуть к химическому анализу, т. е. определить количество хлора и количество натрия, содержащихся в растворе, и по ним вычислить количественное содержание поваренной соли. Поваренная соль несколько растворима в спирте, даже в безводном, но в эфире не растворяется, так же как и в маслянистых жидкостях.

Поваренная соль дает только весьма немногие и то мало прочные соединения; так, она соединяется с некоторыми другими хлористыми металлами, образуя двойные соли, из которых некоторые легко разрушаются даже от растворяющего действия воды. Таким образом поваренная соль представляет настолько насыщенное соединение, что она не образует уже дальнейших прочных химических соединений и если образует более сложные тела, то очень непрочные. Не вступая в соединения, поваренная соль и разлагается с большим трудом; от действия жара она перегоняется без изменения, но действием

гальванического тока разлагается легко как в расплавленном состоянии, так и в состоянии раствора. Если в тигле расплавить поваренную соль и при этом чрез нее пропускать гальванический ток, погрузив в нее электроды (из угля делают положительный электрод, а из платины или ртути отрицательный), то поваренная соль **разлагается на два вещества**: на положительном полюсе является пахучий газ, называемый хлором, а на отрицательном — металл содий, или натрий, что и показывает состав поваренной соли из этих двух простых тел. Оба они в момент своего выделения действуют на воду: натрий, как мы знаем, выделяет из воды водород и дает едкий натр, а хлор выделяет из воды кислород и дает хлористый водород. А потому при пропускании тока чрез раствор поваренной соли не будет образоваться натрия, а хлора будет мало, на положительном полюсе появляется кислород и хлористый водород, на отрицательном же водород и едкий натр. Присутствие хлористого водорода легко узнать при этом, потому что он представляет кислые свойства; присутствие едкого натра узнается по щелочным свойствам. В трубке (фиг. 140), изогнутой в виде буквы *U*, раствор поваренной соли, смешанный с лакмусовым настоем, дает на положительном полюсе при пропускании тока присутствие кислоты, а на отрицательном присутствие щелочи, образовавшихся из поваренной соли и воды. Таким образом поваренная соль разлагается, подобно другим солям, от действия тока на кислоту и щелочь. Тем не менее она представляет состав необыкновенной простоты, в отличие от состава других солей, содержащих кислород, и этим подкрепляет водородную теорию кислот, развитую в главе 7-й. В ней нет ни основного, ни кислотного ангидридов, но она может образоваться из соответственных щелочи и кислоты, как всякая другая соль, с выделением воды. Действительно, если мы смешаем едкий натр (щелочь) с хлористым водородом (кислота), то образуется поваренная соль: $NaHO + HCl = NaCl + H^2O$. Эта же реакция, но в противоположную сторону, совершается при действии гальванического тока на раствор соли. Но при действии тока на расплавленную соль происходит распадение, подобное тому, какое совершается при разложении воды. Водороду здесь соответствует натрий, который, как мы уже знаем, сходен с водородом и его вытесняет, а кислороду воды здесь соответствует хлор, который (стр. 232) способен вытеснять из воды кислород. Значит, поваренная соль составлена подобно воде и из элементов, подобных тем, какие заключаются в воде, но от них отличающихся. Поэтому поваренная соль есть **хлористый натрий**, как видно и по способу ее синтеза (стр. 56).

Что касается до двойных разложений хлористого натрия, то они чрезвычайно разнообразны и служат к получению всех почти других соединений натрия и хлора. **Двойные разложения поваренной соли** основываются почти исключительно на возможности замены в ней металла натрия водородом и другими металлами. Но ни водород, ни другой металл прямо не выделяют натрия из поваренной соли. Чрез это должен бы выделяться металлический натрий, но сам он вытесняет и водород и большинство других металлов из их соединений, а ими, сколько то известно, не выделяется (?). Замещение же натрия в поваренной соли водородом и разными другими металлами производится при переходе натрия в какие-либо другие натриевые соединения. Если водород или другой металл, M, были в соединении с элементами A, то происходит такое двойное разложение: $NaCl + MA = NaA + MCl$. Такие двойные разложения идут при особых условиях иногда до конца, иногда только отчасти, как это мы и постараемся уяснить в дальнейшем изложении. Чтобы познакомиться с простейшим из двойных разложений поваренной соли и других солей, в дальнейшем изложении мы будем следовать тому пути, каким в практике действительно перерабатывают поваренную соль на соединения хлора и натрия. Для этой цели опишем сперва обработку поваренной соли серною кислотою, причем получается хлористый водород и сернонатровая соль. Затем опишем вещества, получающиеся из хлористого водорода и сернонатровой соли. С помощью хлористого водорода получается самый хлор и почти все другие соединения этого элемента; при помощи сернонатровой соли добывают соду, т. е. угленатровую соль, едкий натр, самый металл натрий и все его соединения. Таким образом в практике исходят для целого ряда соединений из поваренной соли как первоначального вещества, дающего целый ряд других тел. Однако, прежде чем приступить к этому, познакомимся с непосредственным употреблением поваренной соли.



Фиг. 140. Разложение гальваническим током раствора поваренной или другой соли.

Поваренная соль идет в пищу как для людей, так и для животных. Необходимость и польза ее употребления станут очевидными, если мы узнаем, что в веществах, выделяемых в желудок и кишечный канал, находятся как хлористый водород, так и соли натрия; так, например, в желчи, вырабатываемой печенью и смачивающей в кишечном канале пищу, находятся натровые соли и сама поваренная соль. Следовательно, для образования соли необходимо присутствие элементов, дающих названные вещества. Если мы заметим притом, что в твердых и жидких извержениях, равно как и в поте, находятся соли натрия, то нам будет понятно, что возобновление их для поддержания жизни положительно необходимо. Точно то же относится и до хлора: в кислых желудочных соках находится готовая хлористоводородная кислота, хлористые металлы постоянно находятся в значительном количестве в моче, и если они извергаются, то должны быть какими-нибудь способами восполняемы в организме; для восполнения-то и нужно принимать в пищу вещества, содержащие натровые соединения и хлористые соединения. Так как все части тела питаются на счет крови, то и немудрено, что в крови находится постоянно поваренная соль. Для восполнения выделяющейся из тела и служат приемы поваренной соли, столь обыкновенные в пище. Некоторые животные не нуждаются в приеме поваренной соли и довольствуются теми соединениями натрия и хлора, которые находятся в принимаемых ими растениях и других животных; но опыт показывает, что домашние животные, которые в естественном состоянии не нуждаются в приемах поваренной соли, весьма любят это вещество, охотно его поглощают и отправления их тела становятся более правильными при незначительных дозах этого вещества. Так, например, для предупреждения многих болезней рогатого скота кормление его поваренною солью считается весьма полезным. Приемы поваренной соли, по некоторым наблюдениям, не оказываются выгодными для производства молока. Мы уже говорили, что на каждого жителя для его собственной пищи и для кормления домашнего скота идет около 20 фунтов поваренной соли в год средним числом. Затем, поваренная соль в огромном количестве идет, как известно каждому, для соления различных растительных и животных продуктов. Солят мясо, капусту, огурцы и разнообразные другие продукты для того, чтобы предохранить их от порчи, свойственной всем подобного рода веществам. Раствор поваренной соли или твердая поваренная соль, расплывшаяся в естественных соках растительных и животных продуктов, предохраняет последние от порчи. Причина этому, по всей

вероятности, двоякая: во-первых, поваренная соль поглощает воду, удерживает ее, хотя и в слабом соединении, а присутствие воды составляет необходимое условие изменения животных и растительных веществ; известно каждому, что сухие предметы — высушенные овощи, высушенные плоды и даже сушеная рыба и сушеное мясо — не портятся, точно то же относится и до замороженных предметов. Соль до некоторой степени играет роль отнимающего воду вещества. Но, по всей вероятности, вторая причина играет более важную роль в предохранительном действии соли: в соляном растворе не могут жить и развиваться многие из тех плесеней, грибков и других низших организмов, которые составляют одну из основных причин гниения и разных других видов изменения растительных и животных веществ. Зародыши этих организмов из воздуха попадают на всякое растительное и животное вещество и производят в нем при своем развитии целый ряд изменений, составляющих гниение и тому подобные причины порчи этих веществ. Зародыши, попадая в предмет, смоченный раствором соли, не могут развиваться на нем или по крайней мере не могут быстро развиваться, и оттого животные и растительные вещества сохраняются после соления гораздо дольше, чем в свежем виде.

Поваренная соль употребляется также для произведения охлаждения: смесь ее с равным по весу количеством снега понижает, как мы видели (стр. 161), температуру на—17°. Это зависит от того, что при растворении поваренной соли в воде скрывается некоторое количество тепла, нужное для перехода твердой поваренной соли в жидкое состояние раствора. При смешении со снегом происходит раствор поваренной соли в жидкой воде, значит, снег должен превратиться в жидкое состояние, и при этом скрывается новое количество тепла, так что от превращения двух твердых тел, взятых в смеси, в жидкое состояние, и происходит понижение температуры. Оттого-то в домашней жизни и в химической практике столь часто употребляют поваренную соль для получения низких температур, например при приготовлении мороженого и для быстрых охлаждений, какие часто нужны при приготовлении веществ, легко изменяющихся при обыкновенной температуре.

Действие серной кислоты на поваренную соль. Если поваренную соль облить серной кислотой, то даже при обыкновенной температуре замечается отделение пахучего газа, но оно при этом незначительно и замечается преимущественно по сильному удушливому запаху, свойственному отделяющемуся веществу. Это отделяющееся пахучее вещество есть не что иное,

как хлористый водород, а взаимнодействие, которое происходит при смешении, состоит в замещении между натрием поваренной соли и водородом серной кислоты, так что оно может быть выражено следующим уравнением:

$$\underset{\text{Хлористый натрий}}{NaCl} \quad \underset{\text{Серная кислота}}{H^2SO^4} = \underset{\text{Хлористый водород}}{HCl} \quad \underset{\text{Кислая серно-натровая соль}}{NaHSO^4}.$$

Такое взаимнодействие при обыкновенной температуре не совершается до конца, останавливается весьма скоро и не может служить к окончательной переработке поваренной соли. Если смесь поваренной соли с серною кислотою нагревать, то при слабом нагревании разложение уже весьма значительно усиливается и достигает до того, что вся взятая серная кислота превращается в кислую серионатровую соль, если было достаточно поваренной соли. Если был избыток кислоты или соли, он остается неизменеиным. Если на пай H^2SO^4 (98 частей) взять 2 пая NaCl (117 частей), то при слабом нагревании только половина (58.5) поваренной соли претерпевает изменение; разложение не доходит до конца при слабом нагревании. Окончательная реакция между 98 частями (паем) H^2SO^4 и 58.5 частями (паем) NaCl совершается при слабом нагревании, при котором можно окончательно выделить весь хлор поваренной соли. Если взять избыток поваренной соли и небольшое количество серной кислоты, то, конечно, разложение не будет идти до конца, тогда как при большом избытке серной кислоты весь натрий замещается легко водородом. Полное же разложение, т. е. такое, после которого не останется нисколько водорода в серной кислоте и хлора в поваренной соли, происходит, когда на 98 частей серной кислоты будет взято 117 частей поваренной соли. В этом случае разложение при накаливании происходит по следующему уравнению:

$$\underset{\text{Поваренная соль}}{2NaCl} + \underset{\text{Серная кислота}}{H\,SO^4} = \underset{\text{Хлористый водород}}{2HCl} + \underset{\text{Серионатровая соль}}{Na^2SO^4}.$$

Тогда действительно при накаливании нисколько не останется водорода в серной кислоте, ни натрия в поваренной соли, не будет ни взятой соли, ни серной кислоты, весь водород и хлор выделятся в виде газообразного хлористого водорода, в остатке их не будет. Отсутствие в остатке хлора можно узнать по тому, что хлорные соединения (стр. 59) дают с раствором ляписа (азотносеребряная соль) белый осадок, а полное изменение

серной кислоты можно узнать по тому, что остаток не изменяет синей лакмусовой бумажки в красную. Для вышеназванной реакции берется, значит, нелетучая или мало летучая поваренная соль, мало летучая серная кислота, и в результате взаимнодействия получаются, после перемены мест между водородом и натрием, нелетучая сернонатровая соль и газообразный хлористый водород. Газообразность последнего вещества и составляет причину того, что реакция идет до самого конца. Механизм такого рода двойных разложений и причина хода реакций совершенно те же самые, какие мы объяснили при разложении селитры (стр. 420) при действии на нее серной кислоты. Из селитры в этом случае получаются при нагревании пары азотной кислоты, а здесь — пары хлористого водорода. Серная кислота, так сказать, выделяет в том и другом случаях другую кислоту, летучую; сама она не летуча, а вытесняемая ею кислота в том и другом случаях летуча.

Не только в этих двух, но и во всех других случаях если чрез замену места между металлом и водородом серной кислоты может произойти летучая кислота, — она происходит. Из этого можно заключить, что причиною хода реакции должно считать летучесть кислоты. Действительно, если кислота не способна улетучиваться, если взаимнодействие совершается в закрытом пространстве, где кислота не может улетучиваться, или при обыкновенной температуре, когда она не переходит в упругое парообразное состояние, — тогда разложение не идет до конца, а только до известной границы. В этом отношении весьма важны разъяснения, сделанные в начале текущего столетия французским химиком Бертоле. Его учение исходит из того положения, что химическое взаимнодействие веществ совершается вследствие влияния не только одной меры притяжения между разнородными частями, но также под влиянием относительной массы действующих веществ и тех физических условий, в которых взаимнодействие совершается. Два тела, заключающие элементы *ab* и *cd*, будучи приведены во взаимное прикосновение, образуют чрез двойное разложение тела *ad* и *bc*; но образование этих новых тел не доходит до конца, если ни одно из происходящих тел не удалится из круга взаимнодействия. Может же оно удалиться только тогда, когда обладает иными физическими свойствами, чем другие тела, образующиеся вместе с ним. Или оно будет газ, а другие тела жидки или тверды, или оно будет тело твердое или нерастворимое, а другие жидки или растворимы. Количества образующихся тел, если ничто не выделяется из взаимного прикосновения, зависят только от относительных

количеств тел *ab* и *cd* и от меры притяжения, существующего между элементами *a*, *d*, *b* и *c*; но как бы масса ни была велика и как бы притяжение ни было значительно, во всяком случае, по мнению Бертоле, разложение не будет идти до конца; оно остановится; наступит равновесие, и тогда в массе останется вместо взятых двух тел четыре тела: часть первоначальных тел *ab* и *cd* и некоторое количество вновь образованных тел *ad* и *bc*. Мы не станем останавливаться здесь на тех явлениях, которые служат в подтверждение справедливости этой стороны бертолетова учения и отлагаем до другого раза указание тех случаев, в которых этот закон не вполне применим, а допустим его в настоящее время; остановимся же на дальнейшем развитии бертолетова учения, потому что эта сторона предмета имеет приложение к рассматриваемому нами случаю.

Итак, если тела *ab* и *cd* после взаимнодействия образовали отчасти тела *ad* и *bc*, то наступает равновесие и взаимнодействие прекращается; но если одно из происходящих тел по своим физическим свойствам выйдет из круга действия остальных веществ, то взаимнодействие будет продолжаться. Этот выход из круга действия зависит от физических свойств тела и от тех обстоятельств, в которых совершается взаимнодействие. Так, например, тело *ad* может выделиться при взаимнодействии в растворах в виде осадка, как вещество нерастворимое, когда другие три тела остаются в растворе. Оно может превратиться в пар и таким образом также удалиться из круга действия остальных веществ. Предположим теперь, что оно каким-либо образом выделилось из круга действия остальных веществ, например перешло в осадок или в пар, тогда наступает вновь взаимнодействие оттого, что относительные массы тел, действующих и получающихся, будут изменены. Если тело *ad* удалено, то количество элементов *a* и *d* в массе уменьшится, и, по первому закону Бертолета, вновь должно образоваться некоторое количество тела *ad*. Когда это тело вновь образовалось, то оно, по свойству своему, опять будет удаляться; и так реакция, вследствие физического свойства образующегося тела, может дойти до конца при всей незначительности притяжения, существующего между элементами, входящими в состав этого вещества. Конечно, если образующееся тело составлено, притом, из элементов, имеющих значительную меру сродства, то окончательное разложение значительно облегчается.

Такое представление о ходе химических превращений чрезвычайно ясно прилагается к множеству реакций, исследован-

ных химией. Действие аммиака (стр. 410) на растворы солей, вытеснение посредством его основных гидратов, в воде не растворимых, выделение летучей азотной кислоты с помощью нелетучей серной, так же как и разложение поваренной соли с помощью серной кислоты, когда образуется газообразный хлористый водород, — служат примерами такого рода реакций, в которых разложение может идти до конца, если мы употребим такие условия, при которых одно из происходящих тел будет вполне выделяться из массы действующих веществ. Так, серная кислота при обыкновенной температуре разлагает поваренную соль, но часть хлористого водорода остается еще в растворе, и масса перестает потом выделять этот газ.

Если же такую смесь нагреть, чтобы выделить образовавшийся хлористый водород, то по мере его выделения вся поваренная соль образует хлористый водород. При накаливании или значительном нагревании не остается нисколько неразложенной поваренной соли, конечно, если количество серной кислоты будет для того достаточно, т. е. когда посредством серной кислоты доставится столько водорода, сколько нужно для образования хлористого водорода из всего хлора поваренной соли. Практика вполне подтверждает эти соображения. Если взять смесь пайных количеств серной кислоты и поваренной соли, т. е. на 117 частей поваренной соли взять 98 частей серной кислоты, то при обыкновенной температуре разложение только что начинает совершаться; выделяется хлористый водород, но в незначительном количестве. Оно останавливается спустя некоторое время и идет затем медленно, по мере того как при доступе воздуха будет испаряться хлористый водород. Но оно может быть сразу доведено до конца, если массу нагреть или накалить. Если же этого не делать, то разложение, в особенности в присутствии воды, не дойдет никогда до конца; оно останавливается в этом случае обыкновенно на половине действия, т. е. для выделения всего хлористого водорода, могущего образоваться из поваренной соли, требуется вдвое бóльшее количество серной кислоты. При низких температурах и при избытке серной кислоты происходит кислая сернонатровая соль $NaHSO^4$, которая, однако, при накаливании способна действовать на хлористый натрий совершенно как серная кислота, причем образуется средняя соль, а потому при возвышенной температуре (достигающей начала калильного жара) происходит средняя соль, даже если и не будет при этом избытка поваренной соли, потому что кислая соль при накаливании распадается на среднюю соль и серную кислоту, кото-

рая и действует на NaCl. Если при низкой температуре будет взят избыток поваренной соли, все же происходит только кислая соль, а при высокой температуре даже при избытке серной кислоты происходит только средняя соль. При очень низких температурах образующийся хлористый водород не выделяется из массы, а потому во всяком случае для успешного разложения нужно хотя малое нагревание.

Обратим здесь еще внимание на то, что при описываемых двойных разложениях натрий поваренной соли заменяется водородом, а водород серной кислоты натрием, что повторяется и во многих других случаях, часть которых уже известна нам. Значит, натрий и водород способны образовать сходственные соединения.

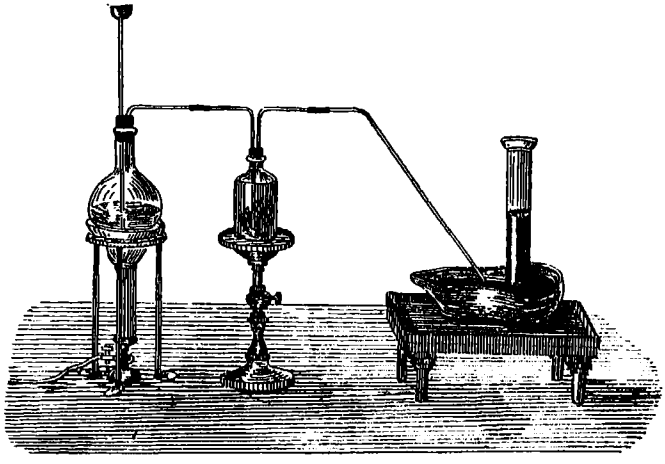
Для доказательства того, что двойные разложения, подобные вышеприведенным, совершаются действительно в смысле бертолетова учения, можно привести тот факт, что поваренная соль может быть вполне разложена азотною кислотою, а селитра может быть вполне разложена хлористым водородом, подобно тому как они разлагаются серною кислотою, но это происходит только тогда, если в первом случае будет взят избыток азотной кислоты, а во втором — избыток соляной кислоты на данное количество натровой соли. Если в фарфоровую чашку положить поваренную соль, прибавить к ней азотной кислоты и нагревать, то при нагревании удалится и соляная кислота и азотная. Значит, азотная кислота отчасти действует на поваренную соль, но при нагревании, так как обе кислоты летучи, обе превращаются в пар; в остатке, значит, получатся некоторые количества нелетучего, оставшегося хлористого натрия и нелетучей же, происшедшей азотнонатровой соли. Если затем прибавить новое количество азотной кислоты, то опять наступит взаимнодействие, опять некоторая доля хлористого водорода выделится и при нагревании удалится вместе с азотною кислотою. Если повторять подобную операцию несколько раз, то можно, увеличивая массу азотной кислоты, действующей на поваренную соль, выгнать с помощью ее весь хлористый водород и в остатке получить только одну азотнонатровую соль. Если теперь взять эту азотнонатровую соль и прибавлять к ней хлористого водорода в водяном растворе, то наступает вновь взаимнодействие; некоторое количество хлористого водорода вытесняет часть азотной кислоты, и при нагревании удаляются избыток соляной кислоты и образовавшаяся азотная кислота. Если потом опять прилить хлористоводородной кислоты, то вновь часть азотной кислоты удалится, и таким образом избыт-

ком хлористого водорода можно вытеснить азотную кислоту, как избытком ее можно вытеснить хлористый водород. Влияние массы действующего вещества и влияние летучести здесь выказываются с очевидностью. Потому-то и можно утверждать, что не от особенной меры сродства серная кислота вытесняет хлористый водород, а это взаимнодействие совершается только потому, что серная кислота не летуча, тогда как образующаяся хлористоводородная кислота летуча.

На этих данных основывается приготовление хлористого водорода лабораторным и техническим способами. В первом случае, для того чтобы взаимнодействие совершалось легко, употребляют двойное количество серной кислоты, а в технике, где необходимо экономировать всякое вещество, употребляют на 117 частей поваренной соли 98 частей серной кислоты. В первом случае отделение хлористого водорода совершается при невысокой температуре, а во втором требует под конец накаливания. При употреблении крепкой серной кислоты и сухой соли в обоих случаях выделяется сухой хлористоводородный газ. Его, однако, легко и высушить, пропуская чрез склянку с серною кислотою. Сухой хлористый водород есть газ, а с водою он сгущается в жидкий раствор. В этом последнем виде он чаще всего и употребляется в практике под названием **соляной кислоты.**

Для приготовления малых количеств соляной кислоты употребляют обыкновенный прибор с вульфовыми склянками (стр. 211—212). В колбу кладут поваренную соль; ее обыкновенно перед этим сплавляют, потому что несплавленная она дает пену, могущую выброситься из аппарата. Когда прибор составлен, чрез вельтеровскую воронку вливают смесь серной кислоты с водою. Крепкой серной кислоты по весу обыкновенно берут в полтора раза более, чем поваренной соли, и разбавляют ее только небольшим ($^1/_2$) количеством воды, что замедляет взаимнодействие вследствие того, что от такого взаимнодействия происходит, как показывает уравнение, кислая сернонатровая соль и хлористый водород, растворяющийся в воде. При употреблении самой крепкой серной кислоты реакция идет сразу очень сильно. Прибавляя к смеси 1 части поваренной соли и $1^1/_2$ частей серной кислоты $^1/_2$ части воды, получают массу, выделяющую газ только при нагревании. Такая смесь сперва без нагревания, а потом при нагревании (в водяной ванне), выделяет хлористый водород. Его обыкновенно растворяют в воде и потому пропускают чрез ряд вульфовых склянок, расположенных, как обыкновенно, друг за другом. Если же желают получить свободный хлористый водород, не в виде водяного

раствора, то употребляют ртутную ванну и прибор такой, какой изображен на фиг. 141. Тогда выделяющийся газ еще пропускают чрез склянку с крепкою серною кислотою для высушивания. Во всяком случае при работе в стеклянных приборах и после промывки в воде хлористый водород получается чистый,



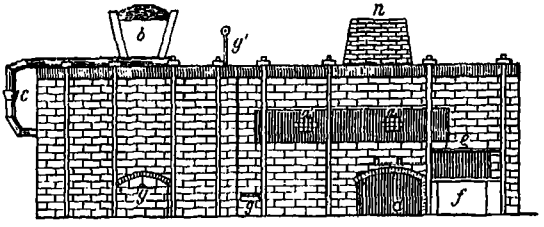
Фиг. 141. Прибор для получения хлористого водорода или других ему подобных газов, растворимых в воде и не действующих на ртуть. Газ просушивается пропусканием чрез склянку с серною кислотою и собирается в колоколе со ртутью. $^1/_{10}$.

и в вульфовом аппарате во второй и следующих склянках получается весьма чистая кислота, какая и употребляется в лабораториях.

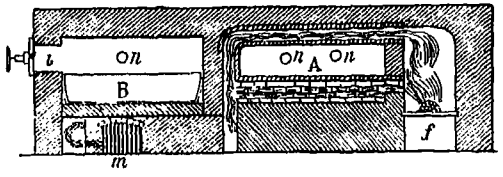
При поглощении хлористого водорода водою получается раствор более тяжелый, чем вода, а потому газопроводные трубки нет нужды глубоко погружать в воду, назначенную для растворения. При поглощении газа водою отделяется много тепла, а при повышении температуры растворимость уменьшается, поэтому, если желают получить крепкий раствор, должны охлаждать те сосуды, в которых происходит поглощение.

На химических заводах разложение поваренной соли с помощью серной кислоты производят в больших массах, преимущественно для получения средней сернонатриевой соли, причем хлористый водород или соляная кислота является уже как побочный продукт. Тогда, когда имеют в виду

преимущественно добычу соляной кислоты, что встречается ныне довольно редко, тогда для этого употребляют чугунные реторты вроде тех, какие изображены на фиг. 102. Обыкновенно же, когда главную цель производства составляет сернонатровая соль, производят разложение непосредственно в печах. Лучшие печи в этом отношении суть так называемые **муфельные**. Фиг. 142, 143 и 144 изображают вид, разрез и план такой печи. В ней должно различать очаг *e* и две части: котел *B* и муфель *A* или закрытое пространство, сложенное из больших кирпичей и обхватываемое со всех сторон дымом и пламенем очага. В этом муфеле совершается окончательное разложение поваренной соли серною кислотою. Выделяющийся при этом хлористоводородный газ идет из муфеля в трубы, как будет тотчас затем сказано. Но первое разложение поваренной соли серною кислотою не требует такого жара, как окончательное, и потому его производят в передней, более холодной части печи на чугунных сковородах, дно которых нагревается дымовыми трубами, идущими под ними, так что пламя и дым очага сперва обхватывают муфель, а потом идут под два чугунные котла *B* (фиг. 144), расположенные в отдалении от очага *e*. В эти котлы насыпают предварительно поваренную соль, а потом чрез изогнутую воронку приливают серную кислоту. Серную кислоту обыкновенно берут с содержанием воды, но не камерную (стр. 458), т. е. такую, какая фабрикуется непосредственно, а получаемую чрез выпаривание в свинцовых сковородах; она имеет такой удельный вес, что показывает 60° Боме. В ней содержится еще 22% воды. Чрез отверстие l бросают поваренную соль и потом его запирают с помощью герметической заслонки, так что выделяющийся хлористоводородный газ должен проходить по трубам *n*, *n*, в которых и соединяется с тем газом, какой выделяется из муфеля. Когда взаимодействие на сковородах окончено и отделение хлористоводородного газа прекратится, тогда массу, содержащую в себе около половины неразложившейся поваренной соли и около поло-

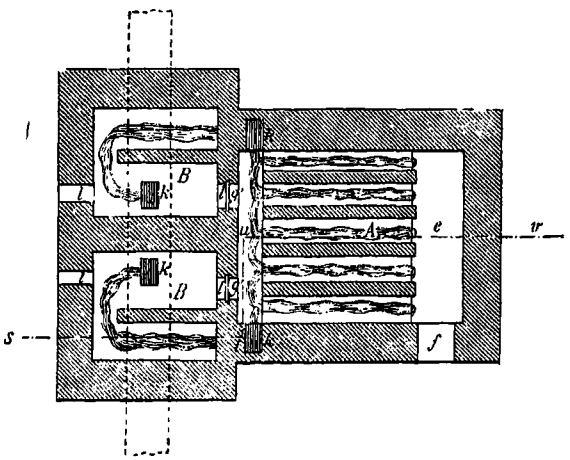


Фиг. 142. Наружный вид муфельной печи, служащей для заводского разложения NaCl с помощью H^2SO^4. *ef* — топка; *aa* — отверстия в стенке муфеля, где производится окончательное прокаливание; *g* — задвижка для управления тягой печи; *g'* — задвижка, которой соединяется муфель с чашею, в которой смешивается соль с серной кислотою, приливаемой чрез *c*. $^1/_{100}$.



Фиг. 143. Разрез печи, изображенной на фиг. 142. *B* — чаши для смешения; *A* — муфель для окончательного разложения. $^1/_{100}$.

вины не подействовавшей на нее серной кислоты (в виде кислой сернонатровой соли), перебрасывают из сковороды в муфель и в нем оканчивают действие. В муфеле остается уже средняя сернонатровая соль, которую мы впоследствии опишем. Она употребляется и непосредственно для стеклоделия и еще в большом количестве для дальнейшего производства натровых соединений, например перерабатывается на соду и другие натровые соединения, как будет описано далее. Теперь же мы обратим внимание только на хлористый водород, отделяющийся из труб, из пространства над сковородами и из муфеля. На фабриках, где употребляется серная

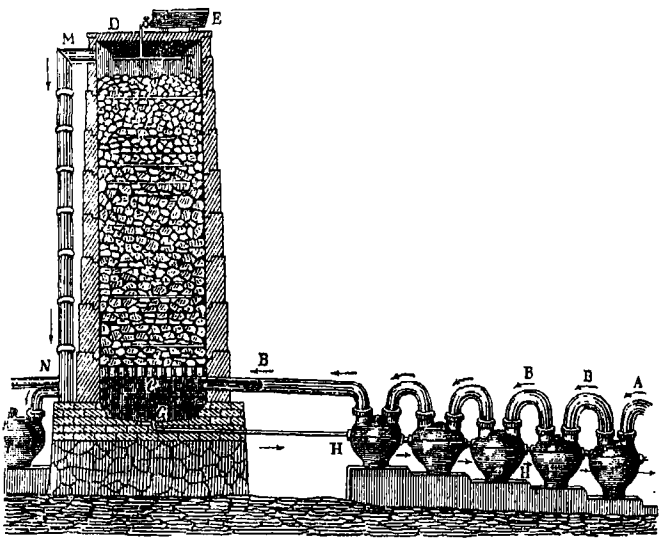


Фиг. 144. План печи, изображенной на двух предшествующих фигурах, сделанный по уровню дымовых ходов. На фиг. 143 сделан разрез по линии *s* и *v*. Буквы те же, что на других фигурах. $^1/_{100}$.

кислота в 60° Боме (с 22% воды), берется на 117 частей поваренной соли около 125 частей серной кислоты.

Собирающийся здесь хлористоводородный газ подвергается сгущению, а именно с помощью растворения в воде. В некоторых только случаях его прямо проводят в дымовую трубу, но это во всех уже странах запрещено, потому что огромные массы выделяющегося хлористого водорода вредят растительности окрестных мест. Притом хлористый водород может служить источником для целого ряда хлористых соединений, и потому его стараются собрать вполне. Если бы приборы, в которых совершается разложение, были действительно закрыты вполне герметически и представляли только одно выходное отверстие, то выделение хлористого водорода совершалось бы только чрез газопроводные трубы, для того назначаемые; но так как невозможно устроить вполне герметически закрывающуюся печь, то и необходимо искусственным образом увеличивать тягу или заставлять проникать хлористый водород чрез те трубы, с помощью которых производится сгущение хлористого водорода. Этого достигают тем способом, что концы труб, проводящих хлористый водород, впускают в высокие дымовые трубы, где естественная тяга, происходящая вследствие горения топлива,

заставляет уноситься и тот воздух, который подмешивается к хлористому водороду. Этого рода соединение производит внутри названных труб тягу хлористого водорода в одном определенном направлении. Идущий по этим трубам хлористый водород сгущают водою. Такое поглощение само по себе действует, вытягивая газ, потому что уменьшает давление газа внутри поглощающих снарядов и заставляет отделяющийся газ проникать в поглотительные снаряды. Но если бы заставлять хлористый водород проникать



Фиг. 145. Прибор для заводского сгущения хлористого водорода, выделяющегося в печах, [как на] фиг. 141 и им подобных. По трубам *BB*, чрез коксовую башню, чрез *M* и *N* в дымовую трубу идет из печи газ, ему навстречу из *E*, чрез башню, в *H* и *H* идет вода, растворяющая хлористый водород. $^1/_{100}$.

чрез воду, как это делается в лабораторных, герметически запертых сосудах, то внутри печи получилось бы весьма сильное давление, равное давлению столбов воды, чрез которые проникал бы хлористый водород (ср. стр. 212). В большом виде, в заводской печи, этого нельзя достичь. Потому в заводах не заставляют проникать хлористый водород чрез воду, а только заставляют его проходить близко над поверхностью воды. Вследствие растворимости происходит поглощение водою хлористого водорода, находящегося в газах, идущих по трубам. Прибор, предназначенный для поглощения, располагается так, как представляет его фиг. 145: *AA* суть большие глиняные сосуды с четырьмя отверстиями: — с двумя наверху и с двумя внизу. Верхние отверстия служат для сообщения сосудов между собою, и по трубам *BB* идет хлористоводородный газ, выходящий из печи. В каждом из глиняных сосудов хлористоводородный газ отчасти поглощается; но так как поверхность поглощения невелика, то окончательного поглощения даже при многих сосудах достигнуть этим способом нельзя. Для того чтобы поглощение шло правильнее и чтобы получался раствор, по возможности насы-

щенный хлористым водородом, воду, служащую для поглощения, пускают в обратном направлении тока газов, а именно газы идут от печи к трубе, а воду пускают, наоборот, от трубы к печи. Для этого-то и сообщаются трубками *HH* нижние части сосудов *A*, содержащие воду, поглощающую хлористый водород. Вода движется от колонны к печи, и очевидно потому, что вытекающая вода будет наиболее насыщена хлористым водородом; она действительно содержит в себе до 20% хлористого водорода. Поглощение в описанных сосудах, как сказано, не совершается до конца. Для окончательного поглощения хлористого водорода употребляют так называемые **коксовые башни.** Это суть высокие трубы, подобные той, какая изображена на фиг. 145. Они нередко разделяются на две части или состоят из двух рядом стоящих труб. На дне их устроена в *e* решетка из кирпичей, на которой наложен до самого верху кокс, т. е. уголь, остающийся от обжигания каменного угля. Берут кокс потому, что на него соляная кислота не действует. На этот кокс наливают сверху из *E* воду. Эта вода распределяется по коксу, спускается вниз и при этом поглощает хлористый водород, идущий снизу вверх. На прилагаемой фигуре хлористоводородный газ, вышедший из сосудов *A*, идет, сперва поднимаясь в трубе, значит противоположно движению воды, а потом спускается вниз, по другой трубе *M*, по тому же направлению, по которому падает и вода. Оттого в последней части поглощение менее совершенно. Лучше будет перепустить газ из первой коксовой башни вниз и потом заставить его пройти опять навстречу воде, потому что тогда проходящий газ будет встречать свежую воду и, следовательно, отдавать ей остальное количество заключающегося в нем хлористого водорода. Во всяком случае под конец газ пропускают в дымовую трубу. Воду же, собирающуюся в коксовых башнях, проводят в глиняные сосуды *A*, так что тот слабый раствор, который получается в коксовой башне, в этих сосудах поглощает еще значительное количество хлористого водорода, чрез что получается крепкий раствор этого газа в воде.

Вышеприведенная реакция поваренной соли с серной кислотой служит в технике для переработки громадных количеств этих веществ как для получения соляной кислоты, так и для приготовления сернонатровой соли. Такая обработка служит основою важнейших **химических заводов**, доставляющих щелочи и кислоты, как главные энергические деятели, требующиеся в практике с таких заводов. На химических заводах прежде всего готовят серную кислоту, как наичаще употребляемую и необходимую для разложения поваренной соли. Этою кислотою действуют на поваренную соль: получаются соляная кислота и сернонатровая соль. Последняя перерабатывается в соду, или углекатровую соль, и в едкий натр, как щелочные вещества. Таким образом серная и соляная кислоты и щелочные соединения натрия составляют первые главнейшие продукты химических заводов. В одной Англии для этой цели перерабатывают ежегодно более 50 млн кг поваренной соли. У нас это производство до сих пор совершенно почти не существует по причине долго существовавшего стеснения акцизом,[1] налагаемым на поваренную соль.

[1] В Англии соль свободна от акциза или пошлины в пользу правительства, во всех почти других странах обложена пошлиною соль, идущая в пищу, а соль, потребляемая на заводах, освобождена от акциза. Значение этой меры весьма ясно. Пуд соли стоит на месте добычи нередко не более 5—8 коп., иногда даже меньше, а акциз составляет, у нас например, в большей части случаев 30 коп. с пуда. Ныне и у нас снята пошлина с соли для химических заводов, но это освобождение стеснено такими ограничениями и формальностями, что для желательного развития переработки соли должно ждать изменений в ныне действующих постановлениях.

Так как хлористый водород служит источником не только заводских, но и лабораторных приемов для получения остальных соединений хлора, то мы и начнем описание этих соединений с указания свойств хлористого водорода. Но прежде упомянем еще о некоторых других, кроме вышеуказанной, реакциях двойного разложения поваренной соли.

Поваренная соль вступает в двойные разложения не только с кислотами, но и со **многими солями**; оно и понятно: между солью и кислотой существует только то различие, что в последней находится водород на том месте, где в солях находится металл; следовательно, если из поваренной соли при действии кислоты образуется хлористый водород, то при действии солей должны образоваться хлористые металлы. Следовательно, поваренная соль может служить источником для получения хлористых металлов. Однако такого рода разложения, как и ясно следует из бертолетова закона, в немногих только случаях будут давать возможность получения таких хлористых металлов, потому что разложение не будет совершаться до конца, если образующийся хлористый металл не будет выделяться из массы действующих веществ. Разложение будет идти до конца и будет давать возможность получения других хлористых металлов в том случае, когда эти хлористые металлы по своим свойствам будут выделяться из круга действия. Так, например, если мы раствор поваренной соли смешаем с раствором серномагнезиальной соли, то произойдет двойное разложение, но не вполне, потому что все вещества останутся в растворе. Чрез взаимнодействие может образоваться в этом случае сернонатровая соль и хлористый магний:

$$\underset{\text{Поваренная соль}}{2NaCl} + \underset{\text{Серномагнезиальная соль}}{MgSO^4} = \underset{\text{Хлористый магний}}{MgCl^2} + \underset{\text{Сернонатровая соль}}{Na^2SO^4},$$

вещества, в воде растворяющиеся; ничто не выделяется, и потому разложение не идет до конца. Однако можно выделить образовавшуюся этим путем сернонатровую соль, именно, если названную смесь охлаждать. Сернонатровая соль на холоде мало растворима (стр. 164), и потому при охлаждении образовавшаяся соль будет выделяться в кристаллах, содержащих кристаллизационную воду, если будут взяты довольно крепкие растворы поваренной и серномагниевой солей. Здесь опять разложение не будет идти до конца, потому что полного выделения сернонатровой соли здесь не произойдет по понятной причине, а именно вследствие того, что часть сернонатровой соли и на холоде остается в растворе. Тем не менее такого рода

разложением пользуются для получения сернонатровой соли, а именно из остатков испарения морской воды, содержащей в естественном виде смесь серномагниевой и поваренной солей. В Стассфурте также встречается такая смесь уже готовою, и из нее чрез растворение и охлаждение приготовляют сернонатровую соль. Для охлаждения употребляют на некоторых заводах искусственное охлаждение с помощью сложных машин Каре (стр. 409). Можно было бы думать, что подобного рода двойные разложения только при перемене температуры и происходят; что в жидкости, содержащей в себе серномагниевую соль и поваренную, эти вещества при обыкновенной температуре не изменились, а только при низкой вступают во взаимнодействие и образуют сернонатровую соль, но это несправедливо, как можно заключить из некоторых других явлений. Так, например, раствор серномедной соли, или медного купороса, представляет жидкость синеватого цвета; хлористая медь в растворе имеет зеленый цвет. Если мы смешаем обе соли вместе, то зеленый цвет ясно виден, так что этим способом можно доказать присутствие хлористой меди в растворе серномедной соли. Если мы теперь к раствору серномедной соли прибавим раствора поваренной соли, то получается зеленое окрашивание, которое и указывает на образование хлористой меди. Она в этом случае не выделяется, но тотчас образуется при прибавлении поваренной соли, как и следует по закону Бертолета.

Полное образование из поваренной соли хлористого металла может произойти, судя по предыдущему, только в том случае, когда могущий образоваться хлористый металл будет выделяться из круга действия. Такой случай представляется с солями серебра, потому что хлористое серебро не растворимо в воде; поэтому если к раствору серебряных солей мы прибавим хлористого натрия, то образуются хлористое серебро и натровая соль той кислоты, которая была в виде серебряной соли. Образовавшееся первоначально количество хлористого серебра тотчас выделяется из раствора, потому что не растворимо в воде, и реакция вследствие того направляется далее и достигает до конца, т. е. или все количество серебра выделяется, или весь хлор переходит в хлористое серебро, смотря по тому, что будет в избытке: хлор или серебро. Если же взять в чайном количестве поваренную соль и серебряную соль, то взаимнодействие идет до конца. Этим способом пользуются для выделения серебра из растворов, а также для определения количества хлора. В анализе постоянно употребляют эту реакцию хлористых металлов с солями серебра, потому что образующееся хлористое серебро весьма легко собрать вполне, промыть и взвесить, а по этому

весу определить содержание хлора и серебра. Подобно серебру, хотя не столь ясно, действуют свинцовые соли и соли закиси ртути, потому что хлористый свинец и полухлористая ртуть в воде не растворимы или по крайней мере мало растворимы, подобно хлористому серебру. Такого же более или менее полного выделения можно было бы ожидать, если бы получающийся хлористый металл обладал значительною летучестью; тогда при накаливании должен был бы образоваться летучий хлористый металл и оставалось бы нелетучее соединение натрия. Но хлористых металлов легколетучих мы знаем немного; есть только немногие, например хлористая ртуть, другие же обладают особенным характером, как, например, хлористый хром. Сюда же относится и хлористый аммоний, а потому при накаливании смеси поваренной соли с серноаммиачною выделяется пар хлористого аммония.

Можно было бы ожидать для поваренной соли таких явлений двойного разложения, при которых бы выделялся только хлор или только натрий, но дело в том, что нет элементов, которые бы вытесняли хлор или натрий из поваренной соли. По закону Бертолета должно было бы при нагревании хлористого натрия с каким-либо металлом, способным соединяться с хлором, получить отчасти свободный металлический натрий и должен был бы образоваться новый хлористый металл. Этого в действительности не наблюдают. В этом случае в действительности взаимнодействие не совершается, что и показывает неполную общность бертолетова закона. Нельзя полагать, что в этом случае взаимнодействие не совершается от отсутствия прикосновения, если расплавленная поваренная соль действует на расплавленные металлы. Впрочем, этого нельзя сказать вообще. Некоторые расплавленные металлы действуют на поваренную соль уже при довольно невысокой температуре и отнимают от нее хлор, но действие это столь незначительно, что оно до сих пор почти не изучено и разве только впоследствии будет разъяснено.

Можно также было бы ожидать таких двойных разложений, где поваренная соль целою своею массою вытесняла бы какое-либо другое вещество из его соединения. Но и этою способностью она не обладает, потому что не дает, как мы видели выше, каких-либо прочных, более сложных соединений. То, что сказано здесь о поваренной соли, прилагается и ко многим другим солям натрия и некоторых других металлов, сходственных с ним. Для них не известны случаи других двойных разложений, кроме тех, которые совершаются чрез взаимнодействие солей друг на друга, а также щелочей и оснований, причем

обыкновенно металлы и водород меняются местами. Такие двойные разложения и называются **солеными двойными разложениями**. Разложения селитры и поваренной соли серною кислотою могут служить типом разложений этого рода.

Хлористый водород HCl, называемый также нередко **соляною кислотою** (хотя этим именем должен был бы называться только водяной его раствор), получается не только из поваренной соли действием серной кислоты, но также из всех других хлористых металлов при действии на них серной кислоты. Он образуется также при действии воды на многие соединения хлора с металлоидами или на такие простые и сложные соединения хлора, которые носят название хлорангидридов кислот.[1] Так, например, вода, реагируя на хлористую серу, хлористый фосфор, хлористую сурьму, дает хлористый водород, например:

$$\underset{\text{Трехххлористый фосфор}}{PCl^3} + 3H^2O = \underset{\text{Фосфористая кислота}}{P(HO)^3} + 3HCl.$$
Вода — Хлористый водород

Он происходит также при действии воды на некоторые хлористые металлы иногда при накаливании, иногда прямо (например $MgCl^2 + H^2O = MgO + 2HCl$), особенно в присутствии кислотных ангидридов; тогда металл с кислородом воды дает основной окисел, который соединяется с кислотным и образует соль, а водород воды с хлором хлористого металла дает хлористый водород. Хлористый свинец, накаленный в струе водяных паров, дает HCl и PbO. Пары поваренной соли в присутствии водяных паров и кремнезема (окиси кремния, способной соединяться с окисью натрия) дают хлористый водород и окись натрия. Хлористый водород происходит также при многих реакциях распадения углеродистых соединений, заключающих хлор и водород; например, хлористый этил при пропускании его паров чрез накаленную трубку дает маслородный газ и хлористый водород. Он происходит также при прокаливании в струе водорода некоторых хлористых металлов, особенно тех, которые легко восстановляются и трудно окисляются, например хлористого серебра. Вообще говоря, из $2MCl^n + nH^2O$ часто происходят $M^2O^n + 2nHCl$, а из $MCl^n + H^n$ иногда $M + nHCl$, хотя обе эти реакции идут и в противную сторону, т. е. из $M^2O^n + 2nHCl$ образуются часто $2MCl^n + nH^2O$, а иногда $M + nHCl = MCl^n + H^n$, где M есть металл. Таким образом хлористый водород образуется во множестве случаев. Это и понятно из того, что он представляет вещество сравнительно весьма прочное, подобное в этом отношении воде и даже, по всей вероятности, более прочное, чем вода, потому что при возвышенной температуре и даже при действии света хлор разлагает воду с выделением кислорода, причем образуется хлористый

[1] Хлорангидридами кислот называются именно такие хлористые соединения, которые с водою дают кислоты и хлористый водород, причем кислота образуется из хлорангидрида чрез замену в нем хлора водяным остатком. Если кислота имеет состав RHO, то ее хлорангидрид содержит RCl, а действие на него воды выражается: $RCl + H^2O = RHO + HCl$. Все хлористые соединения дают такую же реакцию, но при особых условиях, а хлорангидриды кислот прямо с водою.

водород. При непосредственном действии хлора на водород, как мы знаем уже (стр. 221), также образуется их соединение.

Хлористый водород представляет бесцветное газообразное вещество, обладающее пронзительным запахом. На воздухе газ этот, притягивая влажность, дымит, потому что дает пары, содержащие соединение хлористого водорода с водою. Хлористый водород есть газ непостоянный, при охлаждении и давлении он сгущается в жидкость. Для этого нужно давление до 40 ат. или та низкая температура, которая производится сильными охладительными веществами, как, например, испаряющеюся закисью азота. Плотность хлористоводородного газа в сухом виде, по наблюдению, равна 1.25 (по отношению к воздуху) или 18.1 (по отношению к водороду), что весьма согласно с вычисленною плотностью, которая равна 18.25 по отношению к водороду, потому что частица хлористого водорода весит 36.5 ($H = 1$, $Cl = 35.5$).

Это есть один из весьма постоянных газов, до сих пор не разложенный действием жара, хотя, может быть, при этом и совершается разложение, подобное тому, какое происходит с водою (стр. 193). Газ этот ни сам не горит, ни горения не поддерживает, но смесь его с кислородом при прокаливании дает отчасти воду и свободный хлор; $2HCl + O = H^2O + Cl^2$. При действии гальванического тока водяной раствор хлористого водорода разлагается, выделяя на положительном полюсе (кроме кислорода) газообразный хлор, а на отрицательном водород; но этим путем нельзя (как для воды) точно определить состав и строение хлористого водорода. Для этого служат способы, которые будут указаны далее.

Хлористый водород соединяется весьма жадно с водою. Склянка или цилиндр, наполненный этим газом, при вводе воды наполняется жидкостью точно так же, как и при аммиаке (стр. 397). Растворимость хлористого водорода в воде, однако, меньше растворимости аммиака; но значительное нагревание, происходящее при растворении хлористого водорода в воде, указывает уже на значительную степень сродства, существующую между хлористым водородом и водою. Чрез это происходит водяной раствор хлористого водорода, могущий при насыщении на холоду достигнуть плотности 1.23.

При нагревании такого раствора, содержащего на 100 частей воды около 45% хлористого водорода, выделяется хлористоводородный газ с небольшою только подмесью водяного пара. Но этим способом нельзя вполне отделить от воды хлористый водород, как можно это сделать для аммиачного раствора. Температура раствора мало-помалу при нагревании повышается,

и, достигнув до 110°, раствор весь целиком перегоняется; вода и хлористый водород при этом единовременно превращаются в пары, содержащие в своем растворе на один пай хлористого водорода восемь паев воды (или около того). Такой раствор хлористого водорода имеет удельный вес 1.10. Если раствор хлористого водорода, насыщенный на холоду, выставить на воздух, то часть хлористого водорода испаряется, но остается жидкость удельного веса 1.1, хотя по закону растворимости должно было бы улетучиваться всему хлористоводородному газу, как это происходит, например, при аммиаке. Постоянный или определенный раствор хлористого водорода содержит в 100 частях около 20% хлористого водорода, что и соответствует формуле $HCl8H^2O$. Но это соединение существует только в жидком виде; при испарении (111°) распадается, что видно из плотности паров. Если бы распадение не существовало, то плотность (H = 1) была бы равна 90, а она равна 10, как и следует для смеси ClH с $8H^2O$. Раствор почти этой крепости чаще всего и употребляется в практике. Растворы более крепкие, насыщенные еще бо́льшим количеством хлористого водорода, образуются только при охлаждении; при обыкновенной даже температуре они уже выделяют хлористый водород, и потому такие растворы хлористого водорода дымят на воздухе и потому называются **дымящеюся соляной кислотой.** Удельный вес насыщенного раствора обыкновенно равен 1.21, притом почти на [один] HCl приходится около $3H^2O$. Прилагаемая таблица показывает отношение между удельными весами растворов и содержанием хлористого водорода.

Растворимость HCl в воде при 0° при разных давлениях, по Роско:

Давление в мм ртути	100	200	300	500	700	800	1000	1300
100 г воды растворяют HCl г	65.7	70.7	73.8	78.2	81.7	83.1	85.6	89.5

Изменение растворимости с температурою при 760 мм давления, по Роско:

Температура в ° Цельзия	0	4	8	12	16	20	24	40	60
100 г воды растворяют HCl г	82.5	80.4	78.3	76.2	74.2	72.1	70.0	63.3	56.1

Пропуская воздух чрез насыщенную соляную кислоту, получают при 0° кислоту с 25.0% HCl, при 20° — с 24.4, при 50° — 23.4, при 80° — 22.0%, при 100° — 20.7%.

Приводим таблицу (Deické) для насыщенных растворов.

Температура [в °] Цельзия	0°	4°	8°	12°	14°	18°	18°.25	23°
Давление в миллиметрах	738	759	765	762	762.5	765.5	764.5	767.2
Проценты HCl	45.15	44.36	43.83	43.28	42.83	42.34	42.28	41.54
Удельный вес раствора	1.2257	1.2265	1.2185	1.2147	1.2074	1.2064	1.2055	1.213
Растворимость при 760 мм	525.2	494.7	480.3	471.3	462.4	451.2	450.7	435.0

Для ненасыщенных растворов плотность при 15°, по Юру.

Плотность	1.200	1.191	1.180	1.170	1.160	1.149	1.139	1.129	1.118
Процент HCl	40.78	38.74	36.29	34.25	32.21	30.17	28.14	26.10	24.06

Плотность	1.100	1.090	1.080	1.070	1.060	1.050	1.040	1.030	1.020	1.010
Процент HCl	20.39	18.35	16.31	14.27	12.23	10.19	8.16	6.12	4.08	2.04

Кислота, содержащая около 20%, перегоняется без изменения. При бо́льшем содержании газа при нагревании выделяется сперва почти один хлористый водород, при меньшем содержании газа сперва отделяется водяной пар с небольшим количеством кислоты. На этом основана перегонка продажной соляной кислоты для очищения ее. Продажная содержит обыкновенно более 20% и потому дымит, а при нагревании сперва выделяет газ. В приемник, очевидно, необходимо налить воды для растворения газа. В нагретом приемнике получается кислота не крепче 20%, а в охлаждаемом может быть собрана более крепкая. Лучше всего ставить два приемника; один не охлаждать, в нем будет кислота с 20%, а другой охлаждать и в него налить немного воды, в нем соберется более крепкая, дымящая кислота. Еще лучше к перегоняемой кислоте прибавить хлористого кальция, тогда будет получаться в парах газ с малым содержанием воды. Продажная кислота содержит подмеси: серную кислоту, сернистый газ, азотную кислоту и окислы азота, хлор, хлористое железо (от него и органических веществ желтый цвет) и хлористый мышьяк. Они происходят от самого производства, от нечистоты серной кислоты и т. п. Для очищения может служить отчасти перегонка. В первой порции будут мышьяк, хлор, окислы азота и сернистая кислота (но последняя не может существовать вместе с двумя предыдущими подмесями — окислится), в остатке будут серная кислота и разные соли; средняя порция будет чище других, но далеко еще не совершенно чиста. Есть способы очистить и вполне, но чистую проще приготовить в лаборатории, в вульфовом аппарате.

Хлористоводородные растворы представляют все **свойства кислоты**, и кислоты энергической. Они не только превращают синие растительные цвета в красные, но и вытесняют из углекислых солей углекислый газ, насыщают вполне основания, даже такие энергические, как, например, кали, известь и т. п. Но должно заметить, что только в присутствии воды хлористый водород обладает кислотными свойствами в значительной мере; без этого, т. е. в сухом состоянии, хлористый водород даже не изменяет растительных цветов, не производит многих двойных разложений, какие легко совершаются в присутствии воды. Это объясняется, однако, весьма просто тем, что упруго-газообразное состояние хлористого водорода препятствует ему вступать во взаимнодействие. Однако накаленное железо, как

и натрий, действует на газообразный хлористый водород, вытесняя водород и именно оставляя половину объема водорода против одного объема взятого хлористого водорода, что может служить и для определения состава хлористого водорода. Соединенный с водою, лишившись своей упругости, потерявши значительное уже количество тепла при переходе в жидкое и соединенное состояние, хлористый водород действует уже совершенно как кислота. Такая кислота в практике обыкновенно носит название соляной кислоты, потому что соответствует поваренной соли. Кислотные действия хлористого водорода проявляются во множестве его химических реакций; так, например, при действии на большинство металлов металл вытесняет водород из хлористого водорода, совершенно так, как он производит это, например, в серной кислоте. Так, при действии на цинк, даже олово, выделяется водород. При действии на металлические окиси и гидраты хлористый водород также дает хлористые металлы, образуя воду; например, окись меди дает хлористую медь, окись кальция и водная окись бария дают хлористый кальций и хлористый барий. Таким образом в реакции участвует только хлористый водород, и эта реакция совершенно сходственна с подобными же реакциями кислот, например азотной, серной и т. п. Водородная теория кислот и была составлена на основании того, что между обыкновенными кислотами, содержащими кислород, и хлористым водородом и подобными ему кислотами существует только один общий элемент, именно водород. Это есть именно тот элемент в кислотах, который вступает в них во взаимодействие с металлами при образовании солей. В этом случае водород заменяется металлом, и потому кислотные свойства нельзя приписывать непременно содержанию кислорода, а нужно признавать их происходящими от присутствия водорода, приобретающего способность замещаться металлами, от соединения с простою или сложною группировками, подобными хлору и остатку азотной кислоты. Так, например:

$$HCl + KHO = KCl + H^2O$$
$$HNO^3 + KHO = KNO^3 + H^2O$$
$$2HCl + Zn = ZnCl^2 + H^2$$
$$H^2SO^4 + Zn = ZnSO^4 + H^2$$
$$CaCO^3 + 2HCl = CaCl^2 + H^2O + CO^2$$
$$CaCO^3 + 2HNO^3 = Ca(NO^3)^2 + H^2O + CO^2$$

Очевидно, что действие HCl сходно с действием других кислот, что и в кислотах азотной и соляной Cl и NO^3 суть сходные элементы, так же как SO^4 и Cl^2. Хлор, остатки NO^3, SO^4,

CO^3, CN и т. п., соединенные в кислотах с водородом, а в солях с металлами, и называются **галоидами** или **солеродами.** Хлор есть простое тело, служащее их представителем. Другие солероды: SO^4, NO^3 и проч. часто не существуют в свободном виде.

Двойным разложениям хлористый водород подвергается, судя уже по вышеозначенному, чрезвычайно легко. Он выделяет водород со многими металлами, образуя при этом **хлористые металлы,** относящиеся к разряду **галоидных солей.** Немногие только металлы сопротивляются его действию, например золото, платина, серебро в сплошном виде, ртуть; но последние действуют отчасти на хлористый водород. Свинец оттого только действует слабо в сплошной массе, что образующийся хлористый свинец не растворим и препятствует дальнейшему действию хлористого водорода на металл. То же самое должно заметить относительно слабого действия хлористого водорода на ртуть и серебро, потому что (как мы уже видели, стр. 681) хлористые соединения этих металлов не растворимы в воде. Хлористые металлы образуются не только от действия HCl на металлы, но и многими другими способами, например действием хлористого водорода на углекислые соли, на окиси и водяные окиси, а также хлора на металлы и некоторые их соединения. Хлористые металлы имеют состав MCl, например NaCl, KCl, AgCl, CuCl, HgCl, если металл заменяет водород пай за пай или, как говорится, если металл одноатомен. Они имеют для двуатомных металлов состав MCl^2, например $CaCl^2$, $CuCl^2$, $PbCl^2$, $HgCl^2$, $FeCl^2$, $MnCl^2$. Для других металлов состав их галоидных солей еще иной, например Al^2Cl^6, Fe^2Cl^6, $PtCl^4$ и т. п. Многие металлы, как видно уже из исчисленных примеров, дают несколько степеней соединения с хлором, как с кислородом. От соответственных окислов хлористые металлы отличаются по составу тем, что O замещен Cl^2, например закиси железа FeO соответствует хлористое железо $FeCl^2$, окиси Fe^2O^3 хлорное железо Fe^2Cl^6, что видно и из самого образования этих соединений, потому что, например, $FeCl^2$ получается при действии HCl на закись железа или ее углекислую соль. Некоторые высшие степени соединения хлора с металлами при накаливании выделяют хлор, например $CuCl^2$ превращается в CuCl. Хлористые металлы, соответственные перекисям, не существуют или легко разлагаются с выделением хлора. Так, нет соответственно PbO^2 соединения $PbCl^4$. Хлористые металлы имеют общий вид солей, представителем их служит поваренная соль. Они обыкновенно плавятся легко, легче окисей (например CaO не плавка, а $CaCl^2$ легко плавится) и многих других солей, при накаливании часто постояннее

окисей, многие даже превращаются в пары, особенно легко летуча сулема $HgCl^2$, тогда как HgO при накаливании распадается. Хлористое серебро AgCl легкоплавко и разлагается с трудом, тогда как и Ag^2O, и AgHO легко разлагаются. Большинство хлористых металлов растворимо в воде, но AgCl, CuCl, HgCl и $PbCl^2$ мало растворимы в воде, а потому легко получаются в виде осадков, когда смешивают растворы солей этих металлов с раствором какого-либо хлористого металла или даже с хлористым водородом. Хлористые металлы с серною и даже с азотною кислотою разлагаются, как указано было для хлористого натрия. Металл, в них заключающийся, может быть иногда заменен другим металлом и даже водородом при действии самого металла или водорода. Так, медь вытесняет ртуть из раствора хлористой ртути: $HgCl^2 + Cu = CuCl^2 + Hg$, или водород при накаливании вытесняет серебро из хлористого серебра: $2AgCl + H^2 = Ag^2 + 2HCl$. Все эти и целый ряд подобных реакций двойного разложения повторяются и над другими солями, составляют тот вид разложений, которые называются двойными соляными разложениями. Повторим еще раз, что при них *металлы и водород меняются местами* и что они главным образом суть следующие (в применении к образованию одноатомных хлористых металлов MCl).

Водород вытесняется металлом:

$2HCl + M^2 = 2MCl + H^2$, например: M = Fe, Zn, Na.

Металл вытесняется водородом:

$2MCl + H^2 = 2HCl + M^2$, например: M = Ag, Pt.

Щелочь действует на кислоту:

$MHO + HCl = MCl + H^2O$, например: $M = NH^4$, K, Na, Fe, Zn и др.

Вода действует на соль:

$MCl + H^2O = MHO + HCl$, например: M = Pb, Sb, Mg.

Один металл становится на место другого:

$MCl + M' = M'Cl + M$, например: Zn, Cu, Hg.

Кислота действует на соль:

$MCl + HX = MX + HCl$, например серная на поваренную соль.

Две соли действуют друг на друга:

$MCl + M'X = MX + M'Cl$, например, NaCl на $AgNO^3$.

Это суть типические формы двойных соляных разложений, каким подвергаются как хлористые металлы, так и всякие

другие соли. Условия, в которых идут эти реакции, определяются свойствами действующих и могущих образоваться соединений, как то было развито неоднократно в предшествующем изложении и будет еще встречаться в последующем.

Если в предыдущих реакциях на место одноатомного металла или галоида встанет двуатомный, выражения реакций изменятся весьма понятным образом, что видно из примера:

Одноатомный металл: $KHO + HCl = KCl + H^2O$
Двуатомный металл: $Cu(HO)^2 + 2HCl = CuCl^2 + 2H^2O$
Двуатомный галоид: $2NaCl + H^2SO^4 = 2HCl + Na^2SO^4$ и т. д.

Если хлористый водород вступает в двойное разложение с основными окислами и их гидратами, то это зависит только от его кислотных свойств; по той же причине он не вступает в двойное разложение с кислотами и кислотными ангидридами. Только иногда он соединяется с последними, например с ангидридом серной кислоты, образуя SO^3HCl, а в других случаях действует на кислоты, отдавая их кислороду свой водород и образуя хлор, как это будет развито в следующей главе.

На металлоиды хлористый водород не действует. Хотя хлористый водород и представляет газ, но он вытесняет другие газообразные кислоты, в особенности те, которые дают прямо ангидрид, например угольную кислоту, сернистую, азотистую кислоту. Он даже не вытесняется из хлористых металлов вполне такими кислотами, как азотная и т. п. (см. стр. 672). Такие отношения соляной кислоты, по смыслу бертолетова учения, зависят, конечно, от того, что HCl обладает большим сродством к воде, иначе нельзя, например, понимать взаимного отношения между азотною и соляной кислотами. Они, как мы видели, взаимно вытесняют друг друга из солей в присутствии воды. Иначе, если бы хлористый водород был газ, не обладающий сродством к воде, азотная кислота, труднее его летучая, должна была бы вполне его выделять, как хлористый водород вполне выделяет углекислый газ из его соединения. Не происходит при азотной кислоте такого выделения потому, конечно, что хлористый водород, вытесненный азотною кислотою, остается еще в водяном растворе и своею массою препятствует окончательному разложению. Выделяя нагреванием образовавшийся хлористый водород, мы может вытеснить его весь, как сказано выше.

Из соединений хлористого водорода с веществами, описанными нами уже выше, должно упомянуть о продуктах действия его на аммиак и азотную кислоту. С аммиаком хлористый

водород соединяется, отделяя большое количество тепла, причем образуется **хлористоводородный аммиак, или нашатырь,** $NH^4Cl = NH^3HCl$. Образование этого тела из аммиака и хлористого водорода происходит с выделением тепла и образованием из равных объемов взятых газов твердого бесцветного нашатыря. Сродство элементов, входящих в нашатырь, столь значительно, что это соединение происходит даже в газообразном состоянии. Если в эвдиометре смешать 1 объем азота с 3 объемами водорода и с 2 объемами хлористого водорода и пропускать ряд искр от румкорфовой спирали, то образуется нашатырь, т. е. при **этом азот соединяется с водородом,** и реакция при этом идет до конца. Ничто лучше этого не показывает влияние прочности образующегося соединения и значение его выделения из круга действия (действуют газы, а происходящее тело есть твердое), потому что, как нам известно (глава 12), водород не соединяется с азотом и аммиак разлагается рядом электрических искр.

Если сухой хлористый водород смешать с сухим аммиаком, то происходит тотчас соединение, содержащее равные объемы названных газов. Если раствор аммиака смешать с раствором хлористого водорода, то образуется такое же соединение, но оно остается в растворе и при выпаривании получается в виде кубических кристаллов нашатыря. То же самое происходит, если мы возьмем углеаммиачную соль, причем выделится углекислый газ. Этим способом нашатырь обыкновенно и получается в практике. Его приготовляют из углеаммиачной соли, получающейся при сухой перегонке азотистых веществ, насыщая полученный водяной раствор хлористым водородом, составляющим побочный продукт многих заводских производств. Таким образом происходит раствор нашатыря; его испаряют, получается в остатке масса, содержащая в себе подмесь различных других продуктов сухой перегонки, в особенности смолообразных и некоторых труднолетучих. Для очищения нашатыря его подвергают обыкновенно возгонке. Для этого употребляют чугунные котлы, закрывающиеся полушарообразными металлическими крышками, или просто глиняные горшки, закрытые другими горшками. Верхняя часть, или шлем, в приборах этого рода будет иметь низшую температуру, чем нижняя часть, непосредственно нагреваемая. Нашатырь при нагревании возгоняется и садится на более холодные части прибора. При этом он очищается от многих подмесей и получается в виде кристаллических корок, обыкновенно толщиною вершка в полтора, в каком виде и встречается чаще всего в продаже. Удельный вес нашатыря 1.55.

Нашатырь представляет кристаллическую форму куба и октаэдра, словом, принадлежит к правильной системе, в чем и представляет сходство с хлористым натрием, хлористым калием и некоторыми другими хлористыми металлами, отчего и подтверждается даже над кристаллической формой то сходство в свойствах, какое представляют натрий и аммоний, хотя последний из этих металлов есть тело сложное. Нашатырь, как видно из предыдущего, перегоняется, но способность его перегоняться, равно как и такое же свойство многих других аммониакальных солей (образуемых летучими кислотами), требует некоторого разъяснения. Плотность паров нашатыря, по многим определениям, приближается к 13 (плотность H = 1); частичная же формула нашатыря NH^4Cl (P = 53.5) требует удельного веса 26.7. Это различие вычисленной и наблюдаемой плотности паров нашатыря показывает одно из трех: или понятие о согласии частичных формул с объемами не имеет общности (так думают некоторые исследователи, например Бино, Девилль), или формула нашатыря NH^4Cl не выражает веса его частицы, или нашатырь при перегонке разлагается.

Допустить первое или второе предположение, значит или совершенно отвергнуть, или не признать общность закона Жерара (стр. 476), который хорошо применяется к огромной массе других соединений и дал твердую опору химическим учениям, а принять последнее представление заставляет нас наблюдение того разложения (стр. 479) в парах нашатыря на NH^3 и HCl, которое доказывается диффузиею из них аммиака, а потому перегонку нашатыря должно считать его разложением, допуская, что при охлаждении NH^3 и HCl вновь соединяются.[1]

Нашатырь, таким образом, подвергается разложению. Затем он представляет свойства и реакции, особенно в растворах, чрезвычайно напоминающие все то, что известно для поваренной соли. Так, например, с $AgNO^3$ он дает осадок AgCl, с H^2SO^4 — соляную кислоту и серноаммиачную соль, с некоторыми хлористыми металлами и другими солями дает двойные соли и т. д. Чтобы знать те явления разложения, каким подвергается нашатырь в растворах, нужно знать его растворимость, потому что ею, как было указано, определяется ход многих двойных разложений.

---

[1] При выпаривании раствора нашатыря уже некоторая часть его разлагается, получаются растворы NH^3 и HCl, а из них NH^3 удаляется, HCl остается; оттого выпаренный раствор нашатыря имеет слабую кислую реакцию.

Температура [в ° Цельзия]	0	10	20	30	40	60	80	100	110
На 100 частей нашатыря	28.40	32.84	37.28	41.72	46.16	55	64	73	77
Насыщенный раствор кипит при 115°8 (Alluard)									
Процентное содержание нашатыря	5		10		15	20		25	26.3
Уд. вес раствора при 15° (по Герлаху)	1.016		1.031		1.045	1.059		1.073	1.077

Нашатырь найден в вулканических местностях, но в малых количествах. Он употребляется в практике преимущественно для удобрения земли (как другие аммиачные соли), для получения аммиака, при спаивании металлов, преимущественно меди оловом, причем он раскисляет накаленную медь, окисляющуюся с поверхности, и действует водородом, в нем заключающимся. Он употребляется также в медицине как внутреннее лекарство и в красильном искусстве.

Что касается до действия хлористого водорода на азотную кислоту, то его удобнее рассмотреть в следующей главе, потому что при этом образуется хлор, к которому мы теперь и обратимся. Смесь азотной кислоты с соляною носит название царской водки. Она действует не кислотами, в ней заключающимися, а хлором, при этом происходящим.

Выводы. Поваренная соль находится в воде морей и некоторых озер; из нее образовалась каменная соль, а из нее соляные источники.

Она извлекается из растворов или испарением от солнца в замкнутых бассейнах, или сгущением слабых растворов в гралирнях и окончательным испарением на огне.

Поваренная соль есть хлористый натрий, тип солей, состоящих из металла и галоида, или солерода, и способных, как все соли, вступать в двойные соляные разложения.

С серною кислотою NaCl выделяет хлористоводородный, бесцветный, дымящий, растворимый в воде, пахучий газ, причем Na заменяется H.

Хлористый водород HCl и его водяной раствор, или соляная кислота, имеет свойства одноосновной кислоты, при содержании 20% HCl раствор перегоняется, почти не изменяясь, около 110°.

HCl, как NaCl, вступает в двойные соляные разложения, при коих водород и металлы или металлы между собою меняются местами.

Ход двойных соляных разложений, по закону Бертолета, подчиняется не только притяжению, существующему между действующими металлами и солеродами, но и влиянию массы действующих элементов. Поэтому окончательное разложение совершается только тогда, когда одно из происходящих тел будет удаляться из массы действующих тел.

Нашатырь NH^4Cl получается при действии HCl на аммиак и углеаммиачную соль. Это есть растворимая средняя соль, при накаливании распадающаяся на NH^3 и HCl, которые при охлаждении вновь соединяются, так что нашатырь, повидимому, летуч.

Двадцать первая глава

ХЛОР И ЕГО КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Кислотные свойства хлористого водорода, или соляной кислоты, были известны уже давно, и потому, когда Лавуазье указал на образование кислот соединением воды и металлических элементов с кислородом, должно было думать, что соляная кислота образована соединением воды с окислом какого-либо особого вещества. Соляную кислоту (водяной раствор) можно было считать за гидрат, а хлористоводородный газ за ангидрид этой кислоты, но вещество, содержащееся в этом ангидриде, не было известно. Глаубер и Шеле открыли хлор, и последний получил его при действии соляной кислоты на перекись марганца. Шеле счел хлор за кислоту, заключающуюся в поваренной соли. Лавуазье и Бертоле полагали, что полученный хлор есть соединение ангидрида, заключающегося в соляной кислоте, с кислородом и заключили это на основании того, что узнали, что хлор с водородом дает соляную кислоту. Они, значит, знали уже, что сам хлористый водород есть кислота, и предполагали, что в нем находятся вода и окись особого радикала, хлор же есть высшая степень окисления этого радикала (murias, оттого название acidum muriaticum). Только в 1811 г. Гей-Люссак и Тенар во Франции, а в Англии Деви убедились в том, что вещество, полученное Шеле, не содержит кислорода, потому что не дает воды, соединяясь с металлами, и стали считать его за вещество элементарное. Они и называли его хлором, от той особенности в цвете этого газа, которая сразу замечается при знакомстве с ним; хлор представляет действительно зеленовато-желтый цвет. Встречается он в природе почти исключительно в соединении с металлами, и между этими соединениями наибольшее количество его известно в виде поваренной соли. Из морской воды, однако, можно получить и другие хлористые металлы, как хлористый калий, хлористый магний.

Некоторые из них находятся в каменной соли; значительные количества различных хлористых металлов находятся также в почве, входят в растения и животных, переходят в текучую воду и находятся, таким образом, всюду, хотя и в малых количествах. Хлористые металлы только с трудом выделяют хлор; напротив того, лишь только существует хлор, он чрезвычайно легко соединяется с разнообразными телами, а потому немудрено, что свободного хлора в природе не встречается. Что же касается до хлористого водорода, то его раствор в некоторых минеральных источниках найден; так, например, известен один источник в Америке, содержащий в себе соляную, или хлористоводородную кислоту в довольно значительном количестве.

Для выделения хлора обыкновенно употребляют хлористый водород, и именно водяной раствор его, т. е. соляную кислоту. Требуется отнять водород от хлористого водорода. Это производят почти все окисляющие вещества, а особенно тела, способные выделять при накаливании кислород (кроме оснований, например, HgO, Ag^2O, способных давать с HCl соли), например перекись марганца, бертолетова соль, хромовая кислота и др. Сущность разложения при этом состоит в том, что кислород окисляющего вещества вытесняет хлор из 2HCl, образуя воду H^2O, или отнимает водород и делает хлор свободным, как говорят иногда: 2HCl + O (отделяемый окисляющими веществами) = H^2O + Cl^2. Даже азотная кислота отчасти производит это; но, как мы увидим дальше, азотная кислота дает с хлористым водородом не только летучие NO, NO^2, но и особые продукты, содержащие низшие степени окисления азота, а потому не годится для получения чистого хлора. Но другие окисляющие вещества, которые чрез раскисление дают нелетучие продукты, с хлором непосредственно не соединяющиеся или дающие чрезвычайно непрочные соединения, — эти окисляющие вещества пригодны для получения и приготовления хлора, они и выделяют с хлористым водородом хлор. Сюда относятся некоторые соли, содержащие много кислорода, как, например, бертолетова соль, кислая хромовокалиевая соль, марганцовонатровая соль и др. Такое же свойство принадлежит и перекисям, если не всем, то по крайней мере некоторым, а именно: одни перекиси с хлористым водородом дают перекись водорода, другие — хлор. Перекись бария, как мы уже знаем, дает перекись водорода, а перекись марганца дает хлор. Эту последнюю реакцию обыкновенно и употребляют в химической и технической практике для получения хлора. Химический процесс, происходящий при этом, может быть рассматриваем

двояким образом. Можно представить себе, что хлор и кислород меняются местами; подобно тому как натрий замеияет водород (стр. 197) в воде, так кислород заменяет хлор в хлористом водороде, причем хлор заменяет кислород в перекиси или в соли, содержащей много кислорода. Получающийся хлорный продукт можно представить себе непостоянным; он распадается на хлор, который как газ удаляется, и на низшую степень соединения, содержащую меньше хлора, чем образовавшееся вещество и остающуюся в приборе, где производится нагревание. Так, например, при употреблении смеси перекиси марганца с соляною кислотою можно представить себе, что образуется четыреххлористый марганец:

$$MnO^2 + 4HCl = MnCl^4 + 2H^2O.$$

Но четыреххлористый марганец, как показывает опыт, очень непостоянен, а потому, образовавшись, он разлагается на хлор и двухлористый марганец:

$$MnCl^4 = MnCl^2 + Cl^2.$$

Такое представление о ходе разложения наиболее естественно. Однако обыкновенно представляют это разложение таким образом, что хлор дает с марганцем только одну степень соединения $MnCl^2$ и потому прямо реагирует следующим образом:

$$MnO^2 + 4HCl = MnCl^2 + 2H^2O + Cl^2.$$

Причем как бы предполагается, что MnO^2 распадается на закись марганца MnO и O, оба реагируют с хлористым водородом: MnO + 2HCl дает $MnCl^2 + H^2O$, и в то же время 2HCl + O дает $H^2O + Cl^2$. Действительно, смесь кислорода с хлористым водородом при накаливании дает хлор, хотя в малом количестве.

Все степени окисления марганца, исключая одной закиси MnO, с хлористым водородом дают хлор, потому что из соединений хлора с марганцем только один хлористый марганец $MnCl^2$ существует как прочное тело, а все высшие степени охлорения выделяют хлор.

Взаимодействие хлористого водорода с солями, содержащими много кислорода, объясняется, по предыдущему, столь же просто двойным разложением и непостоянством высших хлористых соединений; так, например, при употреблении кислой хромовокалиевой соли $K^2Cr^2O^7$ могло бы образоваться соединение $K^2Cr^2Cl^{14}$; но оно не известно и если образуется, то, по всей вероятности, тотчас же разлагается на хлор 6Cl, хлористый калий 2KCl и хлористый хром Cr^2Cl^6. Мы здесь встречаем, значит, следующие два обстоятельства: 1) замещение между кислородом и хлором, 2) непостоянство некоторых из тех хлорных соединений, какие существуют для

кислорода. Оба эти обстоятельства чрезвычайно важного значения для понимания отношения таких элементов, как хлор и кислород. Мы уже знаем, что существуют элементы сходственные и не сходственные по своему химическому характеру; так, например, металлы, по крайней мере многие, сходственны между собою по тем соединениям, в которые они вступают; в тех или других условиях они заменяют друг друга, и мы видели еще недавно, что такого рода замещение должно быть взаимное и не совершенно полное. Знаем мы также, что водород в этом отношении принадлежит к разряду металлов, т. е. становится на место их и замещается ими. В этом отношении хлор представляет сходство с кислородом. Из воды при накаливании даже и при действии света он вытесняет кислород, из чего мы можем уже заключить, что хлорные соединения до некоторой степени аналогичны кислородным, как цинковые или натровые соединения аналогичны с водородными соединениями. Можем весьма легко себе представить, что если хлор становится на место кислорода, то и кислород может становиться на место хлора, что чрез прикосновение соединений обоих элементов могут происходить частные двойные разложения между частями взятых веществ, подобно тому как при действии серной кислоты (стр. 671) на поваренную соль происходит образование части хлористого водорода. Аналогия между хлором и кислородом проявляется в резкой форме в том отношении, что хлористый водород, разлагаясь действием тока на хлор и водород, выделяет хлор на положительном полюсе, точно так как вода на том же полюсе выделяет кислород. То же самое относится до хлористых металлов, которые при разложении действием гальванического тока в расплавленном, например, состоянии выделяют на положительном полюсе хлор. Следовательно, хлор есть электроотрицательный элемент, как и кислород, тогда как водород и металлы суть элементы электроположительные, выделяющиеся на отрицательном полюсе. Но это одна сторона предмета, и она едва ли имеет важное значение, потому что мы знаем много элементов, меняющих свое место в электрохимических разложениях; некоторые элементы из одних соединений выделяются на положительном полюсе, из других соединений — на отрицательном полюсе; так, например, сера из сернистых металлов выделяется на положительном полюсе, как хлор или кислород из своих соединений с металлами, а из соединений с кислородом и хлором она выделяется на отрицательном полюсе, как металлы из своих соединений с кислородом и хлором. Из электрохимического разложения хлористых и кислородных соединений мы можем вывести только то, что в соединении с металлами хлор аналогичен с кислородом, подобно тому как металлы аналогичны с водородом, что видно из двойных разложений. Кислород вытесняется хлором из воды или соединения с водородом, точно так хлор вытесняется кислородом из хлористого водорода. $H^2O + Cl^2 = 2HCl + O$ и $2HCl + O = H^2O + Cl^2$. Обе реакции идут, но не до конца, и совершенно точно так, как замена цинка водородом в ZnO и обратно — водорода цинком в H^2O (стр. 290). Все это показывает аналогию хлора и кислорода в качественном смысле, как Zn аналогичен H.

Если можно найти эквивалентность (стр. 277) между металлами и водородом, то можно найти эквивалентность между хлором и кислородом, т. е. узнать количество хлора, заступающее данное количество кислорода, и обратно. Сравнение соединений водорода с обоими элементами дает легкое на то средство; в воде на 2 части водорода 16 частей кислорода; в хлористом водороде на 1 часть водорода 35.5 хлора, следовательно на 2 части водорода 71 часть хлора, следовательно 71 часть хлора эквивалентна 16 частям кислорода или 8 частей последнего эквивалентны с 35.5 частями хлора.

Из сходства этот вывод до некоторой степени окончательный, потому что за сходством следует и различие. Чтобы показать его существование,

достаточно указать на то, что хлор в воде заменяет кислород, а в целом ряде других соединений заменяет водород; следовательно, если он сходен с кислородом, с одной стороны, то он сходен с водородом, с другой стороны. Можно установить эквивалентность хлора и водорода, и она оказывается такою, что одной весовой части водорода эквивалентны 35.5 части хлора. Значит, атом водорода замещается атомом хлора, тогда как атом кислорода замещается двумя атомами хлора. Понятие же об атомном весе элемента, как мы видели ранее, не имеет в себе ничего произвольного. Если бы оно имело эту произвольность, то тогда вышеприведенного понятия невозможно было бы вывести, потому что за атомный вес кислорода можно было бы принять 8, и тогда атом хлора оказался бы эквивалентным с атомом кислорода и с атомом водорода. Но так как понятие о частице и строгие из него следствия заставляют придавать элементам тот или другой атомный вес с несомненностью, то замена между атомными количествами разных элементов должна быть выведена с положительною несомненностью.

Итак, кислород может заменяться хлором, а хлор кислородом, но так, что на место двух атомов хлора становится один атом кислорода и, обратно, на один атом кислорода два атома хлора. Таким образом хлорные соединения, соответствующие кислородным, будут заключать в себе больше атомов хлора, чем кислорода. Немудрено после этого, что некоторые из хлорных соединений, аналогичных кислородным, не существуют или если образуются, то весьма непостоянны. Притом атом хлора тяжелее, и потому атому данного элемента пришлось бы удерживать большую массу хлора, если бы в высших степенях окисления заменить весь кислород хлором. По этой причине не для всякого кислородного соединения существуют эквивалентные соединения хлора. Многие из последних, образуясь, тотчас разлагаются, выделяя хлор. Такая причина естественным образом объясняет нам выделение хлора при действии хлористого водорода на соединения, заключающие в себе много кислорода. Из этого видно, что должны существовать такие хлористые соединения, которые выделяют хлор, подобно тому как перекиси выделяют кислород, и таких соединений действительно известно довольно значительное количество. Сюда относится, например, пятихлористая сурьма $SbCl^5$, которая при нагревании распадается на хлор и трехххлористую сурьму. Пятихлористый фосфор, испаряясь, также распадается на хлор и трехххлористый фосфор, но при обыкновенной температуре обе составные части опять соединяются. Хлористая медь, или двухлористая медь, соответствующая окиси меди и имеющая состав $CuCl^2$, соответственно CuO, при нагревании выделяет половину своего хлора, совершенно точно так, как перекись бария выделяет половину своего кислорода. Этим даже можно пользоваться для получения хлора. Для этой цели нагревают хлористую медь; она, распадаясь, дает хлор и полухлористую медь CuCl. Эта же последняя, как мы уже видели (стр. 232), на воздухе притягивает кислород и при этом из бесцветного соединения превращается в зеленое вещество, имеющее состав Cu^2Cl^2O. Такое вещество с хлористым водородом дает воду и хлористую медь: $Cu^2Cl^2O + 2HCl = H^2O + 2CuCl^2$. Стоит последнюю высушить и нагреть, она опять будет выделять хлор. Таким образом в водяном растворе и при обыкновенной температуре соединение $CuCl^2$ постоянно, а при нагревании распадается.

Особенно явственно вышеприведенное объяснение отношения между хлором и кислородом в применении к солям, заключающим в себе хлор и кислород, каковы, например, бертолетова соль $KClO^3$, белильная известь $Ca(ClO)^2$, потому что при действии на них хлористого водорода, вследствие аналогии хлора с кислородом, должна образоваться вода и хлор должен становиться на место кислорода, следовательно должны были бы образоваться соединения KCl^7, $CaCl^6$. Но такие соединения при всех попытках

к их получению не образуются, следовательно они должны выделять хлор; от них остаются хлористые металлы, существующие в отдельности как прочные вещества, а именно KCl и $CaCl^2$.

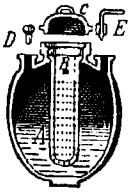
Приведенное на стр. 544, 651 и др. представление об атомности элементов может служить к объяснению различной степени постоянства кислородных и хлорных соединений. Так по крайней мере кажется с первого взгляда. Представим себе кислород обладающим двумя степенями сродства, а хлор одною степенью сродства, что и явствует из соединений этих элементов с водородом, принимаемым за единицу при всех сравнениях химии. Из этого можно вывести, что кислорода к какому-нибудь соединению можно прибавить неопределенное количество, тогда как хлора нет возможности прибавлять в любом, желаемом количестве. Возьмем для примера соединение двух одноатомных элементов, например хлора с калием или водородом. Оба эти элемента удерживаются каждый одним сродством и, следовательно, не дают свободного места для присоединения еще нового, иного элемента, так что высшая и единственная степень соединения одноатомного элемента с хлором будет содержать на один атом этого элемента один атом хлора, таков, например, хлористый калий, хлористый натрий, хлористый водород, хлористое серебро и т. п. К такому соединению можно прибавить кислорода, но нельзя прибавить хлора. Кислород же можно прибавить потому, что это есть элемент двуатомный, могущий, следовательно, встать между двумя атомами одноатомных элементов, втиснуться, так сказать, в промежуток между ними и одним сродством удерживать один одноатомный элемент, а другим другой. Кислород можно, так сказать, втиснуть между одноатомными элементами, между собою соединенными, куда нельзя вставить двух одноатомных элементов, с ним эквивалентных. Если бы мы вставили между хлором и калием в хлористом калии два атома хлора, то мы бы должны были получить хлористый калий и хлор в отдельности, потому что не было бы сродств, которыми бы эти частицы удерживались между собою, тогда как между ними можно представить помещенный кислород, и частица чрез то не распадется.

Таким образом можно всегда предполагать существование кислородных соединений та их, для которых не будет эквивалентных хлорных соединений. Вследствие этого по количеству хлора, могущего удерживаться данным элементом, можно судить об атомности элемента, тогда как по количеству кислорода, удерживаемого некоторыми соединениями этого элемента, нельзя сделать такого суждения. Такого рода вывод из представления об атомности элементов имеет большую выгоду, но его едва ли можно считать в настоящее время достоверным, по тому уже одному, что кроме соединений, переходящих в пар без изменения, резко определенных, кроме их, существуют еще менее прочные определенные соединения, подобные соединениям с кристаллизационною водою, в пар не переходящие и, однако, существующие, куда, например, относятся пятихлористая сурьма, пятихлористый фосфор, четыреххлористый марганец, двухлористая медь и целый ряд подобных соединений. Спрашивается — как можно судить об атомности элемента: по тем его хлорным соединениям, которые переходят в пар и отличаются постоянством, или по тем, которые образуются, но в пар не переходят? Если, например, держаться последнего представления, то медь нужно считать элементом одноатомным, подобно калию. Если же, как заставляют другие медные соединения, считать медь двухатомным элементом, то нужно допустить существование частиц таких, которые распадаются при нагревании, а это последнее влечет за собою как непременное следствие признание непрочных соединений, образованных на основании атомности. При этом же последнем предположении понятие об атом-

ности элементов получится совсем иное и должно быть даже уничтожено, потому что такие даже соединения, как хлористый водород или поваренная соль, т. е. соединения насыщенные, не могущие давать уже новых соединений по представлению об атомности элементов, и эти даже соединения дают новые соединения, хотя мало прочные; так, например, поваренная соль, как мы видели, соединяется при низких температурах с кристаллизационною водою и хлористый водород также соединяется с кристаллизационною водою, образуя гидрат, не изменяющийся при перегонке. Из всего этого можно вывести вновь то заключение, что понятие об атомности элементов, хотя и представляется весьма выгодным при первом с ним знакомстве, при дальнейшем сопоставлении фактов оказывается, по крайней мере в настоящих своих формах, весьма шатким и недостаточным для вывода следствий, имеющих действительное, практическое значение в науке. По выводам этого учения нельзя предсказывать, следовательно и обладать предметом.

Итак, **хлор** можно получить **из соляной кислоты** при действии на нее **перекиси марганца.** Взаимнодействие требует нагревания до температуры около 100°. Так его и приготовляют и в технике и в лабораторной практике. В лабораториях для этого берут обыкновенно стеклянную колбу, в которую помещают перекись марганца, измельченную в порошок. Ее обливают четырьмя или пятью частями соляной кислоты и отделяющийся при нагревании хлор пропускают чрез вульфову склянку, содержащую воду. Эта последняя удерживает пары хлористого водорода, уносимые вместе с хлором, потому что их растворяет. Она растворяет также и хлор, но в малом количестве, и потому выходящий хлор не будет уже содержать подмеси хлористого водорода. Его пропускают обыкновенно чрез трубку, содержащую хлористый кальций, для высушивания или же чрез новую вульфову склянку с серною кислотою. Для собирания хлора нельзя употреблять ртути, потому что хлор прямо соединяется со ртутью, как и со многими другими металлами, а в воде хлор растворяется, впрочем в теплой и соленой воде он мало растворим. Вследствие его большой тяжести хлор можно собирать прямо в сухом сосуде, пропустивши газоотводную трубку до дна сосуда. Хлор ложится тяжелым слоем на дно сосуда, вытесняет воздух и таким образом наполняет сосуд, за чем можно следить, потому что цвет хлора довольно резко отличает его от бесцветного воздуха. В технике для приготовления хлора употребляют обыкновенно те же самые приемы, но смешение производят в больших глиняных, иногда свинцовых, редко стеклянных сосудах. Чаще и удобнее всего приготовляют хлор в приборе, изображенном на фиг. 146. Берут трехгорлый глиняный сосуд *A*, имеющий среднее горло широкое. В это широкое горло вставляется глиняная же или свинцовая воронка *B* со многими отверстиями, как видно на фиг. 146.

В эту воронку накладывают крупно измельченные куски природной перекиси марганца. Такая воронка представляет то удобство, что ее можно вынимать, не трогая прибора, и вместе с ней все то, что остается от перекиси марганца нерастворимым. Эта воронка *B* закрывается и замазывается крышкою *c*, так что хлор не может выделяться чрез ее отверстия. Горло *D* закрывается глиняной пробкой с замазкой и служит для приливания соляной кислоты в пространство *A*, а также и для удаления остатков от получения хлора. Выделяющийся хлор идет по свинцовой газоотводной трубке, вставленной в горло *E*. Ряд таких сосудов на плитке, нагреваемой или огнем, или паром, окружают песчаною или другою оболочкой, чтобы нагревание было равномерное. Хлор, собирающийся из газоотводных трубок, ведут в одну общую трубку и употребляют для приготовления некоторых других хлорных соединений, для беления и тому подобных применений. Таким образом в результате взаимнодействия получают выделившийся хлор, а в растворе остается хлористый марганец.



Фиг. 146. Глиняный сосуд для заводского получения хлора. $^1/_{40}$.

Так как хлористый марганец $MnCl^2$ не имеет значительного употребления в практике, то давно уже стремились достичь того, чтобы этот хлористый марганец вновь превратить в перекись марганца или в какое другое вещество, могущее служить вновь для получения хлора из хлористого водорода. Чрез это можно было бы достичь гораздо большей экономии в приготовлении хлора, чем ныне, потому что в настоящее время, когда хлористый марганец большею частью бросается, ценность хлора совершенно зависит от ценности перекиси марганца; соляная же кислота получается на химических заводах в большом количестве чрез разложение поваренной соли и потому представляет ценность весьма малую. Из различных средств, предложенных для возобновления хлористого марганца, должно упомянуть о следующем приеме, дающем очень хорошие результаты.

К раствору хлористого марганца, получающемуся в приборе, отделявшем хлор, прибавляют извести. Чрез двойное разложение получаются водная закись марганца и хлористый кальций, потому что первая из них не растворима, и из растворимых извести и хлористого марганца получается, значит, нерастворимая, осаждающаяся водная закись марганца. Когда она осела, сливают с помощью сифона раствор хлористого кальция, получающийся чрез такое разложение. Этот хлористый кальций хотя малое, но техническое употребление имеет. Закись марганца сама не выделяет хлора с хлористым водородом, но если пропустить чрез нее воздух, то она буреет, из бесцветного вещества превращается в бурое, а это бурое вещество содержит окись марганца Mn^2O^3. Значит, закись марганца поглощает в себя кислород воздуха. После этого если прибавить соляной кислоты, то выделяется хлор, потому что из всех соединений хлора с марганцем только один двухлористый марганец $MnCl^2$ постоянен. Окись же марганца

Mn^2O^3 соответствует соединению Mn^2Cl^6, которое непостоянно и тотчас выделяет хлор. А потому, после пропускания воздуха и прибавления HCl, при нагревании получают выделение хлора. В результате получается хлор и опять в растворе хлористый марганец. Этот хлористый марганец опять может быть известью превращен в закись, а воздухом в окись. Таким образом, не вынимая марганцового соединения из сосуда, в котором происходит отделение хлора, можно получить его при содействии одного количества марганцового соединения беспрерывно, имея значительное количество хлористого водорода и расходуя, притом (кроме работы), одни дешевые известь и соляную кислоту.

В тех случаях, когда соляная кислота не имеется в значительном количестве, употребляют для получения хлора перекись марганца с поваренною солью и серною кислотою. Сущность разложения здесь та же самая, что и в предыдущем случае, потому что серная кислота с поваренною солью выделяет хлористый водород и он действует на перекись марганца; от этого действия выделяется хлор, но остаток разложения иной, потому что серная кислота вытесняет из образующегося хлористого марганца хлористый водород, действующий вновь на перекись марганца, так что в результате остаются соли серной кислоты, а поваренная соль выделяет весь хлор, в ней заключавшийся, как это видно из уравнения

$$MnO^2 + 2NaCl + 2H^2SO^4 = MnSO^4 + Na^2SO^4 + 2H^2O + Cl^2$$

Перекись марганца	Поваренная соль	Серная кислота	Серномарганцовая соль	Сернонатровая соль	Вода	Хлор

Очевидно, что прибавка серной кислоты к соляной может содействовать и при обыкновенном способе получения хлора тому, что в виде хлора выделится весь хлор, бывший в хлористом водороде. Наилучшая пропорция для приготовления хлора из поваренной соли есть следующая: 4 части сплавленной поваренной соли (чтобы не было пены), 3 части мелко истолченной перекиси марганца и к ним приливать смесь 9 частей серной кислоты с 5 частями воды. Прибавка воды необходима, чтобы растворить образующиеся соли. Колбу, в которой происходит смешение, нагревают в соляной воде, чтобы температура смеси была немного выше 100°; тогда выделение хлора совершенно равномерно и правильно. При большой крепости кислоты разложение под конец замедляется, потому что серномарганцовистая соль кристаллизуется и препятствует дальнейшему действию кислоты на перекись марганца, а в начале реакции тогда идет много хлористого водорода (и хлористого марганца).

При приготовлении хлора лабораторным образом необходимо иметь в виду то обстоятельство, что хлор ядовит, и, следовательно, приборы нужно составлять особенно тщательно, а хлор, выделяющийся из приборов, отводить в тягу. Для провода хлора нельзя употреблять вулканизированных каучуковых трубок, потому что они заключают в себе серу и становятся от хлора хрупкими, напротив того, трубки из черного, невулканизированного (или девулканизированного) каучука очень хорошо выдерживают действие хлора, так же как и пробки, пропитанные парафином.

Хлор представляет физические свойства весьма резкие. Это есть **газ** желтовато-зеленого цвета, с запахом чрезвычайно удушливым и характерным. При понижении температуры, даже незначительном, или при повышении давления хлор сгущается в жидкость, имеющую зеленоватый цвет и плотность 1.32. Для сгущения хлора в жидкость достаточно давления в 4 ат. при обыкновенной температуре. Плотность хлорного газа в 35.5 [раза] более плотности водорода, как и его пай; следовательно, частица содержит два атома, как и для водорода. При 15° хлор растворяется в $^1/_2$ объема воды. Такой раствор хлора в воде носит название хлорной воды; по разбавлении водою его употребляют в медицинской и лабораторной практике и приготовляют, пропуская хлор чрез вульфов аппарат, или же в опрокинутую реторту, наполненную водой, пропускают конец газоотводной трубки, выделяющей хлор. Насыщенная хлорная вода при 0 выделяет кристаллы, содержащие $Cl^2 10H^2O$. Они при нагревании легко распадаются на хлор и воду, так что если запаять их в трубку и нагревать до 35°, то получаются два слоя: нижний слой содержит хлор с небольшим количеством воды, а верхний воду с небольшим количеством хлора. Хлористая вода не может долго сохраняться, потому что при действии света выделяет кислород. Для устранения этого действия употребляют для сохранения склянки, не пропускающие света.[1]

Хлор как тело простое не разлагается, но, однако, он подвергается некоторому химическому изменению от действия света. Если хлор приготовить в отсутствии света, то его можно смешать с водородом и сохранять без доступа света неопределенно долгое время, — никакой реакции не произойдет. Но если сосуд с хлором выставить на действие солнечного света, а потом внести в темноту и смешать с водородом, то происхо-

[1] Склянку берут нередко из красного, желтого или зеленого стекла потому что свет, прошедший чрез такую среду, уже не содействует реакции хлора на воду, тогда как белый, голубой и фиолетовый цвета способствуют этому в весьма значительной мере. Должно заметить при этом, что хлор разлагает воду не только при действии света, но и при действии жара, так что смесь паров хлора и воды, пропущенная чрез накаленную трубку, дает кислород.

дит уже соединение между ними. Это явление, однако, столь мало еще исследовано, что нельзя признать при этом аллотропического видоизменения хлора, подобного, например, превращению кислорода в озон. Что же касается до реакций **соединения**, то хлор представляет вещество, вступающее во множество таких реакций. Он соединяется с большинством простых тел и со множеством сложных тел и притом соединяется непосредственно, даже большею частью не требует для возбуждения соединения нагревания, или соединение происходит только при слабом нагревании и оно сопровождается в большинстве случаев большим отделением тепла. С **водородом** хлор взрывает, если смесь водорода с хлором выставлена на действие прямых солнечных лучей или приведена в прикосновение с губчатой платиной, накаленным телом или электрической искрой. Взрыв происходит здесь по той же самой причине, т. е. от развития тепла и от расширения получающегося продукта, как и при гремучем газе. Здесь особенно необходимо заметить то обстоятельство, что свет производит действие хлора на водород. Рассеянный свет действует при этом медленно, прямые же солнечные лучи сразу возбуждают взрыв. Взрыв, происходящий при этом, даже сильнее взрыва гремучего газа, потому что солнечные лучи сразу возбуждают соединение во всех частях прозрачной смеси, а при воспламенении гремучего газа взрыв зависит от передачи горения от одной части к другой. Поэтому взрыв смеси хлора с водородом от действия света совершается гораздо быстрее, чем от воспламенения. Одна часть водорода, соединяясь с 35.5 частями хлора, выделяет почти 24 тыс. единиц тепла, а потому данный объем гремучей смеси хлора выделяет меньше тепла, чем такой же объем кислородной смеси. Действительно, 1 объем водорода с 1 объемом хлора выделяет 24 тыс. единиц тепла, а 1 объем H с $^1/_2$ объемом O выделяет 34 тыс. единиц тепла, а потому 1 объем первой смеси дает 12, а второй 23 тыс. единиц тепла. Если смесь хлора и водорода пропускать чрез сосуд, освещаемый разными источниками света или освещенный солнечным светом разной степени напряжения, то замечается явственным образом различие в количестве хлора и водорода, взаимно соединяющихся. Количество соединяющихся хлора и водорода пропорционально напряженности света, но не всех лучей его, а только известных, так называемых химических лучей света. Таким образом смесь хлора с водородом, выставленная на действие света в сосуде определенной емкости и поверхности, может служить средством для измерения напряженности химических лучей, причем, конечно, нужно устранять влияние теплотных лучей, для чего и может служить про-

пускание световых лучей чрез воду. Исследования подобного рода (фотохимические) показали, что пламя и химическое действие горящего светильного газа зависят от находящихся в нем накаленных частичек угля. Бледное газовое пламя не содержит химически действующих лучей: пламя, окрашенное от солей меди в зеленый цвет, оказывает большее химическое действие, чем то же самое пламя бледное, но пламя, окрашенное от солей натрия в желтый цвет, не имеет химически действующих лучей, как и бледное газовое пламя. Однако этот предмет, относящийся к физике, мы здесь не станем рассматривать с большою подробностью, а указываем на статью об этом предмете Бунзена и Роско, помещенную (на немецком языке) в анналах Поггендорфа, томы 100, 101, 108.

Итак, хлор соединяется прямо с водородом. Оба газа при этом реагируют равными объемами и дают хлористый водород, которого объем равен объему взятых газов. Значит, при этом объем не меняется, а следовательно это есть реакция замещения:

$$H^2 + Cl^2 = HCl + HCl.$$

Это есть пример столь же поучительный, как и реакция образования воды. Там сжатие — здесь его нет.

Чтобы определить те отношения, в которых водород соединяется с хлором, можно употребить как способ вычисления, так и способ прямого наблюдения. Первый нам известен (стр. 463), так же как и плотности газов, необходимые для его применения, а потому мы его не описываем. Прямыми опытами состав хлористого водорода может быть найден путем анализа, двойного разложения и синтеза. Если пропускать ток чрез раствор соляной кислоты, то получается смесь хлора с водородом. Соберем отделяющие газы, только не в начале разложения, когда хлор еще не насытил воды, а по истечении некоторого времени и, конечно, в темноте. Наполним такою смесью трубку, запирающуюся с обоих концов и потом поглотим хлор. Для поглощения его могут служить металлический натрий и его амальгама, раствор едкой щелочи, раствор иодистого калия и многие другие жидкости. Для этого должно погрузить конец трубки в поглотительную жидкость, отпереть кран или пробку под жидкостью и, когда часть ее взойдет в трубку, запереть, взболтать и вновь погрузить в жидкость, пока не перестанет происходить поглощение, что легко узнать по прекращению уменьшения объемов. Оказывается, что остается половина взятого объема хлора и водорода. Следовательно, HCl содержит равные объемы хлора и водорода. То же легко доказать двойным разло-

жением, если в данный объем хлористого водорода (например в приборе фиг. 108) ввести амальгаму натрия, разлагающую этот газ с выделением водорода, — оказывается, что от двух объемов хлористого водорода получается один объем водорода; а потому 1 объем H и 1 объем Cl дают 2 объема HCl. Наконец то же доказывается синтезом. Газ, получающийся в темноте от электролиза соляной кислоты и содержащий хлор и водород в равных объемах, после взрыва, производимого светом солнца (или сернистого углерода, горящего в окиси азота), вполне превращается в хлористый водород, узнаваемый по полному поглощению водою.

Фиг. 147. Горение порошка сурьмы в хлоре сопровождается светом и образованием удушливой $SbCl^3$. Чтобы уменьшить выделение ее, сурьму насыпают в колбу *a*, надевают каучук *b* и соединяют его с пробкой *c* сосуда, содержащего хлор. $^1/_{10}$.

Хлор соединяется с большим числом простых тел непосредственно, и такое соединение наступает даже при обыкновенной температуре или только при слабом нагревании, чем отличаются соединения хлора от подобных же соединений кислорода. Многие **металлы**, помещенные в хлор, тотчас с ним соединяются и дают хлористые металлы. Такое соединение может при большой поверхности металла или при слабом его разогревании совершаться и быстро, с отделением тепла и света, т. е. металлы могут гореть и в хлоре. Так, например, натрий (стр. 56), как мы уже видели, горит в хлоре, что и составляет синтез поваренной соли. Порошкообразные металлы горят при этом без предварительного накаливания, сильно накаливаясь, например сурьма — металл, который легко превращается в порошок. При этом должно заметить, что и такие металлы, как золото и платина, не соединяющиеся прямо с кислородом и дающие с ним соединения чрезвычайно непрочные, образуют непосредственно с хлором хлористые металлы. Для этого может служить или хлорная вода, или царская водка. Они растворяют золото и платину, переводя их в хлористые металлы.

Царскою водкою называют смесь 1 части азотной кислоты с 2—3 частями соляной. Такая смесь переводит в растворимые хлористые соединения не только те металлы, на которые действуют соляная и азотная кислоты,

но также золото и платину, не растворимые в отдельных кислотах. Такое действие царской водки зависит от того, что азотная кислота, действуя на хлористый водород, развивает мало-помалу хлор, отнимая водород. Если развившийся хлор передается металлу, то он вновь образуется и соединяется с металлом. Если царскую водку оставить в плоском сосуде, то хлор как газ испаряется, вновь образуется, вновь испаряется и т. д., так что остается кислота, не действующая уже на золото. Если смесь NHO^3 с HCl нагревать в водяной бане, то, **кроме хлора**, отделяются два легко летучие, на холоду сгущающиеся соединения $NOCl^2$ и NOCl; оба они растворимы в воде и образуются вместе при простом смешении хлора с окисью азота, оба непостоянны, изменяются от воды и оба не действуют на золото и платину; следовательно не им, а хлору обязана царская водка своим особым действием. Гей-Люссак, получивший оба эти вещества из царской водки, показал, что ее действие прямо зависит от хлора, вместе с ними развивающегося. Реакцию образования обоих вышеупомянутых соединений и хлора можно, мне кажется, выразить уравнением:

$$3NHO^3 + 9HCl = 2NOCl^2 + NOCl + 6H^2O + 2Cl^2.$$

Соединения $NOCl^2$ и NOCl до сих пор хорошо не исследованы; впрочем, известны их бромные аналоги, о которых будет упомянуто в следующей главе. $NOCl^2$ соответствует азотноватой окиси, с заменою O посредством Cl^2, а NOCl или $N^2O^2Cl^2$ соответствует азотистому ангидриду с таким же замещением. Если соли азотистой кислоты имеют состав MNO^2, то сама азотистая кислота должна иметь состав NO(HO), и, заменяя в ней водяной остаток хлором, мы и получим состав соединения NOCl.

Большинство **металлоидов** также соединяется с хлором; сера, фосфор горят в нем, с ним непосредственно соединяются при нагревании и даже при обыкновенной температуре; только азот, углерод и кислород не дают с ним прямых соединений.

Что касается до получающихся предыдущими способами хлористых соединений, то одни из них суть тела, легко изменяющиеся от влияния влажности и воды, и это суть именно соединения тех элементов, окислы которых представляют характер ангидридов кислот, значит преимущественно хлористые металлоиды, как хлористая сера, хлористый фосфор и т. п. Другие же представляют и вид и все основные свойства солей, что видно уже из самой поваренной соли, которая, как мы видели в описании ее реакций, вступает в те самые двойные разложения, какие свойственны характеру солей. Эти вещества под влиянием воды не изменяются тотчас. Вода растворяет большинство их, однако хлористое серебро, хлористый свинец, полухлористая ртуть в воде не растворимы. При действии воды в этом случае хлористого водорода не выделяется, но если взять хлористую серу, фосфор, хлористый кремний, то при действии воды выделяется хлористый водород и образуются кислоты, соответствующие взятому хлористому соединению. Так, например, из жидкого соединения фосфора с хлором,

т. е. из треххлористого фосфора, при действии воды получается фосфористая кислота (см. стр. 682). Точно так из хлористого кремния получается кремнезем или кремневая кислота. Что же касается до отношения названных двух родов хлористых соединений к соответственным гидратам, то оно в обоих случаях параллельно, а именно может быть выражено в большей части случаев замещением в гидрате водяного остатка (HO) хлором. Достаточно сравнить состав соответственных гидратов и хлористых соединений, чтобы убедиться в этом.

$NaCl$,	$FeCl^2$,	$CuCl^2$,	$SnCl^4$	$SiCl^4$,	PCl^3
$Na(HO)$,	$Fe(HO)^2$,	$Cu(HO)^2$,	$Sn(HO)^4$,	$Si(HO)^4$,	$P(HO)^3$.

Так как между многими хлористыми соединениями и соответственными им гидратами существует вышеуказанное отношение в составе и, сверх того, так как одни (кислотные) гидраты получаются из хлористых соединений при действии воды, например:

$$\underset{\text{Хлористый фосфор}}{PCl^3} + 3H^2O = \underset{\text{Вода}}{} \quad \underset{\text{Фосфористая кислота}}{P(HO)^3} + 3HCl,$$

а другие хлористые соединения (основные) происходят из гидратов и хлористого водорода с выделением воды, например:

$$NaHO + HCl = NaCl + H^2O,$$

то эту тесную связь гидратов с хлористыми соединениями и стараются выразить, называя последние **хлорангидридами.** Этим хотят выразить, что хлористые соединения, подобно ангидридам, или дают с водою гидраты (например известь и вода), или образуются из гидратов одновременно с водою (так, известь CaO образуется из гидрата одновременно с водою). Вообще или:

Гидрат	+ хлористый водород	= хлорангидриду	+ вода
$R(HO)$ +	HCl	= RCl	$+ H^2O$,

или обратно:

хлорангидрид	+ вода	= гидрату	+ хлористый водород
RCl	$+ H^2O$	$= R(HO)$ +	HCl.

Так, $NaCl$ есть хлорангидрид натрия, или едкого натра, $NaHO$ — его гидрат, PH^3O^3, или $P(HO)^3$, есть фосфористая кислота — гидрат, а PCl^3 есть ее хлорангидрид.

Таким образом замечается эквивалентность и некоторая аналогия между соединениями хлора и так называемого водяного остатка (HO), что и можно объяснить тем подобием, какое существует между хлором Cl^2 и перекисью водорода $(HO)^2$, выражающею состав водяного остатка. Хлористые металлы нужно считать представителями этого разряда соединений. Заменяя в хлористом металле Cl водяным остатком HO, получим состав гидрата, соответственного данному хлористому металлу. Так, Cu с хлором дает $CuCl^2$, с кислородом CuO, а гидрат, соответственный этой окиси, будет $Cu(HO)^2$. Таким образом выражается аналогия, существующая между окислами, гидратами и хлористыми соединениями. Что касается до хлористых металлов или основных металлических хлорангидридов, то, как мы уже (стр. 697) видели, они представляют свойства обыкновенных кислородных солей; они вступают в двойные разложения и меняют свой металл на другие металлы и на водород в различных условиях, содействующих двойному разложению. Они представляют, так же как и кислородные соли, продукты действия кислоты на основание или щелочь. Эти последние с хлористоводородною кислотою дают соль и воду. Если углекислые соли металлов при действии, например, азотной кислоты выделяют углекислый газ и дают соли азотной кислоты, то углекислые соли металлов с соляною кислотою разлагаются также с выделением углекислого газа и образованием хлористого металла. Внешний вид и физические свойства как кислородных, так и галоидных солей весьма сходны между собою. Существует разве только то различие, что мы не знаем ни одной летучей кислородной соли, превращающейся в пар, тогда как хлористые металлы, по крайней мере многие, улетучиваются и даже, повидимому, перегоняются без изменения.[1] Хлористое железо Fe^2Cl^6, хлористый мышьяк $AsCl^3$, хлористая ртуть $HgCl^2$, олово $SnCl^4$ летучи, тогда как ни соответственные им окиси, ни их гидраты не летучи.

[1] Хлористые металлы гораздо летучее других металлических солей, и это нужно иметь в виду в подходящих случаях, так, например, нагар на керосиновых лампах зависит большею частью от того, что в керосине находится некоторое количество известковых соединений. Эти известковые соединения не летучи. Если же обработать керосин небольшим количеством хлористого водорода, то известковая соль превращается в хлористый кальций, а этот последний из пламени улетучивается, что и прекращает образование нагара; оттого-то и должно советовать при фабрикации керосина и тому подобных жидкостей последнюю химическую обработку их всегда производить небольшим количеством соляной кислоты, переводящей малые количества находящихся в них металлических соединений в более летучие хлористые металлы.

Что же касается до хлорангидридов, соответствующих кислотам и преимущественно металлоидам, то это суть тела совершенно особых свойств. Все почти они летучи, имеют сильный удушливый запах, раздражающий и глаза и дыхательные органы. Они с водою реагируют, как многие ангидриды кислот, отделяя тепло, выделяя хлористый водород, образуя гидраты. Оттого их обыкновенно нельзя получить из гидратов, т. е. кислот, при действии хлористого водорода — тогда должна бы вместе с ними образоваться вода, а она их разрушает, превращая в гидрат. Представителем кислотных хлорангидридов может служить треххлористый фосфор PCl^3 как тело, получающееся прямым горением фосфора в хлоре. Судя по составу многих **кислот**, очевидно, что их **хлорангидриды** должны содержать, кроме хлора и элемента, служившего для получения кислоты, еще и кислород. Так, в серной кислоте H^2SO^4 как гидрате мы должны признать два водных остатка, потому что это есть кислота двуосновная: $SO^2(HO)^2$, следовательно ее хлорангидриды будут $SO^2(HO)Cl$ и SO^2Cl^2, в обоих кислород, оба обладают характерными свойствами кислотных хлорангидридов. Очевидно, что такие хлорангидриды не могут получаться прямым соединением элементарных тел с хлором. Они образуются или соединением низших окислов с хлором (так SO^2Cl^2 образуется из SO^2 и Cl^2), или действием других хлорангидридов на гидраты или соли кислоты. Чаще всего для этой цели служит, как мы покажем в своем месте, пятихлористый фосфор, который, действуя на кислоты, переводит их в хлорангидриды. Так, например:

$$SO^2(HO)^2 + PCl^5 = SO^2(HO)Cl + HCl + POCl^3.$$

Серная кислота	Пятихлористый фосфор	Первый хлорангидрид серной кислоты	Хлористый водород	Хлорокись фосфора

Значение и применение этого способа мы рассмотрим впоследствии, а теперь приведем как пример кислотных хлорангидридов **хлорокись углерода**, или угольный хлорангидрид, или так называемый **фосген** $COCl^2$. Угольной кислоте H^2CO^3, или $CO(HO)^2$, должны соответствовать два хлорангидрида, потому что она содержит как двуосновная кислота два водяных остатка. Эти хлорангидриды должны иметь состав $CO(HO)Cl$ и $COCl^2$. Первый из них не известен. Он должен бы образовываться из CO^2 и HCl, как первый хлорангидрид серной кислоты происходит из серного ангидрида SO^3 и HCl. Второй же хлорангидрид угольной кислоты известен и образуется, как было уже упомянуто (стр. 589), из окиси углерода и хлора. Эти оба вещества

взаимно соединяются: $CO + Cl^2$, и образуют $COCl^2$. 2 объема CO и 2 объема Cl^2 дают 2 объема $COCl^2$. Следовательно, плотность фосгена будет равна 49.5 (H = 1). Такое соединение обоих газов в темноте не совершается, но и при обыкновенной температуре оно происходит, подобно соединению водорода с хлором, только при действии солнечного света. В рассеянном свете такое соединение совершается медленно, при прямом солнечном свете очень быстро. Смесь обесцвечивается, и объем газов сокращается в два раза. Газы для этого должны быть совершенно высушены, иначе образующийся фосген с водою дает хлористый водород и углекислый газ:

$$COCl^2 + H^2O = 2HCl + CO^2.$$

Тот же фосген образуется при пропускании смеси сухих углекислого газа и хлора чрез накаленную трубку с углем, при накаливании хлористого свинца или серебра в струе окиси углерода, при пропускании хлора и окиси углерода чрез нагретую жидкую пятихлористую сурьму (которая переходит тогда в треххлористую) и др. Для приготовления фосгена в сосуд с хлором пропускают из газометра окись углерода, пока не наступит обесцвечивание и не прекратится сжатие.

Фосген получил свое название (от греческих слов свет и произвожу) именно от того, что происходит при действии света. Это есть бесцветный, сильно и неприятно пахучий газ, с водою тотчас разлагающийся, действующий подобным же образом на большинство гидратов. Он ни с водородом (хотя содержит хлор), ни с кислородом (хотя содержит окись углерода) не взрывает, а при накаливании отдает металлам свой хлор, но он не изменяет ни серы, ни фосфора. С аммиаком он реагирует легко, как все хлорангидриды кислот, образуя амид угольной кислоты, или мочевину, и нашатырь, как доказал Натансон:

$$\underset{\text{Фосген}}{COCl^2} + \underset{\text{Аммиак}}{4NH^3} = \underset{\text{Мочевина}}{CO(NH^2)^2} + \underset{\text{Нашатырь}}{2NH^4Cl}.$$

Со спиртом C^2H^5OH он выделяет только половину хлора в виде хлористого водорода, образуя C^2H^5OCOCl, на алдегид действует, производя C^2H^3Cl, CO^2 и HCl, с бензином дает HCl и C^6H^5COCl (хлорангидрид бензойной кислоты) и т. д., целый ряд весьма замечательных реакций, показывающих для многих случаев связь сложных органических соединений с углекислотою, которой соответствует фосген.

Следовало бы ждать для азотной кислоты NO^2HO хлорангидрида NO^2Cl, образующегося из азотноватой окиси и хлора, но такое соединение не известно.

Для таких кислот, как уксусная CH^3COHO, бензойная C^6H^5COHO и тому подобные органические кислоты, известны соответственные хлоран-

гидриды CH^3COCl, C^6H^5COCl и т. п. Они получаются при действии PCl^5 на кислоты и представляют летучие жидкости.

Вообще хлорангидрид кипит ниже гидрата. Так, уксусная кислота кипит при 117°, ее хлорангидрид при 55°, спирт при 78°, его хлорангидрид при 11°, глицерин при 290°, его хлорангидриды 1-й при 227°, 2-й при 178°, а 3-й при 155° и т. д. Замена HO — Cl понижает температуру кипения, оттого немудрено, что хлористые металлы летучее гидратов.

Вышеуказанное ясное соответствие между хлором и гидратами заставило Жерара составить тип хлористого водорода точно так, как существует тип воды. Гидраты и ангидриды относятся к водяному типу, а хлористые металлы и другие соединения хлора — к хлористоводородному типу. Эти-то последние соединения и называются общим именем хлорангидридов. Постепенность, с которою можно замещать атом за атомом водяной остаток хлором и наоборот, служит отличным доказательством той эквивалентности, которая существует в отношении гидратов к хлорангидридам. Большинство исследованных гидратов имеет соответственные хлорангидриды, которые отвечают гидратам совершенно точно так, как хлористый водород воде. Так, например, гидраты и хлорангидриды:

HHO	KHO	NO^2HO	$CO(HO)^2$	$SO^2(HO)^2$	C^2H^5HO	$C^3H^5(HO)^3$
HCl	KCl	NO^2Cl	$COCl^2$	$SO^2(HO)Cl$	C^2H^5Cl	$C^3H^5(HO)^2Cl$
				SO^2Cl^2		$C^3H^5Cl^3$

Последовательность и соотношение в замещении стараются выразить тем, что соединения, заключающие хлор, относят к хлористоводородному типу, а заключающие водяной остаток или гидраты к водному. Такое типическое представление, однако, вскоре было оставлено по той причине, что то различие, какое делалось в свое время между хлором, занимающим место водяного остатка, и хлором, занимающим место водорода, оказалось при дальнейших исследованиях неприменимым. Полагали прежде, что хлор, становящийся на место водяного остатка, обладает свойством вступать в такие реакции, в какие вступает хлор в хлористом водороде, оттого и относили такие хлористые соединения к типу хлористого водорода. Как в этом последнем, так и в них можно было хлор заместить с помощью щелочи, солей и т. п. водяным остатком и другими соответственными веществами. Но этого свойства не замечали в тех соединениях (мы с ними вскоре познакомимся), которые заключают в себе хлор, ставший на место водорода. На первый раз такое различие кажется действительно резким: так, например, если мы возьмем соединение, получающееся из уксусной кислоты и имеющее состав CH^3OCCl, то это вещество как хлорангидрид уксусной кислоты с водою тотчас дает уксусную кислоту:

$$\underset{\text{Уксусный хлорангидрид}}{CH^3COCl} + H^2O = \underset{\text{Уксусная кислота}}{CH^3COHO} + HCl.$$

Если же в этом хлорангидриде уксусной кислоты мы заменим часть водорода хлором, получим, например, соединение $CH^2ClCOCl$, то это соединение при действии воды дает гидрат только на счет одного атома хлора, именно того самого, который заключался в хлорангидриде; получится, значит, гидрат состава $CH^2ClCO(HO)$, так что разница ясно бросается в глаза. Один хлор легко реагирует с водою и выделяется в виде хлористого водорода; его и признают имеющим свойства такие же, как в хлористом водороде, его считают заменяющим водяной остаток. Другой же хлор, ставший на место водорода, с водой не реагирует, с нею непосредственно

не выделяется в виде хлористого водорода. Однако позднейшие исследования показали, что и тот хлор, который стал на место водорода, способен вступать совершенно в те же реакции, в какие вступает хлор, ставший на место водяного остатка. Он также может быть заменен водяным остатком, хотя такое замещение производится с бо́льшим трудом. Это можно сравнить с тем различием, какое существует между хлором хлористых металлов и хлором хлористых металлоидов. Первый выделяется в виде хлористого водорода при непосредственном действии воды; второй же в этом состоянии не выделяется, потому что чрез действие воды на хлористый металл должна была бы образоваться щелочь или щелочной гидрат, который и способен тотчас соединиться с хлористым водородом и дать солеобразное (прочное) вещество. Так точно и хлор, ставший на место водорода, непосредственно не выделяется при действии воды, но может косвенным образом замещаться водяным остатком. Например, при действии водной окиси серебра AgHO получается хлористое серебро и водяной остаток становится на место хлора. Когда эта способность всякого хлора замещаться в тех или других условиях водяным остатком была открыта, тогда понятие о хлористоводородном типе должно было значительно измениться, и вследствие этого и самое типическое воззрение потеряло свою простоту. Ныне мы можем считать, что всякий хлор в тех или других условиях (хотя по сих пор не во всех случаях этого успели достичь) способен реагировать, как хлор в хлористом водороде, потому что мы необходимо должны признать индивидуальные особенности простых тел, им присущие и для них характерные.

Типическое воззрение особенно ясно применяется к соединениям, содержащим в своей частице один хлор, один водяной остаток; например, типам H^2O и HCl соответствует метиловый спирт CH^3HO, его простой эфир $(CH^3)^2O$ и хлористый метил CH^3Cl, где H заменяется CH^3; но там, где входят дву- и многоатомные остатки, т. е. простые и сложные тела, заменяющие два и более пая водорода, там типическое воззрение уже становится сложным, потому что требуется взять два или три раза частицу типического тела, чтобы получить чрез замену в нем водорода многоатомным остатком его гидрат или хлорангидрид. Так, если остаток R заменяет два пая водорода, то его хлористое соединение будет соответствовать двум частицам HCl, в которых H^2 заменены R, т. е. тогда из H^2Cl^2 должно происходить RCl^2. Притом этот способ представления не указывает столь ясно, как представление о замене HO хлором, на возможность существования промежуточных хлорангидридов. Гидрату же $R(HO)^n$ может действительно соответствовать *n* хлорангидридов, например, гидрату: $C^3H^5(HO)^3$ (глицерину) должны соответствовать хлорангидриды $C^3H^5(HO)^2Cl$, $C^3H^5(HO)Cl^2$ и $C^3H^5Cl^3$, как это в действительности и существует.

Тем не менее только после развития типического воззрения Жерара и было обращено внимание на отношение гидратов к хлорангидридам. До тех пор тела столь несходные, как NaCl и $COCl^2$, стояли совершенно независимо друг от друга, существования класса хлорангидридов никто не замечал. Жерар установил тип хлористого водорода, сгруппировал в одно целое все хлористые соединения, указал их отношение к гидратам и тем уяснил весьма многие факты, до тех пор бывшие отрывочными.

Хлор прямо соединяется не с одними простыми телами, но, как видно из предыдущего, и со сложными телами. Так он соединяется с CO, SO^2, точно так же он способен **соединяться** и со всеми **непредельными углеводородами.** Примером может служить его соединение с маслородным газом C^2H^4, или этиле-

ном. Оба газа при простом прикосновении дают маслообразную, т. е. не растворимую в воде жидкость, называемую **хлористым этиленом** $C^2H^4Cl^2$, или жидкостью голландских химиков (см. стр. 540). Это вещество кипит при 85°, не изменяется ни водою, ни водным раствором щелочей. Ему отвечает гидрат $C^2H^4(HO)^2$, называемый этиленовым гликолем и представляющий характерные свойства спиртов.

Из сказанного очевидно, что по составу гидрата можно судить о составе хлорангидридов и, обратно, по составу хлорангидрида можно судить о составе гидрата, так же как по составу соли о составе кислоты, ей отвечающей. Мало того, если дан хлорангидрид, обыкновенно его можно перевести в гидрат или действием воды (например хлорангидриды кислот), или действием щелочи ($RCl + KHO = RHO + KCl$) и т. п., пользуясь законами двойных разложений. Так, например, $CuCl^2$ в растворе с $2KHO$ дает нерастворимый гидрат $Cu(HO)^2$ и $2KCl$. Таким образом хлористые соединения или хлорангидриды составляют весьма существенные члены в истории каждого элемента, гидрата и сложной группировки. Большое значение хлорангидриды приобретают еще и оттого,что многие из них летучи, а потому позволяют определить плотность пара и частичную формулу не только самого хлорангидрида, но и гидрата, коему отвечает хлорангидрид. Мы увидим этому доказательство в истории кремния, железа, ртути и многих других.

Как пример можно привести хлористые соединения синерода. Соответственно циановой $CNHO$, дициановой $C^2N^2(HO)^2$ и циануровой $C^3N^3(HO)^3$ кислотам известно и три хлористых синерода: газообразный $CNCl$, жидкий $C^2N^2Cl^2$ и твердый $C^3N^3Cl^3$. Первый из них приготовляется при пропускании хлора чрез охлажденный до 0° сосуд с измельченной синеродистою ртутью, смешанною с 20 частями воды: $Hg(CN)^2 + 2Cl^2 = HgCl^2 + 2CNCl$. **Хлористый синерод** тогда остается в растворе. Это есть бесцветный вонючий и ядовитый газ, сгущающийся сжатием и охлаждением в жидкость, растворимый в воде, но с нею отчасти со временем разлагающийся на CO^2 и NH^4Cl. При действии хлора на самую синильную кислоту происходит не только газообразный хлористый синерод, но и жидкий, кипящий при 18°, и твердый, кипящий при 190°. Значит, здесь происходят те полимерные превращения, которые столь характерны для циановых соединений.

Индивидуальными особенностями объясняются в большинстве случаев те реакции, в которые вступают данные соединения. Так, в хлоре существует индивидуальная способность соединяться с металлами с сравнительно большою легкостью. Металл не так легко соединяется даже с кислородом, как с хлором. Во множестве условий хлор, находящийся в соединении, можно выделить с помощью металлов, тогда как посредством кислорода это можно сделать разве только при возвышенной

температуре, разрушив тогда все соединение. Этою способностью хлора реагировать во всех его соединениях с металлами и металлическими солями пользуются постоянно для получения разнообразных химических соединений. Это и есть тот путь соединения по остаткам, который составляет почти исключительный способ образования сложных органических соединений. Берут два вещества: одно, содержащее хлор или элемент, сходственный с ним, назовем это соединение AC1, и берут другое вещество, содержащее металл, с чем-либо соединенный, назовем это вещество BM, считая M металлом. Чрез взаимнодействие, т. е. чрез двойное разложение, в этом случае получается, с одной стороны, хлористый металл MC1, а с другой стороны, образуется соединение AB. Чтобы доказать то разнообразие тел, которое происходит при этом чрез подобные двойные разложения, достаточно взглянуть на прилагаемую таблицу.

$NaCl + AgNO^3 = AgCl + NaNO^3$ (в растворе при обычной температуре)
$COCl^2 + Zn(CH^3)^2 = ZnCl^2 + CO(CH^3)^2$ (при нагревании)

Фосген	Цинкметил	Хлористый цинк	Ацетон

$$CH^3COCl + CH^3CONaO = NaCl + (CH^3CO)^2O \quad \text{(то же)}$$

Хлорангидрид уксусной кислоты	Уксуснонатровая соль	Хлористый натрий	Уксусный ангидрид

$$CH^3Cl + CH^3COAgO = AgCl + CH^3COCH^3O \quad \text{(то же)}$$

Хлористый метил	Уксусносеребряная соль	Хлористое серебро	Уксуснометиловый эфир

В ней видно, что подобное действие металла на хлор совершается до некоторой степени независимо от тех веществ, с которыми хлор и металл были в соединении. Но, конечно, и эти двойные разложения подчиняются тем же самым условиям двойных разложений, какие уже замечены были нами несколько раз в предыдущем изложении. Другими словами, не всякое металлическое соединение действует на всякое хлористое и не при всех условиях такое взаимнодействие совершается, и количество образующегося соединения не всегда будет одинаково. Так, например, хлор, находящийся в соединении с углеродом, с трудом реагирует во множестве случаев; например, хлор в хлороформе $CHCl^3$ не реагирует ни с серебряными солями, ни со щелочами.

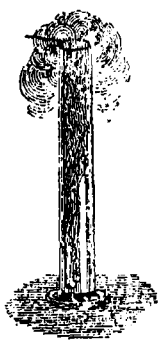
Способность хлора соединяться с водородом объясняет то сильное **окисляющее действие,** которое производит он на многие вещества **в присутствии воды;** при этом окислительную реакцию можно представить себе в большинстве случаев так, что хлор отнимает водород от воды, а кислород ее передается

окисляющемуся веществу. Примеры такого окислительного действия хлора можно наблюдать чрезвычайно часто и в химической, и в технической практике. Так, например, хлор, пропущенный в воду, содержащую в себе серу или сернистые металлы, окисляет их. Сера превращается при этом в серную кислоту, а хлор в хлористый водород или в хлористый металл. Смесь окиси углерода и хлора, пропущенная в воду, дает углекислый газ и хлористый водород. Сернистый газ окисляется в присутствии воды хлором в серную кислоту, точно так как от действия азотной кислоты: $SO^2 + 2H^2O + Cl^2 = H^2SO^4 + 2HCl$.

Практика пользуется окислительным действием хлора в присутствии воды, потому что употребляет его для быстрого **беления тканей** и волокнистых веществ. В этом случае должно полагать, что хлор в присутствии воды действует прежде и легче всего на красящее вещество волокон, изменяет его и превращает в бесцветное вещество, но после того начинает действовать и на самую ткань. Поэтому-то беление посредством хлора требует известного рода технических предосторожностей, чтобы хлор не обратил своего действия на самые волокна, а ограничил бы его только красящим веществом. Впрочем, в настоящее время в немногих только случаях, а именно при изготовлении массы для писчей бумаги, употребляют прямо газообразный хлор; в большинстве случаев для беления употребляют уже так называемую белильную известь, с которою мы вскоре познакомимся. Способность хлора белить была открыта Бертолетом и составляет важное приобретение техники, потому что этим способом заменился в большинстве случаев прежде общий способ беления на солнце при смачивании водою, что употребляется еще и ныне для полотен, воска и т. п.

Окисляющее свойство хлора выказывается, по всей вероятности, и в том случае, когда он разрушает большинство органических тканей и убивает самые организмы. Этим свойством хлора пользуются при **уничтожении миазмов,** в особенности прежде в чумных карантинах употреблялся очень часто хлор для окуривания. Но это последнее употребление хлора должно быть в жилищах производимо с большою осторожностью, потому что хлор, пущенный на воздух, делает его вредным для здоровья, потому что разрушает, попадая в органы дыхания, и ткань самих легких. Во всех случаях окисления из хлора образуется или хлористый водород, или хлористый металл, так что хлор в этом случае действует на основании способности своей соединяться с этими элементами.

Так как хлор прямо не соединяется с углеродом, то он при накаливании углеводородов и более сложных углеродистых водородов отнимает от них водород, выделяя уголь, что ясно видно, когда (фиг. 148) зажженную свечу опустить в колокол с хлором. Пламя уменьшается, но остается некоторое время. Получается много сажи, и образуется хлористый водород. При этом парообразные накаленные вещества пламени разлагаются хлором: водород соединяется с ним, а углерод выделяется в виде сажи. Таково действие хлора на углеродистые соединения при высокой температуре. Оно направляется иначе при невысоких температурах, к чему мы теперь и обратимся.



Фиг. 148. Горение свечи в хлоре сопровождается выделением сажи.

Весьма важный момент в истории химии составляет открытие Лорана и Дюма, показавшее, что хлор способен вытеснять и **заменять водород.** Важно это открытие потому, что хлор оказывается элементом, в одно и то же время легко соединяющимся с водородом, и элементом, его заменяющим. Это показывает нам, что нет противоположности между элементами, образующими друг с другом прочные соединения. Не потому хлор соединяется с водородом, что обладает свойствами ему противоположными, как утверждали некоторое время, приписывая одному электроположительный, а другому электроотрицательный характер, не от этой причины происходит соединение, потому что тот же самый хлор, который соединяется с водородом, может и заменять его, не меняя многих свойств полученного вещества. Такое замещение водорода хлором называется металепсиею. Механизм такого замещения чрезвычайно постоянен. Если мы возьмем водородистое вещество, преимущественно же углеводородное соединение, и если на него станем действовать хлором, то происходит, с одной стороны, хлористый водород, а с другой стороны, соединение, заключающее на место водорода хлор, так что хлор разделяется на две равные части: одна часть его выделяется в виде хлористого водорода, а другая становится на место выделенного таким образом водорода. **Металепсия,** значит, всегда сопровождается образованием хлористого водорода. Причину хода такого рода реакции можно отчасти видеть в той склонности, с которой хлор образует водородистое соединение. Это разделение хлора при подобной реакции на две части может служить в то же время ясным подтверждением понятия о частице. По этому понятию,

частица хлора заключает в себе два атома этого вещества, и один атом становится на место водорода, а другой с ним соединяется. Механизм такого двойного разложения есть следующий:

$$C^nH^m + Cl^2 = C^nH^{m-1}Cl + HCl.$$

Углеводородистое соединение — Свободный хлор при действии света — Продукт металепсии — Хлористый водород

Условия, в которых совершается такая реакция, также весьма постоянны. В темноте обыкновенно хлор не действует на водородистые вещества, но действие начинается под влиянием света. Прямое действие солнечных лучей особенно благоприятствует металепсии. Замечательно также, что подмесь некоторых веществ благоприятствует этому (а именно иода, треххлористой сурьмы и др.). Небольшая подмесь иода к веществу, подвергаемому металепсии, производит то же самое, что и солнечное освещение. Это зависит, по всей вероятности, от того, что хлор с иодом образует, как мы увидим далее, мало прочные соединения, легко реагирующие на другие вещества. Приведем несколько примеров металлического замещения.

Особенно замечательно то явление металепсии, которое совершается с углеродистыми водородами. Если болотный газ смешать с хлором и смесь зажечь, то тогда происходит полное отнятие водорода от болотного газа, образуется хлористый водород и уголь, но никакого продукта металепсии. Но если смесь равных объемов хлора и болотного газа выставить на действие рассеянного света, то мало-помалу зеленовато-желтая смесь становится бесцветною и в ней образуются хлористый водород и продукт металепсии, т. е. хлористый метил:

$$CH^4 + Cl^2 = CH^3Cl + HCl.$$

Болотный газ — Хлор — Хлористый метил — Хлористый водород

Образующийся хлористый метил есть газ. Если его выделить (он растворяется в кристаллической уксусной кислоте, тогда как хлористый водород в ней мало растворим) и смешать снова с хлором, то опять можно подвергнуть дальнейшему металепсическому замещению — заменить второй пай водорода хлором, чрез что получится вещество жидкое состава CH^2Cl^2, так называемый хлористый метилен. Точно так же замещение идет и дальше, чрез что образуется так называемый хлороформ $CHCl^3$ и, наконец, хлористый углерод CCl^4. Из этих веществ особенно замечателен хлороформ, потому что он происходит во многих случаях из многих органических веществ при действии белиль-

ной извести и употребляется в медицине как средство для произведения бесчувственности или анестезии, при вдыхании. Хлороформ кипит при 62°, а хлористый углерод при 78°. Оба представляют бесцветные пахучие жидкости, тяжелее воды.

Здесь мы видим, как водород последовательно заменяется хлором, и здесь становится очевидным, что двойные разложения совершаются с частичными количествами тел, т. е. с равными объемами в газообразном состоянии. Если бы мы сразу взяли на один объем болотного газа несколько объемов хлора, то могли бы также при подходящих условиях получить продукт металепсии, но это был бы результат не одной первоначальной реакции, а нескольких:

$$CH^3Cl + Cl^2 = CH^2Cl^2 + HCl$$
$$CH^2Cl^2 + Cl^2 = CHCl^3 + HCl$$
$$CHCl^3 + Cl^2 = CCl^4 + HCl.$$

Можно получить из болотного газа прямо хлороформ, но это будет уже, судя по предыдущему, третий продукт реакции, продукт дальнейшего превращения болотного газа. Между ним и болотным газом существует еще два промежуточных, и первый из них происходит именно при действии одной частицы болотного газа на одну частицу хлора.

Хлористый углерод, получающийся при этом чрез металепсию болотного газа, прямо из хлора и углерода не получается, но его можно получить из некоторых соединений углерода, например из сернистого углерода, если пары его, смешанные с парами хлора, пропускать чрез накаленную трубку. Тогда и сера и углерод соединяются с хлором. Очевидно, что из всякого углеводорода чрез окончательную металепсию можно получить соответственный хлористый углерод, и действительно, число хлористых углеродов, уже ныне известных, весьма велико. Так, из маслородного газа можно получить соответственный хлористый углерод, однако не простою металепсиею. Маслородный газ соединяется с хлором вследствие того, что он есть тело непредельное, стремящееся, соединяясь с хлором, достигнуть до предела, свойственного углероду в его соединениях. Чрез это соединение получается вещество $C^2H^4Cl^2$, называемое жидкостью голландских химиков, — жидкость, кипящая при 85°, похожая по своим физическим свойствам на вышеназванные жидкие продукты металепсии болотного газа. Если такую жидкость голландских химиков, или хлористый этилен, нагреть со спиртовым раствором едкого кали — с водяным она не действует—то едкое кали удерживает хлористый водород и чрез то образуется вещество C^2H^3Cl, называемое хлороэтиленом, т. е. продукт металепсии этилена. Этот продукт металепсии есть газообразное вещество, способное, как и самый маслородный газ, соединяться с хлором, причем дает вещество состава $C^2H^3Cl^3$. Это вещество, кипящее при 115°, подобно хлористому этилену, способно отдавать спиртовому раствору едкого кали хлористый водород и образовать двухлороэтилен $C^2H^2Cl^2$. Это есть уже жидкость, дающая вновь с хлором $C^2H^2Cl^4$; от нее можно

опять отнять хлористый водород и получить трихлороэтилен, C^2HCl^3. Из этой последней чрез соединение с хлором получается C^2HCl^5, а это вещество, отдавшее свой хлористый водород спиртовому раствору едкого кали, дает хлористый углерод, соответственно маслородному газу C^2Cl^4. Это вещество сохраняет еще способность маслородного газа соединяться с хлором и может давать хлористый углерод, состава C^2Cl^6. Такой хлористый углерод может быть получен из многих соединений, соответствующих спирту, при действии избытка хлора и света. Бензину, нафталину, ацетилену и всем другим углеводородам соответствуют свои продукты металепсии и свои хлористые углероды, т. е. окончательные продукты металепсического действия. Описание таких продуктов обыкновенно составляет предмет органической химии, потому мы на них много и не останавливаемся, однако упомянем о том, что существование таких продуктов металепсии дает возможность получить многие новые сложнейшие органические вещества при помощи взаимнодействия этих веществ с металлическими соединениями, как о том было уже упомянуто в статье об углероде. Притом необходимо заметить, что здесь встречается много случаев изомерности, как и вообще при изучении органических соединений. Так, например, если спирт привести в прикосновение с хлористым водородом, то, как спирт, подобно щелочам, реагирует с кислотами, он реагирует и с хлористым водородом; образуется вода и сложный эфир, в этом случае хлористый этил:

$$C^2H^5HO + HCl = H^2O + C^2H^5Cl.$$

Этот хлористый этил представляет газ легко, однако, сгущающийся в жидкость. Если на него действовать хлором, то происходит первый продукт металепсии $C^2H^4Cl^2$. Это будет так называемый хлористый этилиден. Состав его одинаков с составом хлористого этилена, или жидкости голландских химиков, получающейся из маслородного газа, но температура кипения их различна: удельный вес первого при 0° равен 1.198, он кипит при 65°, а удельный вес второго 1.275, температура кипения 85°, и реакции их совершенно различны: в хлористом этилене хлор сравнительно легко реагирует с металлами и весь удобно замещается водяным остатком, образуя гликолевый спирт $C^2H^4(HO)^2$; хлористый этилиден соответственного спирта не дает а при подобных обстоятельствах изменяется, образуя воду и алдегид C^2H^4O. Различие этих двух продуктов может служить примером той изомерности, которая часто встречается в подобного рода веществах. Причину подобного различия считают зависящею от различного положения хлора в обоих соединениях. Они рассмотрены нами отчасти на стр. 540.

Что касается до свойств продуктов металепсии, то чрез металепсию всегда (почти) температура кипения увеличивается; оно и понятно: водород, газ несжимаемый, заменяется хлором, газом легко превращающимся в жидкость, следовательно имеющим высшую температуру кипения, чем водород, и потому замена одного другим должна повышать температуру кипения; так и есть; например, бензин кипит при 80°, а хлоробензин C^6H^5Cl при 130°, предельный углеродистый водород C^6H^{14} кипит при 60°, а его первый продукт металепсии кипит при 126°. Уже из этого видно, что замещение одного пая водорода хлором производит сходное изменение в температуре кипения, что и подтверждается во всех остальных случаях; так, например, уксусная кислота кипит при 117°, а хлороуксусная кислота, первый продукт металепсии, кипит при 186°, трихлороуксусная кислота кипит выше 200° и т. д.; всегда чрез замену водорода хлором температура кипения повышается. Из жидких соединений получаются чрез металепсию

нередко кристаллические вещества. Так, например, хлористый углерод C^2Cl^6, соответствующий как хлористому этилену, так и хлористому этилидену, есть тело твердое, кристаллическое, плавящееся при 160°. Химический характер чрез металепсию обыкновенно не меняется, т. е. если было взято безразличное тело, то и продукт металепсии его есть также тело безразличное; если была кислота, то и продукт металепсии ее также имеет кислотные свойства. Кристаллическая форма при металепсии нередко также не изменяется.

Итак, мы имеем в хлоре элемент, заменяющий и водяной остаток и водород, что и дает возможность при помощи его заменять, особенно в углеродистых соединениях, водород водяным остатком. Объясним примером. Уксусная кислота CH^3COHO при действии хлора дает продукт металепсии — хлороуксусную кислоту $CH^2ClCOHO$. Что это тело содержит неизменный карбоксил (COHO) и что замена водорода хлором произошла в углеводородной группе, это доказывается тем, что полученное тело есть такая же одноосновная кислота, как и взятая уксусная кислота, а также тем, что при накаливании со щелочью оно дает CO^2 и CH^3Cl, как уксусная — CO^2 и CH^4, также тем, что на угольную, щавелевую и муравьиную кислоты (стр. 603), углеводородов не заключающие, хлор металептически не действует, и еще тем, что в уксусной кислоте можно металептически заменить только три (но не все четыре) пая водорода, сколько их в углеводородной группе. Образующаяся хлороуксусная кислота $CH^2ClCOHO$ с водною окисью серебра AgHO дает хлористое серебро AgCl и так называемую гликолевую кислоту $CH^2(HO)COHO$. Сравнивая ее состав с составом уксусной кислоты, можно видеть, что в CH^3COHO один водород углеводородной группы заместился водяным остатком, что и совершилось при посредстве продукта металепсии.

Металепсии подвергаются не одни углеводороды. Совершенно точно так же некоторые и другие водородистые соединения при действии хлора дают соответственные хлорные продукты, например аммиак, едкое кали, едкая известь и целый ряд **щелочных** веществ. По крайней мере такой взгляд на предмет наиболее прост и не выделяет продуктов металепсии из ряда других химических соединений. Действительно, точно так, как в болотном газе, водород можно заместить хлором и получить хлористый метил; так в едком кали KHO, аммиаке NH^3 и водной извести CaH^2O^2, или $Ca(HO)^2$, можно водород заместить хлором и получить амид хлора NH^2Cl, хлорноватистокалиевую соль KClO и хлорноватистоизвестковую соль $CaCl^2O^2$. Не только соотношение в составе то же самое, как и при замещении в болотном газе, но и весь механизм реакции тот же самый. Точно так же два атома хлора действуют и один становится на место водорода, а другой выделяется в виде хлористого водорода, как и при металепсии; только там выделяющийся хлористый водород остается свободным, а здесь при действии на щелочные вещества образующийся хлористый водород реагирует на них. Так, при действии на аммиак выделяющийся хлористый водород соединяется с новым количеством аммиака и дает нашатырь;

при действии на едкое кали образуется с новым количеством едкого кали хлористый калий и вода; конечно, при действии на известь происходит хлористый кальций и вода. Основные реакции суть:

$$KHO + Cl^2 = HCl + KClO,$$
$$NH^3 + Cl^2 = HCl + NH^2Cl,$$
$$CaH^2O^2 + 2Cl^2 = 2HCl + CaCl^2O^2.$$

Рядом с ними совершается взаимнодействие происходящего HCl с KHO, NH^3 и $Ca(HO)^2$. Оттого первая реакция будет сопровождаться другою:

$$KHO + HCl = H^2O + KCl,$$

а в результате будет

$$2KHO + Cl^2 = H^2O + KCl + KClO.$$

Но это суть второстепенные реакции, неизбежно, однако, совершающиеся одновременно с первой вследствие основных свойств хлористого водорода и той щелочи, которая здесь находится. Так как продукты такого рода реакции замечательны и по своим свойствам и, некоторые, по своему применению, то мы здесь и остановимся на них, тем больше, что это составит отличный переход от хлора к его кислородным соединениям, которые мы рассмотрим вслед за сим. Необходимо заметить, что способность водорода подвергаться металепсическому замещению хлором находится в известном отношении к способности водорода замещаться натрием: в тех водородистых соединениях, которые, как кислоты, вода и т. п., легко реагируют с натрием, трудно совершается металепсия и продукты металепсии мало прочны, таков, например, так называемый хлористый азот, соответствующий аммиаку, к реакции которого с хлором мы теперь и перейдем.

При действии **хлора на аммиак** может произойти или полное распадение аммиака, с выделением газообразного азота, или может произойти продукт металепсии, точно так как при действии хлора на болотный газ может или совершенно выделиться углерод, или образуются продукты металепсии. Если будет избыток хлора и температура возвышенная, то хлор вполне разрушает названные вещества, отнимая от них весь водород и выделяя углерод и азот. На этом основано получение азота при действии избытка хлора на аммиак. Такая реакция, очевидно, сопровождается образованием нашатыря, потому

что хлор, соединившись с водородом аммиака, дает хлористый водород, который с избытком аммиака и соединяется. Ее можно, значит, выразить следующею окончательною реакциею:

$$8NH^3 + 3Cl^2 = 6NH^4Cl + N^2.$$

Но если не хлор будет в избытке, а аммиак, то реакция совершается без разрушения аммиака, а только с заменою части его водорода хлором. Происходящие при этом продукты металепсии суть жидкости, обладающие свойством разлагаться чрезвычайно легко не только при нагревании, но даже при действии механических влияний: удара и даже одного прикосновения твердого вещества. Взрыв, который при этом получается, зависит от того, что жидкое вещество, например NH^2Cl, дает газообразные продукты: азот и хлористый водород; газов развивается очень много вдруг и оттого совершается взрыв. Вследствие этой-то легкой разлагаемости получающихся продуктов не было возможности изучить их состава и свойств с надлежащею полнотою. Опасно даже и приготовлять эти вещества в сколько-нибудь большом размере. Когда аммиачные вещества приходят в прикосновение с хлором, всегда нужно быть очень осторожным, потому что могут быть случаи образования таких взрывчатых продуктов и весьма опасные взрывы. Но можно жидкий продукт металепсии аммиака получить в виде малых капель совершенно безопасно.

Для этого можно поступать различным образом; лучше всего и безопаснее получение удается тогда, когда действием тока разлагают раствор нашатыря; тогда на положительном полюсе отделяется хлор и этот хлор действует на аммиак мало помалу и дает постепенно продукты металепсии, которые всплывают на поверхность жидкости, и если на нее налить слой терпентинного масла, то, прикасаясь к нему, эти маленькие капли дают слабый взрыв, нисколько не опасный по малости масс образующегося вещества. Ныне не известен с точностью даже и состав продуктов, образующихся в этом и других случаях действия хлора на аммиак. Судя по примеру болотного газа, здесь можно ожидать три продукта металепсии: NH^2Cl, $NHCl^2$, NCl^3. Можно также думать, что эти продукты будут соединяться с хлористым водородом, так что, может быть, образуются соответственные хлористоводородные соединения этих продуктов, подобно тому как продукты металепсии маслородного газа способны соединяться с хлором.

Постояннее и замечательнее хлорные продукты, соответствующие щелочам. Если пропустить **хлор в едкий натр** $NaHO$,

то хлор поглощается едким натром, причем образуются различные продукты, смотря по количеству хлора и по температуре, при которой происходит взаимнодействие. При низких температурах и при малом количестве хлора реакция совершается таким образом, что происходит замещение водорода в едком натре хлором и образование из полученного хлористого водорода хлористого натрия, так что реакцию можно представить двумя фазами:

$$1)\ NaHO + Cl^2 = NaClO + HCl,$$
$$2)\ NaHO + HCl = NaCl + H^2O.$$

Вместе совершающиеся эти реакции дают единовременно хлорноватистонатровую соль и хлористый натрий:

$$2NaHO + Cl^2 = NaCl + NaClO + H^2O.$$

Значит, в растворе получаются тогда единовременно NaCl и хлорноватистонатровая соль NaClO. Совершенно такая же реакция происходит, когда хлор пропускают чрез водную известь при обыкновенной температуре и в сухом виде. В этом последнем случае реакция обыкновенно не идет далее, а останавливается на образовании продукта металепсии извести. Такая реакция может быть выражена уравнением:

$$2Ca(HO)^2 + 2Cl^2 = CaCl^2O^2 + CaCl^2 + 2H^2O.$$

Значит, в конце получится смесь продукта металепсии с хлористым кальцием. Такую смесь употребляют в большом виде в практике и называют **хлорною** или, чаще, **белильною известью,** тогда как смесь, получающуюся из едкого натра, называют жавелевой жидкостью, потому что на жавельском заводе, около Парижа, ее в первый раз начали приготовлять. Белильная известь получила свое название оттого, что она сама, а в особенности смесь ее с соляною кислотою, действует белящим образом на ткани, так что она в этом отношении подобна хлору, но перед хлором она имеет предпочтение в том отношении, что разрушительное действие хлора может быть здесь умерено, и еще в том отношении, что обращение с таким твердым веществом, как белильная известь, представляет гораздо больше удобств, чем обращение с газообразным хлором. Белильную известь называют нередко хлористою известью, т. е. соединением хлора с известью, потому что это вещество получается из хлора и извести и содержит оба эти вещества. Нередко, однако, высказывалось и то мнение, что белильная известь действительно заключает в себе соединение извести с хлором, т. е. имеет прямо

состав $Ca(HO)Cl^2$. В этом случае ее уподобляют и производят от перекиси кальция CaO^2, которая действительно существует и обладает способностью легко выделять кислород. Считают в этом случае, что белильная известь есть водная перекись кальция $CaO^2H^2O = CaH^2O^3$, в которой один пай кислорода заменен двумя паями хлора. Полагают, что белильная известь легко выделяет хлор, подобно тому как перекись водорода легко отдает свой кислород. Так как здесь представляется вопрос интересный для практики и теории, то мы остановимся на этом предмете с некоторою подробностью и постараемся доказать высказанное выше воззрение на то, что в белильной извести заключается смесь хлористого кальция и вещества $Ca(ClO)^2$, а не химическое соединение всех тех элементов, которые находятся в белильной извести. Другими словами, вопрос состоит в том: однородное ли тело находится в белильной извести или смесь двух тел? Однако может быть действительно хлористый кальций, заключающийся в белильной извести, способен соединяться с $Ca(ClO)^2$ в момент образования и дает с ним непрочное соединение. Но спрашивается: действие белильной извести на другие вещества происходит ли от содержания в ней вещества, подобного перекиси кальция, или вещества, подобного самой едкой извести, с заменой в ней водорода хлором? Вот этот-то вопрос мы и рассмотрим, но предварительно опишем способы приготовления белильной извести.

В лабораториях можно приготовить раствор белильной извести, пропуская чрез охлажденное известковое молоко[1] струю хлора. Нужно при этом избегать нагревания и искусственными способами охлаждать смесь, потому что иначе в ней образуется, кроме белильной извести, еще хлорноватоизвестковая соль, т. е. дальнейший продукт действия хлора на известь:

на холоду: $2Ca(HO)^2 + 2Cl^2 = Ca(ClO)^2 + CaCl^2 + 2H^2O$,

Водная известь — Хлор — Хлорноватистоизвестковая соль — Хлористый кальций — Вода

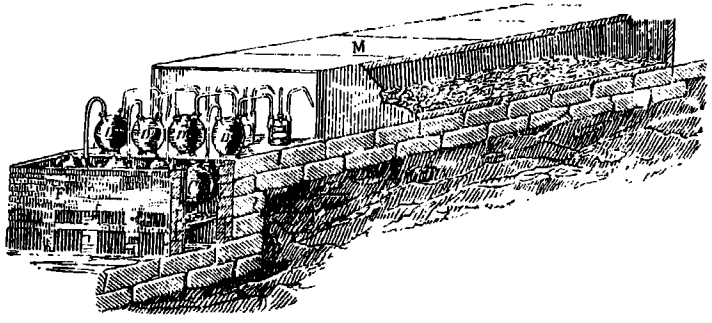
при нагревании: $6Ca(HO)^2 + 6Cl^2 = Ca(ClO^3)^2 + 5CaCl^2 + 6H^2O$.

Водная известь — Хлор — Хлорноватоизвестковая соль — Хлористый кальций — Вода

Если взять сухой порошок гашеной или водной извести и действовать на него при обыкновенной температуре током

[1] Известковым молоком называется вода, в которой разболтана известь. Последняя в воде мало растворима, но долго висит в жидкости, потому что представляет очень мелкий порошок.

хлора, то происходит только первая реакция. Безводная известь, не содержащая гидратной воды, не поглощает хлора; водная же известь и в растворе и в сухом состоянии на холоду дает белильную известь. При изготовлении больших количеств белильной извести всегда берут гашеную известь, избирая самые лучшие ее сорта, и такую известь накладывают нетолстым слоем в плоские большие ящики, иногда расположенные друг над другом этажами. Ящики эти делаются или из известняка, или из осмоленного дерева, потому что на них хлор не действует, тогда как металлы и многие другие вещества им разъедаются. Проводят



Фиг. 149. Расположение прибора для приготовления белильной извести заводским образом (на малых заводах) при действии хлора, приготовляемого в сосудах *C*, на известь, находящуюся в *M*. $^1/_{100}$.

хлор свинцовыми трубами. Расположение прибора видно на прилагаемой фигуре. В пространстве *M* находится известь, а на очаге *F* нагреваются сосуды *C*, отделяющие хлор. Из многих таких сосудов хлор выводится непосредственно в помещение с известью. Здесь известь по временам перемешивают и пробуют на количество поглощенного ею хлора. Должно заметить, что сухая масса, получающаяся при этом, содержит извести не меньше, как 3 пая на 4 пая хлора, так что имеет состав $[Ca(HO)^2]^3Cl^4$. Здесь, по всей вероятности, сперва происходит простое поглощение хлора известью, о чем можно судить из того, что даже углекислый газ, действуя на сухую массу, полученную вышеописанным способом, выделяет из нее весь хлор, образуя только углеизвестковую соль. Но если мы получим белильную известь водным путем или растворим полученную белильную известь (потому что она легко растворяется в воде) и будем пропускать в нее углекислый газ, то хлор уже не выделяется; выделяется, напротив того, в этом случае окись хлора Cl^2O, и то

только половина хлора переходит в состояние этой окиси; другая остается в жидкости, и именно в виде хлористого кальция, и из этого можно думать уже, что при действии воды на белильную известь образуется хлористый кальций, что доказывается тем, что малые количества воды извлекают из белильной извести много этого хлористого металла. Действуя на остаток после растворения в малом количестве воды угольной кислотой, выделяют много окиси хлора, тогда как из раствора выделяется ее мало, из чего можно заключить, что белильная известь состоит по крайней мере из двух веществ, обладающих неодинаковою степенью растворимости. В одной, растворимой части заключается хлористый кальций, а в другой, которая менее растворима, содержится особое вещество, выделяющее с угольной кислотой окись хлора. Если на белильную известь действовать большим количеством воды, то все-таки остается остаток, не растворяющийся в воде. Этот остаток будет состоять просто из водной извести. Все изменения сухой белильной извести можно выразить следующими формулами: сперва из сухой массы $Ca^3(HO)^6Cl^4$ образуется при действии воды известь $Ca(HO)^2$, хлористый кальций $CaCl^2$ и солеобразное вещество $Ca(ClO)^2$: $Ca^3H^6O^6Cl^4 = CaH^2O^2 + CaCl^2O^2 + CaCl^2 + 2H^2O$. Эти три вещества неодинаково растворимы: вода извлекает сперва хлористый кальций, наиболее растворимый, потом соединение $Ca(ClO)^2$ и оставляет под конец одну водную известь. Если действовать массой воды, то остается одна известь как вещество мало растворимое в воде, а в раствор переходит смесь хлористого кальция и так называемой хлорноватистоизвестковой соли. Эта последняя масса, переходящая в раствор, и носит обыкновенно название белильной извести. Если испарять то, что перейдет в раствор, то выделяется масса, имеющая состав $Ca^2O^2Cl^4 2H^2O$ Вот эта-то масса и содержит в себе, судя по предыдущему, хлористый кальций и соединение, отвечающее извести, в которой водород замещен хлором. Это-то вещество при действии углекислого газа и выделяет окись хлора.[1] Сухая белиль-

---

[1] При нагревании сухой белильной извести до 80° масса сыреет от выделения воды и образуется хлорноватоизвестковая соль:

$$3Ca^3Cl^4O^6H^6 = 5CaCl^2 + Ca(ClO^3)^2 + 6H^2O + 3Ca(HO)^2.$$

Свет действует подобным же образом. Замечательно, что раз начавшееся разогревание может распространиться на всю массу, потому что при подобном разложении выделяется, а не поглощается тепло. Водяной раствор белильной извести можно даже кипятить, не опасаясь подобного изменения состава.

ная известь не поглощает более хлора, но раствор может поглощать его в значительном количестве. Если после этого жидкость кипятить, то выделяется значительное количество вышеупомянутой окиси хлора. При этом в жидкости остается один хлористый кальций, и разложение может быть представлено следующим образом:

$$CaCl^2 + CaCl^2O^2 + 2Cl^2 = 2CaCl^2 + 2Cl^2O.$$

Это может служить способом приготовления окиси хлора.[1] Мы уже говорили, что углекислый газ выделяет из раствора белильной извести окись хлора, но не изменяет хлористого кальция, в ней находящегося. Не так действуют другие кислоты на белильную известь. Так, хлористый водород выделяет с белильной известью только хлор. При этом можно себе представить, что выделяется окись хлора, но что она с хлористым водородом дает воду и хлор:

сперва: $$CaCl^2O^2 + 2HCl = CaCl^2 + H^2O + Cl^2O,$$

а потом: $$Cl^2O + 2HCl = H^2O + Cl^2.$$

Серная кислота, прилитая к белильной извести в малом количестве, выделяет окись хлора, но прилитая в значительном количестве действует уже и на хлористый кальций, выделяет из него хлористый водород, а потому отделяется хлор. Азотноватая окись окисляется на счет выделяющегося хлора, сама превращаясь в азотную кислоту. Точно так же действуют многие другие вещества, способные окисляться, например сернистый газ, при действии которого на раствор белильной извести получаются серная кислота и хлор. Итак, если на белильную известь действует слабая кислота, неспособная окисляться, то выделяется окись хлора, а если кислота способна окисляться, то она отнимает кислород от окиси хлора, — выделяется хлор. То же самое происходит, если кислота сильная, и она действует не только на хлорноватистоизвестковую соль, но и на хлори-

---

[1] Для этого может служить обработка свежеосажденной углеизвестковой соли струею хлора в воде:

$$Cl^4 + CaCO^3 = CO^2 + CaCl^2 + Cl^2O.$$

Из этого можно заключить, что окись не действует на хлористый кальций и что угольная кислота если и вытесняет ее, то избытком может быть и сама вытеснена.

стый кальций,[1] из которого вытесняет хлористый водород, дающий с окисью хлора хлор.

Из всего этого можно заключить, что в белильной извести заключается вещество, способное выделять при действии кислоты окись хлора, следовательно эту последнюю можно представить себе как слабый кислотный окисел (подобный CO), выделяемый всеми другими, даже углекислотою. Эта окись хлора способна легко отдавать кислород, если встречает тела, могущие с ним соединяться. Она, реагируя с хлористым водородом, дает хлор. Окись хлора не действует на другие соли, не выделяет из них кислоты.

Белильная известь, как мы уже видели, может выделять хлор и окись хлора, смотря по обстоятельствам. Но она может выделять также и кислород, причем в растворе остается хлористый кальций. Если представим себе, что действует вещество, подобное, как выше изложено, водной извести $Ca(ClO)^2$, в которой водород замещен хлором, то из него может выделяться и весь кислород, в нем заключающийся. Тогда будет оставаться от этого вещества хлористый кальций $CaCl^2$. Оттого белильная известь может действовать как **сильное окисляющее средство**. Сернистые металлы, соли сернистой кислоты, мышьяковистые соли, соли закиси железа действуют на белильную известь подобным образом. Они отнимают от нее кислород, оставляя хлористый кальций. Окисел железа, окисел меди, окисел кобальта и др., неспособные, повидимому, к дальнейшему окислению, а, по всей вероятности, образующие при окислении только весьма непрочные соединения, при нагревании с раствором белильной извести выделяют, как мы видели (стр. 238), газообразный кислород. При этом из белильной извести опять остается только один хлористый кальций.

Итак, в белильной извести нужно признать существование по крайней мере двух веществ; хлористого кальция и вещества, подобного водной извести, в которой водород замещен хлором. Это вещество при различных обстоятельствах может разлагаться или с выделением кислорода, или с выделением хлора, или с выделением окиси хлора.

Белильная известь употребляется в практике в значительном количестве для беления тканей. При этом действует или кислород, или хлор, выделяемые белильною известью. Если красящее вещество будет смешано с белильною известью без подмеси кислоты, то белящее действие должно состоять в прямом окислении действием выделяющегося из белильной извести кислорода. Если же, как это очень часто употребляется, для беле-

[1] Щавелевая кислота не способна окисляться и дает поэтому хлор.

ния употребляют белильную известь, смешанную с кислотою, обыкновенно соляною или серною, то действует хлор, отделяемый в этом случае белильною известью. Для этой цели идет наибольшее количество белильной извести. Ее употребляют также для различных других видов окисления, так, например, для уничтожения миазмов, которые, как мы уже имели случай упоминать, по всей вероятности, состоят из органических веществ, способных окисляться и окисляющихся при действии хлора или кислорода, выделяемых белильной известью. Оттого-то ее и употребляют при чуме, заразительных болезнях, а также в местах, в которых разлагаются органические вещества, в особенности животные и т. п. Она идет также в некоторых случаях для окисления и единовременного действия хлора; так, например, с помощью ее приготовляют хлороформ, действуя спиртом на белильную известь. Спирт при этом отчасти окисляется, отчасти хлорируется и образует летучую жидкость, кипящую около 60° и имеющую состав: вышеупомянутый $CHCl^3$.

На вещество, содержащееся в белильной извести и имеющее состав $Ca(ClO)^2$, обыкновенно смотрят, как на соль, соответствующую кислоте HClO. Эта последняя кислота носит название **хлорноватистой кислоты**. Если хлористый кальций $CaCl^2$ соответствует хлористому водороду HCl, то $Ca(ClO)^2$ должно соответствовать HClO. Между тем воззрением, которое мы привели относительно этого соединения, и взглядом на него как на соль, конечно, нет никакого основного различия, потому что соль нужно считать щелочью, в которой на место водорода становится кислотный остаток, или, все равно, кислотою, в которой на месте водорода находится металл, т. е. остаток основания. Есть только та небольшая выгода того способа, какой употреблен нами, что истинные кислородные соли хлора, содержа в себе больше кислорода, чем хлорноватистая кислота, становятся, притом, несравненно постояннее, чем хлорноватистоизвестковая соль и сходные с нею. Так, кислота и соли, отвечающие бертолетовой соли и имеющие, значит, состав $HClO^3$, уже не имеют белящего свойства, не разлагаются слабыми кислотами, кислота же, соответствующая белильной извести, т. е. хлорноватистая, в отдельности не известна, вероятно непостоянна; в тех случаях, где образуется, дает ангидрид, ей соответствующий, т. е. окись хлора Cl^2O($2ClHO = Cl^2O + H^2O$), выделяет даже при обыкновенной температуре и кислород и хлор, белит и представляет пример весьма непрочных веществ. Даже многие ее соли в чистом виде до сих пор не получены. Так как об этих солях впоследствии мы уже больше не будем говорить, то я здесь и укажу на способы образования некоторых из этих солей, а также и опишу свойства окиси хлора, столь близко стоящей к белильной извести и столь часто из нее получающейся.

Соли хлорноватистой кислоты имеют состав MClO и, если металл, как кальций, способен соединяться с двумя паями хлора, то состав $M(ClO)^2$. Они все растворимы в воде и выделяют запах окиси хлора, разрушают растительные цвета, например обесцвечивают индиго, в особенности в присутствии кислот, подобно белильной извести. Сернистый свинец и другие сернистые металлы ими легко окисляются даже без присутствия кислот. Так, черный сернистый свинец окисляется белильной известью, подобно тому как он окисляется перекисью водорода или озоном, и превращается в бесцветную серносвинцовую соль: $PbS + O^4 = PbSO^4$.

Соли хлорноватистой кислоты могут получаться чрез двойное разложение из белильной извести. Пропуская хлор в растворы щелочей таких, как едкий натр и едкое кали, получают такую реакцию, какая происходит с известью, т. е. образуется хлористый металл и хлорноватистая соль. Если к раствору белильной извести прибавить углекатровой или углепоташной

соли, то происходит двойное разложение, вследствие которого образуются нерастворимая углеизвестковая соль и растворимая белильная соль калия и натрия. Такие соли калия и натрия носят название жавелевой жидкости и употребляются, подобно белильной извести, в красильном деле для обесцвечивания, для вывода пятен и т. п. Чистые соли, не содержащие подмесей хлористых металлов, до сих пор не исследованы, но они, кажется, образуются, если окись хлора поглощать щелочью. (Этот вопрос, однако, до сих пор совершенно мало исследован, хотя и заслуживает дальнейшей обработки). Многие другие основания, кажется даже все в воде не растворимые окислы и водные окиси металлов, повидимому не дают соединений, соответственных белильной извести. Известно, например, что окись цинка и окись ртути при действии хлора в присутствии воды дают хлористый металл и хлорноватистую кислоту, но не хлорноватистую соль, что показывает неспособность этой кислоты соединяться с названными основаниями. Это дает в то же время возможность приготовлять хлорноватистую кислоту или, правильнее, ее ангидрид. Для этого разбалтывают в воде такие окислы, как окисел цинка или окисел ртути,[1] и в эту мутную жидкость пропускают хлор. Смешанная с водою кристаллическая окись ртути не действует на хлор, свежеосажденная выделяет с хлором кислород. Реакция, при этом происходящая, может быть выражена таким образом:

$$2HgO + 2Cl^2 = Hg^2OCl^2 + Cl^2O$$

Окись ртути — Хлор — Хлорокись ртути — Окись хлора

или

$$2HgO + 2Cl^2 + H^2O = Hg^2OCl^2 + 2HClO.$$

Окись ртути — Хлор — Вода — Хлорокись ртути — Хлорноватистая кислота

При этом получается в действительности соединение окиси цинка или ртути с хлористым цинком или ртутью, так называемая хлорокись ртути или цинка. Хлорокись ртути не растворима в воде, и потому раствор содержит только одну хлорноватистую кислоту. То же самое происходит, если взята окись цинка, но при этом часть цинка остается в растворе. Из полученной жидкости можно выделить образовавшееся соединение чрез нагревание, потому что при этом выделяется окись хлора. Даже сухие окиси, например окись ртути, при нагревании в струе сухого хлора вступают в подобную же реакцию, чем пользуются для приготовления окиси хлора сухом виде.

Раствор окиси хлора в воде, или хлорноватистая кислота (гидрат) ($2ClHO = Cl^2O + H^2O$), получается также и при действии хлора на многие соли, например на углеизвестковую соль или сернонатровую соль и т. п. Так, например, при продолжительном действии хлора на раствор соды происходит следующая реакция:

$$Na^2CO^3 + H^2O + Cl^2 = NaCl + ClHO + NaHCO^3.$$

---

[1] Окисел ртути приготовляют для этой цели обыкновенно следующим образом: осаждают из соли окиси ртути посредством щелочи окись ртути; эту последнюю нагревают до 300° и охлаждают.

При действии на сернонатровую соль в растворе происходит следующее:

$$Na^2SO^4 + H^2O + Cl^2 = NaCl + HClO + NaHSO^4.$$

Сернонатровая соль — Хлорноватистая кислота — Кислая сернонатровая соль

Значит здесь хлорноватистая кислота образуется, так сказать, на счет соединения хлора с водою; хлор с водою действительно может образовать хлорноватистую кислоту и хлористый водород.[1] Если кристаллическое соединение хлора с водою, или гидрат хлора (стр. 702), смешать с окисью ртути, то хлористый водород дает хлористую ртуть, а в растворе остается хлорноватистая кислота. Принимая во внимание, затем, что хлорноватистые соли, например белильная известь, могут давать во многих обстоятельствах также окись хлора, значит и хлорноватистую кислоту, мы можем видеть, что это вещество образуется весьма часто при действии хлора на воду, водную щелочь и основания и различные тому подобные вещества, так что это вещество может быть приготовлено в состоянии раствора и в безводном виде разными способами. Имея же раствор слабый, его можно сгустить, стоит перегонять, и при перегонке в дестиллате получается более крепкий раствор. Если к крепкому раствору прибавить вещества, отнимающего воду (но не разрушающего HClO), например азотноизвестковой соли, то выделяется ангидрид хлорноватистой кислоты, т. е. окись хлора.

Белильной извести, хлорноватистой кислоте и всем хлорноватистым солям соответствует ангидрид, который должен иметь состав Cl^2O. Это будет, значит, **окись хлора**, или **хлорноватистый ангидрид**. Эта окись хлора составлена, как показывает формула, подобно воде и закиси азота и многим подобным веществам; но, содержа в себе два элемента — кислород и хлор, действующие оба окислительным образом, — она представляет характерный пример соединения элементов, сходственных между собою по своей химической природе. Действительно, мы видели до сих пор в большинстве случаев соединения таких элементов, которые между собою представляют различие более или менее резкое; достаточно вспомнить соединение азота и водорода с кислородом, натрия с хлором и водородом, аммиака с азотной кислотой и т. п., чтобы в этом убедиться. Здесь же мы встречаемся с соединением двух элементов, которые химически действуют в большинстве случаев сходственным образом. Если

[1] Вероятно по уравнению: $H^2O + Cl^2 = HClO + ClH$.

припомнить действие озона и перекиси водорода, т. е. кислорода, в них заключающегося, на множество веществ и сравнить это действие с тем, которое оказывает хлор во многих случаях, то окажется подобие чрезвычайно большое. Эти-то два сходственные элемента могут быть получены во взаимном соединении и образуют то, что мы называем здесь окисью хлора, или хлорноватистым ангидридом. Это есть жидкость яркокрасного цвета, с чрезвычайно сильным запахом, напоминающим запах хлора; кипит она при $+20^{\circ}$ и дает желтовато-красные пары, которых плотность равна 2.97 по отношению к воздуху. При обыкновенной температуре это есть уже газ. Он легко разлагается нагреванием и от многих других влияний, иногда с сильным взрывом. Но, впрочем, обращение с раствором не представляет большой опасности. Вода растворяет около 200 объемов этого газа, потому что при обыкновенной температуре выше 20° хлорноватистый ангидрид уже находится в парообразном состоянии. Этот раствор имеет яркожелтый цвет и при нагревании отчасти разлагается с выделением хлора и кислорода, отчасти же перегоняется без изменения.

Такой раствор действует как весьма сильное окисляющее вещество, изменяет кожу и разрушает ее, обесцвечивает многие вещества и действует, значит, подобно белильной извести, ему отвечающей.

Окись хлора соединяется, судя по предыдущему, с водою. Она и ее гидрат соединяются также с некоторыми другими веществами; особенно замечательны те соединения, которые образует хлорноватистая кислота с углеводородистыми веществами, не достигшими до предела, так, например, раствор хлорноватистой кислоты поглощает маслородный газ. Чрез такое соединение происходит вещество состава C^2H^5ClO. Это есть вещество, образующееся при действии хлористого водорода на гликолевый спирт (стр. 719). Мы видели уже при описании реакций белильной извести те разнообразные разложения, которым подвергается это вещество; так, с хлористым водородом оно выделяет хлор, многим веществам отдает кислород, действует вследствие того окисляющим образом чрезвычайно сильно и белильною своею способностью в два раза превосходит хлор при равном с ним объеме, потому что заключает в двух своих объемах не только два объема хлора, но еще и объем кислорода. Если мы представим себе, что белильная способность хлора и хлорноватистой кислоты состоит в отнятии водорода, то двойное белильное действие окиси хлора будет понятно, потому что два объема хлора могут отнять только два объема водорода, тогда как два объема окиси хлора могут отнять четыре

объема водорода. На лакмусовую бумагу как окись хлора, так и хлорноватистая кислота действуют обесцвечивающим образом. С окисями многих металлов, как мы видели, они не соединяются; кислотами самыми слабыми, как угольная кислота, из соединений с основаниями они выделяются, так что если признать в хлорноватистой кислоте кислотную способность, то ее должно считать за кислоту одну из самых слабейших, неспособных соединяться со множеством оснований и вытесняемую другими кислотами необыкновенно легко. Проще же всего на основании этих фактов можно отрицать кислотные свойства хлорноватистой кислоты и смотреть на некоторые из образующихся соответственно ей солей, как на щелочи, в которых водород заменен хлором.

Хлорноватистая кислота и окись хлора служат переходом от хлористого водорода, хлористых металлов и хлора к целому ряду соединений, содержащих те же самые элементы, соединенные еще с кислородом. В самом деле, соответственно хлору, хлористому водороду и хлористому натрию, известны следующие вещества:

Cl^2	NaCl	HCl	хлористоводородная кислота,
Cl^2O	NaClO	HClO	хлорноватистая кислота,
Cl^2O^3	$NaClO^2$	$HClO^2$	хлористая кислота,
$?Cl^2O^5$	$NaClO^3$	$HClO^3$	хлорноватая кислота,
$?Cl^2O^7$	$NaClO^4$	$HClO^4$	хлорная кислота.

Мы опишем эти вещества вслед за сим, но предварительно заметим, что хлористый водород, составляющий, так сказать, тип соединений этого рода, есть вещество уже замкнутое, не соединяющееся непосредственно с кислородом, насыщенное вещество; а между тем косвенным путем между элементами, его образующими, можно втиснуть еще значительное количество кислорода. Это же самое замечается и во множестве других случаев. Имеем мы, например, предельный углеводород, к нему можно прибавить, между его элементами втиснуть, кислород иногда в значительном количестве. Подобные же примеры мы будем встречать и далее. Если мы имеем насыщенное вещество, это не значит еще, что оно не способно соединяться с кислородом косвенным путем; это значит, что оно не способно соединяться с водородом, хлором и тому подобными веществами, но всегда можно ожидать встретить в нем способность удерживать кислород. Это объясняют обыкновенно тем, что признают кислород за элемент двуатомный, т. е. обладающий способностью соединяться с двумя различными элементами, такими, как хлор, водород и т. п. На основании этого его можно поместить между каждыми двумя соединенными элементами; одним сродством своим кислород будет тогда соединяться с одним из элементов, а другим сродством с другим элементом. Такое воззрение, однако, не выражает всего существа дела даже в приложении к соединениям хлора. Хлорноватистая кислота HOCl, т. е. хлористый водород, в массу которого втиснут один атом кислорода, есть, как мы видели уже, вещество мало постоянное; нужно было бы ждать, что чрез присоединение нового количества

кислорода получится вещество еще менее прочное, потому что еще более удаляются при этом, судя по высказанному воззрению, хлор и водород, образующие столь прочное взаимное соединение; но оказывается, что хлорноватая и хлорная кислоты, которые представляют хлористый водород, соединенный с тремя и четырьмя атомами кислорода, представляют вещества гораздо более прочные. Притом, повидимому, присоединение кислорода имеет также свой предел; его удается прибавлять только до известной меры; так, к сернистому водороду больше четырех паев кислорода не удается прибавить, к хлористому водороду также, к фосфористому водороду также. Чрез прибавку четырех паев кислорода к аммиаку образуется как бы гидрат азотной кислоты, т. е. азотная кислота и вода. Должно быть в самых свойствах кислорода лежит причина такой особенности; четыре атома кислорода, повидимому, обладают свойством образовать нечто целое, которое удерживает два или несколько атомов различных других веществ, например хлора и водорода, водорода и серы, натрия и марганца, фосфора и металлов и т. п., образуя сравнительно прочные соединения $NaClO^4$, Na^2SO^4, $NaMnO^4$, Na^3PO^4, N^2O^5, Cl^2O^4 и т. п.

Для того чтобы показать то соотношение, какое существует между HCl и HClO, нужно было первую из этих кислот превратить во вторую окислением, подобно тому как H^2S, H^3P и др. способны окислением превращаться в соответственные кислородные кислоты. Действительно, было замечено, что хлорноватистая кислота образуется при пропускании хлористого водорода, разбавленного воздухом, чрез нагретый раствор марганцовокалиевой соли $MnKO^4$ (сильно окисляющее вещество), смешанной с серною кислотой.

Если мы представим себе, что хлорноватистая кислота есть окисленный хлористый водород, то другие кислоты, образованные хлором, можно представить себе как высшие степени такого же окисления. К хлорноватистой кислоте стоит в этом отношении всего ближе **хлористая кислота** $HClO^2$. Близость выражается не только в составе, но и в свойствах, даже в той особенности, которая характеризует и хлорноватистую кислоту, а именно в том, что угольная кислота уже вытесняет хлористую кислоту из ее соединений. Следовательно, это есть весьма слабая кислота, подобная хлорноватистой. Если для выражения слабых кислотных свойств хлорноватистой кислоты мы старались ее представить как водную окись металлов, в которой водород замещен хлором, то хлористую кислоту в этом отношении надо будет уже уподобить перекиси водорода (или водной перекиси металла), в которой половина водорода замещена хлором. Состав перекиси водорода H^2O^2 отличается от состава хлористой кислоты точно так же, как состав хлорноватистой кислоты от состава воды. Сходство хлористой кислоты с хлорноватистою кислотою выражается во многих отношениях. Сама кислота и ее соли в том и в другом случае имеют свойство белить; водная кислота чрезвычайно непостоянна и необыкновенно легко выделяет ангидрид. Ангидрид хлористой кислоты, т. е. вещество состава Cl^2O^3, представляет газ зеленовато-желтый, при сильном охлаждении сгущающийся в жидкость, при нагревании, даже слабом, взрывающий и разлагающийся при этом на хлор и кислород, совершенно как окись хлора, против которой в нем в три раза более кислорода. Он растворяется в воде и в гидратах калия, натрия, кальция т. п., образуя белящие соли. Хлористая кислота может быть выделена из своих солей совершенно точно так, как хлорноватистая кислота выделяется из белильной извести. Так, разбавленная серная кислота выделяет из солей хлористую кислоту. Хлористая кислота не образуется при действии хлора на металлические соединения, и долго вследствие того полагали, что она не существует. Миллон получил ее и ее

соли из ангидрида и кислоты, образованных чрез раскисление высшей степени кислородного соединения, т. е. хлорноватой кислоты или бертолетовой соли, ей соответствующей. Если смешать бертолетову соль с кислотою, например азотной, то выделяется хлорноватая кислота, соответствующая бертолетовой соли $HClO^3$. Эта кислота при действии веществ, могущих окисляться, отдает им кислород. Так, она отдает кислород мышьяковистой кислоте, причем та превращается в мышьяковую кислоту, а хлорноватая кислота в хлористую. Точно так же действует и азотистая кислота, превращаясь при этом в азотную кислоту. Смешивают обыкновенно мышьяковистую кислоту с бертолетовой солью и водою и прибавляют мало-помалу азотной кислоты. Тогда при 25° начинается реакция. Но температура не должна достигать 40 или 50°, потому что тогда может произойти взрыв, зависящий от распадения хлористой кислоты на газы. При реакции выделяется прямо ангидрид, как газ. Азотистая кислота сама по себе действует совершенно точно так же, как и мышьяковистая кислота, так что вместо мышьяковистой кислоты в смесь бертолетовой соли с азотной кислотой можно пропускать окись азота, которая и вытесняет ангидрид хлористой кислоты. Окись азота с азотною кислотою и образует азотистую кислоту. Можно вместо мышьяковистой кислоты употреблять также различные органические вещества, углерод которых действует восстановляющим образом на азотную кислоту и дает азотистую кислоту, действующую на хлорноватую кислоту. Так, например, можно брать смесь 20 частей хлорноватокалиевой соли, 7 частей сахара, 30 частей азотной кислоты (удельного веса 1.3) и 35 частей воды. Выделяющийся при этом газ содержит, кроме хлористого ангидрида, углекислый газ. Хлористый ангидрид имеет удельный вес паров (около 40), который не соответствует частичной формуле, какую можно представить себе для хлористого ангидрида. Должно думать, что частичная формула хлористого ангидрида есть Cl^2O^3. Эта формула соответствует плотности около 60 (принимая плотность водорода равной 1). Найденная плотность в полтора раза меньше этой. Можно думать, что это несогласие в удельных весах, вычисленном и наблюденном, зависит от тех же причин, от которых удельный вес азотноватой окиси (стр. 466) не подчиняется этой закономерности при обыкновенных температурах.

При нагревании Cl^2O^3 взрывает. Сера, фосфор и тому подобные вещества, окисляясь на счет кислорода хлористого ангидрида, разогревают его и производят взрыв. Ртуть поглощает хлористый ангидрид без всякого остатка, так что для собирания его нужно избегать употребления ртути. Окислы металлов и щелочей медленно поглощают хлористый ангидрид, и проходит обыкновенно несколько времени, пока основание соединяется со взятым ангидридом, хотя бы он был употреблен и в состоянии раствора. Если, например, смешать водный раствор хлористого ангидрида с едким кали, то по прибавлении азотносвинцовой соли происходит осадок хлористосвинцовой соли чрез двойное разложение. Бурой перекиси свинца тогда не получается, а хлористосвинцовая соль, образующаяся при этом, представляет вещество, взрывающее при 126°, мало растворимое в воде. Хлористый ангидрид требует для растворения $^1/_{10}$ своего объема воды и дает раствор желтоватого цвета, так что даже в малом количестве окрашивание воды уже заметно. Как в этом виде, так и в состоянии газообразном при обыкновенной температуре хлористая кислота довольно постоянна. Из всего этого видно, что хлористая кислота чрезвычайно сходна с хлорноватистой кислотой как в ангидриде, так и в кислоте и в солях

Хлорноватая кислота $HClO^3$ и ее соли. Если соли хлорноватистой кислоты подвергнуть нагреванию или при нагревании

пропускать хлор чрез растворы щелочей (сперва образуется при этом хлорноватистая соль), то происходят соли хлорноватой кислоты:

$$3KClO = KClO^3 + 2KCl,$$

а потому:

$$6KHO + 3Cl^2 = \underset{\text{Едкое кали}}{} KClO^3 + 5KCl + 3H^2O.$$
Бертолетова соль

Так обыкновенно готовят в большом виде хлорноватые соли. Обыкновенно для этого приготовляют хлорноватоизвестковую соль, пропуская хлор в воду, содержащую известь, и при этом слабо подогревают, пока хлор только поглощается. Чрез это образуется в растворе смесь хлористого кальция и хлорноватокальциевой соли. К этой смеси растворов прибавляют хлористого калия, и при охлаждении, чрез двойное разложение, получается в осадке хлорноватокалиевая соль как вещество, в холодной воде, в особенности в присутствии солей, мало растворимое: $Ca(ClO^3)^2 + 2KCl = CaCl^2 + 2KClO^3$. Хлорноватокалиевую соль $KClO^3$ обыкновенно называют **бертолетовою солью** по имени Бертолета, открывшего это вещество. Для получения ее можно прямо пропускать хлор в слабо нагретый раствор едкого кали, и тогда также происходит хлорноватокалиевая соль и хлористый калий; но в этом случае образуется хлористый калий — соль, имеющая малую ценность в практике, тогда как при вышеуказанном способе образование хлористого калия избегается. В малом виде, в лабораториях, хлорноватокалиевую соль лучше всего приготовлять с помощью крепкого раствора белильной извести, пропуская в него хлор и потом прибавляя хлористого калия.

Бертолетова соль хорошо кристаллизуется в больших бесцветных пластинках. Ее растворимость в 100 частях воды следующая:

при	0°	12.3°	15.4°	24.4°	35°	49.1°	74.9°	104°8
	3.3	5.6	6.0	8.4	12.0	19.0	35.4	60.2

При нагревании она плавится и разлагается с выделением кислорода, причем сперва происходит хлорнокалиевая соль, как будет далее описано.

Смесь бертолетовой соли с азотною и хлористоводородною кислотами служит для окисления и хлорирования в растворах. Брошенная на накаленные угли, она дает вспышку; смешанная с серою ($^1/_3$ по весу), она сожигает ее даже при ударе, производя при этом взрыв. То же происходит со многими сернистыми металлами и органическими веществами. Подобные смеси воспламеняются от капли крепкой серной кислоты. Все это зависит от большого содержания кислорода и от легкости, с какою бертолетова соль его выделяет. Смесь 2 частей бертолетовой соли с 1 частью сахара и 1 частью желтой соли (стр. 606) действует как порох, но очень быстро, и потому разрывает орудия и притом очень сильно окисляет их металл.

Смесь этого пороха с обыкновенным воспламеняется от удара. Бертолетова соль употребляется для составления разных взрывчатых и воспламеняющихся смешений с горючими веществами в пиротехнии, также при составлении массы для фосфорных спичек и для получения кислорода.

Если к раствору какой-либо соли хлорноватой кислоты прибавить разведенной водою серной кислоты, то выделяется хлорноватая кислота; но она не может быть выделена из раствора чрез перегонку, потому что при этом разлагается. Для получения свободной кислоты нужно приготовить сперва баритовую соль хлорноватой кислоты, а для ее приготовления поступают следующим образом. Сперва приготовляют нечистую хлорноватую кислоту и насыщают баритом и баритовую соль очищают; тогда к баритовой соли прибавляют серной кислоты. Серная кислота с баритом дает осадок сернобаритовой соли, и хлорноватая кислота свободная остается в растворе уже в чистом виде, если только баритовая соль была очищена кристаллизациею. Для того, чтобы получить хотя нечистую, но свободную хлорноватую кислоту, стараются перевести калий, находящийся в $KClO^3$, в состояние нерастворимое. Для этого прибавляют к раствору хлорноватой кислоты винной кислоты или кремнефтористоводородной, потому что виннокалиевая соль и кремнефтористый калий в воде мало растворимы. Выделенная же этими кислотами хлорноватая кислота в воде легко растворяется. К такой, не совсем чистой, хлорноватой кислоте прибавляют углебаритовой соли, выделяется углекислый газ, и получается в растворе хлорноватобаритовая соль, которую очищают кристаллизацией. Кристаллы этой соли содержат пай кристаллизационной воды. Прибавляя к раствору баритовой соли, уже довольно легко растворимой в воде (для растворения 1 части хлорноватобаритовой соли требуется 12 частей воды), слабой серной кислоты до тех пор, пока только происходит осадок сернобаритовой соли, получают в растворе чистую хлорноватую кислоту. Такой раствор можно выпаривать под колоколом воздушного насоса и получить крепкий раствор кислоты. Раствор этот бесцветен и не имеет запаха, но обладает ясно кислою реакцией, не белит, как растворы солей предыдущих двух кислот. При нагревании выше 40° эта кислота, однако, разлагается, образуя хлор, кислород и хлорную кислоту:

$$4HClO^3 = 2HClO^4 + H^2O + Cl^2 + O^3.$$

Значительно сгущенная кислота действует столь сильно окисляющим образом, что органические вещества, приведенные с нею в прикосновение, даже воспламеняются. Окислительное

действие ее на множество веществ чрезвычайно энергично. Иод, сернистая кислота и тому подобные вещества, способные окисляться, дают высшие степени соединения, раскисляя эту кислоту даже до соляной кислоты. Металлы такие, как железо и цинк, вытесняются из хлорноватой кислоты водородом. Хлористоводородный газ дает с хлорноватой кислотой хлор, подобно тому как он действует и на низшие кислоты:

$$HClO^3 + 5HCl = 3H^2O + 3Cl^2.$$

Впрочем при этом может образоваться, кроме хлора, еще и особый окисел состава ClO^2, значит, подобный азотноватому окислу и т. п., мы его назовем хлорноватым окислом (его называли хлористоватою кислотою). Если соляной кислотой действовать на бертолетову соль, то выделяется газ, названный *ейхлорином*. Этот газ желтоватого цвета и содержит смесь хлора с хлорноватою окисью. Его запах и сильные белильные свойства, однако, заставляют многих думать, что здесь находится особое соединение. Впрочем, при пропускании газа чрез охлаждаемые сосуды легко выделить из образующегося газа хлорноватую окись, сгущающуюся в жидкость и газообразный хлор. Образование такой смеси может быть выражено следующими уравнениями:

$$5KClO^3 + 6HCl = 5KCl + 3H^2O + 6ClO^2,$$

$$KClO^3 + 6HCl = KCl + 3H^2O + 3Cl^2.$$

Эта же самая хлорноватая окись получается из хлорноватых солей, например из бертолетовой соли, при действии крепкой серной кислоты, причем происходит хлорноватокалиевая соль:

$$3KClO^3 + 2H^2SO^4 = KClO^4 + 2KHSO^4 + H^2O + 2ClO^2.$$

Образующаяся хлорноватая окись весьма легко разлагается со взрывом, и потому для приготовления ее нужно хорошо очистить, сплавить и измельчить и в виде самого мелкого порошка прибавлять мало-помалу к серной кислоте, охлажденной по возможности значительно. Полученную смесь спустя некоторое время слабо нагревают, погрузив в нагретую воду. Выделяется газ, который нельзя собирать над ртутью, — он ее окисляет. По его тяжести, его можно собирать, как хлор, в открытом сверху сосуде. Хлорноватистая окись представляет яркожелтый, ароматический (при смешении с большим количеством воздуха) газ. Плотность его равна 33(H = 1). Он взрывает при нагревании до 60°, в темноте сохраняется неопределенно долгое время, но при дневном свете, а в особенности при непосредственном действии солнечных лучей, разлагается иногда со взрывом. Действия его на вещества, способные окисляться, характеризуются значительною энергиею. Сера, фосфор, даже ртуть воспламеняются или окисляются и даже производят чрез то взрыв. Если на дно сосуда с водою и кусочком фосфора бросить бертолетовой соли и капля по капле приливать серной кислоты, то горение фосфора на счет отделяющейся хлорноватистой окиси происходит под водою и представляет весьма характерный опыт горения фосфора под водой. Смесь бертолетовой соли с сахаром и некоторыми другими органическими веществами от капли серной кислоты воспламеняется и зажигает всю массу. Подобная реакция служила до

введения фосфорных спичек для приготовления зажигательных спичек. Употребляли смесь бертолетовой соли, серы и сахара и спичку, покрытую такой смесью, обмакивали в серную кислоту, чрез что происходило воспламенение, и это должно было сопровождаться горением хлорноватой окиси. При низких температурах хлорноватая окись превращается в жидкость, кипящую около +20°. При растворении в воде хлорноватая окись, повидимому, действует совершенно так, как азотноватая окись, причем дает смесь хлорноватой и хлористой кислот или их солей, если действовать щелочью:

$$H^2O + 2ClO^2 = HClO^2 + HClO^3.$$

Хлорная кислота $HClO^4$ **и ее соли.** Эта самая постоянная кислота из всех хлорокислородных соединений в виде калиевой соли получается при нагревании бертолетовой соли. Когда сплавленная бертолетова соль начинает пучиться и затвердевать, выделивши одну треть содержавшегося в ней кислорода, тогда происходит хлористый калий и хлорнокалиевая соль:

$$2KClO^3 = KClO^4 + KCl + O^2.$$

Образование этой соли очевидно при получении кислорода из бертолетовой соли по той причине, что $KClO^4$ плавится труднее, чем $KClO^3$, и потому появляется в сплавленной соли в виде твердых крупинок.

При действии некоторых кислот, например серной и азотной, бертолетова соль также дает хлорнокалиевую соль. Ее легко и очистить, потому что она мало растворима в воде, хотя все другие соли хлорной кислоты легко растворяются и даже расплываются на воздухе. Замечательно то, что соли хлорной кислоты, хотя содержат больше кислорода, чем соли хлорноватой кислоты, однако разлагаются труднее их и даже, брошенные на уголь, дают вспышку гораздо слабейшую, чем соли хлорноватой кислоты. Серная кислота выделяет из этих солей хлорную кислоту, однако при температуре не ниже 100°. Ни эта кислота, ни другие не разлагают уже хлорной кислоты, как они разлагают хлорноватую кислоту. Хлорная кислота, получающаяся в свободном виде при действии серной кислоты на соли, может быть выделена из раствора весьма просто чрез перегонку, потому что она летуча и при обыкновенной температуре постоянна. Полученный при перегонке раствор может быть сгущен испарением в открытом сосуде. При перегонке раствора температура достигает 200°, и тогда в перегонке получают жидкий, весьма постоянный гидрат, представляющий состав $HClO^4H^2O$. Если такой гидрат смешать с серной кислотою, то при 110° начинается разложение, но часть кислоты, однако, переходит не разлагаясь, и в приемнике кристаллизуется. Кристаллы эти

представляют состав $2(HClO^4)H^2O$. Полученные кристаллы должно подвергнуть новой перегонке, чтобы очистить от подмешанной к ним серной кислоты. Можно прямо получить гидрат $HClO^4$, если хлорноватокалиевую соль облить четверным количеством крепкой серной кислоты и осторожно перегонять, а полученные в перегонке кристаллы подвергнуть новой перегонке. Тогда перегоняется жидкий гидрат, состава $HClO^4$. Очищенный гидрат представляет бесцветное, чрезвычайно едкое вещество, дымящее на воздухе и имеющее удельный вес 1.78. В воде кислота растворяется во всех пропорциях и отличается значительным постоянством в свободном виде. С углем этот гидрат дает сильный взрыв, точно так же с бумагой, деревом и другими органическими веществами. Если к этому гидрату прибавить немного воды и охлаждать, то выделяется вышеупомянутый кристаллический гидрат. Он уже гораздо более постоянен, а жидкий гидрат $HClO^4H^2O$ еще более постоянен. Хлорные соли, как и хлорная кислота, не окрашиваются от серной кислоты, как хлорноватые соли, в желтый цвет. Они употребляются, подобно солям хлорноватой кислоты, в некоторых пиротехнических смесях.

Выводы. Хлористый водород при действии окисляющих веществ отдает им водород, образуя хлор; поэтому для получения хлора употребляются перекись марганца, бертолетова соль и тому подобные вещества. Смесь азотной кислоты с HCl, развивающая хлор, называется царскою водкою; она растворяет золото.

Хлор есть зеленовато-желтый, сгущающийся в жидкость и растворимый в воде, удушливый, тяжелый и ядовитый газ.

Он соединяется прямо с водородом, металлами, многими металлоидами и непредельными соединениями.

С водою действует окислительно, употребляется для беления, уничтожения миазмов и т. п.

Хлор заменяет водяной остаток гидратов. Такие соединения называются **хлорангидридами.**

Хлорангидриды щелочей и основных гидратов суть соли, подобные поваренной; получаются из оснований и HCl, из хлора и металлов.

Хлорангидриды кислот суть едкие летучие вещества, с водою дающие HCl и кислоты.

Фосген $COCl^2$ есть хлорангидрид углекислоты; получается при действии света из CO и Cl^2.

Хлор заменяет водород пай за пай в углеводородах и углеводородных соединениях, не изменяя их основного характера и образуя HCl, что называется металепсией.

Хлор, таким образом, подобен галоидным группам солей[1] и кислороду; заменяет HO и H.

---

[1] Например, NO^2 в солях азотной кислоты = Cl; SO^4 в солях серной кислоты = Cl^2.

Хлор заменяет водород аммиака, образуя взрывчатые соединения, или же его вполне разрушает, образуя азот, как хлор заменяет H в углеводородах, или, отнимая от них H, выделяет уголь.

При действии на щелочи хлор становится, как при металепсии, на место H в щелочах, производя хлорноватистые соли MClO, из которых наиболее известна известковая соль $Ca(ClO)^2$, смесь которой с $CaCl^2$, получаемая при действии Cl^2 на $Ca(HO)^2$, называется белильною известью.

Из белильной извести углекислотою вытесняется растворимая в воде окись хлора Cl^2O, которая, как все соединения хлора с кислородом (Cl^2O^3, ClO^2), разлагается со взрывом и окисляет.

Кислоты HClO и $HClO^2$ непрочны, белят, разлагаются на воду и ангидрид. Соли хлористой кислоты, например $KClO^2$, получаются восстановлением солей хлорноватой кислоты.

Кислоты $HClO^3$ и $HClO^4$ более постоянны, получаются из соответственных солей $KClO^3$ и $KClO^4$.

Хлорноватокалиевая, или бертолетова соль $KClO^3$ образуется при действии хлора на нагретый раствор KHO или смесь его с известью. Она мало растворима в холодной воде, разлагается с горючими веществами со взрывом.

При нагревании ее образуется хлорнокалиевая соль $KClO^4$, которая с серною кислотою дает летучую, окислительно действующую хлорную кислоту.

Двадцать вторая глава

ФТОР, БРОМ, ИОД

Хлор, с одной стороны, представляет сходство с кислородом и, подобно ему, есть элемент, поддерживающий горение металлов и соединяющийся с водородом и многими металлоидами (но не прямо с углем); но так как хлор замещает водород и способен соединяться с кислородом, то он, с другой стороны, представляет некоторое сходство с теми элементами, представителем которых служит водород. В этом отношении мы знаем некоторое число подобных же элементов, с металлами дающих солеобразные вещества, с кислородом окислы, способные образовать галоидные кислоты. Те элементы, которые обладают этою способностью, носят название солеродов или **галоидов** (от греческого слова соль). Мы видели в синероде сложную группу подобного рода: синерод соединяется с металлами, по крайней мере с некоторыми, подобно хлору, и образует синеродистоводородную кислоту, которая, конечно, по энергии не может равняться с хлористоводородной, но по способности соединяться со щелочами представляет с нею значительное сходство. Есть, кроме хлора, еще три простых тела, которые также обладают галоидным характером. Эти элементы названы в заглавии.

Из них **фтор** есть элемент, в отдельности до сих пор не полученный, и кислородные его соединения также не известны. Он известен только в состоянии галоидной кислоты, или так называемой фтористоводородной, или плавиковой кислоты, HF и ее солей. Об элементарных свойствах фтора судят по тому, что в природе находят некоторые металлические его соединения, например фтористый кальций CaF^2, которые переходят в состояние галоидной кислоты или другой галоидной соли совершенно так, как NaCl или $CaCl^2$ переходят в HCl и другие галоидные соли. При этом та часть материи (названная фтором), которая соединена с металлом или водородом, целиком пере-

ходит, подобно хлору и синероду, из одного соединения в другое, причем только водород и металлы меняются местами. Можно было бы думать, конечно, что такие соединения заключают в себе кислород, потому что и остаток любой другой кислоты, не галоидной, также переходит целиком при двойных соляных разложениях, например, NO^3 в солях азотной кислоты, SO^1 в солях серной кислоты и т. д. Превращения NaCl в HCl, $CaCl^2$ и др. совершенно сходны с переходом $NaNO^3$ в HNO^3, $Ca(NO^3)^2$ и т. п. Но все подобные кислородсодержащие остатки кислот при действии гальванического тока, жара и многих восстановляющих веществ выделяют кислород; фтористый же водород, подобно хлористому водороду, в этих обстоятельствах кислорода не выделяет.

Однако нельзя утверждать, что фтор, как и хлор, суть непременно неразлагаемые элементы; может быть, их успеют со временем разложить, но в настоящее время, пока этого не достигли, должно считать их телами простыми. Так, если бы были известны только синеродистые металлы MCN, синеродистый водород HCN, синеродистая кислота HCNO и т. п., а не было бы известно ни случаев образования этих соединений из углеродистых и азотистых веществ, ни случаев распадения их, причем не остается синерода, а являются азот и уголь, то мы бы и синерод сочли тогда за тело простое. Пай синерода CN равен 26, фтора 19, хлора 35.5; все паи большие; может быть, в них и заключаются паи других простых тел, H, C, N, O или других, но нет повода утверждать существование во фторе, хлоре и т. п. других простых тел, тогда как для синерода есть полная уверенность в сложности состава.

Из фтористых соединений в природе находится довольно часто в жилах гор одна галоидная соль, именно фтористый кальций CaF^2, носящий название **плавикового шпата** (spatum fluoricum, плавящий шпат). Шпатом он называется потому, что представляет весьма часто вид кристаллов, имеющих ясное листопрохождение; плавиковым же называют его вследствие того, что он придает легкоплавкость рудным подмесям при выплавке металлов. Находится плавиковый шпат в горных жилах и породах иногда довольно значительными массами; кристаллизуется всегда в формах правильной системы, иногда весьма большими, полупрозрачными и бесцветными или разнообразно окрашенными кубическими кристаллами. В воде он не растворим, при действии жара плавится и потом при охлаждении кристаллизуется. Удельный вес его 3.1. Накаливая плавиковый шпат в парах воды, получают известь и фтористый водород: $CaF^2 + H^2O = CaO + 2HF$. Сплавляя плавиковый шпат с едким кали или натром и даже с угольными их соединениями, также легко производят двойное разложение, причем фтор переходит к калию или натрию, а кислород или водяной остаток

к кальцию. Его можно получить и искусственным образом чрез двойное разложение в растворах, если взять растворимые в воде фтористый калий или фтористый водород и прибавить к водяному их раствору какой-нибудь соли кальция. Тогда, например, $Ca(NO^3)^2 + 2KF = CaF^2$ (в осадке) $+ 2KNO^3$ (в растворе). Это зависит от весьма малой растворимости фтористого кальция. Действительно, вода растворяет $\frac{1}{26000}$ своего веса плавикового шпата. Если на фтористый кальций действовать многими кислотами, то, если известковая соль взятой кислоты растворима в воде, происходит полное растворение; если же соль не растворима или мало растворима, то образуется такая малорастворимая соль и выделяется фтористый водород. Так его обыкновенно и получают, действуя на плавиковый шпат серною кислотою. Подобно тому как при действии на хлористый натрий серная кислота выделяет хлористый водород, так здесь она выделяет фтористоводородную кислоту HF. Фтор в состоянии фтористого кальция входит также в некоторые минералы, но обыкновенно количество фтора во многих минералах незначительно. Таковы, например, апатиты, главная масса которых состоит из фосфорноизвестковой соли $Ca^3(PO^4)^2$. Апатиты иногда в своем составе не содержат вовсе фтора, а только хлор; в других же случаях в состав их входит некоторое количество фтора, причем пайное количество хлора уменьшается. Но есть минерал, который заключает, подобно плавиковому шпату, большое количество фтора. Это есть так называемый криолит, находящийся в Гренландии в больших массах. Он встречается также на Урале. Криолит содержит в себе фтористый алюминий с фтористым натрием Na^3AlF^6. Малые же следы фтора открыли во многих случаях даже в теле животных, в крови, в моче, в костях. Если находятся в теле животных фтористые металлы, то они должны приноситься с пищею, должны быть в растениях и в воде. И действительно, в текучей воде, особенно в морской воде, всегда находится хотя небольшое количество фтористых соединений. Некоторые минеральные воды заключают довольно значительные количества фтора. Так как большинство вод содержит в себе соли кальция, то фтор можно предполагать в состоянии фтористого кальция, растворенного в присутствии углекислого газа, всегда находящегося в известковых природных видах вод. Открыть те малые количества фтора, которые находятся столь распространенными в природе, довольно затруднительно, но есть один способ, дающий довольно верный результат. Этот способ основывается на свойстве фтористого водорода разъедать стекло. Разъедает стекло фтористый водород потому,

что в стекле находится значительное количество оснований, таких, как окиси натрия и кальция, и, сверх того, много кремнезема SiO^2. Другие кислоты не извлекают оснований из стекла или извлекают только в незначительном количестве, потому что не действуют на кремнезем, находящийся в сплаве или соединении с основаниями в стекле. Фтористый же водород, или плавиковая кислота, действует на стекло, разъедает его, как говорится, потому что действует не только на основания, но и на самый кремнезем. С кремнеземом фтористый водород дает летучий фтористый кремний и воду: $SiO^2 + 4HF = SiF^4 + 2H^2O$. Таким образом, если фтористые металлы превратить при помощи серной кислоты во фтористый водород, то последний можно открыть по способности фтористого водорода разъедать стекло. Для этого обыкновенно поступают таким образом, что испытуемое вещество, в котором хотят открыть фтор, смешивают с серной кислотой в платиновом тигле, прикрывают стеклянною пластинкой и слабо подогревают. Фтористый водород выделяется и действует на стекло, которое оттого разъедается. Должно, однако, заметить, что пары серной кислоты также несколько разъедают стекло, и потому при тщательных опытах должно употреблять не стеклянную пластинку, а кусок кремнезема, например, горного хрусталя, потому что на него серная кислота вовсе уже не действует. Притом серная кислота часто сама содержит небольшие количества фтористого водорода. Для выделения фтористого водорода из серной кислоты достаточно ее разбавить водою и кипятить в течение нескольких суток.

Для определения количества фтора к раствору прибавляют углекислого натрия и хлористого кальция, пока происходит осадок, содержащий смесь мало растворимых фтористого кальция и углекальциевой соли. Полученный осадок высушивают и прокаливают, а потом обрабатывают водою с небольшим избытком уксусной кислоты. В этой последней углеизвестковая соль растворяется, а фтористый кальций не растворим; тогда его собирают и по весу судят о количестве фтора. Необходимо только смесь углеизвестковой соли и фтористого кальция прокалить. Во фтористом кальции на 40 частей кальция находится 38 частей фтора.

Фтористый водород, или плавиковую кислоту, нельзя получить, судя по предыдущему, из плавикового шпата в стеклянных ретортах, потому что тогда разъедается стекло. Приготовляют его в сосудах свинцовых или платиновых и, когда желают иметь в чистом виде, употребляют платиновые сосуды, потому что свинец в действительности также действует на фтористый водород, но только весьма слабо, своею поверхностью, и когда на поверхности образуется слой, содержащий фтори-

стый свинец и серносвинцовую соль, дальнейшего действия тогда уже не происходит. Если в свинцовую или платиновую реторту положить измельченный плавиковый шпат и облить серной кислотой, то тогда при обыкновенной температуре уже выделяются пары фтористого водорода, отличающегося большою летучестью. Для того чтобы действие кислоты на шпат было полное, необходимо весьма тщательно измельчить плавиковый шпат, потому что при этом действии происходит серноизвестковая соль, не растворимая в воде и потому облекающая большие кусочки плавикового шпата, и препятствует дальнейшему действию серной кислоты на внутреннюю часть кусков. Уравнение реакции есть следующее:

$$CaF^2 + H^2SO^4 = CaSO^4 + 2HF.$$

Плавиковый шпат — Серная кислота — Гипс — Плавиковая кислота

При температуре 130° плавиковый шпат вполне разлагается серной кислотой, дальнейшее нагревание совершенно излишне. Фтористый водород при этом выделяется в виде паров, сгущаемых действием сильного охлаждения, но довольно затруднительно. Для облегчения сгущения в охлаждаемый приемник вливают некоторое количество воды, тогда фтористый водород в холодной воде растворяется легко; но, однако, сгущение фтористого водорода в жидкость может быть произведено и без присутствия воды; тогда получается безводная кислота.

Сгущенный в безводном состоянии HF кипит при +20° и ни при каком холоде не кристаллизуется; с водою смешивается с отделением значительного количества тепла и дает раствор, перегоняющийся при температуре 120°; значит, соединяется с водою подобно хлористому водороду. Удельный вес постоянного раствора, перегоняющегося при 120°, есть 1.15, состав $HF2H^2O$. При большем количестве воды сперва гонится слабый раствор. Для сохранения как водяного раствора, так и самой кислоты необходимо употреблять платиновые сосуды, но слабая кислота удобно сохраняется и в сосудах из разных углеводородов, например в гуттаперчевых или даже в стеклянных сосудах, внутри облитых расплавленным и потом отвердевшим парафином (стр. 535). На углеводороды и воскообразные вещества фтористый водород не действует, тогда как на металлы, стекло, фарфор и большинство каменистых веществ фтористый водород действует разъедающим образом чрезвычайно сильно. Он разъедает также кожу и отличается ядовитостью, так что работать с плавиковою кислотою необходимо всегда под сильной тягою, чтобы пары этого вещества не могли быть

вдыхаемы. Металлоиды не действуют на фтористый водород, но все металлы, за исключением ртути, серебра, золота и платины и отчасти свинца, разлагают фтористый водород, выделяя газообразный водород.

Плавиковая кислота, приготовляемая вышеописанным способом, обыкновенно бывает нечиста; она содержит в себе многие подмеси и воду. Подмеси зависят от содержания нечистот в плавиковом шпате; так, в плавиковом шпате находится обыкновенно подмесь сернистых металлов, дающих при действии серной кислоты сернистый водород и серу. В плавиковом шпате находятся также всегда некоторые количества кремнеземистых веществ, производящих фтористый кремний, а этот последний, растворяясь в воде, дает так называемую кремнефтористоводородную кислоту. Присутствие этой последней легко узнать с помощью солей калия, потому что фтористый калий в воде растворим, тогда как кремнефтористый калий весьма мало растворим. Для удаления этих и других подмесей плавиковую кислоту смешивают с серною кислотою при обыкновенной температуре; тогда кремнефтористоводородная кислота превращается в газообразный фтористый кремний, а потом, когда прекратится выделение фтористого кремния, жидкость перегоняют. Фреми получил фтористый водород безводным, употребляя для этой цели следующий способ. Водную плавиковую кислоту разделяют на две равные части и одну насыщают углекалиевою солью, а потом прибавляют другую половину. Чрез это получается в растворе соль, имеющая состав KHF^2. Она растворима в воде и может быть кристаллизацией очищена от подмеси кремнефтористого калия. Очищенную соль высушивают под колоколом воздушного насоса и в платиновой реторте разлагают действием жара. Тогда в реторте остается фтористый калий KF, а в холодильнике получается фтористый водород, не содержащий воды, если взятая соль была предварительно хорошо высушена. Если фтористый свинец, в воде не растворимый и потому легко получающийся чрез двойное разложение, накаливать в платиновой трубке в струе сухого водорода, то получаются металлический свинец и чистый фтористый водород:

$$PbF^2 + H^2 = Pb + 2HF.$$

Должно заметить, что до сих пор нет точных опытов, которые бы давали возможность с уверенностью отрицать содержание кислорода во фтористых металлах и в плавиковой кислоте, но та аналогия, которая существует между соединениями фтора и хлора, заставляет предполагать, что фтористый кальций есть такое же соединение особого простого тела, фтора, как хлористый кальций есть соединение, заключающее хлор. Аналогия же фтора и хлора видна в том: 1) что многие соответственные фтористые и хлористые соединения представляют большое сходство в своих свойствах даже в кристаллических формах, как, например, фтористый калий и хлористый калий растворимы и кристаллизуются кубами, фтористый и хлористый кремний оба суть летучие вещества, представляющие совершенно аналогический состав частицы $SiCl^4$ и SiF^4; 2) [что] самые кислоты фтористоводородная и хлористоводородная представляются аналогическими не только в способности соединяться с основаниями, но даже и в способности давать гидрат, дымить вследствие того на воздухе, сгущаться в жидкость при охлаждении и т. п.

При всем сходстве с хлором фтор представляет и некоторые отличия от него, даже в характере плавиковой кислоты. С такими металлами, как

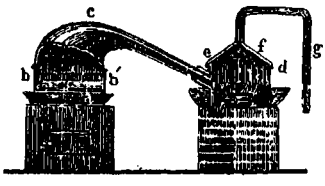
калий и натрий, хлористый водород дает только одну соль среднюю KCl, NaCl, тогда как фтористый водород, кроме средней соли KF, дает кристаллическую кислую соль KHF^2, т. е. как будто бы состав его выражается формулою H^2F^2, в которой сперва один, а потом оба пая водорода могут замещаться такими металлами, как натрий и калий. Впрочем, кислые соли, например HKF^2, легко разлагаются действием жара, поэтому их считают веществами, образующимися чрез такое присоединение фтористого водорода к средней соли, которое подобно соединению солей с кристаллизационною водою.[1] Было бы весьма важно определить плотность пара плавиковой кислоты. По формуле HF (пай F = 19) она должна быть в 10 раз более плотности водорода, а по формуле H^2F^2 в 20 раз. Если бы последнее было справедливо, то плавиковую кислоту нужно было бы считать за двуосновную (содержащую два пая водорода, как в воде), но и тогда пай фтора не должно было бы удвоить (принять за 38), потому что, как будет далее объяснено, это несогласно с плотностью паров SiF^4 и BF^3. Как различие фтористого водорода от хлористого водорода может служить также и действие гальванического тока: при действии гальванического тока на раствор хлористого водорода выделяется на отрицательном полюсе водород, а на положительном хлор; часть последнего при этом соединяется с кислородом и выделяется в виде хлорноватистой окиси. Раствор же фтористого водорода при действии гальванического тока на положительном полюсе выделяет только кислород, как то происходит при действии тока на кислоты, заключающие кислород, например на серную кислоту. Это различие можно, впрочем, объяснить, если допустить (как это можно сделать по данным, приведенным вслед за сим), что свободный фтор разлагает воду, вытесняя из нее кислород. Притом фтористый водород не действует на такие окислы, как окись золота, на которые не действуют кислородные кислоты, а хлористый водород — весьма легко. Сверх того, хлористый кальций, хлористый стронций, магний, алюминий растворимы в воде и даже притягивают влагу из воздуха; напротив того, эти же самые фтористые металлы в воде не растворимы; фтористое серебро, напротив того, растворяется в воде и, кажется, не изменяется от действия света, легко разлагается жаром, удерживает в соединении воду, тогда как хлористое серебро безводно и в воде не растворимо, легко разлагается светом, не изменяется от действия жара. Соли закиси ртути осаждаются хлористым водородом, образуя осадок каломели HgCl, тогда как плавиковая кислота не дает осадка в солях закиси ртути. Различие и сходство фтористых и хлористых соединений могли бы значительно (если не окончательно) уяснiться, если бы **фтор** был получен **в отдельном состоянии;** но при всех доныне существующих попытках этого не удалось сделать с достоверностью. Если фтористый металл смешать с серной кислотой и перекисью марганца, то образуется четырех (дву-) фтористый марганец MnF^4, который при действии жара разлагается с выделением фтора; но в отдельности получить фтор этим путем не удается, потому что свободный фтор действует даже на платину, не только что на стекло. С платиной он дает фтористую платину. Чтобы устранить подобное действие выделяющегося фтора, употреблены были сосуды из плавикового шпата и фтористое серебро разлагали струею хлора. При этом получается хлористое серебро и выделяется фтор. Такого рода

[1] Впрочем, и все кислые соли можно рассматривать подобным же образом, потому что все они, подобно соединениям с кристаллизационной водой, действием жара разлагаются и выделяют кислоты, если только последние летучи, как вода, содержащаяся в кристаллических солях.

разложение показало, что образуется бесцветный, сильно пахучий газ, разлагающий воду с выделением кислорода и слабо действующий на стекло, но не действующий будто на платину, соединяющийся прямо со всеми почти металлами. Впрочем, в этом случае может быть имели смесь кислорода (от присутствия влажности), хлора (оставшегося от разложения) и фтористого водорода. Фреми действовал при сильном жаре сухим кислородом на фтористый кальций, помещенный в платиновой трубке. При этом выделяется, повидимому, фтор. Освобождающийся газ действует на стекло и, повидимому, разъедает платину, потому что платиновые сосуды при этом разрушаются. Хлор не вполне вытесняет фтор из плавикового шпата при накаливании. Газ, выделяющийся при этом, вполне поглощается едким кали, подобно хлору, из чего можно заключить, что в плавиковом шпате не содержится кислорода, потому что иначе вероятно бы выделялся и свободный кислород, не поглощаемый едким кали. Но при употреблении влажного хлора в смеси постоянно замечается свободный (не поглощаемый) кислород, что может служить доказательством способности выделяющегося фтора разлагать воду с выделением кислорода. Если чрез сплавленный в платиновом тигле фтористый кальций пропускать гальванический ток, то на положительном полюсе выделяется газ, действующий на стекло, а на отрицательном полюсе металлический кальций. Подобного рода разложение происходит, однако, при столь высокой температуре, что неудобно для работы. При употреблении других, более легкоплавких фтористых металлов (калий, магний) платиновые сосуды еще легче разрушаются, чем при употреблении фтористого кальция. Полагают, что это происходит от способности накаленной платины соединяться с выделяющимися металлами. Но, по всей вероятности, при этом действует и выделяющийся фтор, потому что сплавленный фтористый калий при действии тока разъедает положительный платиновый электрод, а на нем должен выделяться фтор, как хлор и кислород выделяются из HCl, KCl, H^2O, KHO на положительном полюсе. Фтор, выделяющийся в этом случае, оказывается пахучим бесцветным газом, разлагающим воду и выделяющим под из иодистых металлов. Из всех исследований, произведенных до сих пор над получением фтора, можно, однако, вывести заключение, что получение фтора можно ожидать только при употреблении веществ совершенно безводных, иначе фтор всегда будет смешан с кислородом, потому что действует на воду, выделяя кислород.

Плавиковая кислота имеет в практике довольно обширное употребление, именно для гравирования на стекле и для получения кремнефтористоводородной кислоты, об употреблении которой будет сказано в статье о кремнии. **Гравирование на стекле** производится с помощью плавиковой кислоты в больших размерах для наведения или прозрачного, или матового рисунка. Одно из первых применений этого употребления составляет нанесение делений на стеклянные трубки барометров, термометров и тому подобных приборов, употребляющихся столь часто при физических и химических исследованиях. Для этой цели поверхность стекла покрывают слоем лака, составленного из 4 частей воска и 1 части терпентина. На этот лак не действует плавиковая кислота; он довольно мягок, и на нем легко проводить черты, проходящие до самого стекла. Стальным или каким-либо другим острым предметом наносят деления на стекло и потом помещают его в свинцовое корытце, в которое положены плавиковый шпат и серная кислота. Серную кислоту должно брать в значительном избытке, потому что иначе в парах будет заключаться много воды и тогда получаются черты прозрачные, тогда как при употреблении избытка серной кислоты происходят матовые черты, оттого что выделяющийся фтористый водород не содержит воды, могущей растворять образующиеся на стекле фтористые

металлы.[1] Черты образуются, конечно, в тех местах, с которых действием острого инструмента снят лак. После более или менее продолжительного действия лак снимают и тогда получают нанесенные острием черты в виде матовых черт, вытравленных на стекле. Подобным же образом производят весьма часто рисунки на стеклянных изделиях. Для этого предварительно приготовляют плавиковую кислоту и наносят кистью на стекле рисунок, прикрывая вышеупомянутым лаком соседние места, на которые не должна действовать плавиковая кислота. Если плавиковая кислота взята слабая, то рисунки получаются прозрачные, если же она взята крепкая, содержащая мало воды, или если стеклянный сосуд помещен в пары плавиковой кислоты, то рисунок получается матовый. В настоящее время очень многие роскошные стеклянные предметы (рюмки, графины) покрывают матовым узором, вытравляемым с помощью смеси кремнефтористых солей (см. статью о кремнии) с серною кислотою, потому что такая смесь дает именно матовую вытравку даже в жидком виде, тогда как водяной раствор плавиковой кислоты дает прозрачную вытравку.



Фиг. 150. Прибор для действия плавиковой кислотой на кремнеземистые соединения.

В химической практике плавиковая кислота в виде водяного раствора или в парах употребляется для растворения каменистых веществ, заключающих кремний и не растворимых в других кислотах. При этом, как объяснено выше, кремний улетучивается в виде газообразного фтористого кремния, а основания, бывшие в соединении с кремнеземом, остаются в растворе в виде фтористых металлов. Такое разложение именно и употребляется для того, чтобы узнать и определить основания, находящиеся в соединении с кремнеземом. Если для этой цели приготовляют раствор плавиковой кислоты, то его хранят в платиновых сосудах, реже в гуттаперчевых или в стеклянных, внутри облитых парафином. Вышеупомянутое разложение удобнее производить газообразным фтористым водородом. Для этого употребляют свинцовый прибор, изображенный на фиг. 150. На чашку *a* с песком (нагреваемую каким-либо способом) ставится реторта *bb'*, содержащая CaF^2 и H^2SO^4 и снабженная шлемом *c*, входящим в горло приемника *d*. В этом приемнике ставится платиновая чашечка, содержащая кремнеземистое соединение, хорошо измельченное и смоченное водою. Чрез трубку *fg* отводится газ, не подействовавший и происходящий при действии фтористый кремний.

Попытки получить какие-либо кислородные соединения, заключающие фтор, до сих пор были совершенно безуспешны. Не известно и кислот, соответствующих хлорноватистой, хлорной и тому подобным кислотам. Не известны также соединения фтора с углеродом, серой, фосфором и др. Вообще в исследовании фтористых соединений еще многого недостает, чтобы решить самые первоначальные вопросы, относящиеся до этого простого (или сложного?) тела. Известные же соединения F с Si, Sn, B и другими простыми телами представляют большой интерес.

---

[1] При содержании значительного количества воды фтористый кремний, выделяющийся при действии HF на SiO^2 стекла, образует нелетучую кремнефтористоводородную кислоту; без воды происходит летучий фтористый кремний.

Для установления атомного веса, или **пая, фтора** нужно знать только состав какого-либо фтористого металла, пай которого известен. Если, например, взять фтористое серебро и определить в нем содержание серебра, что производится весьма легко способами, которые будут описаны впоследствии, то оказывается, что фтор имеет пай 19, меньший, чем пай хлора — 35.5. Из фтористых соединений известны некоторые летучие, как, например, фтористый кремний, фтористый бор, для которых плотность пара определена, что и дает возможность судить о весе частицы фтористых соединений и об их аналогии с хлористыми. Оказывается, что частица фтористых соединений легче частицы хлористых соединений, и потому должно думать, что вышеуказанный пай фтора верен. Нельзя думать, что фтор представляет атомный вес подобный кислороду (38), т. е. такой, что два атома хлора замещают один атом фтора. Этого нельзя допустить из сравнения плотностей пара и веса частиц фтористого кремния SiF^4 и фтористого бора BF^3, потому что в частице первого находится четное, а в частице второго нечетное число паев фтора. Пай фтора не может быть равен 38, потому что в частице фтористого кремния находится 76, а в частице фтористого бора 57 весовых частей фтора. Эти величины относятся как 4 : 3 или как 4 × 19 : : 3 × 19. Таким должно признать отношение числа атомов фтора в этих соединениях. Если б принять вес атома фтора за 38, то состав частицы фтористого кремния можно бы выразить SiF^2 в целых числах, но состав фтористого бора пришлось бы выразить дробною величиною $BF\ 1^1/_2$, что несогласно с учением об атоме как неделимом. Значит, эквивалент (38) фтора кислороду (16) может разделяться (состоит из двух атомов, как хлорный эквивалент кислорода) не так, как пай (16) кислорода, который никогда не является в разделенном состоянии, составляет химически неделимый атом, переходящий целиком из одного соединения в другое.

Химическая история двух других элементов, сходных с хлором, гораздо более полна и поучительна. Аналогия между хлором, бромом и иодом уже более совершенна; не только в свободном состоянии действие этих элементов на металлы и различные другие вещества часто весьма сходно с действием хлора; не только водородистые соединения этих элементов представляют кислоты, в которых водород легко замещается металлами, как в хлористом водороде, но даже и свойства соответственных металлических соединений хлора, брома и иода весьма близки между собою. Так, хлористые, бромистые и иодистые калий и натрий представляют тела правильной системы, растворимые в воде; хлористый кальций, алюминий, магний, барий растворимы в воде, как бромистые и иодистые соединения этих металлов. Иодистое и бромистое серебро, иодистый и бромистый свинец так же мало растворимы в воде, как и хлористые серебро и свинец. Сверх того, даже и кислородные соединения брома и иода представляют весьма большую аналогию с подобными же соединениями хлора. Соответственно хлорноватистой кислоте, известна бромноватистая кислота, соли которой имеют такое же белильное свойство, как и соли хлорноватистой кислоты. Высшие кислородные кислоты иода, брома и хлора и их соли чрез-

вычайно сходственны между собою. Таким образом эти три элемента составляют одну естественную группу тел; им преимущественно и принадлежит общее название галоидов.

При всем сходстве, которое проявляется между этими элементами, они, однако, представляют и определенную меру разности в своих свойствах. Указание на них будет помещено при описании соответственных соединений этих элементов с водородом и кислородом. Но прежде чем перейти к этому, упомянем сперва о распространении брома и иода и о свойствах их в свободном состоянии.

Бром и иод находятся в морской воде в соединении с металлами, как и хлор, в виде иодистого натрия, бромистого натрия, бромистого и иодистого калия и магния. Однако количество бромистых, а особенно иодистых металлов, находящихся в морской воде, столь невелико, что только чувствительными реакциями, свойственными им, можно открыть их присутствие. При получении солей (стр. 654) из морской воды бывшие в ней бромистые металлы остаются в маточных рассолах, потому что не достигают насыщения, и из этих маточных рассолов они и могут быть извлечены, что, однако, почти неупотребимо в технике, потому что известны другие, более обильные источники для получения этого простого тела. Затем бром и иод, соединенные с серебром, находятся вместе с хлористым серебром, как редкие руды, преимущественно в Америке. Некоторые минеральные источники содержат (стр. 108) бромистые и иодистые металлы всегда в подмеси к избытку хлористого натрия, иногда в количествах довольно значительных, и вследствие того представляется возможность при добыче поваренной соли из таких источников извлекать по крайней мере бромистый натрий, если не иодистый. Эти последние остаются в маточных рассолах, получающихся при извлечении из такой воды поваренной соли посредством испарения. Так, крейцнахские источники около Рейна, старорусские источники около Ильменя и др. содержат бром и иод. Каменная соль некоторых местностей также содержит бромистый натрий. Те верхние слои стассфуртской каменной соли (стр. 654), которые служат для добывания солей калия, содержат также и бромистые металлы. Эти последние отличаются большою растворимостью и содержатся в малом количестве, а оттого и скопляются при кристаллизации солей калия в последних маточных рассолах. Замечательно то, что в стассфуртской соли не находится иода, а находится только бром. Это зависит, по всей вероятности, от весьма малого содержания иода в морской воде. Таким образом минеральные источники и маточные рассолы, получающиеся при испарении мор-

ской воды и стассфуртской каменной соли, служат обыкновенным источником для получения брома. Баляр и открыл бром в таких маточных рассолах, которые остаются при испарении морской воды. Из таких маточных рассолов, содержащих вместе с бромистыми металлами и значительные количества хлористых металлов, легко выделить бром вследствие того, что хлор легко вытесняет бром из его соединений с Na, Mg, Ca и многими другими. Бесцветный раствор бромистых и хлористых металлов чрез пропускание хлора окрашивается в оранжевый цвет от выделяющегося брома. Нужно только, чтобы количество хлора не было весьма велико, потому что иначе хлор соединяется с выделяющимся бромом. Подобным образом и открывают присутствие брома и извлекают его в большом виде. Для открытия брома в маточных рассолах прибавляют к ним некоторое количество хлорной воды и эфира, а потом взбалтывают. Бром растворяется в эфире и с ним всплывает на поверхность водяного раствора. От малого содержания брома в растворе эфир приобретает буро-красный цвет. Для извлечения из эфира брома достаточно взболтать его с едким натром и полученный раствор брома в едком натре (содержащий, конечно, бромистый натрий и кислородные соли, соответствующие брому и происходящие от действия Br на KHO, как KClO и $KClO^3$ происходят от действия Cl на KHO) испарить досуха и прокалить (для разрушения кислородных солей брома), а потом смешать с перекисью марганца и соляной кислотой. Тогда бром выделяется при нагревании в виде паров, сгущающихся при сильном охлаждении в жидкость. В практике для извлечения брома из маточных рассолов поступают гораздо проще. В особом аппарате приготовляют хлор и этот хлор пропускают в нагретые маточные рассолы. Хлор вытесняет бром, и бром перегоняется. Иногда прибавляют просто к маточному раствору небольшое количество перекиси марганца и серной кислоты. Они делают часть хлора свободным, и эта часть хлора выделяет бром. Бром представляет темнобурую жидкость, легко дающую бурые пары. Жидкий бром при 0° имеет плотность 3.187, а при 15° около 3.0. Запах его сходен с запахом хлора, и он действует на тело точно так же разрушительно, как и хлор. При —7°,1 бром кристаллизуется в желтовато-серые чешуйки, сходные с теми, какие дает иод. Температура кипения брома лежит при 58°, его очищают обыкновенно перегонкою. Бром, как и хлор, растворим в воде: на 1 часть брома при 5° (Ц) требуется 28 частей воды,

[1] По Ловигу при —19°, по Либиху при —25°, но эти прежние показания относятся к нечистому брому, содержащему, вероятно, хлор.

при 15°—30 частей воды, а при 21° — 31 часть. Водяной раствор брома имеет желтовато-красный цвет и при охлаждении выделяет кристаллы, содержащие на частицу брома 10 частиц воды. Спирт растворяет большее количество брома, а эфир еще более значительное, но в таких растворах со временем образуются продукты действия брома на эти органические вещества.

Что касается до иода, то его извлекают почти исключительно из золы морских растений или водорослей, выбрасываемых приливами океанов на берега Франции, Англии и Испании иногда в значительном количестве. Большинство таких водорослей суть породы Fucus, Laminaria и т. п. Сплавленную золу таких водорослей называют в Шотландии kelp, а в Нормандии varech. В водорослях скопляются уже довольно значительные количества иода, конечно происходящего из морской же воды, но в ней встречающегося, как сказано выше, в весьма малых количествах. Можно думать, что иод находится в морских растениях в соединении с металлами, как и в морской воде. Когда обжигают водоросли (или, как ныне делают, подвергают их сухой перегонке), тогда остается зола таких водорослей, подобно тому как собирается зола при сожигании сухопутных растений. Зола последних содержит преимущественно соли калия и кальция, тогда как зола водорослей состоит из солей калия, натрия и кальция. Калий и натрий в растениях находятся, без сомнения, отчасти в виде солей органических кислот. Некоторые из таких солей в некоторых растениях находятся в большом количестве и извлекаются даже практически. Так, в виноградном соке находится кислая виннокалиевая соль, в щавеле и кислице кислая щавелевокалиевая соль, в морских растениях находятся преимущественно минеральные соли калия и натрия. При обжигании или при действии сильного жара органические соли разлагаются, образуя углекислые соли калия и натрия. Оттого в золе сухопутных растений находится много углекалиевой соли, а в золе морских растений находится и угленатровая соль, или сода. Такую золу с давних пор употребляют для получения солей. Золу морских растений подвергают выщелачиванию, т. е. действию нагретой воды, извлекающей из золы все растворимые вещества. При этом употребляют те способы методического выщелачивания, с которыми мы познакомимся впоследствии. При испарении таких щелоков выделяются соли,[1]

[1] При испарении выделяется сперва сернокалиевая соль, потом поваренная соль, а при охлаждении выделяется хлористый калий. Из 100 частей золы получается около 15 частей NaCl, около 5.5 K^2SO^4, около 20 частей KCl и менее 0.4 части иода.

но часть веществ остается в растворе. Эти то маточные растворы, остающиеся от получения солей, и содержат в себе хлор, бром и иод, в соединении с металлами особенно много хлора и иода. Открыть присутствие иода в таком маточном растворе весьма легко многими способами. Для этого прибавляют к раствору хлорной воды, которая делает иод и бром свободными. От прибавки большого количества хлорной воды может произойти, однако, бесцветное соединение хлора с иодом, но небольшое количество хлорной воды окрашивает раствор в бурый цвет от выделяющегося иода. При взбалтывании с эфиром, хлороформом, сероуглеродом и другими тому подобными жидкостями иод растворяется в них и сообщает им при малом количестве розовый цвет, а при большом количестве бурый цвет.

Выделение иода из маточных растворов совершается сравнительно легко, потому что хлор выделяет иод из иодистого калия и других соединений его с металлами. Не только хлор вытесняет иод из иодистого натрия, но то же делает и серная кислота. Серная кислота, действуя на иодистый металл, делает иодистый водород свободным, но иодистый водород легко разлагается, в особенности в присутствии веществ, способных выделять кислород, например хромовой кислоты и даже солей окиси железа. Иодистый водород выделяет, например с хлористым железом, соответствующим окиси, свободный иод:

$$Fe^2Cl^6 + 2HJ = 2FeCl^2 + 2HCl + J^2.$$

Если к среднему раствору, содержащему иодистый калий, прибавить смеси медного и железного купоросов (1 часть первого и $2^1/_4$ части второго), то иод выделяется в виде белого осадка иодистой меди, соответствующей закиси, причем соль закиси железа служит для раскисления окиси меди, находящейся в медном купоросе. Нагревая полученный осадок полуиодистой меди с перекисью марганца и серной кислотой, выделяют иод. Даже при одном нагревании с перекисью марганца без серной кислоты образуется также иод:

$$2CuJ + 3MnO^2 = 2CuO + Mn^3O^4 + J^2.$$

В практике обыкновенно для извлечения иода к маточному раствору прибавляют серной кислоты, нагревают и бросают перекиси марганца. Последняя освобождает хлор, а он вытесняет иод, который и собирают в приемниках, потому что он легко возгоняется и при охлаждении дает прямо кристаллы.

Если желают воспользоваться солями, находящимися в маточном растворе, то прямо пропускают в него хлор, причем иод, в воде мало растворимый, выделяется в твердом виде. Серная кислота, содержащая в значительном количестве азотистую, также прямо выделяет из маточных рассолов иод, потому что выделяет из иодистых металлов иодистый водород, а этот последний с азотистою кислотою иод (стр. 447). Выделившийся иод собирают, а раствор взбалтывают с нефтяною жидкостью, растворяющею иод. Полученную жидкость сливают и взбалтывают с едким натром, который с иодом дает NaJ и $NaJO^3$, как хлор NaCl и $NaClO^3$. После извлечения иода маточные рассолы содержат бром, и их обрабатывают перекисью марганца. Из смеси NaJ и $NaJO^3$ серная кислота выделяет HJ и JHO^3. Они, действуя друг на друга, дают иод:

$$5HJ + HJO^3 = 3H^2O + 3J^2.$$

Для окончательного же разложения HJ прибавляют еще к раствору окислительных веществ. Иод, осажденный из растворов, часто возгоняют.

Ныне значительное количество иода приготовляют также в Перу из маточных растворов, получающихся при кристаллизации чилийской селитры, или азотнонатровой соли. В ней содержится KJ и KJO^3.

Таким образом в Англии добывают до 80, во Франции до 60 и в Перу до 15 тыс. кг иода в год.

Иод, получающийся непосредственно вышеописанным способом, обыкновенно нечист; он содержит еще некоторые подмеси, от которых может быть очищен разными способами. Чтобы получить небольшое количество чистого иода, достаточно его взогнать и удалить первые и последние доли возгона, собирая только среднюю часть. Иод прямо из паров переходит в кристаллическое состояние и садится в охлаждаемых частях аппарата в виде листоватых кристаллов, имеющих черновато-серый цвет и металлический блеск. Его удельный вес равен 4.95. При 107° он плавится, а при 180° перегоняется. Пары его получаются при температурах гораздо более низких, потому что он легко испаряется, и имеют фиолетовый цвет, от чего и получил иод свое название. Плотность его паров весьма велика, что зависит от значительного веса его атома. Стас получил чистый иод, осаждая водою часть его из насыщенного раствора иода (содержащего 4 части иода на 1 часть иодистого калия) в крепком водяном растворе иодистого калия. Такой иод дает синие пары, плавится при 114°, кипит выше 200°.

Запах иода напоминает запах хлорноватистой кислоты и отличается характеристичностью; вкус его острый и терпкий. Кожу и органы тела он разрушает и вследствие того нередко употребляется, между прочим, и для прижигания. От малого количества иода кожа буреет, но это окрашивание исчезает чрез несколько времени, отчасти чрез улетучивание иода. Вода растворяет только $^1/_{5000}$ долю иода. Чрез это получается бурый раствор, который действует белящим образом, но уже гораздо слабее, чем бром и хлор. Вода, содержащая в своем растворе соли, в особенности иодистые металлы, растворяет иод уже в значительном количестве, и такой раствор имеет темнобурый цвет. Чистый спирт растворяет небольшое количество иода, чрез что приобретает бурый цвет; но от содержания в спирте небольшого количества иодистых соединений, например иодистого этила, растворимость иода в спирте весьма значительно увеличивается. Этот факт представляет прекрасный пример того, что сходственные соединения представляют легчайшие способы для растворения. Эфир растворяет иод в большем количестве, чем спирт; но особенно растворяется иод в жидких углеродистых водородах, в сернистом углероде и в хлороформе. Малое количество иода, растворенное в сернистом углероде, окрашивает его уже в розовый цвет, при несколько большем количестве получается фиолетовое окрашивание. Хлороформ (но только совершенно очищенный от спирта) окрашивается также в розовый цвет от малого количества иода. Если в хлороформе содержался спирт, то окрашивание получается бурое, однако переходящее в розовое от взбалтывания с водою. Это дает легкую возможность определять присутствие иода в малых количествах. То синее окрашивание, которое свободный иод дает с **крахмалом**, может служить так же, как упомянуто уже ранее (стр. 312), для открытия иода.

Если мы сравним четыре рассмотренные нами элемента — фтор, хлор, иод и бром, — то можем видеть в них весьма замечательный пример сходственных соединений, отличающихся между собой физическими свойствами в том же самом порядке, в каком они отличаются и атомным весом. Если мы представим себе тела, сходственным образом составленные, но отличающиеся атомным весом, то мы должны полагать, что при бо́льшем атомном весе, как и при бо́льшем весе частицы, получится вещество, обладающее высшим удельным весом, высшею температурою кипения и целым рядом свойств, зависящих от этого изменения в основных свойствах. Больший атомный вес должен определять и большее взаимное притяжение частиц, следовательно труднейшее их разделение и большее их взаимное при-

тяжение. Такой случай мы встречаем весьма наглядно в телах полимерных, например в углеродистых водородах, выражаемых формулою C^nH^{2n}. Мы видели, действительно, что углеродистые водороды, заключающие C^2H^4, C^3H^6, суть тела газообразные; при большем весе частицы, например углеродистые водороды C^5H^{10}, C^7H^{14} и т. д., суть жидкости, при еще большем весе частицы — тела твердые. Таково же отношение между названными четырьмя элементарными телами. Хлор представляет атомный вес меньший, чем бром и иод, и он есть газ, тогда как бром есть жидкое тело, а иод тело твердое. Фтор, без всякого сомнения, есть газ, хотя до сих пор в отдельности с достоверностью не полученный. Его атомный вес еще меньше, чем хлора, и потому можно думать, что он будет сгущаться в жидкость еще труднее, чем хлор. Хлор в свободном состоянии кипит только при —35°, бром кипит при +60°, иод только выше +180°. В газообразном состоянии плотности паров названных элементов должны быть, по закону объемов, пропорциональны атомным весам, и это в действительности наблюдается. Но здесь, по крайней мере приблизительно, и в жидком состоянии, и в твердом плотности относятся точно так же, как веса атомов. Чтобы это проверить, должно для жидкого и твердого состояний разделить вес частиц на соответственные плотности. Если бы соотношение было полное, то получились бы частные почти одинаковые, как они получаются для газообразного состояния. В действительности здесь получаются числа приближенные, но не тождественные. Это зависит, по всей вероятности, от того, что сличение производится здесь не при одинаковых условиях: плотность иода известна в твердом виде, а брома в жидком виде при обыкновенной температуре, хлора — только при очень низкой температуре. Паи галоидов суть: $F = 19$, $Cl = 35.5$, $Br = 80$, $J = 127$.[1] Пай брома почти что занимает середину между паями хлора и иода, как бром по свойствам. Плотность жидкого хлора равна 1.3, брома 3.0 и иода 4.9, отношение то же, как и для паев.

Что касается химического характера, то бром и иод представляют во множестве отношений большое сходство с характером хлора. Они так же, как и хлор, соединяются с металлами, причем отделяют даже свет и теплоту. Точно так же и относятся они к сере и фосфору, к аммиаку и едкому кали. Так, например, при действии едкого кали образуется бромистый калий и бромокалиевая соль, совершенно точно так, как при действии хлора

[1] Об определении и отношении паев этих элементов будет говориться во второй части.

на едкое кали образуется хлористый калий и хлорокалиевая соль. Хлористые, бромистые и иодистые калий, натрий, кальций, барий и многие другие в воде растворимы и представляют множество сходственных признаков, даже при кристаллизации одинаковые кристаллические формы. Бромистые и иодистые серебро, свинец, медь (соответственная закиси) и ртуть (соответственная закиси) в воде не растворяются, как и соответственные хлористые металлы. Однако двуиодистая ртуть не растворима в воде и обладает красным цветом, тогда как двухлористая и двубромистая ртуть бесцветны и растворимы. Иодистый палладий представляет вещество черное, в воде не растворимое, тогда как хлористые и бромистые соединения палладия — растворимые бурые вещества.[1] Большинство бромистых и иодистых металлов приготовляют из иода и брома таким образом, что образуют сперва бромистое и иодистое железо, смешивая железные опилки с водою, бромом и иодом, и потом полученную соль посредством двойного разложения превращают в бромистые и иодистые металлы. Конечно, для этой цели можно было бы употреблять и кислоты иодистоводородную и бромистоводородную, но эти последние не находятся в торговле, приготовляются не столь легко, как хлористоводородная кислота, и потому такого способа избегают. Если, однако, уже имеются иодистоводородная и бромистоводородная кислоты,[2] то они могут служить для приготовления бромистых и иодистых металлов совершенно точно так, как и хлористый водород для получения хлористых металлов. Таким образом по отношению к металлам хлор, бром и иод чрезвычайно сходственны между собою. Но в этом отношении должно заметить, что хлор вытесняет бром и иод из их соединений с K, Na, Mg, Ca и т. п., а бром вытесняет, притом, иод. Для серебра эти отношения обратны. Так, иодистый калий, действуя на хлористое серебро, дает иодистое серебро и хлористый калий. Подобные различия обыкновенно относят к так называемому специальному сродству определенных элементов. Но и в этом отношении часто хлор, бром и иод сходны между собою, особенно хлор с бромом. Они сходственны также и по отношению к кислороду, хотя здесь представляется уже довольно значительная мера различия, находящаяся в тесной связи с тем различием, какое предста-

---

[1] Чем и пользуются для отделения иода от брома.

[2] Для того берут 20 частей серы и 250 частей брома, а происходящую бромистую серу разлагают водою со щелочью. Вода дает с бромистою серою серную кислоту и бромистый водород (как PCl^5 с водою, стр. 707), а этот последний со щелочью бромистый металл.

вляют эти металлоиды **по отношению к водороду.** Мы видели, что водород с хлором соединяется тотчас при действии света, не только при накаливании; знаем также, что образующийся хлористый водород очень постоянен и трудно разлагается. Бром при обыкновенной температуре уже не соединяется с водородом, однако он действует на многие водородистые вещества, совершенно как хлор, отнимая от них водород и становясь нередко на его место. Бромная вода при действии прямых солнечных лучей обесцвечивается, и в растворе получается бромистый водород. Из аммиака бром выделяет свободный азот, т. е. отнимает вполне водород. Как хлор, бром действует белящим и разрушающим образом на большинство органических веществ. Бром только при высокой температуре соединяется с водородом и то не вполне, а иод только в присутствии накаленной платины и то в малом количестве, и образованный иодистый водород весьма легко разрушается даже от действия света. На водородистые вещества иод действует уже слабо, белит и разрушает органические вещества только в немногих случаях, что и зависит, конечно, от его сравнительно менее энергического отношения к водороду.

Напротив того, **иодистый водород** действует даже как **восстановляющее средство** посредством содержащегося в нем водорода, причем иод становится свободным. HCl в большей части случаев [1] так не действует; даже для брома такого рода реакции не известны. Иодистый водород способен отнимать кислород от очень многих веществ, чем пользуются даже очень часто, в особенности при исследовании органических соединений, содержащих кислород. Так, иодистый водород отнимает кислород от многих спиртов, содержащих значительное количество кислорода, например от глицерина, маннита и т. п. Он раскисляет серную кислоту и превращает ее в сернистую, окись железа он превращает в закись, хромовую кислоту в окись хрома и т. д. Такого рода разложения требуют иногда определенной крепости растворов иодистого водорода, но во всяком случае получается свободный иод, а водород идет на раскисление. Этим показывается явственно то малое сродство, какое существует между иодом и водородом, сравнительно с тем отношением, которое замечается между водородом и хло-

[1] Однако превращение HCl в хлор при действии окисляющих веществ есть именно случай подобного восстановительного действия хлористого водорода с выделением хлора, как при восстановительном действии HJ выделяется иод. Вся разность количественная, а не качественная. Многие окислительные вещества, которые не восстановляются HCl, часто восстановляются HJ.

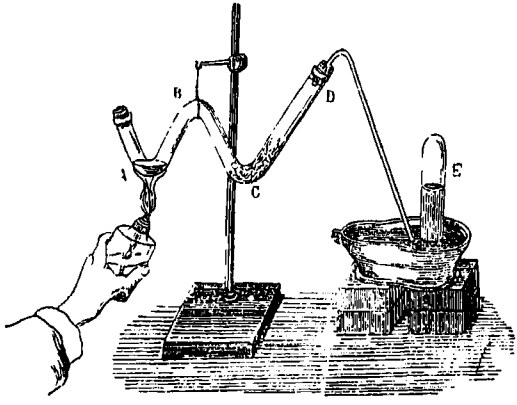
ром. Вследствие этой-то легкой разрушаемости иодистого водорода, иод и представляет некоторые, на первый раз кажущиеся резкими различия от хлора. Так, например, из иодистого калия нельзя получить иодистоводородной кислоты тем способом, каким получается хлористый водород из хлористого калия или из хлористого натрия. Серная кислота здесь делает также иодистый водород свободным; но выделяющийся иодистый водород действует восстановляющим образом на серную кислоту, выделяется сернистый газ, и иод становится свободным. Замечательно здесь особенно то, что тот же самый сернистый газ, который происходит при действии иодистого водорода на серную кислоту, может окисляться на счет иода, если этот последний будет взят в слабом водяном растворе. Если иодистую воду смешать с весьма слабым раствором сернистого газа, то иод действует на сернистый газ окисляющим образом и сам превращается в иодистый водород. Тот же иодистый водород, взятый в крепком растворе, действует на образующуюся в предыдущей реакции серную кислоту восстановляющим образом и делает иод свободным. Таким образом две противоположные реакции совершаются между иодом и теми же веществами, смотря по крепости растворов. В бромистом водороде та же самая восстановительная способность существует, но весьма мало развита. Если бромистый калий облить серной кислотою и нагревать, то выделяется бромистый водород, но смешанный с парами брома и с сернистым газом. Последние происходят оттого, что часть выделяющегося бромистого водорода разлагает серную кислоту, образуя бром и сернистый газ. Азотная кислота, как и все вообще кислоты, способные легче выделять кислород, чем серная кислота, производит подобное разложение иодистого и бромистого водородов еще легче, чем серная кислота. Но такие кислоты, как фосфорная кислота, хлористоводородная и т. п., не производят разложения бромистого и иодистого водородов, и потому для получения этих последних можно употреблять фосфорную кислоту. Для той же цели можно было бы употреблять и такие восстановляющие вещества, как сернистый газ и соли, ему соответственные, но это не дает возможности получить **иодистый и бромистый родород** в чистом виде. От действия хлористого водорода также выделяется бромистый и иодистый водород, но в этом случае [они] смешиваются с хлористым водородом и от последнего с трудом отделяются. Наилучший способ для получения бромистого и иодистого водородов состоит в действии воды на соединения иода и брома с фосфором. Можно было бы брать также соединения иода и брома с серой, но такие соединения дают сернистый газ

и серную кислоту, на которые бромистый водород может действовать, и потому реакция неверна. Напротив того, при употреблении фосфора получаются вещества, на которые бромистый и иодистый водород не действуют, и потому они употребляются предпочтительнее всех других способов. Бром, соединяясь с фосфором, дает трех- и пятибромистый фосфор, которые от действия воды разлагаются таким образом, что кислород воды переходит к фосфору, а водород к брому, чрез что образуются фосфористая и фосфорная кислоты и бромистый водород. С теми реакциями, которые свойственны галоидным соединениям брома с фосфором, мы познакомимся, описывая этот последний элемент, а теперь укажем только на тот прием, который употребляется для получения галоидных кислот с помощью фосфора. Обыкновенно [1] не приготовляют предварительно иодистого и бромистого фосфора, а прямо приводят во взаимное прикосновение иод и бром с фосфором и водой. Если смешение этих веществ сделать без предосторожности, то происходят сильные взрывы от быстрого образования значительного количества газов и от большого отделения тепла, происходящего от действия брома и иода на фосфор. Для того, чтобы такое разложение произвести с медленностью, мало-помалу, употребляют аппарат, изображенный на фиг. 151. Берут изогнутую трубку, какая изображена на фигуре; в часть *C* помещают куски фосфора, перемешанного со стеклянными осколками и смоченного водой; при этом фосфор только слегка окисляется на счет кислорода, оставшегося в трубке. В изогнутую часть *A* наливают бром или кладут иод и, заперев открытый конец трубки пробкой, этот бром или иод превращают в пар посредством нагревания; тогда пары брома или иода понемногу приходят в прикосновение с фосфором и водою и дают бромистый или иодистый водород, которые при малом количестве воды выделяются в газообразном виде, при большем же количестве воды растворяются в ней. Для безопасности этого опыта удобнее всего брать не обыкновенный фосфор, а красный, тогда реакция совершается медленно, и если красный фосфор смочить в водородном аппарате водою и потом мало-помалу, по каплям, приливать брома или, еще лучше, раствора брома в бромистом калии, то выделение бромистого водорода совершается весьма спокойно. Для приготовления иодистого водорода можно употреблять также красный фосфор, который обливают водою и смешивают с иодом.

---

[1] Но если желают долго пропускать HJ, лучше сперва приготовить PJ^3 и на него при слабом нагревании приливать по каплям воду.

Смешивая 14 частей иодистого калия с 20 частями иода и с $1^1/_2$ частями фосфора и потом обливая смесь водою, получают правильное отделение иодистоводородного газа. Бромистый водород постоянен и не разрушается серной кислотой, даже довольно крепкою, и потому для приготовления водяного раствора бромистого водорода можно прямо действовать на бромистый калий или бромистый барий серною кислотою.



Фиг. 151. Прибор для приготовления бромистого водорода действием паров брома на влажный фосфор. $^1/_8$.

Иодистый водород в водяном растворе приготовляется нередко таким образом, что иод бросают в воду и в такую воду пропускают сернистый водород; тогда сера выделяется, а на место ее становится иод, образуя иодистый водород. Употребляя для такого приготовления реторту, перевернутую дном кверху, можно весьма удобно добывать HJ. В реторту кладут иод и наливают воду в таком количестве, чтобы при обращении реторты шейкой и дном кверху вода наполняла всю выдутую часть реторты. Тогда в шейку реторты вставляют трубку и чрез нее пропускают сернистоводородный газ. Избыток его будет скопляться в реторте и не может выходить иначе, как чрез большой слой жидкости, а потому действие его будет полное. Иодистый водород при этом получается в растворе. Особенно хорошо при этом прибавлять сероуглерод, который сперва растворяет иод, а потом серу. Смесь сернистонатровой и серноватистонатровой солей с иодом также дает иодистый водород; это представляет весьма замечательную реакцию, которою можно пользоваться во многих случаях. Так, например, серноватистонатровая соль со свободным иодом образует тетратионовую соль и иодистый водород:

$$2Na^2S^2O^3 + J^2 = Na^2S^4O^6 + 2NaJ.^1$$

Серноватистонатровая соль — Иод — Тетратиононатровая соль — Иодистый натрий

[1] Этою реакциею пользуются для определения количества иода, измеряя количество серноватистонатровой соли, необходимой для превращения всего иода в иодистый водород. А полное превращение иода в HJ узнают потому, что тогда не происходит окрашивания с крахмалом. По количеству же иода можно судить часто и о количестве других веществ, например хлора и других окисляющих веществ, потому что они из HJ выделяют иод.

Из полученной смеси при кипячении выделяется иодистоводородная кислота. Водяной раствор иодистого водорода при нагревании выделяет сперва воду, как слабая азотная кислота, и когда температура кипения дойдет до 127°, тогда перегоняется раствор, содержащий 57% иодистого водорода. Подобным же образом относится и бромистый водород к воде. Но такие постоянно кипящие растворы могут поглощать еще значительное количество иодистого и бромистого водородов и образуют тогда растворы, дымящие на воздухе. Для приготовления дымящейся иодистоводородной кислоты употребляют постоянно кипящий раствор, приготовленный одним из предыдущих способов, и при охлаждении насыщают его иодистоводородным газом. Вода, насыщенная на холоду иодистым водородом, при нагревании выделяет его, пока температура не дойдет до 127°; тогда перегоняется постоянно кипящий раствор, совершенно точно так, как при азотной кислоте, содержащей более 64% азотной кислоты, выделяется сперва азотная кислота, а потом ее гидрат. Таким образом из всякого раствора иодистого водорода в воде чрез нагревание получается постоянный, при 127° кипящий раствор, имеющий удельный вес 1.7. Постоянный раствор бромистого водорода кипит при 120° и содержит $HBr5H^2O$, удельный вес его 1.49.

В безводном состоянии бромистый и иодистый водороды представляют газы, чрезвычайно сходные с хлористым водородом, точно так, как он, сгущающиеся в жидкость, значительно растворимые в воде. Плотность их паров определяется их частичными весами. В газообразном состоянии обе эти кислоты довольно постоянны, но изменяются в водяном растворе, особенно иодистоводородная кислота; она изменяется даже от действия воздуха и света, выделяя свободный иод, и потому, сперва бесцветная, она становится со временем бурою. Металлы выделяют из газообразной кислоты, точно так же как и из растворенной, водород, образуя бромистые и иодистые металлы. Водяные растворы кислот, подобно соляной кислоте, оказывают во всех отношениях явственные свойства сильных кислот.

Иодистый водород разлагается с выделением иода не только крепкою серною кислотою, но также и многими другими кислородными веществами, причем водород иодистого водорода с кислородом взятых веществ дает воду, и потому иодистый водород действует во множестве случаев *восстановительно* с выделением иода; особенно явственно такое восстановительное действие иодистого водорода при действии на азотистую кислоту и ее соли, на хлорноватую кислоту, хромовую, хлорную кислоту и тому подобные соединения галоидов с водородом и на соли окиси железа, на крепкую азотную и серную кислоты и т. п. Но слабая азотная кислота, точно так же как и слабая серная кислота, не изменяет иодистого водорода. Хлор вытесняет бром и иод из их соединений с водородом, что явственно показывает меньшее постоянство соединений иода и брома с водородом,

чем хлора. Так же действуют все те хлористые металлы, которые легко отделяют часть своего хлора, так, например, хлористое железо, соответствующее окиси. Бром так же действует на иодистый водород, вытесняя свободный иод и отнимая, значит, водород от иодистого водорода. Но если будет взят избыток хлора и брома при их действии на иодистый водород, то вытесненный иод соединяется с хлором и бромом, образуя тогда особые соединения, обладающие весьма характеристическими реакциями. Так, при пяти паях хлора и одном пае иода образуется пятихлористый иод, представляющий соединение бесцветное, которое растворяется в хлороформе и других жидкостях, не сообщая им окрашивания. Этим даже можно пользоваться для количественного определения иода, потому что свободный иод, как мы видели, даже в малых количествах сообщает хлороформу явственное розовое окрашивание. При прибавлении определенного количества хлорной воды можно достичь до того, что окрашивание это будет исчезать, причем будет происходить пятихлористый иод. Бромистый водород не разлагается жаром, как HJ, но ртуть, не разлагающая HCl даже при 200°, разлагает HBr при 100°, образуя HgBr и выделяя водород, что производится HJ легко даже при обыкновенной температуре. Серебро, не выделяющее водорода даже с серною кислотою, легко разлагает иодистоводородную, выделяя водород и образуя AgJ.

Хлор вытесняет иод и бром из их соединений с водородом, но зато, обратно, бром и иод вытесняют хлор из его соединений с кислородом и из кислородных кислот, хлору соответствующих. Так, если мы возьмем раствор хлорноватистой кислоты и будем прибавлять к нему брома, то выделяется свободный хлор и образуется **бромноватая кислота**, сходственная с хлорноватою:

$$6HClO + Br^2 = 2HBrO^3 + 4HCl + Cl^2.$$

Эта же самая бромноватая кислота происходит и при совершенно тех же обстоятельствах, при которых образуется хлорноватая кислота, т. е. при прибавлении брома к нагретому раствору едкого кали. Бромноватокалиевая соль так же мало растворима в воде, как и хлорноватокалиевая соль, и с нею чрезвычайно сходственна, как и бромноватая кислота с хлорноватою. Брому соответствует также и бромноватистая кислота HBrO, аналогичная с хлорноватистой кислотой, и образуется она при тех же обстоятельствах, как хлорноватистая, оказывает такое же белильное действие, как и последняя, представляет полную с ней аналогию. Мало исследована.

Гораздо более отдалены от свойств хлорноватой кислоты свойства **иодноватой кислоты** HJO^3. Иоду не известно соответственной иодноватистой кислоты. Если прибавлять иода к раствору едкого кали, то образуется, повидимому, при всех обстоятельствах одна иодноватокалиевая соль,

а иодноватистокалиевой соли не происходит. Реакция, значит, совершается по уравнению:

$$6KHO + 3J^2 = 5KJ + KJO^3 + 3H^2O.$$

Та же иодноватая кислота получается и при многих других обстоятельствах, например при действии крепкой (удельного веса 1.5) азотной кислоты на мелко растертый иод. Слабая азотная кислота, однако, вовсе на него не действует. Для удаления после действия избытка азотной кислоты полученный раствор иодноватой кислоты должно нагреть немного выше 100° и пропускать струю воздуха, который уносит последние следы азотной кислоты. При этом получается прямо свободная иодноватая кислота. Та же самая иодноватая кислота образуется в виде баритовой соли, если иод смешать с водяным раствором хлористого бария и чрез такую смесь пропускать хлорный газ; тогда осаждается иодноватобаритовая соль. При этом, вероятно, образуется вышеупомянутый пятихлористый иод, который при действии на воду образует иодноватую кислоту, выделяющую с хлористым барием малорастворимую иодноватобаритовую соль. Хлористый водород, который должен выделяться при этом из хлористого бария, будет выделять хлор, потому что кислород иодноватой кислоты отнимает от него водород. При прямом действии раствора едкого барита на иод образуется та же самая иодноватобаритовая соль. Последняя может служить легко для получения иодноватой кислоты, потому что с серною кислотою выделяет сернобаритовую соль, не растворимую в воде, и иодноватую кислоту, остающуюся в растворе. Если взять раствор бертолетовой соли (75 частей на 400 воды) и прибавить к нему иода (80 частей), а потом небольшое количество азотной кислоты, то при кипячении выделяется хлор, а в растворе образуется иодноватокалиевая соль. При этом азотная кислота выделяет сперва некоторую часть хлорноватой, а эта последняя выделяет с иодом хлор. Образующаяся же иодноватая кислота действует и на новое количество бертолетовой соли, делает часть хлорноватой кислоты свободною, и таким образом действие продолжается до конца. Очевидно, что здесь может происходить тот хлористый иод, о котором выше упомянуто, так же как и тогда, когда хлорный газ пропускается в воду, содержащую иод, причем, конечно, образуется некоторое количество иодноватой кислоты от действия воды на хлористый иод. Иодноватая кислота, полученная при кипячении иодноватобаритовой соли с слабою серною кислотою, при выпаривании выделяет кристаллы иодной кислоты; однако при этом иодноватою кислотою удерживается часть серной кислоты. Для удаления этой свободной серной кислоты нужно прибавить к раствору еще вновь некоторое количество иодноватобаритовой соли, прокипятить, процедить и вновь кристаллизовать раствор. Иодноватая кислота HJO^3 растворима в воде и спирте и замечательна в том отношении, что теряет воду чрезвычайно легко, даже при температуре 30 и 40° Ц. При 170° вода совершенно выделяется и остается ангидрид J^2O^5, представляющий белый кристаллический порошок, который плавится при нагревании и тогда же разлагается на иод и кислород. Этот ангидрид с водою вновь дает гидрат. Весьма замечательно, что иодноватая кислота, аналогичная с азотной кислотой, хлорноватой, с метафосфорной кислотой и с другими кислотами, представляет способность выделять воду и образовать ангидрид. Не известно ни одной другой одноосновной кислоты, которая бы обладала этой способностью.

Иодноватая кислота действует как сильное окисляющее вещество, даже более энергическое в этом отношении, чем азотная кислота, притом окислительное действие ее более полно, потому что она раскисляется всегда непосредственно до иода, тогда как азотная кислота дает при окислитель-

ном своем действии низшие степени окисления. Водяной раствор иодноватой кислоты окисляет почти все металлы, кроме золота и платины, не говоря уже о таких веществах, которые окисляются азотною кислотою. Но действие здесь иногда усложняется; так, например, сернистый газ окисляется иодноватой кислотой в серную кислоту с выделением иода, но иод с новым количеством сернистого газа дает иодистоводородную кислоту и серную. Иодистоводородная кислота, если будет встречать новое количество иодноватой кислоты, выделяет с ней иод; так что, если будет избыток иодноватой кислоты, в результате получится свободный иод; если же будет избыток сернистой кислоты, то в результате получается иодистый водород, а свободного иода не будет. Впрочем, такая реакция произойдет только тогда, когда серная кислота, образующаяся в жидкости, будет весьма значительно разбавлена водою; в крепких растворах серная кислота будет действовать разрушительным образом на иодистый водород. Подобно сернистому газу действуют и многие другие вещества, способные окисляться. Хлористый водород с иодноватой кислотой выделяет хлор и образует треххлористый иод. Соли иодноватой кислоты замечательны в том отношении, что очень часто представляют способность легко давать основные соединения, так что, может быть, иодноватая кислота в этом отношении подобна метафосфорной кислоте, способной давать основные соли, соответствующие, однако, новой определенной фосфорной кислоте, так называемой обыкновенной фосфорной кислоте, как мы это увидим впоследствии. Соли иодноватой кислоты разлагаются нагреванием и телами, способными окисляться, точно также, как и соли хлорноватой кислоты. Иодноватая кислота замечательна еще в том отношении, что соединяется со многими кислотами. Смешивая крепкий раствор ее с серной, азотной, фосфорной кислотою, получают выделение кристаллического соединения, содержащего обе взятые кислоты. Так, например, известно соединение, заключающее в себе серную и иодноватую кислоты, а именно на 3 пая первой 2 пая второй. Такие соединения, однако, разлагаются на отдельные кислоты. Из всего этого ясно, что иод образует кислоты уже не столь энергические, как кислоты хлора, и обладающие уже отчасти свойствами промежуточных гидратов.

Если сухой мелко растертый иод на холоду обливать самой крепкой азотной кислотою, то образуется желтый порошок, разлагающийся от воды и дающий при этом иод, иодную и азотную кислоты. Должно полагать, что происходящее желтое вещество представляет состав JO^2NO, который с водою реагирует таким образом:

$$5JO^2NO + 3H^2O = 2J^2 + JHO^3 + 5HNO^3.$$

Если иодноватонатровую соль смешать с раствором едкого натра и нагреть, то при пропускании хлора выделяется труднорастворимая соль, имеющая состав $Na^4J^2O^9 3H^2O$:

$$6NaHO + 2NaJO^3 + 4Cl = 4NaCl + Na^4J^2O^9 + 3H^2O.$$

Впрочем, не вся иодная кислота, находящаяся в иодноватонатровой соли, превращается в вышеназванное соединение. Образующееся соединение мало растворимо в воде, но легко растворяется в самом слабом растворе азотной кислоты. Если к такому раствору прибавить азотносеребряной соли, то происходит осадок, содержащий в себе соответственное соединение серебра, $Ag^4J^2O^9 3H^2O$. Если это малорастворимое серебряное соединение растворить в нагретой азотной кислоте, то при испарении выделяются оранжевые кристаллы соли, имеющей состав $AgJO^4$. Эта последняя образуется из предыдущей соли чрез отнятие азотною кислотою окиси

серебра: $Ag^4J^2O^9 + 2HNO^3 = 2AgNO^3 + 2AgJO^4 + H^2O$. Эта соль водой разлагается таким образом, что вновь образуется предыдущая соль, а в растворе остается иодная кислота:

$$4AgJO^4 + H^2O = Ag^4J^2O^9 + 2HJO^4.$$

Образующаяся кислота, значит, соответствует хлорной кислоте. Раствор иодной кислоты, выпаренной в безвоздушном пространстве, выделяет призматические кристаллы иодной кислоты, содержащие кристаллизационную воду, $HJO^4 2H^2O$. При 130° эти кристаллы плавятся, а при 200° теряют воду и кислород, оставляя иодноватую кислоту. Иодная кислота замечательна по той способности, с какою она дает соли с разным содержанием оснований. Вышеупомянутые малорастворимые натровая и серебряная соли представляют как бы соединения солей, соответствующих иоднонатой кислоте, с окислами металлов или с их водными окислами. Может быть, однако, здесь опять повторяется то же самое, что известно с подробностью для фосфорной кислоты, именно переход от одноосновных к многоосновным кислотам. Для иода это тем более замечательно, что мы имеем повод считать иод не только одноатомным элементом, как хлор, в его соединениях, но в некоторых соединениях иод представляется и элементом трехатомным, подобным фосфору. Иод замечателен еще и в том отношении, что он способен в этих соединениях занимать роль металла. Иод может заменять водород в уксусной кислоте именно так, как металлы, и притом он заступает место трех паев водорода, тогда как, судя по его атомности, должно было бы думать, что он, если и будет замещать водород, способен менять с ним свое место, то пай за пай.

Что касается до соединения брома и иода с другими элементами, кроме водорода, кислорода и металлов, то они весьма сходственны с подобными соединениями хлора. Так, например, при действии иода на аммиак происходит взрывчатое соединение, сходственное с тем, какое происходит при действии хлора на аммиак. Это есть так называемый **иодистый азот**. Иодистым азотом называют несколько не тождественных веществ, представляющих порошкообразное взрывчатое вещество черного или темнофиолетового цвета. В сухом состоянии взрывчатость этих соединений столь велика, что даже их невозможно сохранять, и достаточно одного прикосновения пыли или твердого тела, чтобы произошел взрыв. Для приготовления иодистого азота поступают следующим образом. Иод предварительно растирают в ступке в мелкий порошок и потом обливают крепким раствором аммиака. После прибавки его не должно дотрагиваться пестиком до ступки и осторожно перелить на цедилку, где можно промыть образующийся черный порошок раствором иодистого калия, содержащим аммиак, что содействует удалению иода, оставшегося свободным. Разрывая фильтру на части, содержащие небольшие порции иодистого азота, можно безопасно делать с последним испытания. При нагревании куска фильтры с осадком происходит взрыв; иногда он совершается сам собою. Такое же взрывчатое соединение происходит при

действии аммиака на спиртовый раствор иода, а также и при действии белильной извести на раствор иодистого аммония и во многих подобных случаях, когда аммиак и иод могут приходить в соприкосновение. При действии воды все подобного рода соединения разлагаются, образуя иодистый аммоний и иодноаммиачную соль. Что касается до состава образующихся соединений, то он оказывается неодинаковым. Исследование разных препаратов показало, что в них находится на различное число паев аммиака различное число паев иодистого азота NJ^2, соответствующего аммиаку, в котором водород замещен иодом. Очень вероятно, что в действительности здесь происходит последовательное замещение водорода в аммиаке иодом. Первый продукт такого замещения должен представлять состав NH^2J, судя по понятию о частице. Этот продукт можно принять, по анализу, за содержащий в себе $2NH^3 + NJ^3$. Второй продукт должен представлять состав NHJ^2; он будет представлять состав $NH^3 + 2NJ^3$. Последний продукт будет NJ^3. Смесь этих продуктов может представлять различные из тех отношений, какие найдены в практике.

Бром с азотом образует соединение, подобное хлористому азоту, и это соединение получается при прямом действии брома на хлористый азот. Оно так же взрывчато, как и последнее. Бром легко соединяется с окисью азота; при —7° и низших температурах охлажденный бром поглощает окись азота и образует NOBr. Эта бурая жидкость кипит при —21°, с водою разлагается при низких температурах, образуя окись азота. При нагревании этого соединения часть его распадается на окись азота и вещество, имеющее состав $NOBr^2$. Это последнее соединение кипит близ 50° и перегнанное может быть получено в довольно чистом виде. Это последнее соединение представляет также бурую жидкость, разлагающуюся с водою на бромистый водород и азотноватую окись. В этом соединении действительно можно видеть весьма явственным образом аналогию с азотноватым ангидридом. Азотноватый ангидрид происходит из окиси азота и кислорода, а это соединение происходит из окиси азота и брома. В первом случае присоединяется кислород в количестве одного пая, а во втором случае два пая брома — количества эквивалентные между собою, т. е. такие, которые соединяются с двумя паями водорода. Оттого последнее соединение довольно справедливо названо бромноазотноватым ангидридом. Это соединение не имеет, однако, постоянной температуры кипения и при кипячении выделяет новое количество окиси азота, образуя соединение, имеющее состав $NOBr^3$, также бурую жидкость, имеющую удельный вес 2.628 при 23° Ц. Это вещество образуется прямо при действии окиси азота на бром при температуре +5° и высшей. С водою оно разлагается, образуя бромистый водород и азотную кислоту; при нагревании оно разлагается. Эти соединения сходны с теми, которые получены из царской водки (стр. 706).

С углеродистыми веществами бром и иод реагируют в некоторых случаях совершенно подобным же образом, как и хлор; так, например, они соединяются с маслородным газом и образуют при этом подобные же соединения. Бромистый этилен $C^2H^4Br^2$ есть жидкость, кипящая при 130° и чрезвычайно постоянная. Получается она при прямом действии масло-

родного газа на бром. Иодистый этилен $C^2H^4J^2$ получается в виде кристаллического вещества, выделяющего иод при действии света, если через смесь спирта с иодом пропускать, при постоянном взбалтывании, маслородный газ и потом удалить спирт испарением. Иодистый этил C^2H^5J есть подангидрид (стр. 460) обыкновенного спирта (стр. 538) как гидрата. Получается из спирта при действии на него HJ, как KJ получается из KHO и HJ. Для приготовления действуют на спирт фосфором и иодом, образующийся иодистый фосфор выделяет HJ. Иодистый этил есть жидкость, кипящая при 70°; удельный вес при 0° 1.97. Она употребляется и в технике и в химической практике.

Что же касается до способности иода и брома **замещать водород** в органических соединениях, то бром в этом отношении действует во многих случаях как хлор, хотя не столь энергически, но, однако, представляет большие удобства по своим физическим свойствам и по той легкости, с какою можно работать с бромом как с веществом жидким, по сравнению с газообразным хлором. Так, например, бром действует на многие углеродистые вещества, например на бензин, замещая в них водород, причем из бензина получается бромистый фенил C^6H^5Br — жидкость, кипящая при 153° и сходная с хлористым фенилом во многих отношениях. Но иод непосредственно не замещает водорода в большинстве органических веществ; напротив того, введенный косвенным путем в органические соединения на место хлора (например при действии иодистого калия на хлоропродукты), иод легко выделяется из таких органических соединений, и это может служить и в действительности служит очень часто для получения разнообразных новых органических соединений. Хлор не столь легко выделяется из органических веществ, как иод. В особенности очень часто пользуются тем сродством иода к серебру, которое очень замечательно по своей значительной энергии. Оттого-то в большинстве случаев для двойных разложений, совершаемых с органическими веществами, употребляют, с одной стороны, серебряную соль или серебряное соединение какой-либо кислоты, а с другой стороны, — иодистое производное, соответствующее спирту (в котором водяной остаток замещается иодом при помощи иодистого водорода и иодистого фосфора); тогда происходит при этом иодистое серебро, а органические группы взаимно соединяются, т. е., значит, группа, бывшая в соединении с иодом, становится на место серебра, если допускать подобного рода замещение. Из той легкости, с которою иод выделяется из органических соединений, можно было бы думать, что углерод имеет меньшее сродство к иоду, чем к хлору, однако есть факты, которые представляют эти отношения в другом свете. Действительно, многие из углеродистых веществ с иодистым водородом

реагируют весьма легко, тогда как с хлористым водородом реакции вовсе не совершаются; так, многие углеродистые водороды, например ацетилен, пропилен и т. п., поглощаются легко и образуют соединения с иодистым водородом, тогда как с хлористым водородом подобные соединения едва ли даже получаются или если и образуются, то с большим трудом. Когда ацетилен или пропилен соединяются с иодистым водородом, тогда иод удерживается углеродом; значит, этот последний имеет явственное сродство к иоду.

Весьма замечателен ряд соединений, образуемых бромом, иодом и хлором между собою. Мы упомянем здесь только о соединениях иода с хлором как наиболее исследованных. Сухой иод поглощает хлор, образуя красно-бурую жидкость, которая имеет состав JCl. При дальнейшем действии хлора образуется желтое соединение JCl^3. Кроме этих двух соединений иода с хлором, должно признавать еще соединения JCl^4 и JCl^5. Однохлористый иод образуется не только в вышеназванных обстоятельствах (тогда нельзя его получить в чистом виде), но также и при действии царской водки на иод. При этом под обесцвечивается, и при взбалтывании с эфиром в этом последнем растворяется хлористый иод. Взбалтывая эфирный раствор с водою для удаления хлора и потом оставляя испаряться, получают довольно чистый хлористый иод. При нагревании иода с хлорноватокалиевою солью образуется то же соединение вместе с выделением кислорода, причем происходят иодноватокалиевая соль и хлорнокалиевая соль. Однохлористый иод представляет весьма летучую жидкость, чрезвычайно едкую и растворимую в спирте и эфире без изменения, водою же отчасти разлагаемую. С едкими щелочами хлористый иод дает хлористый металл, соль иодной кислоты и иод, с аммиаком иодистый азот. В этом жидком соединении, повидимому, находится некоторый избыток хлора, потому что соединение подобного же состава Тран получил в кристаллическом виде, когда в расплавленный иод пропускал хлорный газ весьма быстрою струею. При этом образуются в приемнике большие призмы и таблицы прозрачных красных кристаллов, плавящихся при 25°. Кристаллическое соединение, судя по этим признакам, должно быть чистое.

Пропуская чрез иод сухой хлорный газ до тех пор, пока получится желтое вещество, получают соединение, содержащее на один пай иода три пая хлора. Этот же треххлористый иод происходит при действии сухого хлористоводородного газа на иноватый ангидрид:

$$J^2O^5 + 10HCl = 5H^2O + Cl^4 + 2JCl^3.$$

Если к раствору иноватой кислоты прибавить соляной кислоты и крепкой серной кислоты, то также выделяется треххлористый иод. Этот последний плавится при 25°, на воздухе расплывается, имеет весьма неприятный запах и возгоняется, повидимому, без изменения. Вода, спирт и эфир его растворяют, образуя желтую жидкость. Из водяного раствора бензин, хлороформ и тому подобные жидкости не извлекают иода и не окрашиваются потому и красный цвет. После действия щелочей, однако, это происходит вследствие того, что щелочи действуют на треххлористый иод, подобно тому как на однохлористый, с образованием свободного иода.

При сохранении жидкого однохлористого иода с течением времени выделяются красные расплывающиеся октаэдры, имеющие состав JCl^4, значит образующиеся из однохлористого иода с выделением свободного

иода, растворяющегося при этом в остальном количестве однохлористого иода. Если одну часть иода размешать в 20 частях воды и пропускать чрез жидкость хлор, то весь иод растворяется и под конец получается бесцветный раствор, содержащий в себе пятихлористый иод, потому что это соединение со щелочами дает хлористый металл и подноватую соль, не выделяя нисколько свободного иода:

$$JCl^5 + 6KHO = 5KCl + KJO^3 + 3H^2O.$$

Иод также легко соединяется с синеродом. Иодистый синерод CNJ получают, смешивая синеродистую ртуть с иодом и слабо нагревая: $HgC^2N^2 + J^4 = HgJ^2 + 2CNJ$. Последний возгоняется в виде больших бесцветных кристаллов.

Выводы. С хлором (Cl = 35.5) по химическому характеру сходны фтор (F = 19), бром (Br = 80) и иод (J = 127). Это суть галоиды.

В природе они находятся в соединении с металлами: фтор в виде минералов — плавикового шпата CaF^2 и криолита $AlNa^3F^6$; бром в морской воде и воде разных соляных источников, извлекается из маточных растворов, а иод из маточных рассолов золы водорослей.

Фтор в чистом виде не получен, а бром и иод получаются при действии хлора на бромистые и иодистые металлы.

Фтор есть газ, бром — бурая вонючая жидкость, кипящая при 60°, иод — твердое тело, плавится около 110°, кипит около 180°. В воде они мало растворимы, в эфире, хлороформе и сероуглероде легко. Частицы их содержат Br^2 и J^2.

Они в свободном виде соединяются с металлами, как хлор, образуя галоидные соли. AgF растворимо, тогда как AgCl, AgBr и AgJ не растворимы, CaF^2 не растворим, а $CaCl^2$, $CaBr^2$ и CaJ^2 растворимы и расплываются; HgJ^2 красное нерастворимое соединение.

Фтор и бром, как хлор, разлагая воду, действуют окислительно, а иод так действует редко; напротив того, HJ действует восстановительно во многих случаях.

Бром соединяется прямо с водородом, а иод нет. HBr постояннее, чем HJ.

Плавиковая кислота, или HF, получается из CaF^2 с серною кислотою. Она действует как энергическая кислота и даже действует на кремнезем SiO^2, образуя газ SiF^4.

Кислоты HBr и HJ менее энергичны; их разлагает хлор, выделяя Br и J, а металлы, выделяя H. Так действует даже ртуть, а на HJ и серебро. Галоидные кислоты суть газы, растворимые в воде и образующие с нею постоянно перегоняющиеся растворы, кипящие выше 100°. Они получаются при действии воды на соединения брома и иода с фосфором.

Брому и иоду соответствуют кислородные кислоты, сходные с хлорными. Br и J выделяют хлор из таких кислот. Иодные кислоты HJO^3 и HJO^4 представляют способность соединяться с основаниями и даже с кислотами.

Иод с хлором дает JCl, JCl^3, JCl^4 и JCl^5; с аммиаком он образует взрывчатые амиды, сходные с хлористым азотом.

ПОМЕТКИ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

[Белый лист под обложкой]

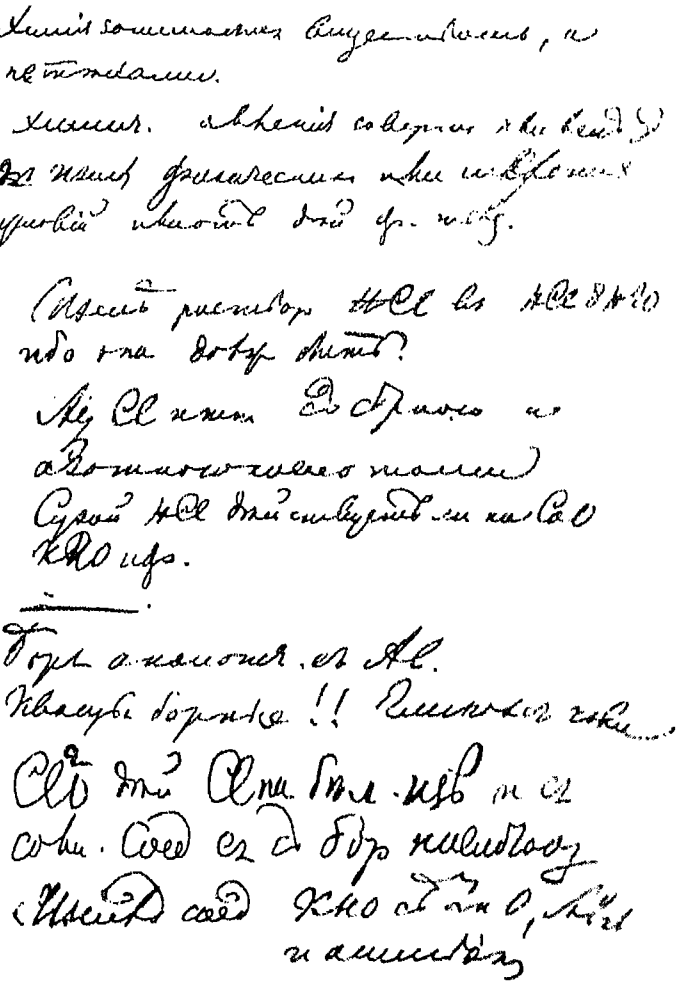
1

Это издание 1-е 1869—1871

Издание 2-ое 1872 и 1873 № 1039
1040
— 3-ие 1877 № 1041
— 4-ое 1881 г. № 1042
— 5-ое 1889 г. № 1016
— 6-ое 1895 № 1026

[Перед стр. 15]

3



Химия занимается веществом, а не телами.

Химич[еские] явления соверша[ются] или вслед за измен[ением] физических или механич[еских] условий или от дей[ствия] ф[изических] тел.

Изме. раствор. HCl в $HCl \cdot 8H^2O$, ибо она долж[на] быть.

AgCl и т. п. с серною и азотною кислотами.

Сухой HCl. действует ли на CaO, KHO и др.

Бор аналогич[ен] с Al.

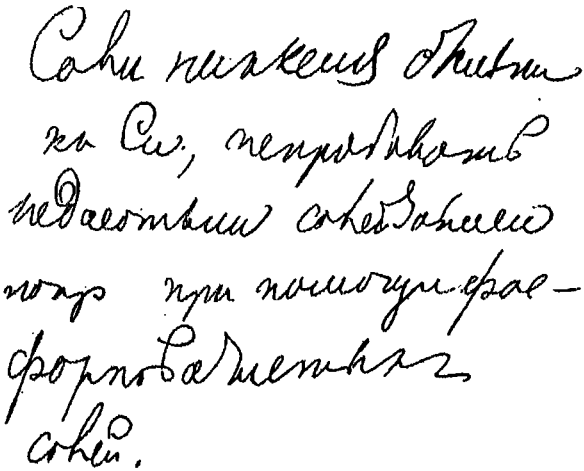
Квасцы борные!! Глиноз[ем] с кали[ем].

Cl^2O дей[ствуя] Cl на бел[ильную] изв[есть] и ее соли. Соед[инения] ее с бор[ной] кислотою.

Исслед[овать] соед[инения] KHO с ZnO, $Al_2O_{[3]}$ и аммиак.

[Перед стр. 15]

4



Соли никкеля близки к Cu, испробовать, не дают ли солей закиси, напр[имер] при помощи фосфорноватистых солей.

[Перед стр. 20]

Способ опред[еления] теплоемкости

Возьму B частей тела, коего тепл[оемкость] P хорошо изве[стна], нагрею до $T°$, погружу в воду, име[ющую] темпер[атуру] $t°$, колич[ество] воды (m кал) $= A$; пусть вода в n минут нагре[ется] от t до t^1, а тело охладится с $T°$ до T_1, потерю тепла считаю = пока 0°, очевидно (если тепл[оемкость] воды = 1)

$$A(t^1 - t°) = B \cdot P(T - T_1) \qquad (1)$$

Возьму теперь вес B другого тела, которого теплоем[кость] $= P + \rho$, где P и ρ малы, нагрею опять до T и наблюд[аю] темпер[атуру] T_2 по истеч[ении] n минут, нагрев[аю] воду, име[ющую] темпер[атуру] t, а по истеч[ении] n минут — t_2, колич[ество] воды опять $= A$ очевид[но] произ[ошло] охлаж[дение].

$$A(t_2 - t) = B(P + \rho)(T - T_2)$$

Так как T_2 близко к T_1 и t_2 бл[изко] к t_1, то полагаю

$$T_2 = T_1 + C$$

и

$$t_2 = t_1 + c$$

$$A(t_1 - t + c) = B(P + \rho)(T - T_1 - C)$$

$$Ac + A(t_1 - t) = BP(T - T_1 - C) + B\rho(T - T_1 - C)$$

сокращ[аю] по (1) — PCB

$$Ac = BP(T - T_1 - C) - PCB$$

$$\rho = \frac{Ac - PCB}{B(T - T_1 - C)}$$

[Лист № 2 перед стр. 20]

$SOCl^2$ с SO^3 и с SO^2

SO^2Cl^2

Не произойдет-ли $S^2O^4Cl^2$ дитионового хлорангидрида? SO^3 с Cl^2 не соед[иняется]? С J^2, с H^2, с озоном.

[Перед стр. 33—34]

Исслед[ование] Quinque о сцепл[ении] жидк[их] распл[авленных] тел. Jah[resber.] 1869.
если для pm = 1 то $H^2O = 2$
Соли CO^2 щелоч[ные], соли SO^3 щел...
Соли NO^3 и Cl щелоч. мед. = 1
Сахар, жир = 1
Br и J металлы = $^1/_2$

Pb, Sb, Bi = 1

Pt, Au, Ag, Cd, Sn, Cu = 2

Fe = 3 = Zn

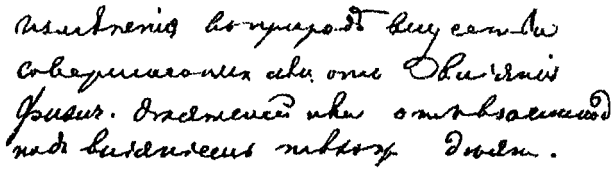
Сжимаемость Amaury et Descamps [Jah[resber.] 1869—41 [стр.].

Вода	15°	= 0.0000457	
Спир[т]	15[°]	0.0000911	
Эфи[р]	14°	[0].0001280	при 0° = [0.0001090]
CS^2	14[°]	[0.]0000635	
Hg	15[°]	0.00000187	

[Перед стр. 38]

перего[нял] в безв[оздушном] пространств[е]

[Перед стр. 69]



Изменения в природе вещества совершаются или от влияния физич[еских] деятелей, или от взаимнод[ействия] под влиянием тех же деят[елей].

[Перед стр. 77]

17 февр. 1869 г.

		Sr = 87	Ba = 137
F = 19	Cl = 35.5	Br = 80	J = 127
O = 16	S = 32	Se = 79	Te = 128
N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122
C = 12	Si = 28	Zr = 89	Sn = 118
H = 1	Be ?? 18	Cu = 63	Ag = 108
H = 1	Mg = 24	Zn = 65	Cd = 112
		Cu = 63	Ag = 108
Li = 7	Na = 23	K = 39	Rb = 85
	Al 27	Fe[=]56	Ce [=] 92

	Cu	Sr	Ba 137
23 Na	39 K	85 Rb	Cs 133
19 F	35 Cl	80 Br	J 127
16 O	32 S	79 Se	Te 128
14 N	31 P V_{51}	75 As	Sb 122
12 C	28 Si Ti_{50}		Sn 118

На стр. 77, 78, 79, 80 и 81 в списке простых тел к латинскому знаку элемента карандашом приписан атомный вес.

[Перед стр. 80]

Уд[ельные] объемы

Δ	Li	Na	K	Rb
	0.509	0.974	0.865	1.52
	Бунз[ен]	Г[ей] Л[юссак]	Тен[ар]	Бунз[ен]
	$v = 11.9$	23.7	45.1	56.2 почти = $= n \cdot 11.4$

Окт[ябрь]

S	Se	Fe
$v = 15.6$	16.6	20.7
$[\Delta =] 2.045$		$\Delta = 6.18$

Март

CoS	NiS	FeS	SO^3
Synparrot	Miller	Trolof	Buff
$v = 16.9$	17.6	18.4	44.2

P крас.	As	V	Sb	Bi
$v = 13.2$	13.1	13.3 из V^2O^3	18.1	21.43

Амм. 3.4 *v*
Чист[ый] граф[ит] 2.25
— крем[незем] 2.49

Броди V = 5.3
11.2
16.4

Cr	Mn	Fe	Ni	Ca	Ur	Cu
$v = 7.1$	6.7	7.1	6.7	6.7	6.5	7.1

Mg	Cd	Hg твер.	Zn
13.8	13.0	13.9	9,1

[Перед стр. 81]

Платинов[ые] металлы

$v = 9.15$

Mo W
v 11.2 11.1
Ag Au
Av = 10.2

Ca Sr Ba Pb
25.8 34.3 34.2 18.2

Be Al Th Ce
6.7 10.4 30.4 16.7

J
25.6

Li Be
11.9 6.7

Na Mg Al Si P S Cl
23.7 10 10.4 11.2 13.2 15.6

Ag Cd Sn Sb Te J
10.2 13.0 16.4 18.1 20.7 25.6

[Перед стр. 95]

Так как из $\left.\begin{matrix}KS\\B\end{matrix}\right\}$ A с J получ[ено]

$\begin{matrix}B\\S\\S\\B\end{matrix}\begin{matrix}A\\\\\\A\end{matrix}$ то надо испытать

$$\left.\begin{matrix}Cy\\KS\end{matrix}\right\rangle + \left.\begin{matrix}NaS\\Na\end{matrix}\right\rangle SO^2 + J^2 = \left.\begin{matrix}NaJ\\KJ\end{matrix}\right\rangle + \left.\begin{matrix}CyS\\NaS\end{matrix}\right\rangle SO^2 = NaCyS^3O^2$$

Так же

$$\left.\begin{matrix}NaS\\Na\end{matrix}\right\rangle + \left.\begin{matrix}NaS\\Cy\end{matrix}\right\rangle + J^2 = \left.\begin{matrix}NaS\\CyS\end{matrix}\right\rangle$$

Если взять меркаптиды Cl

[Перед стр. 95 (обратная сторона листа)]

CCl^4 предель[ное] не буд[ет] соед[иняться] с $POCl^3$, с PCl^5 и т. п.
$SiCl^4$ попроб[овать].

Вопрос о разных H в H^2SO^4 можно решить так. Получить из кислой соли HSO^3R кислоту HSO^3Et, а другую $EtSO^3H$.

Соли и кисл[оты] неодинаковы. Надо поду[мать], как это достигнуть.

[Перед стр. 96]

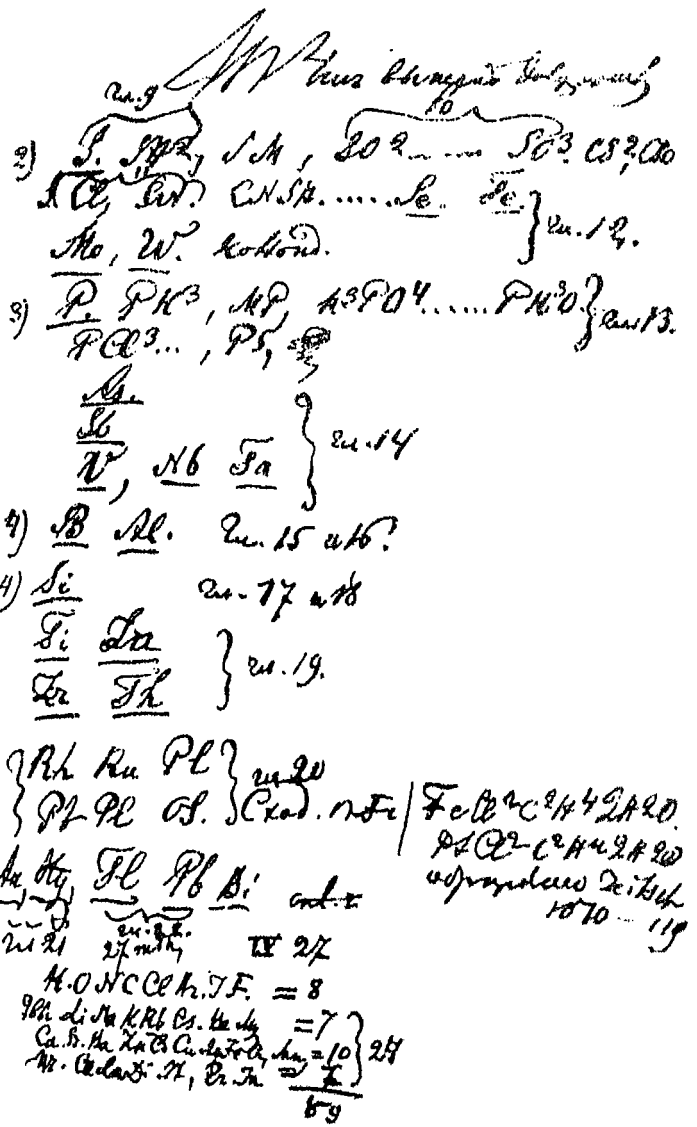
NO Пристлей знал уже
что флог. улучш. атмосф.
воздух, что горение на-
ходит до предела напр., он
узнал что порчу воздуха
можно определить NO и
получил обман
контроль свою этимъ
средствомъ. Онъ объяснял
флогист. Говоритъ что когда
пятна помощь. — воздухъ конц-
ентр. уже флогистонъ и т. д. — Знаетъ
отчего объем уменьшается до $\frac{1}{5}$.
Относительно O что Кр. О называетъ дефл-
огистир. воздух., значительно отвѣтъ раз
Лавуазье. NO это мд возд.
Часть воздуха также не содерж. CO, N
относительно флог.

NO Пристлей знал уже, что жив[отное] умир[ает] в запер-[том] воздухе, что горение идет до предела и пр., он узнал, что порчу воздуха можно определить по умень[шению] объема NO и как рад ...[одно слово неразб.] этому средству. Он объяснял флогист[оном]. Говорил, что когда нет поглощ[ения], воздух наполнен уже флогистоном — знал он, что объем уменьшается до $^1/_5$.

Он открыл O из HgO, назвав дефлогистир[ованный] воздух, знал что он в 5 раз более треб. NO, чем воздух.

Газы, в коих горение не соверш[ается], CO, N — считал насыщ[енными] флог[истоном].

Перед стр. 98]



В 4-ом выпуске долж[но] поме[стить]

гл. 9 10
S. SH^2, SM, SO^2.....SO^3. CS^2, CSO
11
2) SCl, SN, CNSp..... Se. Te. } гл. 12.
Mo, W. коллоид.

3) P. PH^3, MP, H^3PO^4 .....PH^3O } гл. 13.
PCl^3....., PS.

As
Sb
V, Nb, Ta } гл. 14.

4) B Al. гл. 15 и 16
гл. 17 и 18

4) Si
Ti In
Zr Th } гл. 19

Rh Ru Pl } гл. 20 | $FeCl^2 C^2 H^4 2H^2O$
Pt Pl* Os } сход[но]с Fe | $PtCl^2 C^2 H^4 2H^2O$

обр[атиться] прямо Zeitschr. 1870—119

Au, Hg, Tl, Pb, Bi
гл. 21 гл. 22

27 min IV 27

H O N C Cl Br J F = 8
...Li Na K Rb Cs Be Mg = 7
Ca Sr Ba Zn Cd Cu Ag Fe Cr Mn = 10 } 24
Ur Ce La Di It Er In = 7
59

* Повидимому, опечатка Ir.

[Перед стр. 99]

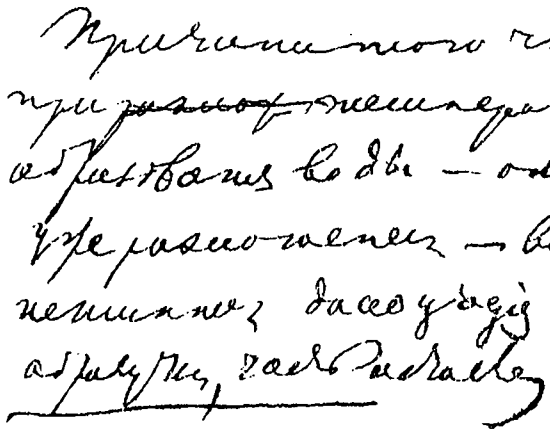
S = 8
SiC° = 2
P [=] 3
AsC° [=] 2
B [=] 1
Al [=] 1
Si [=] 3
SnC° [=] 2
PtC° [=] 2
AuC° [=] 3
27

I H O N C F Cl Br J = 8

II Li Na K Rb Cs Be Mg Ca
Sr Ba Ce La Di Yt Er
Zn Cd In Cu Ag Fe Co Ni
Mn Cr Ur
} = 26

гл. 9,10 11 ост[альные] S Se Te Mo W
гл. 13,14 P As Sb V Nb Ta
15,16 B Al_{27} Si_{28} Ti Zr Sn Th
Pl Rh Ru Pt Os Ir 20 = 29
19 63
Au Hg Pb Tl Bi
21 22 23 (30 печ. лист.)

[Перед стр. 102]



Причина того, что при температуре образования воды — она уже разлагается — вот истинная диссоциация — часть образуется, часть остается.

О коллоид[ном] сост[оянии] вещ[ества]. При SiO^2 о... [2 слова не разборч.] Fe^2O^3.

$$\begin{array}{l} Fe^4\,S^4\,As^2\,S^3 + 2Ag^8\,S^4\,As^2\,S^3 \\ Ag^{16}\,As^4\,S^{14} \\ Fe^4\,As^2\,S^7 \\ \hline Ag \end{array}$$

[Перед стр. 103]

Исследовать углеродистое железо, образующееся при... желтой соли, изучить его отнош[ение] к...

[Перед стр. 105]

Низшая степень окисления Al долж[на] быть синего цвета—оттого [называют] lapis lazuli, ultramarin.

[Перед стр. 106]

О камерных кристаллах в смысле допущения сульфоксила HSO^3.

Вольфр[ам] и Молиб[ден] и Уран??

Так как [они] аналоги S, то H^2W. Испыта[ть], сплавить с Na, Mg, Zn и др. и обработ[ать] кислотами, сплавы эти с C^2H^5J, чтоб получить $WEt^2 — WEt^6$.

Так же пробовать на манер Cr с HF и кислоты, и металлы. Определ[ить] колич[ество] тепла, отде[ляющегося] при переход[е] $RHWO^4$ в мета соли, коли[чество] тепла при прям[ом] смеш[ении] коллоид[ного] молиб[дена] и ...[2 слова нераз.] с разным колич[еством] щелочей. $MoCl^4$!!.

Получить какое либо их летучее соед[инение]!! MoO^3, раств[орить] в H^2O, испарить и сравн[ить] с мета кислотою. Оч[ень] важ[но] для реш[ения] об изомерии.

[Перед стр. 113]

Исследовать чистые тиосернистые щелоч[ные] металлы, а именно, не содержащие серноватистых солей — вероят[но] они с HCl дадут более прочные S^nH^2.

[Перед стр. 105]

Должно-ли
сернокислое калий
не надо брать долгать?!?
Na₂SO₄ + H₂O Вакуум-выпар.
прим. к ч. 420
мор. кам. отн. перекристал.
Вет сафр. кристаллы Na₂
недельки шелк. тер
порто ок.

Пушистые кристаллы
несут ли Na₂SO₄ сколько
долгой к.
Нитр Na₂SO₃
серовод Na₂SO₃
и
Na₂SO₄ ?
Сольвей Na₂SO₃ за ч. 420.
Нет. Это ОН перекрасно.

Дитионовая или серноватая кислота.

Не подобрали азотной??

$BaS^2O^6 + 2H^2O$ Гей — Лю[ссак]?.....

при низк[ой] $4H^2O$ Rammelsb[erg].

Марг[анцово] кал[иевой] соли не раскисля[ет]

Все содерж[ат] кристаллиз[ационную] воду.

Не даст ли мета пиро и орто солей.

Тритионовые соли не суть ли [производные] R^2OS соотв[етственно] азотистой к[ислоте]

напр[имер] $Na^2S^3O^6$

не равно ли $Na^3S^3O^6$

$\|$

$NaSO^2$?

Соль серебр[а] Ag^2SO^3 закл[ючает] H^2O.

Нечет. Это оч. интересно.

[Перед стр. 116]

Плотно[сть] паров $MoOCl^4$ [по] Бломстранду. Кипит ниже 100° 1857 г.

J, гальв[анический] ток и окиси дей[ствуют] на $\begin{matrix}K\\K\end{matrix}S$, образуя K^2S^2, спрашивается, не будет-ли так действовать озон, N^2O^3 и др[угие] окислители? Если от KSO^3K отнять их, то должна получ[иться] дитионовая кислота. Испытать и действие $AsCl^3$ на $KKSO^3$. Не получится-ли

$$As(KSO^3)^3 = P(KSO^3)^3,\ BSO^3K^{[3]} \text{ и т. п.}$$

Испытать $SiCl^4$ оче[нь] интер[есно].

$$SiCl^4 - Si(SO^3K)^4 \quad ??$$

Сульфазотные соли Фреми и Клауса суть дитионовые и им подобные с азот[ом] связ[анные].

[Перед стр. 117]

Cl^2S есть аналог H^2S и Cl^2O, отт[ого] долж[на содержать] серу кислота $HClS$. Из Cl^2S и H^2S она долж[на] происходить.

Хлористый тионил $SOCl^2$ не будет-ли окисляться, соединяться с серой или с Cl^2, Br^2, J^2, все интересно.

Определи[ть], что происходит сперва и потом при дей[ствии] $MnKO^4$ на $Na^2S^2O^3$ — тетра и из нее что?

$$\begin{matrix} KS(SO^3H) + CH^3J \\ \text{«} \quad + CH^2J(COHO) \end{matrix} = CH^2 \begin{matrix} SSO^3H \\ COHO \end{matrix}$$

Дит[ионовая] соль с K^2S = сернистой и серноватистой. Дитионовую $(SO^3H)^2 + Hg(CN)^2 = Hg[\ldots\ldots]$

[Перед стр. 121]

В ряде	Li	Be	B	C	N	O	F
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
	Na^2O	Mg^2O^2	Al^2O^3	Si^2O^4	P^2O^5	S^2O^6	Cl^2O^7

Гидраты истин[ные] все с O^4, а [с] водород[ом] обр[азуют]

NaH^7 MgH^6 AlH^5 SiH^4 PH^3 SH^2 ClH

гидраты

NaH^7O^4 MgH^6O^4 AlH^5O^4 SiH^4O^4 PH^3O^4 SH^2O^4 $ClHO^4$

с выделением воды будут крайние ангидриды:

—$3H^2O$	—$2H^2O$	—$2H^2O$	—$2H^2O$	—H^2O		
NaHO	MgO	$AlHO^2$	SiO^2	PHO^3		
Na(HO)	$Mg(HO)^2$	$Al(HO)^3$	$Si(HO)^4$	$P(HO)^5$	$S(HO)^6$	$Cl(HO)^7$
				—H^2O	—$2H^2O$	—$3H^2O$
NaH^7O^1	MgH^6O^4	AlH^5O^4	SiH^4O^4	PH^3O^4	SH^2O^4	$ClHO^4$
—$3H^2O$	—$2H^2O$	—H^2O				
NaHO	MgH^2O^2	AlH^3O^3				

[Перед стр. 124]

Писать

1) Об негодности корреспондир[ования] темпер[атуры]. О необх[одимости] срав[нить] темп[ературы].

2) Об объеме О по S, Se, Te и по общей группировке элементов.

3) Об отнош[ении] объем[ов] аналогич[еских] сост[инений].

4) О приведении к 0° от обык[новенной] темпер[атуры] органич[еских] веществ.

Много H — теряются кислот[ные] свойств[а]

CH^1 . . . . . ClH

Много O приобр[етаются] кисл[отные] свойства.

Cl^2O^3 уже кислота. K^2O — основ[ание].

Cl^2O^7 — кисл[ота]. R^2O^7 может быть слаб[ой] кис[лотой].

Этим опред[еляют] металл[ы] и металло[иды].

Испытать спос[обность] Di, Yt к окислен[ию] в прису[тствии] щелочей, тоже и Cl.

[Перед стр. 125]

Прибор для демонстрации закона Дюлонга и Пти.

Приме[рная] тепл[оемкость] для Au и Cu, Ag и Cu.

Действовать на Al^2Cl^6 хлором и водородом, дабы получ[ить] или $AlCl^4$ или $AlCl^2$!!!

H^2S с водой $SH^3(OH)$ щелочь

Испытать действие разных кислот: HJ, H^3PO^3, не будут ли соединяться?

Индий по наю и по уд[ельному] весу, не осажд[ает] . . . $InCl^3$ есть аналог Al^2O^3, сле[довательно], его формула] In^2O^3.

R. E. Meyer 1868 получ[ил] ук[сусную] соль, хор[ошо] кри-

ст[аллизующуюся], винная в жару разлаг[ается], In^2Cl летуча, сам индий нет.
$In^2Cl^6 5KCl 3H^2O$ — квадрат[ной] систем[ы].

Осажд[ается] из щелоч[ного] раствора при кип[ячении] с NH^4Cl.

Cl. Winkler Jahresb. 1867—260 [стр.]
$\Delta = 7.421$ Пай $= 37.813$
3

	Окись зеленая	113.439	7.421
In^7O^6	если ок. In^1O^3	39 229	15.2 = v
	$\frac{14}{3} In^2O^3$	7105	
		21250	

$In^{4^1/_3}O^6$ In^1O^5
In^6O^5 In^2O^2 In^2O^3

Соли Винклера.
$In^2(SO^4)^3$ $9H^2O$
$In^2(NO^3)^6$ $9H^2O$
$In^2(C^2O^4)^3$ $6H^2O$

Надо . . . . .
и квасцы

Если пай 75.6, то
тепл[оемкость] 0.083
если 113.4 = 0.055

[Перед стр. 128]

Так как выше абсолют[ной] температуры кипения пар не переходит в жидк[ость] ни при как[ом] давл[ении], то одним давлением нельзя достичь сгущения O, N, H — может быть об. темп[ература] выше абс[олютных], или температур сгущения. Для этого нужно силь[но] охлаждать.

Объемы соед[инений] N и P неизве[стны] ни разу. Нет NEt^3, PHO^3 и т. п. оч[ень] важ[но], сличить.

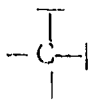
Фосфор с SO^3 и SO^2 .... что будет прод[олжением] окисл[ения].

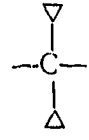
[Перед стр. 132]

Метавольфр[амовая] кисл[ота] Шейблера растворима и дает кристаллы. Равна-ли с Гремовской? Это ведь коллоид.

SO = CO получить кислоты с SO, напр[имер] C^6H^5SOHO, заменяя $CO^2 — SO^2$ в синтетических реакциях образования орг[анических] кислот — перегонять.

Если в C^6H^6 смотря относит[ельно] полож[ения] R и R могут быть три изомера, то и в болотном газе так же два, т. е. должны быть





CH^3CH^3
CH^2XCH^3

CH^2XCH^3
CH^3CH^2X

[Перед стр. 129]

Испытать: метафосфорная кислота не коллоид-ли — тогда разные формы солей ясно определятся, как гидро-гель, золь и т. п. Вероятно ортофос[форная] кристаллизу[ется].

Исследовать, что дел[ает] $AgNO^3$ с аммиачн[ой] солью и с разными кислыми соля[ми] и с самою фосф[орною] кислотою.

Если справедливо, что Na^3PO^4 водою разлагается, то диализом мож[но]..., а также испарением и охлаждением — щелочная реакция уменьшится. Из этого следует, что в разных колич[ествах] воды и при разных температурах H^3PO^4 с 3NaHO выделит разное колич[ество] тепла. При высших меньше, чем при низших.

[Перед стр. 133]

Подобно HSO^3 нужн[о] признать HWO^3. Образование гидрата будет или $HO(WHO^3) = H^2WO^4$ обык[новенная] воль-[фрамовая] к[ислота] или HO.

Испытать Na^2SO^4 с NaHO при избытке дает Na^3HSO^5...

Тоже с $Na^2S^2O^6$?? Не такова-ли и есть $CaSO^4H^2O = CaH^2SO^5$.

Надо пробовать P^2O^5 и P^2O^3 с $2C^6H^6$ должны произойти $2C^6H^5(PO^2) + H^2O \rightarrow$ — это будет-ли кислота??

[Перед стр. 147]

26 окт. 1870 г.

Рассу[ждения] след[ующего] рода.

Тип PX^5 более вероятен, чем PX^3 как предел, ибо нет различия между молеку[лярным] и атом[ным] соед[инением].

В этом смысле все соед[инения] фосф[ора] об[разуются] как соед[инения] углерода.

Из CH^4 чрез заме[ну] H — HO полу[чаем] все с C, так (. . . . . .)

$PX^5 — PH^4(HO) = PH^4J$

$PH^3(HO)^2 — H^2O = PH^3O = PEt^3O$

$PH^2(HO)^3 — H^2O = PH^2O(HO)$ одноос[новная] к[ислота]

$PH(HO)^4 — H^2O = PHO(HO)^2$ двуос[новная] к[ислота]

$P(HO)^5 — H^2O = PH(HO)^3$ трех[основная]

Поэтом[у] азотистая кисл[ота] аналог PHO^2, где H связ[ано] с P, соед[инение] RNO^2 есть соль $\overset{\diagup H}{\underset{\diagdown\!\!\diagdown O}{N{=}O}}$, след[овательно] из $KNO^2 + RJ = KJ + RNO^2$ = нитротелу = азотн[стому] эфиру.

Есть-ли различие между нитротелами и азотистыми эфирами??!!

Нужно получ[ить] CH^3NO^2 буд[ет] кислота и дей[ствием] на него азот[ной] кислотой — произойдет $CH(NO^2)^3$ нитрировать и бромир[овать] нитро-тел[а] жир[ного] ряд[а].

[Перед стр. 147]

Сличить PHO^3 из PH^3O^4 и P^2O^5. Первая, вероятно, из $P^2H^4O^7$ дае[т] $P^2H^2O^6$, вторая HPO^3 и первая (узнать) и дает с водою пиросоль, а вторая нет!!

Должно существовать для $POH(HO)^2$ фосфорис[тое] мета тело, не кислотное, $POHO$ — это будет ангидрид.

Испытать и [пр]окаливать PH^3O^3 или сперва на P^2O^3 дей[ствовать] водою.

NO^2K с C^6H^5Br долж[но]дать $C^6H^5NO^2$.

Для PJ отде[льно] с H^2O лучш[е] отно[шение] 1P и 13J, лучше меньше P, если PJ^3 оч[ень] сильно.

[Перед стр. 153]

Исследовать HJ на PH^3O^3.

P^2O^3. Что он дал с первыми колич[ествами] воды, как дей[ствует] на органич[еские] вещества, не соед[иняется] ли с NH^3?

CH^3NO^2 не соединяется ли с NH^3? Дей[ствие] на него Zn, Na, NaHg с H^2O и т. п., дей[ствие] на него HJ.

Дей[ствие] HJ на NO, N^2O, N^2O^4.

Пробовать Cl^2S с $H^2S = HClS \neq HClO$.

Заметьте, — что чаще, что легче, разнообразнее реагирует — самое легкое H. Тоже Au, Pt.

Слово сродство — прелесть и правда, различий нет, оно прогрессивно — соединяются не по сход[ству], а по различию.

Что происходит, когда PH^3O^2 восстановляют Ag, Cu^2O, Au — фосфористая или фосфорная, как идет реакция?

Судить можно по количеству употребленного реагента.

Действует-ли NO^2, NO, H^2S, HJ и т. п. Fe^2O^3, Mn^2O^7 и цел[ый] ряд других.

Соли окисл[а] церия с NH^3 — дол[жны] быть отлич[ны], ибо таков же характер как окиси кобаль[та] или платины.

Испытать закись азота как основной и как кислотный окисел? с KHO [на холоду] — растворы спирта?!

Должн[о] думать, что в AsH^3 и в SbH^3 — водород будет легко заме[щаться] металлами.

[Перед стр. 154]

Опыты с SbH^3 — должно быть будут хороши — HNO^3, NO^2 вер[но] будут разлагать. Как будет дей[ствовать] J, S, P??

HJ + P.—

Исследовать желтую окись фосфора — не квадрантная ли она, не слабое ли основание, не распадается ли на P и P^2O?

Пробовать сгустить SbH^3 и тогда чистый. Дей[ствие] $SbCl^3$ на PH^3, на напатырь.

Пробовать $SOCl^2$, не дает ли $SOCl^4$ или $SOHCl^3$?

Наши соображения о частичном весе минер[альных] вещ[еств] основаны: 1) на эквив[алентности] Cl—OH, Cl^2—O и т. п. 2) на допущ[ении] того, что формула этих прод[ук-

тов] = составу хлористых. 3) потому что четно-атом[ный] элем[ент] перех[одит] в нечетн[о]-атом[ный]. Но все это неверно. Если (. . . . . .)

$AlCl^3 — As^4O^6$

Отчего же нераств[оримый] Al^2F^6, переход[я] в раствор с HF, дает криолит $AlF^3 \cdot 3NaF$ здесь Al по мне 7-ат[омен].

VCl^4 тоже $VOCl^3$.

На CH^3NO^2 дей[ствуют] Br^2, KClO; NO^3H, смеси ее с сер[ною] кислотою, щелочами (не есть ли кислота) поверить этим путем $CH(NO^2)^3$.

Испытать дей[ствие] NO^2Ag на раз[ные] галоид[ные] соед[инения] CH^3J, RCHJ, RCJ, C^2H^5J и т. п., будет на первые дей[ствовать], на вторые нет — это различ[ие] нитро- и азотистых эфиров.

[Перед стр. 157]

Азотисто-аммиачн[ая] соль накаливанием дает H^2O и N^2, что станет делать фосфористо-аммиачная?

Действие[м] фосфористой кислоты на амидотела не получатся ли аналоги диазосоединений с заменою N — P.

Пробовать Sb дей[ствие на] NO^3H — должен гидроксиламин еще лучше, чем у олова. Тоже P, As.

Похлопотать об SnH^4 —

Сульфосоль RSO^3K и карбоксилову RCO^2K с азотистокал[иевой] солью KNO^2 не дает ли RNO^2. Напр[имер] бензой[ная] к[ислота] с KNO^2 не дает ли $C^6H^5NO^2$?

[Перед стр. 164]

Лед и поваренная соль оба ниже 0° в тверд[ом] виде, — а между тем образуют жидкий раствор.

Изучить при низ[кой] темпер[атуре] KCl — NaCl. Лед в спирте!!

Замечательно, что при +25° —30° на 100 частей воды приходится около 35—40 частей многих солей NaCl, $MgSO^4$, $BaCl^2$, KCl, KNO^3, Na^2SO^4.

Для других около 45° растворимость = почти 15 частям соли $KClO^3$, $Ba(NO^3)^2$, K^2SO^4.

[Перед стр. 165]

Думаю так: тела в жидк[ом] виде дают соед[инения] неопределенные, растворы, переход в твердый вид, определяемые соед[инения] с крист[аллизационною] водою. Если

бы снег с NaCl при низких темпер[атурах] действовал, то соед[инение] только $NaCl \cdot 10H^2O$.

При высшей это тело жидко и смешивается с водою. След[овательно], если выше темп[ературы] плавления происход[ит] реакция, может образов[аться] неопр[еделенное] хим[ическое] соед[инение], а ниже только определенное.

Сплав коего темп[ература] плавления . . . . . .

Сода с $10H^2O$, расплавляясь, выделяет кристаллы? квасцы нет??

Испытать действие сероводорода на $KHSO^3$, K^2SO^3, $K^2S^2O^3$, $K^2S^2O^6$ и т. п. дей[ствие] SO^2 на KHS и K^2S.

[Перед стр. 172]

Свод чисел теплоемкости

$n = 2$

	Ps	AV		Внутр. $= Ps - 4.8$
MgO = 40	9.8	3.64	11.0	5.0
LiCl = 42.5	12.0	2.0	21.2	7.2
NaCl = 58.5	12.5	2.1	27.2	7.7
KCl = 74.6	12.9	2.0	37.3	8.1
CuO = 79.4	11.3	6.2	12.8	6.5
ZnO = 81.2	10.1	5.6	15	5.3
CoS = 90.8	11.4	4.3	21	6.6
NiS = 90.8	11.6	5.3	17	6.8
ZnS = 97.2	12.0	4.0	24.3	7.2
CuCl = 98.9	13.7	3.5	28.0	8.9
KBr = 119.1	13.5	2.7	44.5	8.7
RbCl = 120.9	13.5			
AgCl = 143.5	13.1	5.4	26.3	8.3
KJ = 166.1	13.6	3.06	54.3	8.8
AgBr = 188	13.9	6.3	30.0	9.1
HgO = 216	11.2	11.1	18.4	6.4
PbO = 223	11.4	9.3	24.0	6.6
HgS = 232	11.9	8.1	28.5	7.1
AgJ = 235	14.5	5.3	43.8	9.7
HgCl = 235.5	12.3	7.0	33.6	7.5
PbS = 239	12.2	7.5	32.0	7.4
AsS = 107	11.9	3.55	32.0	7.1

Средняя вну[тренняя] раб[ота] = 5.9	6.7	8.0	7.3	8.8
Когда AO = 14.0	21.1	26.5	31.5	44.6
s. P = 10.7	11.5	12.8	12.1	13.6
$\sqrt[3]{V}$ = 2.41	2.76	2.98	3.16	3.54

Это выр[ажено] хорошо формулой $sP = \frac{2}{n} \cdot 2.4 + 2.46 \sqrt[3]{\frac{P}{\Delta}}$

[Перед стр. 173]

Если $Ps = 2.4n + F(p.\ \Delta n)$, то

$$F(p.\ \Delta n) = Ps - 2.4n$$

След[овательно], внутр[енняя] раб[ота] частицы возрастает с числом атомов, но не столь быстро, как число атом[ов].

$n =$	$\frac{Ps}{n} =$	$F(p\ \Delta n)$ вну[тренняя] раб[ота]
2	6.15	7.5
3	6.0	10.8
4	4.96	10.2
5	4.83	12.1
6	4.47	12.4
7	4.94	17.8
8	4.34	15.7
9	4.99	23.3
10	5.01	26.0
12	3.79	21
16	3.5	18
27	3.5	30
48	3.5	55

[Перед стр. 176]

Свод чисел теплоемкости

			$n = 3$	Δ	AV	Внутренняя работа $= Ps - 7.2$
Лед	$H^2O =$	18	8.5	0.918	19.6	1.3
	$SiO^2 =$	60	11.5	2.653	22.6	4.3
	$MnO^2 =$	87	13.8	4.8	18.1	6.6
	$SnO^2 =$	150	14.0	6.8	22.0	6.8
	$Cu^2O =$	142.8	15.9	5.7	25.0	8.7
	$FeS^2 =$	120	15.6	5.0	24	8.4
		мар.	16.0	4.7	27.6	8.8
	FeAsS =	163	16.5	6.11	26.7	9.3
	$CaF^2 =$	78	16.8	3.18	24.5	9.6
	$MoS^2 =$	160	17.1	4.6	34.8	9.9
	CoAsS =	166	17.8	6.25	26.5	10.6
	$MnCl^2 =$	126	18.0			
	$CaCl^2 =$	111	18.2	2.2	50.5	11.0
	$MgCl^2 =$	95	18.5	2.2	43.3	11.3
	$BaCl^2 =$	208	18.6	3.71	56.2	11.4
	$SrCl^2 =$	158.6	19.0	2.90	54.7	11.8
	$PbCl^2 =$	278	18.5	5.8	48.0	11.3
	$HgCl^2 =$	271	18.7	5.14	52.7	11.5
	$Ag^2S =$	248	18.5	7.2	34.4	11.3
	$Cu^2S =$	158.8				11.9
	$PbBr^2 =$	367	19.6	6.63	55.4	12.4
	$HgJ^2 =$	454	19.1	6.2	78.2	11.9
	$PbJ^2 =$	461	19.7	6.38	72.2	12.5

Кроме льда $sP = 3 \times 2.4 + 3\sqrt[3]{V}$

2 — 12 сред. $Ps =$	15.5	внут. раб. =	8.3	Сред. $V =$ 25.2	$\sqrt[3]{V} =$ 2.93
$CaCl^2 - PbCl^2$	18.6		11.4	50.5	3.69
ост[альные]	19.1		11.9	57.6	3.85

[Перед стр. 176]

Все числа, взятые послед[ними], средние, сперва прираст[ниваются] n, и близ P и V, потом прибли[жаются] к $\frac{Ps}{n}$ потом опять сред[ние], получ[ается] четыре ряда:

$\frac{Ps}{n}$	$\frac{V}{n}$	$\frac{P}{n}$	n	Ps сред.
3.25	5.92	11.40	17	194
4.24	7.74	25.56	7.2	184
5.13	9.10	29.76	6.5	193
6.18	15.87	82.20	3.4	279

Значит возрастает и с $\frac{V}{n}$, и с $\frac{P}{n}$, а с n умень[шается], больше всего изме[няется] с $\frac{V}{n}$, так как возрастает медленнее, чем $\frac{V}{n}$, то можно принять

$$\frac{P \cdot s}{n} = A + B\left(\frac{P}{n}\right)^x \left(\frac{V}{n}\right)^{\frac{1}{y}}$$

Можно сдел[ать] предполож[ение] простей[шее] . . . из полож[ения], теплое[мкость] простых тел постоянна

1) $P \cdot s = n \times 2.4 + anP^x\Delta^y$, тогда надо искать $P \cdot s - n \times 2.4$ и решать

2) $P \cdot s = n \times 2.4 + a \cdot n \cdot P^x \cdot \Delta^y \qquad \frac{P \cdot s - n \times 2.4}{n} = a \cdot P^x \Delta$

Вместо P и D мож[но] взять P и $\frac{P}{D}$.

3) $Ps = n \times 2.4 + an^x P^y V^z$, тогда, [общее выражение], след[овательно] $Ps - 2.4n = a \cdot n^x P^y V^z$.

Тогда бы следовало, однако, что при данном n попр[авка] = 1 будет опред[елять] отнош[ение] между P и Δ.

[Перед стр. 177]

P	Ps $n=4$	Δ	V
$WO^3=332$	18.5	6.1	38
$MO^3=144$	19.1	3.47	41.5
$CaFeS^2=183.4$	24	4.0	45.9
	$n=5$		
$B^2O^3=69.8$	16.6	1.83	38.1
$MgH^2O^2=58$	18.1	2.34	25.1
$CaSiO^3=116$	20.7	2.8	41.4?
$CaCO^3=100$	20.9	2.7 (3)	36.7
$SrCO^3=147.6$	21.4	3.61	40.9
$BaCO^3=197$	21.7	4.30	45.8
$PbCO^3=267$	21.1	6.44	41.5
$Al^2O^3=102.8$	22.3	3.9	26.4
$NaNO^3=85$	22	2.24	37.9
$KNO^3=101.1$	23.5	2.10	47.9
$NaPO^3=102$	22.1		
$AgNO^3=170$	24.4	4.34	39.0
$KClO^3=122.6$	23.8	2.35	52.2
$KAsO^3=162.1$	25.3		
$HgC^2N^2=262$	25.2	3.77	66.8
$Sb^2O^3=292$	26.3	5.6	52
$As^2O^3=198$	25.3	3.73	53.1
$As^2S^3=246$	27.8	3.46	71.1
$Fe^2O^3=160$	26.7	5.25	30.5
$Cr^2O^3=152.4$	27.4	5.21	29.2
$Bi^2O^3=168$	28.3	9.0	52.0
$Sb^2S^3=340$	29	4.7	72.3
$Bi^2S^3=516$	31.1	6.5	79.2

Если предположу, что внутренняя работа пропорциональна массе и обр[атно] пр[опорциональна] некоторой степени расстояний, то имею:

$$P\cdot s=2.4n+\frac{aP}{\sqrt{\frac{P^x}{\Delta^x}}}=2.4n+\frac{a\cdot P\cdot\Delta^{\frac{x}{3}}}{P^{\frac{x}{3}}}=$$

$$=2.4n+a\sqrt[3]{P^{3-x}\Delta^x}$$

$$A=P\cdot s-2.4n=a\sqrt[3]{P^{3-x}\Delta^x}=A$$

$$\lg A=\lg a+\frac{3-x}{3}\lg P+\frac{x}{3}\lg\Delta$$

Для простоты дел[а] это важно — пробую

$$\underbrace{3\lg A}_{K}=\underbrace{3\lg a+3[\lg P]}+x(\lg\Delta-\lg P)$$

Это называю B

Известковый шпат и арагонит	$P \cdot s$	V	P	$Ps - n \times 2.4$	$\frac{P \cdot s - n \times 2.4}{P} \cdot 100$	P^2
$CaCO^3$ среднее	20.6	35	100	8.6	8.60	8.6
NaCl сред[нее]	12.6	27	58.5	7.8	13.33	22.8
$HgCl^2$ сред[нее]	18.0	53	271	10.8	4.0	2
$3RK^2S^2O^8 \cdot 7H^2O$	111.0	200	427	36.6	8.57	
бура и др.	50.8	114	258	19.6	7.60	
Лед	8.5	20	18	1.3	7.22	

[Перед стр. 181]

$n = 6$ $Bmy = Ps - 14.4$

$NH^4Cl = 53.5$	20.0	1.52	35.8	5.6
$Na^2CO^3 = 106$	27	2.47	42.9	12.6
$K^2CO^3 = 138.2$	29	2.265	61.1	14.6
$SiZrO^4 = 181.6$	25	4.45	40.8	10.6
Lab[16–5] $KClO^4 = 138.6$	26.3	2.54	54.6	11.9
$KMnO^4 = 158.1$	28.3	2.71	58.3	13.9
$MgSO^4 = 120$	26.6	2.7	44.5	12.2
$CaSO^4 = 136$	24.2	2.94	46.2	9.8
$SrSO^4 = 183.6$	24.8	3.9	47.0	10.4
$BaSO^4 = 233$	25.2	4.45	52.9	10.8
$PbSO^4 = 303$	26	6.3	48	11.6
$PbCrO^4 = 323.2$	29.0	5.95	54.5	14.6
$PbMoO^4 = 367$	30.4	6.7	54.8	16.0
$CaWO^4 = 288$	27.9	6.0	48	13.5
$CuSO^4 = 159.4$	29.3?	3.55	45.0	14.9

$n = 7$

Испытать $MgAl^2O^4 = 142.8$	27.7	3.52	43.4	
$PbB^2O^4 = 292.8$	26.5			
$Na^2SO^4 = 142$	32.6	2.6?	54.6	
$KHSO^4 = 136.1$	33.2	2.16	62.9	
$K^2SO^4 = 174.2$	33.1	2.64	66.0	
$K^2CrO^4 = 194.4$	36.0	2.70	72.3	
$Fe^3O^4 = 232$	37?	5.1	45.5	
$ZnK^2Cl^4 = 285.4$	43.4			
$Na^2S^2O^3 = 158$	34.9			
$K^2S^2O^3 = 190.2$	37.5	2.59	73	

[Перед стр. 182]

Условия для зависимости Ps от $n \cdot P \cdot U$, след[овательно] при $n = 1$ Ps изме[няется] от 6 до 6.7, хотя P и V max при больш[ем] n, $\frac{Ps}{n}$ изменя[ется] от 2.4 до 5.0 при изме[нении] P и V

$$n = \infty; \qquad \frac{Ps}{n} = 2{,}4$$

при равных n Ps изменяется параллельно с изменением V и P, обыкновен[но] возраста[ние] всех трех величин.

Если n и V равны, то Ps возрастает вме[сте] с P.
Если n и P равны, то Ps » » « V.
Если P и V равны, то Ps уменьшается с n.

SO^3HCl с CNK

амиды тионовых кислот и нитрилы.

Нитрилы серной кислоты:

$SO^3HNH^2 - H^2O = SO^2HN$
$SO^2NH^2NH^2 - 2H^2O = SN^2$
$- H^2O = SONH^2N = SNONH^2$
$SO^2NH^3NH^3 - H^2O = SN^2H^4O$
$- 2H^2O = SN^2H^2 = SNNH^2$
SO^2NH^4OH
$SO^2NH^3H - H^2O = SONH$ кислот.
$SO^2NH^2HO - H^2O = SO^2NH$ кислот.

[Перед стр. 185]

$n = 8$

$KH^2PO^4 = 136.1$	28.3	2.40	56.7
$Ag^3PO^4 = 419$	37.5?		
$KH^2AsO^4 = 180.1$	31.5		
$CuSiO^3H^2O = 157$	28.7	3.2	47.8
$Mn^2O^3H^2O = 176$	31.0	4.33	40.6
$C^{\cdot\cdot}Cl^6 = 237$	42.2?	2.0?	118
$Cr^2Cl^6 = 317.4$	45.4	2.99	107.4

$n = 9$

	$C^2H^2BaO^4 = 277$	32.5				
	$N^2H^4O^3 = 80$	36.4	1.72	46.9		
	$SrN^2O^6 = 211.6$	38.3	22.89	73.18		
	$BaN^2O^6 = 261$	38	3.18	82.6		
	$PbN^2O^6 = 331$	36.4	4.58	72.3		
	$CaP^2O^6 = 198$	39.4				
	$BaCl^2.2H^2O = 244$	41.7	3.05	80.0		
	$PbK^2Cl^6 = 488.6$	55.2	3.59	136.1		
	$SnK^2Cl^6 = 409$	54.4				
$n = 10$	$AlNa^3F^6 = 210.4$	50.1	2.96	71.1	26.1	
$n = 11$	$K^2Cr^2O^7 = 294.6$	55	2.65	111.2	28.6	
$n = 12$	$BaCl^2O^6H^2O = 322$	50.6	3.05	105.5	28.8	21.8
	$CaSO^4\ 2H^2O = 172$	45	2.33	73.8	16.2	
$n = 13$	$AlKSi^3O^8 = 278.5$	51.0	2.60	107	19.8	
	$AlNaSi^3O^8 = 262.4$	49.9	2.63	100	18.7	
	$K^2B^4O^7 = 233.8$	51.4	1.74	134	20.2	
	$Na^2B^4O^7 = 201.6$	47				
	$Pb^3As^2O^8 = 899$	65.4				
$n = 14$	$C^4H^6O^4 = 118$	36.9	1.53	77.1	3.3	
$n = 15$	$N^2H^8SO^4 = 132$	46.2	1.72	76.7	10.2	

[Перед стр. 189]

$n = 16$	$C^4H^6O^6 = 150$	43.2	1.76	82.5	
	$C^4H^5KO^6 = 188.1$	48.3	1.96	96.0	
	$FeK^3C^6N^6 = 324.3$	76.7	1.83	180	
$n = 18$	$C^{10}H^8 = 128$	39.6	1.05	122	
$n = 19$	$C^4H^6O^6H^2O = 168$	53.6	1.69	100	
$n = 21$	$CaCl^26H^2O = 219$	75.6	1.61	135.8	
	$CuSO^45H^2O = 249.4$	75!?	2.26	110	
$n = 24$	$NiSO^46H^2O = 262.8$	82.3			
$n = 26$	$FeK^4Cy^63aq = 422.4$	118.3	1.95	216	55.9
$n = 27$	$C^6H^{14}O^6 = 182$	59.1	1.39	131	—3.3
	$FeSO^47H^2O = 278$	97?	1.90	146	
	$Mg = 246$	95?	1.68	146	
$n = 31$	$Zn = 267.2$	97?	2.00	143.6	
	$K^2MgS^2O^86K^2O = 402.2$	106.2	2.05	196	
	$Ni = 437$	107.1	2.12	206	
	$Zn = 443.4$	119.7	2.24	198	
$n = 43$	$NaB^4O^710H^2O = 381.6$	146.9	1.70	224	
$n = 44$	$Na^2HPO^412H^2O = 358$	146.1	1.586	226	
$n = 48$	$KAlS^2O^812H^2O = 474.5$	176.1	1.75	271	60.9
	$Cr = 489.3$	161.8	1.85	264	46.6
$n = 45$	$C^{12}H^{22}O^{11} = 342$	110?	1.6	214	2.0

[Перед стр. 186]

Испытать действие J на KHS, K^2S, COS и т. п. в растворах, должен происходить мно[госернистый] водород, ибо серноv[атистая] соль — тетрат[ионовая].

SH SO^3H

с J дает S^2

SO^3H SO^3H

$\begin{matrix}SO^3HCl\\SO^3HCl\end{matrix}$ на $S^2=\begin{matrix}SO^3HS\\SO^3HS\end{matrix}+Cl^2S$?? действ. COS на ди, три . . . . . тиокисл[оты].

Если мое представ[ление] о тионовых кислотах верно, (т. е. они суть дисульфосернист[ый] водород), то SH^2+SO^3 должен отв[ечать] сернов[атистой] соли: $SNa^2+SO^3=Na^2S^2O^3$; а в присут[ствии] J тетрасоль, а Na^2S^2 долж[ен] дать трит[ионовую] соль. Надо испытать еще $KHS+SO^3HCl$,

K^2S^2 и SO^3HCl и т. п.

Искать $\begin{matrix}COHO\\S\\SO^2HO\end{matrix}$

$\begin{matrix}COHO\\S\\COHO\end{matrix}$

$\begin{matrix}COHO\\S^2\\SO^2HO\end{matrix}$ и т. п.

Как K^2S соед[иняется] с JEt, так надо испытать соед[инения] тионовых солей с EtJ.

[Перед стр. 190]

$SO^3HCl+K^2SO^3$ долж[ны] дать, судя по раб[отам] Шпренг[а] (1868) KCl и KHS^2O^6, т. е. кислую соль сероватой кислоты.

Для тритионокислоты

$SCl^2+(K^2SO^3)^2=2KCl$

$\begin{matrix}KSO^3\\S\\KSO^3\end{matrix}$

Для тетра взять S^2Cl^3

Взять потом $AsCl^3$, $BoCl^3$, Cl^2O и т. п. Al^2Cl^6

Для ди[тионокислоты] надо взять просто Cl^2, т. е. надо пробовать J^2, Br^2 и т. п. на сухие.

Br, Cl с сух[им] $KKHS=BrKSO^3$. $\rightleftharpoons$ $C^6H^5COKSO^3$.

Сличить HPO^3 из P^2O^5 и H^3PO^4 — перв[ый] HPO^3, втор[ой] — $H^2P^2O^6$.

[Перед стр. 191]

Определить природу каменного угля, исследуя прод[укт] сухой перегонки (напр[имер], перегре[тым] паром) дерева и травы в разные периоды при разных сод[ержаниях] влаги и раз[ных] температурах, когда выдел[ятся] ук[азанная] кислота и аммиак. Если NH^3 под конец, то [это] важно. Бурые угли и торфы. Дей[ствие] перегре[того] пара на каменные угли.

Об топливе в России. Расчет прироста, привоз, выработка, потребление для стройки, изгородей, заводов на силу, для металлургич[еских] процессов, для желез[ных] дорог, для топки печей. Равно-ли приросту? Кизяк. Для дегтя корни, для кузниц, для раз[ного] мастерства.

Часть 2.

Гл. 1. Натрий. Na^2SO^4 две разл[ичные] соли: Na^2CO^3, кислая соль, NaHO, мыло, реакции, $NaNO^3$, метал[лический] Na.
Гл. 2. K, Li, Cs, Rb характер групп.
Гл. 3. Теплоемкость.

32. Гл. 4. Mg Ca. Sr. Ba. Be — 10 Fe, 3 Co, Ni, 5 Mn, 4 Cr

10 ф. = 45 л.

7 Гл. 5. Zn, Cd, In — Церий, гадоли[ний]

18 Гл. 6. Cu, Ag

30 Гл. 7 Fe Ni Co
Гл. 8 Mn. Cr. Ur

20 S. Sn

Гл. 9 S, O и др. Se Te
Гл. 10 P. V — № 6 Mo, Ta, W
Гл. 11 Sb. As. Bi — Pd, Rh, Ru
Гл. 12 B. Al — Pt, Ir, Os
Гл. 13 Si — Au, Hg. Pb. Tl. Bi
Гл. 14 Ti. Zr

[Перед стр. 1927]

Пропустить смесь $\left.\begin{matrix} CH^4 \\ C^2H^4 \\ C^2H^2 \end{matrix}\right\}$ с O и H / с CO^2

чрез накаленную трубку, делать неполные взрывы. Пары нефти с O: напр[имер] не будет-ли образовывать[ся] бензол из C^6H^{14} с O^3.

Его с озоном очень было бы хорошо и мож[ет] быть важно. Узнать, когда при неполном сгорании выделяется уголь и есть-ли он продукт разрушения предельных? То же с хлором ...[2 слова неразб.] отнимающими водород веществами. Способ Мичерлиха на этом и основан.

С углевод[ородами] $(CH^3)^{iv}$ $(CH^2)^{iii}$ $(CH)^{ii}$ C^{i}.

В предельных непременно есть CH^3. Все [углеводороды], где есть CH^3, те же реакции. Свой CH^3 [должен] давать спирт $CH^2(HO)$, свой алдегид CHO и кислоту COHO. В бенз[оле] нет.

Те, котор[ые] заклю[чают] CH^2.... ? где CH?

В бензоле нет-ли CH^2.

Исслед[овать] чистые соли хлорноват[истой] кислоты, прич[ем] щелочь с Cl^2O?

Действовать HF на P^2O^5, ибо Ludwig заметил действие. Приготовить безводную [HF] и [действовать] на C? ибо действует на Si и др?

Определить плотность HF!

Смотри Грем-Отто, Пелуз, Фреми.

Исследовать действие на иод и вообще JF долж[но] быть хорошо.

Аммиак, NHO^3 и NO и NO^2 должны образов[ывать] N^2.

HNO^3 с H^2S с Fe и укс[усной] кисл[отой].

$$NH^2R + R'NO^2 = RHO + N^2 + R'HO$$

чтобы узнать откуда берется водород ↖ ↘ азот[истый] эфир

или $RR'O + N^2 + H^2O$

[Перед стр. 195]

Узнать NO^2 (чистая) изменяет ли озоном[етрическую] бумажку. Так же NO^2, NO. Не даст ли их смесь и когда.

Не действует-ли смесь NO^2 и NO?

Не даст ли азот NHO^4 с перек[исью] водорода, с марг[анцевой] кислотой?

Исследовать растворимость Na^2SO^4 при наиб[ольшей] растворим[ости], не измен[яется] ли пай отношения?

$$Na^2SO^4 = 142$$

Насыщ. при 33° раств.

не содержится ли $\underbrace{Na^2SO^4 \cdot 10H^2O}_{322} + 6H^2O$?!

Или это не есть-ли просто $Na^2SO^4 \cdot 10H^2O$

Тогда эта соль долж[на] плавиться при 32°. Состав $Na^2SO^4 \cdot 10H^2O$ требует на 100 воды 78.89 соли, а Гей Люсс[ак] нашел 50.65 — неверно.

Опред[елить] Δ алебастра и ангидр[ита].

Перв[ый]. . . . . 2.5, втор[ой] 2.9. Опред[еление] поглощ. NH^3.

Не полимерное-ли состояние?

[Перед стр. 196]

Гей Люсс[ак] — 100 воды: на 1 пай NaCl

		m: на 58.5 NaCl	или на один пай NaCl
13°89	35.81 соли	воды 163.4	паев воды
16.90	35.88		9.07
59.93	37.14	157.5	
109.73	40.38	144.9	8.05
— 23.3			10

Na^2SO^4		на пай = 142
0°	5.02	паев воды
13.30	11.74	2828.7
25.05	28.11	
33.88	50.04	203.7 или 15.7 паев вод[ы]

!! Низшая степень окисления серы SO.

$SO^2 + C$; $SO^2 + CO$; $SO^2 + Zn$ пылью. Дей[ствие] ам[альгамы] натрия на SO^2 в растворе.

На слаб[ую] азот[ную] кислоту — цинковой пылью.

Изучить амиды сернистой кислоты, напр[имер], мочевину, [ее производные] $SO(NH^2)^2$, аммиачн[ые] соли. Не происходят ли-нитрилообраз[ные] соединения, напр[имер] SNHO, SNH и др.?

[Перед стр. 202]

Что при сухой перегонке чистой клетчатки образуется?
Попробовать алдегид бензойный с уксусным.
CO с алдегидами?
Попробовать присоединять CO^2 к кислотам в момент действия натрия.
С калориметром определить колич[ество] тепла, отде-[ляемого] при соед[инении] слаб[ого] раств[ора] кремнезема, бор[ной] кислот[ы], фосфорно[й] — проверка Томсона.
Хлористую серу исслед[овать].
Мочевину серную SN^2H^4O, ибо есть аналогия S и C.

H^2SO^3	H^2CO^3	
H^2SO^4	H^2CO^4	уголь
$H^2S^2O^3$	$H^2C^2O^3$	?
$H^2S^2O^6$	$C^2H^2O^6$	

[Перед стр. 206]

Действие Cl, Br и J на NO и NO^2
Действие пятихлористого фосфора на NO^3H.
Дей[ствие] S и J.
Получить разные соли... [1 слово неразб.] кислоты и исслед[овать] их.
Соли сернистой кислоты относительно диффузии.
Взять C^2H^4Cl или тому подоб[ные] металепсы этилена или ацетилена и соединить их с H^2SO^4, с HJ и т. п.
Должны [быть] гликолевые производные?

[Перед стр. 209]

Получить $CuSO^4 + H^2O$, ее с NH^3 и равновесие это наметил Грем?!
Так же $CuSO^4 \cdot 2H^2O$ с NH^3?
Сколько NH^3 поглот[ится] при низких температурах?
Разные степени гидратации поглотят-ли NH^3 сухой?
Сухой $FeSO^4$, $NiSO^4$ (?) и особ[енно] раз[личные] виды $MnSO^4$ с водой как будут относиться к сухому аммиаку?
Не будет-ли изомерности?

Уксу[сная] к[ислота], прибав[ленная] к раств[ору] $CoSO^4$, дает призм[атические] кристаллы, сперва жид[кий] раств[ор] оч[ень] интер[есно], а соль Ni худо.

Испытать двой[ные] соли, напр[имер] $CuSO^4 \cdot K^2SO^4$ относ[ительно] поглощ[ения] аммиака в безв[одном] сост[оянии].

Долж[но] так: в воздухе высуш[ить]

$$\left.\begin{matrix} CuSO^4 \\ NiSO^4 \end{matrix}\right\}, \text{ пропу[скать]} \left.\begin{matrix} \text{при } 220^\circ \\ \text{при } 150^\circ \end{matrix}\right\} \begin{matrix} H^2O \\ NH^3 \end{matrix},$$

пот[ому что] при обык[новенной] температуре, получ[ается] $CuSO^4(NH^3)4H^2O$ и все то же с Ni, Co.

[Перед стр. 210]

Уд[ельный] вес хромовых солей оч[ень] близ[ок] к уд[ельному] весу сернокислых, но по Гедекарту уд[ельный] вес весьма розн[ится]. $CrO^3 = 2.7$, а SO^3 по Бубр. 1.9

Определить вернее

Водяной насос, нагнетающий воздухом, где бы струи прерывались, и дей[ствующий] как Шпренген.* Было бы важно, п[отому] ч[то] потери живой силы не было бы и на высоту n можно бы поднять давлением воздуха $= n - m$.

[Перед стр. 220]

$CuSO^4 \cdot H^2O$ с NH^3 в сух[ом] виде

$CuSO^4 \cdot 2H^2O$ » »

будут-ли равны тем, кои получены уже?

То же проделать с марганц[овым] купоросом, дабы определить действие, пото[му что] он очень легко дает соли с раз[ным] колич[еством] воды. Определить погло[щение] HCl мед[ным] купоросом.

Грем назвал поглощ[ение] H металл[ом] окклюзией.

Палладий до 200 об[ъемов] H, если [Pd находится] на отр[ицательном] полюсе, где выделяется водород.

---

* В Швейцарии Шпренгенбруннен, снимок с которого имеется в альбомах путешествий Дмитрия Ивановича Менделеева в Архиве ЛГУ [*Прим.* М. Д. Менделеевой].

[Перед стр. 217]

Числа для теплоемкостей и произведений взяты из статьи Koppe Lieb. Ann. Suppl. III 1864—1865, стр. 292 и след.

1) Реньо дано предпочтение перед другими, если неизв[естны] причины.

2) Для таких сомнит[ельных] как магнит[ный] колчедан Fe^7S^8 не взято.

3) Сравни[ть] LiCl.....AgCl > для опред[еления] влия-[ния] веса [атомного].

[Перед стр. 220]

Теплоемкость соед[инений]

	[Атомн. вес]	[Удельная теплоемкость]	[Атомная теплоемкость]
AsS =	107	0.1111 N	= 11.9
CoS =	— 90.8	0.1251 R	= 11.4
FeS =	88	0.1357 R	= 11.9
HgS =	232	0.0512 R	= 11.9
NiS =	— 90.8	0.1281 R	= 11.6
PbS =	239	0.0509 R	= 12.2
SnS =	150	0.0837 R	= 12.6
ZnS =	— 97.2	0.1230 R	= 12.0
AgCl =	143.5	0.0911 R	= 13.1
HgCl =	235.5	0.0521 R	= 12.3
CuCl =	— 98.9	0.1383 R	= 13.7
KCl =	— 74.6	0.1730 R	= 12.9
LiCl =	— 42.5	0.2821 R	= 12.0
NaCl =	— 58.5	0.2140 Kp	= 12.5
RbCl =	— 120.9	0. 112 R	= 13.5
AgBr =	— 188	0.0739 R	= 13.9
KBr =	— 119.1	0.1132 R	= 13.5
AgJ =	235	0.0616 R	= 14.5
CuJ =	190.4	0.0687 R	= 13.1
KJ =	— 166.1	0.0819 R	= 13.6
CuO =	— 79.4	0.1420 R	= 11.3
HgO =	216	0.0518 R	= 11.2
MgO =	— 40	0.2439 R	= 9.8
PbO =	223	0.0512 R	= 11.4
ZnO =	— 81.2	0.1248 R	= 10.1

Сред. 12.3
из 25 [срезано]

[Перед стр. 223]

Теплоем[кость] соед[инений]

$Ag^2S = 248$	0.0746 R = 18.57		
$CoAsS = 166$	0.1070 N = 17.8 —		
$Cu^2S = 158.8$	0. 120 Kp = 19.1	Δ = 5.7	v = 27.5
$FeAsS = 163$	0.1012 N = 16.5		
мыш. колч.			
$FeS^2 = 120$	0.1301 R = 15.6	5.0 —	
	0.1332 N = 16.0	4.7 —	
$MoS^2 = 160$	0.1067 N = 17.1 —		
	0.1233 R = 19.7		
$SnS^2 = 182$	0.1193 R = 21.7		
$BaCl^2 = 208$	0.0896 R = 18.6 —		
$CaCl^2 = 111$	0.1642 R = 18.2	2.0	54.4
$HgCl^2 = 271$	0.0689 R = 18.7		
$MgCl^2 = 95$	0.1946 R = 18.5 —	d = 2.2	v = 44.1
$MnCl^2 = 126$	0.1425 R = 18.0 —		
$PbCl^2 = 278$	0.0664 R = 18.5 —		
$SrCl^2 = 158.6$	0.1199 R = 19.0 —		
$PbBr^2 = 367$	0.0533 R = 19.6 —		
$HgJ^2 = 454$	0.0420 R = 19.1 —		
$PbI^2 = 461$	0.0427 R = 19.7		
$CaF^2 = 78$	0.2149 R = 16.8 —		
$Cu^2O = 142.8$	0.111 Kp = 15.9 —		
H^2O лед = 18	0.474 R = 8.5 —		
$MnO^2 = 87$	0.159 Kp = 13.8 —		
$SiO^2 = 60$	0.1913 R = 11.5 —		
$SnO^2 = 150$	0.0933 R = 14.0 —		

Сред. из $25 = \frac{18.0}{3} = 6.0$

$TiO^2 = 82$	0.1703 R = 14.0	
Рутил	0.157 Kp = 12.9	
Брук[ит]	0.161 Kp = 13.2	

[Перед стр. 231]

Теплоем[кость] соед[инений]

$CuFeS^2 = 183.4$	0. 131 Kp = 24.2	
мед колч.	0.1289 N = 23.6	
$MoO^3 = 144$	0.1324 R = 19.1	Δ 3.47
$WO^3 = 232$	0.0798 R = 18.5	Δ 6.1
$KBO^2 = 82$	0.2048 R = 16.8	
$NaBO^2 = 65.9$	0.2571 R = 16.9	

Сред. из $6 = \frac{19.85}{4} = 4.96$

[Перед стр. 235]

Теплоемк[ость] соед[инений]

$As^2S^3 = 246$	×	0.1132 N	= 27.8	Δ = 3.4
$Bi^2S^3 = 516$	×	0.0600 R	= 31.1	
$Sb^2S^3 = 340$	×	0.0840 R	= 28.6	4.7
природ.		0.0907 N	= 30.8	
$MgO^2H^2 = 58$	×	0.312 Kp	= 18.1 ×	Av = 25.1
бруцит				
$Al^2O^3 = 102.8$		0.2173 R	= 22.3	
сапфир				
$As^2O^3 = 198$		0.1279 R	= 25.3 ×	Δ = 3.7 ??
$B^2O^3 = 69.8$		0.2374 R	= 16.6 ×	Δ = 1.8
$Bi^2O^3 = 468$		0.0605 R	= 28.3	
$Cr^2O^3 = 152.4$		0.1796 R	= 27.4	
$Fe^2O^3 = 160$		0.1670 R	= 26.7	
$Sb^2O^3 = 292$		0.0901 R	= 26.3	5.4
$BaCO^3 = 197$		0.1104 R	= 21.7	
витерит				
$CaCO^3 = 100$		0.2085 R	= 20.9 ×	2.7 v = 36.7
из...[1 слово				
неразборчиво]		0.2085 R	= 20.9 ×	
$PbCO^3 = 267$		0.0791 Kp	= 21.1 ×	
$SrCO^3 = 147.6$		0.1448 R	= 21.4	
стронц[ианит]			×	
$CaSiO^3 = 116$		0.178 Kp	= 20.7	
Волластонит			×	
$KAsO^3 = 162.1$		0.1563 R	= 25.3 ×	
$NaPO^3 = 102$		0. 217 Kp	= 22.1	
$AgNO^3 = 170$		0.1435 R	= 24.4	4.4 v = 39.0 ×
$KNO^3 = 101.1$		0.232 Kp	= 23.5	0.1 · 47.9 ×
$NaNO^3 = 85$		0.2782 R	= 23.6	(Kp 21.8) +
$KClO^3 = 122.6$		0. 194 Kp	= 23.8	2.3 v = 52.2
$HgC^2N^2 = 252$		0. 100 Kp	= 25.2	

Ср[еднее] из $25 = \frac{24.15}{5} = 4.83$

[Перед стр. 236]

Система элементов

Наши химич[еские] све[дения] сводятся к элемент[ам] — сокр[ащенно к] систем[е] элементов.

Твердого в этом есть най — и вот, утвердив это, достиг-[нуты]: естеств[енная] класс[ификация] и закон периодичности.

[Перед стр. 238]

Теплоемк[ости] R^6.

$NH^4Cl = 53.5$	0.373 Kp = 20.00		= 1.50 v	= 35.8
$SiZrO^4 = 181.6$	0.1456 R = 26. 4			
	0.132 Kp = 24. 0			
$K^2CO^3 = 138.2$	0.2162 R = 29. 9	(Kp 28.5)	2.26	= 61.1
$Na^2CO^3 = 106$	0.2728 R = 28. 9	(Kp 26.1)		
$Rb^2CO^3 = 230.8$	0.123 Kp = 28. 4			
$PbMoO^4 = 367$	0.0827 Kp = 30. 4		6.7	= 54.8
$CaWO^4 = 288$	0.0967 Kp = 27. 9			
шеелит				
$PbCrO^4 = 323.2$	0.090 Kp = 29. 0		5.95	= 54.5
$BaSO^4 = 233$	0.108 Kp = 25. 2		4.4	52.9
$CaSO^4 = 136$	0.178 Kp = 24. 2			
$CuSO^4 = 159.4$	0.184 Pp = 29. 3 ?		3.5	= 45.0
$MgSO^4 = 120$	0.2216 R = 26. 6		2.70 v	= 44.5
$PbSO^4 = 303$	0.0872 R = 26. 4	(Kp=25.1)		
$SrSO^4 = 183.6$	0.135 Kp = 24. 8			
целестин				
$KClO^4 = 138.6$	0.190 Kp = 26. 3			
$KMnO^4 = 158.1$	0.179 Kp = 26. 3			

Сред. из 17 $= \frac{26.8}{6} = 4.47$

Сравнить со стр. 305.

R^7

$ZnK^2Cl^4 = 285.4$	0.152 Kp = 43.4			
$Fe^3O^4 = 232$	0.1678 R = 38.9			
маг. жел.	0.156 Kp = 36.2			
$MgAl^2O^4 = 142.8$	0.194 Kp = 27.7			
$PbB^2O^4 = 292.8$	0.0905 R = 26.5			
$K^2CrO^4 = 194.4$	0.1851 R = 36.0		2.70	= 72.3
$KHSO^4 = 136.1$	0.244 Kp = 33.2		2.16	= 62.9
$K^2SO^4 = 174.2$	0.1901 R = 33.1			
$Na^2SO^4 = 142$	0.2312 R = 32.8	(Kp 32.2)		
$Na^2S^2O^3 = 158$	0.221 Pp = 34.9			
$K^2S^2O^3 = 190.2$	0.197 Pp = 37.5			

из 11 ср[еднее] $= \frac{34.57}{7} = 4.94$

[Перед стр. 247–248]

Воспламенение тлеющей лучины происходит даже в смеси 60 об[ъемов] N и 40 об[ъемов] O.

При взрыве не весь кислород сгорает сразу, ибо темпер[атура] такова, что вода при ней разлагается — идет скачками сперва на H_2O, буд[ет] $2H^2$ и O^2 отдельно.

Давление не достигает более 10 атм.

Теплo[емкости] R^5

$Cr^2Cl^6 = 317.4$	$0.143\ Kp = 45.4 \times 2.99 = 107.4$
$Mn^2O^3H^2O = 176$	$0.176\ Kp = 31.0$
$CuSiO^3H^2O = 157$	$0.182\ Kp = 28.7$

Dioptas

$KH^2AsO^4 = 180.1$	$0.175\ Kp = 31.5$
$Ag^3PO^4 = 419$	$0.0896\ Kp = 37.5$
$KH^2PO^4 = 136.1$	$0.208\ Kp = 28.3$
$C^2Cl^6 = 237$	$0.178\ Kp = 42.2$
	при $18 - 37°$
	от $18 - 43° = 0.194$
	$18 - 50° = 0.277$

Сред. из $7 = \frac{34.94}{8} = 4.37$

Теплоем[кости] R^9

$BaCl^22H^2O = 244$	$\times$	$0.171\ Kp = 41.7$	$3.05 = 80.0$
$PtK^2Cl^6 = 488.6$		$0.113\ Kp = 55.2$	$3.59 = 136.1$
$SnK^2Cl^6 = 409.2$		$0.133\ Kp = 54.2$	
$CaP^2O^6 = 198$		$0.1992\ R = 39.4$	
$N^2H^4O^3 = 80$		$0.455\ Kp = 36.4$	$\Delta\ 1.70\ v = 46.9$
$BaN^2O^6 = 261$		$0.1523\ R = 39.8$	$(Kp = 37.9)$
$PbN^2O^6 = 331$		$0.110\ Kp = 36.4$	$4.58 = 72.25$
$SrN^2O^6 = 211.6$		$0.181\ Kp = 38.3$	$2.89 = 73.18$
$C^2H^2BaO^4 = 227$		$0.143\ Kp = 32.5$	

Из 9 ср[еднее] $= \frac{44.9}{9} = 4.99$

[Перед стр. 250]

Тигли и приборы из Mg

Теплоемкость R^{10}

$AlNa^3F^6$ 210.4 × 0.238 = 50.1

криолит част. = 5.01

	Част. $\frac{ср}{n}$;	n = 11	n = 12	13	14	16
	Случ.	3	3	6	1	3
	Сред.	54.6	45.5	54.8	36.9	56.1
	Част.	= 4.96	3.79	4.44	2.63	3.5

11	$ZnK^2C^4N^4 = 247.4$	0.241 Kp = 59.6	
11	$Pb^2P^2O^7 = 588$	0.0821 R = 48.3	
n = 11	$K^2Cr^2O^7 = 294.6$	0.1894 R = 55.8	(Kp 54.8)
n = 12	$BaCl^2O^6H^2O = 322$	0.157 Kp = 50.6	
n = 12	$CaSO^42H^2O = 172$	0.259 Kp = 44.6	(N = 46.9)
n = 12	$PbB^4O^7 = 362.6$	0.1141 R = 41.4	
n = 13	$AlKSiO^8 = 278.5$	0.183 Kp = 51.0	
	ортоклаз		
	$AlNaSi^3O^8 = 262.4$	0.190 Kp = 49.9	
	$K^2B^4O^7 = 233.8$	0.2198 R = 51.4	
	$Na^2B^4O^7 = 201.6$	0.2382 R = 48.0	(Kp = 46.2)
	$Pb^3As^2O^8 = 899$	0.728 R = 65.4	для P = 64.7
	$K^4P^2O^7 = 330$	0.1910 R = 63.1	
n = 15	$N^2H^8SO^4 = 132$	0.350 Kp = 46.2	
n = 16	$FeK^3N^6C^6 = 329.3$	0.233 Kp = 76.7	
n = 18	$C^{10}H^8 = 128$	0.3096 A Alluard = 39.6	
		0°–20° = 0.32 20°–65° = 0.3249	
n = 14	$C^4H^6O^4 = 118$	0. 313 Kp = 36.9	
	ящ.		
n = 16	$C^4H^6O^6 = 150$	0. 288 Kp = 43.2	
n = 16	$C^4H^5KO^6 = 188.1$	0. 257 Kp = 48.3	

[Перед стр. 253]

Теплоем. более R^{20}

n = 21	$CaCl^26H^2O = 219$	0.345 Pr	= 75.6	1.61 = 175.8	
	$CuSO^45H^2O = 249.4$	0.285 Kp	= 71.1	(Pp = 78.8)	
n = 24	$NiSO^46H^2O = 262.8$	0.313 Kp	= 82.3		
n = 26	$FeK^4C^6N^63H^2O = 422.4$	0.280 Kp	= 118.3		
n = 26	$C^6H^{14}O^6$ мол. = 182	0.324 Kopp	= 59.1		
n = 27	$FeSO^47H^2O = 278$	0.346 Kp	= 96.2	(Pp=99.0)	част. 1.90=146
	$MgSO^47H^2O = 246$	0.362 Kp	= 89.1	(Pp = 100.1)	
				$\frac{11}{3.5} = 1.68 = 146$	
	$ZnSO^47H^2O = 287.2$	0.347 Pp	= 99.7	(Pp = 94.2)	2.03 = 141
n = 43	$Na^2B^4O^710H^2O = 381.6$	0.385 Kp	= 146.9		
n = 41	$Na^2HPO^412H^2O = 358$	0.408 Pr	= 146.1		
n = 31	$K^2MgS^2O^86H^2O = 402.2$	0.264 Kp	= 106.2		
	Ni 437	0.245 Kp	= 107.1		
	Zn 443.4	0.270 Kp	= 119.7		2.24 = 198
n = 48	$KAlS^2O^812H^2O = 474.5$	0.371 Kp	= 176.1		$\frac{Ps}{n} = 3.5$
	$KCr^2S^2O^812H^2O = 489.3$	0.324	= 161.8		
n = 45	$C^{12}H^{22}O^{11} = 342$	0.301 крист.	Kopp = 102.9		2.3
		342 амор.		117.0	

[Перед стр. 254]

Действовать как либо, чтобы Mn и Cl в $KMnO^4$ и $KClO^4$ заменить друг другом. Не получится-ли изомер хлор . . . . марганец.

Щелоч[ные] хромовые соли NH^4KCrO^4 выде[ляют] NH^3.

Нельзя-ли $NH^4KCr^2O^7$?

$CaCl^2$ с $K^2Cr^2O^7$ и др. в присутствии кислот.

Двой[ное] раз[ложение] $K^2Cr^2O^7$ и K^2CrO^4 с $PbSO^4$, $PbCO^3$, тож[е] для соли Ca, Sr, Ba.

Основной свинец и соли CrO^3 в разных обстоят[ельствах] CrF^6 вероятно CrO^2F^2?

Что происходит, когда Cr^2Cl^6 смеш[ать] с $K^2Cr^2O^7$?

CrO^2Cl^2 с Cl^2 дает твердое тело.

[Перед стр. 262]

Уд[ельный] вес K^2MnO^4?

Слич[ить] с Cr, S и др., Se, Te.

Сличить объемы CrO^3, SO^3 и др. и в солях.

Алдегид метиловый с водой = кристалл[ическое] соед[инение].

То же для глик[олевой] кисл[оты].

Дитионовая не дает осад[ков] ни с одним металл[ом]. Аналог азотной??

$$\left.\begin{matrix} H^2S^2O^6 \\ -{}^1/_2HSO^3 \end{matrix}\right\} \text{ не сгущ[ается].}$$

Сравн[ить] крист[аллические] фор[мы] соед[инений] с кр[исталлизационной] водой, соед[инения] с раз[ной] основ[ностью], не дают ли пиро и мета, объемы и уд[ельные] веса!!

[Перед стр. 265]

7 февр[аля] 1870 г. взято в трубку 2.82 $\left(\frac{1}{100}\text{нор.}\right)$ кристаллич[еской] (чуть выветривш[ейся]) $NiSO^4 \times 7H^2O$, в возд[ушной] ванне нагрев[ается] [до] 120—128°. дох[одит] даже до 140° — и протягивается бунзеновым аспир[атором] сухой воздух. Трубочка тарирована баночкой с дробью. В трубке на широком конце черта с трещинкой. Давление уменьшенное, но незначительно — для ускорения обезвожения.

В 7 ч. веч[ера] начал, в 9 взвесил = 1.88 г, масса снаружи (кусочки велики) зелено-желтая. Тогда же вновь в 10 часов взв.... = 1.775. В тех частях, к котор[ым] подходит сухой возд[ух], масса стала желтой, в остальных зеленовато-желтой, очень красивого цвета. Вероятно стала одноводной, потому что для одновод[ной] требуется 1.73, а взятая отчасти была выветрена.

В $10^1/_2$ прекр[атил], вода темп[ературы] 140°; вид не изменился, вес . . . . . 1.76. Очевидно, что вес почти уже постоянен.

8 янв[аря] суш[ил] [при] 140°, взв.....1.75 | вида не изменила | в 12 часов повыш[ение] темпер[атуры] дох[одило] до 250° и шло 2 часа. [Вес =] 1. 705 | 263 $NiSO^4 \cdot 6H^2O$ 155 без 108 воды

Пропускал еще час при 240°, не [наблюдая] умень[шения] веса, следовательно, потеря = 1.115 = была $NiSO^4 \cdot 6H^2O$, т. е. = 1.154, повтор[ил] вновь, прокалил, еще [до] 220° — -то же.

[Перед стр. 266]

Для уравнов[ешивания] той, в котор[ой] $NiO \cdot SO^3$ в стекл. таре одна дробь, а для 2-ой, где $CuSO^4$, взята пласти[на] олова 8 февр[аля].

В 6 часов взято $CuSO^4 \cdot 5H^2O$ 2. 44 г
Темп[ература] 230° в $8^1/_2$ час. был в[ес] 1. 56 г
в 10 часов » » 1.555 г

Пускаю в особ[ом] приборе аммиак из вод[ного] амм[иака], сушу чрез KHO. Масса синяя, сильно увелич[ивается] в объеме (все наполнило и место едва есть для прох[ождения] газа), сильно разогрелось (пост[авил] в воду) и столь деятельно погл[ощает] аммиак, что след[а] не выходит. Вес 2.38. Совер[шенно] сыпуч[ий] порошок.

Испытать $MnO^2 + N^2O^4$
амм[иак] и пот[ом] CO^2, буд[ет ли] отним[ать]?

[Перед стр. 269]

Тогда же (стр. [266] пропуск[ал] NH^3 чрез сухой $NiSO^4$ (1.705) и он сильно разогревается, но не изме[няется] в цвете, но что особенно разит[ельно]: явил[ся] пот. Не доказательство-ли страшно плотного удерж[ания] одн[ой] H^2O? Верны ли опред[еления] Мариньяка? Не $7H^2O$ ли, где он признает $6H^2O$, разница не в способе ли удержания воды? Результата ждать хорошего от текущего опыта нельзя, потому что в трубке влага. Не происходит ли она от прохожд[ения] водя[ного] пара? — не может быть, потому что слой KHO велик. А если верно, то важно: NH^3 вытесняет H^2O. Испытать над водным??? Изомеры будут. Получ[ено] много влаги, масса серо-фиол[етового] цвета (в конце, где вода), порош[ок], вес по удал[ении части] воды — 2.45. Это число ничего не показывает, очевидно, адсорбировалось сильно.

Грем пишет, что выше 179° теряет посл[едний] пай.

[Перед стр. 270]

Проделать все с $MnSO^3$
Co
Fe
Ag

Когда смешал паи $CuSO^4$ и K^2SO^4 в воде, то при нагревании осела основная соль, от кислоты все растворилось, на местах нагретых восстановление.

Нагрев с неб[ольшим] кол[ичеством] сер[ной] кисл[оты] — все раств[орилось] при охлаж[дении]. Отл[ичные] кристалл[ы]

$3.344\ CuSO^4 \cdot 8NH^3$ в пробир[ке] обли[ты] бензином. Испорчен.

[Перед стр. 276]

9 февр. 1870. Мед[ный] купорос голубой осажден и раств[орен] спиртом в мельчай[шие] кристаллы. Тара 9.623
+ 10.226
10.000
Нагрев. 240° (часть красн.)
вес соли 0.377, воды 0.226 = 5 паев??

Употреб[ляю] эту тару для дегидратации.
Вес тары надо пров[ерить] = 9.975

Соль голубого цвета кристаллизована из уксусной кислоты, вес 0.170

[Перед стр. 277]

Опред. Ni с NH^3.

Со стр. 273. Пропускаю воздух, возд[ействую] нагре[ванием] до 275°, вес 1.640. Значит при этой температуре теряет как NH^3, так и воду. Еще час около 260°—280°—1.63.

Так как всего взято было 2.82 соли, то потеря равна 1.19. Все-таки, для уверенн[ости] прокалил — на огне, вес 1.605. Потер[я] = 1.215.

След[овательно] соли $\frac{1.605}{155} = 10.3$, воды $\frac{1.215}{18} = 67.05$

Следовательно 6.6 воды. Вопрос о выветрив[ании], и тогда 7 или гигроск[опическая] и то[гда] $6H^2O$??

А форма была кристаллическая.

Обык[новенный] $NiSO^4 \cdot xH^2O$ квадр[атной системы] прокал[ил] в плат[иновой] чашке, тигель красный взял 28 г, чрез 2 часа, получ[ил] 15 с неб[ольшим] грамм, почти зна[чит] хорошо на 7 [частей] вод[ы].

Этой соли взято в широкую тару с медью 1.953 г.

Перестало проход[ить] 2.873

Значит при сушке разложилось и потому более не поглощает.

Порция, бывшая по проп[ускании] $NH^3 = 2.45$ (пот[ом]) после нового пропу[скания] вес сов[ершенно] тот же.

1.24 г медн[ого] куп[ороса] подвер[гаю] дей[ствию] NH^3.

[Перед стр. 279]

200 к. с. раствор[а], содер[жащего] 40 г $CuSO^4 \cdot 8H^2O$ с 75 к. с. крепк[ого] спир[та] уже мешают при слабом разогреве. № 1 при темпер[атуре] 45°.

При нагрев[е] до 75° остат[очная] масса выделила желтый осадок восстановленной закиси??

[Перед стр. 280]

1) 11 Февраля: Труб[а] с чертой 1.20
2) $CuSO^4 \cdot H^2O$ взято для опред[еления] содерж[ания] воды, получ[енной] при 120° из мед[ного] к[упороса].
Значит ровно 1 пай воды.
попр. об. т. NH^3 1.666

после пробы выкрист. при 235° 1.08

При обык[новенной] темпер[атуре] возд[уха] понем[ногу] отним[аем] NH^3 (вес с тарою свинц[овой] 1.25)

Голубого мелкого купороса, осажденного прибавкой куп[ороса] к спирту. Пыль } после выше 235°=0.776 г

3) Очевидно, что немного более? $CuSO^4 \cdot 5^1/_2 H^2O$, это от гигроск[опичности]

После 2-х часов пропу[скания] возд[уха] при 90—100°= =1.08

[при] 120° в воз. 1.08

Нагре[вание] [до] 120° — грязнозел[еного] цвета!!

220° тот же вес и зеленого;

160° яр[ко] зел[еного] 0.935!!

Голуб[ой] соли, осевшей из р[аствора] $CuSO^4$ с приб[авкой] 1.953.

4) [Из] спирта мелкие кристаллы в больш[ом количестве].

тара с медью, высушенная при 235° [=] 1.24

еще часа 3—230° все то же 1.76

После 3-х часов попр[обовать] при 220° = 0.920

2 ч[аса] при 240° = 0.910 [не] почер[нела]

$NiSO^4$ = 1.496

поправка на NH^3 1.870

6 паев NH^3

1) После 2-х часов пропу[скания] возд[уха] при 90—100° вес = 2.285 неравном[ерно] сверху бел[ый].

И снизу зеленов[атый] = 1 пай, еще 2 ч[аса] 120° = 2.14 слабозел[еный] 220° = 1.77 более — 160° = 1.780 чуть ф[иолетово] зеленов[атый]

4) Либих. прибор с $CuSO^4 \cdot H^2O$ взя[то] = 2.230

в конце $CuSO^4$ = 2.004

тара та же [стерто слово] с свинц[ом]

Вода выделяется, знач[ит] NH^3 заме[няет] H^2O.

Вода еще не вся улетела, вес 3.07, при 230 = 2.30 масса по остыв[ании] чрез[вычайно] ярк[ого] очень красив[ого] цвета.

Вероя[тно] $CuSO^4 \cdot 2NH^3$.....

[Перед стр. 282]

Из спирта в спирт = $CuSO^4 \cdot 5H^2O$ син[ий]

Мед[ный] куп[орос] при 120° = $CuSO^4 \cdot 4H^2O$ зеленов[атый] безвод[ный] 220° = $CuSO^4$ бесцв[етный] [1]

При обыкнов[енной] темпер[атуре] безв[одный] $CuSO^4 \cdot 5NH^3$ = фиол[етов].[2]

Это при 120° = $CuSO^4 \cdot 4NH^3$ темнофиол[етовый] не столь яркий. Не теряет в сух[ом] возд[ухе] NH^3, во влажн[ом] теряет.

Замеч[ено], что прямо синеет, а не зеленеет, реаг[ирует] на NH^3.

Оч[ень] важно!

Это при 120° $CuSO^4 \cdot 4NH^3$.

При 150° с трудом

160° } $CuSO^4 \cdot 2NH^3$ яркозелен[ый]
. . . . [1 слово неразборч.] CO^2
220° } цвет оч[ень] хор[оший] [3]

230° = все то ж[е], но цвет темнее тоже изме няется], но слабо.

$NiSO^4$ при +220° $NiSO^4 \cdot H^2O$ серого

270° $NiSO^4$ желт[ый]

При обык[новенной] $NiSO^4 \cdot 6NH^3$ слег[ка] фиол[етовый]

— 100° ?5? пары бесц[ветные]

— 120° $NiSO^4 \cdot 4NH^3$ слег[ка] бел[ые]

— 160° $NiSO^4 \cdot 2NH^3$ тот же

220° тоже

[Перед стр. 283]

12 фев[раля], пропу[скаю] амм[иак] чрез $CuSO^4$

1) Трубка с чертою зеленая = 1.0ь г $CuSO^4 \cdot 8NH^3$

$CuSO^4 \cdot 2NH^3$ была	1.666
прокалена до 165° вес —	1.315
до 185° вес	1.666

вновь вес 170° = 1.315 без сол[и] 0.776

2) Труб[ка] с зеленою $CuSO^4 \cdot 2NH^3$, вес 0.935

Дов[ожу] до 240° (тара свинц[овая] вес NH^3 1.187 но при

[1] Масса $CuSO^4 \cdot 5NH^3$ под микр[оскопом] аморфна, прозрачна, без следов кристаллов, пахнет ам[миаком].

[2] (признак оконч[ания] нагрев[ания] и рассыпания массы в мельч[айший] порошок).

[3] поглощ[ает] пары H^2O, расплывается.

пропу[скании] на холоду CO^2 вес = 1.188?!!! не изме[нился]. Повт[орил]. Тоже = 0.945, в атм. CO^2 = 0.945

3) Толстая тр[убка] с $NiSO^4 \cdot 2NH^3$ (бел[ая]) соль

больш[е] 240°	1.496
с NH^3	2.47
при 160°	1.780
	2.47

4) Труб[ка] потолще (тара с медью) $CoSO^4$ розовая

$CoSO^4$ розовая = 1.303

стала розовая. После поглощ. NH^3 . . . . = 2.138

[2 слова не разборч.]

ровно 6 паев

масса телесно розового цвета (.....), с новым колич[еством] воды бурого цвета; мут[ная] жид[кость], большой серый осад[ок], прибав[лена] H^2SO^4 — час = 0?!! жид[кость].

Отде[льно] взято 0.200 [г] $CoSO^4$ проп[ущен] NH^3, жид[кость] бурая, с NH^3 нет осадка.

по поглощении 0.323

еще NH^3 0.324 если 6, то долж[но быть] 0.322

5, — 0.310

пропу[скаю] воз[дух] при обыкн. темп.

3 часа 0.32

Проп[ускаю] воз[дух] при 190° — 0.230

= $1^1/_2$ [пая]

NH^3 удерж[ивается] легче Cu, чем Ni и Co. С NH^3 вновь оч[ень] сильно разогре[вается], пучится оп[ять] розовеет. = = 0.325

[Перед стр. 289]

На часовом стекле 1.50 г. $CuSO^4 + 5NH^3$ выстав[лены] под колокол.

Уже при взве[шивании] синий цвет становится, как у лазури, пурпурово красноватым, слышен сильный запах аммиака.

Приобрело фиолетово-матовый, а не блест[ящий] цве[т].

Чрез 2 дня = 1.525. Не окисляется-ли?? Нет. Пост. еще 1.520.

---

16 [го февраля] отсып[ано] на боль[шое] час[овое] стек[ло] тара трубоч[ка] = 1.18 чистой $CuSO^4 \cdot 5NH^3$. С сер[ной] кисл[отой] при взаим[одействии] из синей станов[ится] фиолетовой.

5 дней вес 1.175 (на возд[ухе] станов[ится] тотчас матовая. 1 марта = 1.18. Так что в сух[ом] возд[ухе] не тер[яет] NH^3.

Важно, что снова фиолетового [цвета].

Прямо из $CuSO^4 \cdot 5NH^3$ получ[ается] $CuSO^4 \cdot 2NH^3$ (зелен.), значит[ельное] колич[ество] и взято на часов[ое стекло] (кажется недост[аточно] прокалено).

Удив[ительное] умень[шение] в объеме. Прокалено. 5.28.

Стала фиолетового. Для испыт[ания] рассыпал рядом особо приготов[ленный] зеленый порошок 6.74. Эта проб[а] расплылась в жид[кость].

Часть и этой расплылась, поставил потом в кол[окол] над сер[ной] кислотой. Стала нерыхлой, неоднор[одной], спеклась, осталась $CuSO^4 \cdot 2NH^3 \cdot H^2O$, вес = 5.90.

Под микр[оскопом] смесь бесцв[етного] и оч[ень] красив[ого] синего прозр[ачного] вещ[ества].

$CoSO^4 \cdot 6NH^3$, пар[ы] NH^3, постав[лено] на часов[ое] стекло под водою. Из бледно розов[ого] стала темно фиолетов[ого], расплылась в жид[кость] красно бур[ого] цв[ета].

[Перед стр. 290]

Желез[ного] купороса крист[аллы] (тара с медью). При сушке, 2.43 около 190° (оч[ень] слаб[ая] струя воздуха), пожелтела часть.

Возвысив темп[ературу] до 230° вес = 1.455

след[овательно]
1.333
осталось меньше
(пая?)

В струю NH^3, не разогревается, тогда как поставленная за ним $CuSO^4$ оч[ень] сильно [разогревается]. Потом разогревается, хотя и слабо. В объеме возросло весьма значительно,

желтов[атая] масса 1.874
‖
Воды не выделилось! 0.42
‖
$3NH^3$

След[овательно], получ[аются] двой[ные] соли Cu, Ni и исп[ытание] их, так же HCl сухой.

Опред[елить] уд[ельный] вес.

[Перед стр. 292]

18 февр[аля] взято на часов[ое] стекло 1.285
(тара — стекло;) сос[тав]: $CuSO^4 \cdot 2NH^3$

Зеленого яркого цвета, над сер[ной] кисл[отой] еще ярче (малая проба над водой расплылась.) Вся масса расплыл[ась]. Поставле[на] 1-го мар[та] над сер[ной] кисл[отой].

Взято 0.92 $CuSO^4 \cdot 5NH^3$ обыкн[овенного] в струе сухого CO^2, потому что в первой пробе могла произ[ойти] ошибка от неверного соед[инения] прибора (проп[ускал] CO^2). Вес все таки не переменился.

Просыпал часть. Вес стал 0.890.

При 160° выде[ление] воды?!! Это значит взят был не чист[ый] $CuSO^4$, а $CuSO^4 \cdot H^2O$ или что другое???? При 160° = 0.715;

зеленая масс[а], но не ярко.

След[овательно], получится если [взять] $CuSO^4 \cdot 5NH^3$ — — $CuSO^4 \cdot 2NH^3$ г 0.67, что то, да не то Эту массу должно бросить. Прок[алил] [при] 285° = 0.66.

След[овательно] при 260° не теряет NH^3.

Масса сделалась только ярче — зеленее и больше никакого различия не заметно.

Значит: 1) Если в массе вода, [то] для получ[ения] $CuSO^4 \cdot 2NH^3$ треб[уется] вышеозн[аченная] темп[ература]; 2) нечистый зел[еный] цвет показ[ывает] содер[жание] еще нек[оторого] коли[чества] NH^3; 3) при 260° — $2NH^3$ не выделя[ются].

[Перед стр. 293]

Взято приг[отовленного] мною особо (едва ли чистый) $CuSO^4 \cdot 5NH^3$ в воде 0.68 г.

Прибав[лено] 5 $см^3$ H^2SO^4, тит[рую][1] и начинается муть, но жид[кость] еще фиолетовая, до 10 $см^3$ жид[кость] все фиолет[овая], а при 10 уже голубая, во все время образ[ования] — осадок, после 10 он видимо растворяется — ясно голубо-зеленый, при 14.8 все осветлело. След[овательно], всего NH^3 содерж[ится] 0.229 г, а в 0.68 г $CuSO^4 \cdot NH^3$ сод[ержится] NH^3 0.236.

Взята вся зеленая $CuSO^4 \cdot 2NH^3$. 0.94.

---

[1] Титр = 100 $см^3$ насыщ[енных] 4.761 г Na^2CO^3. SO^3 в 100 $см^3$ 3.593 SO^3. След[овательно], 100 $см^3$ насыщ[енных] частей NH^3 1.527.

Израсход[овано] 10.5 см³ SO^3, след[овательно], NH^3 0.1603, а след[ует] 0.165. (Замечательно, что цвет остался зеленым), а у пер[вого] синий (хотя я пот[ом] и приб[авил] SO^3).

Раств[ор] $CuSO^4 \cdot 5NH^3$ с CO^2 выдел[яет] осадок. Исследовать.

[Перед стр. 296]

Взята дв[ойная] соль $CuSO^4 \cdot K^2SO^4 \cdot 6H^2O$ 1.805 в тр[убку] с малой газоп[ропускаемостью], (тара свинец), крист[аллы] мелк[ие], голубые, получ[аются] прямо отделением. 140°—170° (а может и раньше) выдел[яет] воду, получ[ается] смесь белого и зелено[го] вещества!! Поднял темпер[атуру] еще выше, достиг 220° 1.345

нет воды 1.405

Для посылу еще 3.6 см³ SO^3 = 0.55 [см³] NH^3 а по весу прямо 0.060 [г] NH^3	проп[ускал] NH^3, не нагрев[ая]; почти не погл[ощается], белые места отчасти исчезли, при нагрев[ании] и др[угая] проба дала пеструю массу.	равно присоед. же $CuSO^4$, K^2SO^4 пай NH^3?

Если к $CuSO^4$ приб[авить] избы[ток] спирт[а] — осадок проце[дить], собрать, еще спиртом промы[ть] и пром[ыть] эфиром, палочки соверш[енно] ровные и в процежен[ном] тоже ясная кристалл[изация].

Поставил суш[ить] под кол[окол] с сер[ной] кислот[ой]

Взято голуб[ого] $CuSO^4$ [и] 2 или 1 NH^3 0.63 г (стр. 304). Титр[ую]. Израсх[одовано] 4.0 к. с. сер[ной] кис[лоты] = 0.061 NH^3!! для $CuSO^4 \cdot NH^3$ требуется 0.061 NH^3.

След[овательно] $CuSO^4 \cdot NH^3$ при 290°. След[овательно], спрашивается и безводная не дает ли то же, повторить!

[Перед стр. 297]

долж[но] $CuSO^4$ $4NH^3$??? анализ пров[еденный] Коппе.	1) 21 фев[раля] высу[шил] над сер[ной] к[ислотой] $CuSO^4 \cdot 4NH^3 \cdot H^2O$ (осаж[дал] спир[том] блест[ящие] призм[ы] меди) 1.86, (то же?) со свинц[ом] 110° (выде[ляется] вода ясно) 120° — много воды — зеленое образовалось только в самом начале и то может быть

от мгновен[ного] возв[ышения] темп[ературы] — масса синяя.

Чрез час 1.70. Часть позеленела, остальн[ая] фиолет[овая]. След[овательно], теряет сперва H^2O, остается $CuSO^4 \cdot 4NH^3$. При 140 совер[шенно] ярк[о] зеленое, нагрев[ание] до 160° = = 1.466 = $CuSO^4 \cdot 2NH^3$!!

До 200° — 6 часов; 1.46 — оч[ень] ярко зелен[ые], целую ночь до 200° — 1.46, при 250° — 1.335 = $CuSO^4 \cdot NH^3$!!

еще 2 часа тоже NH^3.

2) Этого же взято 2.64 г для анал[иза] титр[овано], около 10—12 появил[ась] первая муть, около 24 [см³] начал[ся] синий цвет и явился зелен[ый] осадок, кажется max осадка (для опред[еления] кол[ичества] NH^3 потреб[овалось] всего 47 см³ SO^3 = 0.719 NH^3. Соотве[тственно] равно

$CuSO^4 \cdot 4NH^3 \cdot H^2O$!! пай = 245.4

3) На часов[ом] стекле (его же 2.066 под кол[околом] над сер[ной] кислотою, а на бумаж[ке] (новая) для опред[еления] ст[епени] сухости.

После 6 дней 2.052, след[овательно], $CuSO^4 \cdot (NH^3)^4 \cdot H^2O$ не тер[яет] при об[ыкновенной] темпе[ратуре] H^2O и содер[жит] (мой) обр[азец] мало.

№. Зеленое вверху, внизу уже белое, вер[оятно] $CuSO^4$, титрую (все то же) 1.335 = 9.5 см³ сер[ной] к[ислоты] = = 0.130 NH^3 = $CuSO^4 \cdot NH^3$. Часть металл[ической] меди.

[Перед стр. 304]

1 марта.

Труб[ка] с черт[ой]; тар[а] бум[ага], высуш[ено] при 80° 1.13 г.

Хлоральгидрата в тр[убке] (тара мед[ная]) 2.32 г.

Стало тотчас от сухого NH^3 жид[кое] масло, чуть нагрелось, стали было появляться кристаллы, но остановились. Он изомер трихлорукс[усной] кис[лоты], а соед[инение] изомер[но] трихлорук[сусному] ам[монию].

Пай хлоргид[рата] = 165.5. След[овательно], если NH^3 присоед[иняется] — то вес 0.238 г.

Дей[ствительный] вес 1.60 г — улетело. Затем оч[ень] немн[ого] кристаллов в смеси с NaCl не застыл[и].

---

2 март[а]. Взято $CaSO^4$ (безв[одный] сл[або] прок[аленный]) тара свинец, труб[ка] без черты) 1.46 то же пост[оянен],

после проп[ускания] ам[миака], след[овательно], гипс NH^3 не поглощ[ает].

В новой кривой тр[убке] (тара труб[ка] с дробью) $CaSO^4$ безв[одной] взято $\frac{2.63\text{ г.}}{1.654}$ После погл[ощения] $\frac{4.02}{8.2\,|\,5}$ $\frac{}{1.64}$

[Перед стр. 305]

При пропу[скании] NH^3 чрез синий спирт. раств[ор] $CoCl^2$ сперва синий осадок, потом, когда густо[та] массы дойд[ет] до max — розовый. Тогда только начинает замечаться нагревание и тогда по поверх[ности] жидк[ости] появля[ется] бурая жидкость. Нагрев[ание] сильное при конце, потом NH^3 .... [1 слово неразборч.]

Взято $CoSO^4 \cdot 5NH^3 = 5.58$ г
полу[чается] $CoSO^4 \cdot 2NH^3 = 4.50$ г

!! $CoCl^2$, $CoSO^4$ смоч[ен] HCl зелен.
!! раств. как спирт. Отли[чно].
N^2O^5, SO^3 не дают ост[атка] розов[ого].

[Перед стр. 307]

Дей[ствуют] SO^3, N^2O^5 и др[угими] на AgCl, $PbCl^2$, и др. CuCl, CrO^2Cl^2, сход[ен] с SO^2Cl^2, SO^3 с CrO^3, K^2SO^4 с K^2CrO^4 и физически, и химически. Отчего же CrO^2 и SO^2 столь несхожи?

Но разность основ[ана] на том, что SO^3 соед[иняется] с H^2O, а CrO^2 нет и ее соли тоже.

CH^4 и C^2H^5 заменить H—HO, получ[аются] и кислоты, и спирты, и алдегиды. Так происх[одит] щав[елевая] кисл[ота] с $2H^2O$, это объясняет присоед[инение] крист[аллизационной] воды. Это связывается с идеей кристаллизационного аммиака.

Получить $CrO^3 \cdot HCl$ и амиды CrO^3

Флогистон считают невер[ным], а он такое же право. Вообразим простр[анство] без действ[ия] тяж[ести], реакц[ия] совер[шается], а весу нет... [1 слово неразборч.] то же прояв[ление] сил, как и выд[еление]. Все одно.

[Перед стр. 311]

Исследовать $CrCl^2$ относит[ельно] соед[инения] с NH^3 и кобальтиаки

Так же HCl?

Окислы хрома разные — гидраты, соответ[ственно] с хром[овыми] аммиаками и разные хлороокиси.

Реагировать $AgNO^3$ с розов[ым] и синим (в спир[товом] раств[оре]). $CoCl^2$ — весь-ли хлор осядет.

[Перед стр. 319]

Fox Ozon and Ahozon

London 1873.

[Перед стр. 339]

NH^3, NiO с Ni чтоб[ы] получ[ить] Ni^2O
и с O, чтоб[ы] получ[ить] NiO^2
То же с ZnO
SnO
PbO
и др.

[Перед стр. 355]

7 Января 1860 г. K^2SO^3 дает осадок белый тотчас, но KNO^2, сод[ержащий] много CO^3HK, с $NaHSO^3$ дает CO^2 много (неск[олько] др. газов?) шипит, а потом нагревается, выд[еляя] крист[аллы], раств[оримые] в воде и име[ющие] сред[нюю] реакцию, мелкие блест[ящие] призмы.

Если KNO^2, влив в $KHSO^3$, сме[шать] со щелочью, то сперва нет шип[ения], а потом есть, а если обратно, то тотчас есть.

12 Января. В колбочку взято 21.2 ($= {}^1/_5$ пая $= 106$) прокал[енной] соды (аппарат тарирован с затычками) с водой (тара особо в стакане) рав[на] 105 г. | для опред[еления] не образуется ли $Na^2CO^3 \cdot H^2SO^3$

след[овательно] воды 83.8 г. ($= Na^2CO^3 + 23H^2O$ около).

При самом начале стал выде[ляться] CO^2, но мало! Когда газа SO^2 довольно поглотилось, выделились кристаллы (*A*), а жидкость стала выделять обильно, особенно когда вылита, CO^2. Оч[ень] сильно. Кристаллы (*A*) содер[жат] одновременно и SO^2, и CO^2.

Думаю $Na^2H^2CO^3SO^3$. Смешиваю $NaHCO^3$ с $NaHSO^3$ — тотчас шипение и кристаллов нет, смесь с Na^2CO^3 то же тотчас выделя[ет] CO^2. Можно думать, что не то.

Раствор KNO^3 (с $KHCO^3$) под микроск[опом] $KHSO^3$ дает сперва чудные кристаллы, совершенно в виде магнитной стрелки на краях, а с другого края волосяные оч[ень] мелкие. Очень важно, что три.

[Перед стр. 356]

Смесь KNO^3 с $HKSO^3$ нагревается оч[ень] значительно. В другой пробе под микроскопом наблюд. те же кристаллики (повсюду) стрельчатые (№ 1), волос[ков] (№ 2) нет, есть столбцев[ые] (№ 3), а есть пучки ——— больше ростом № 1, рядом с ними и совершенно другого сорта, это № 4. № 3 и 4 с того края, где были капли KNO^3, вероятно эти заключ[ают] более KNO^3. № 4, очевид[но] = № 3 и по размер[ам], только груп[пируются] вместе.

1 $см^3$ $HKSO^3$ с раз[личным] колич[еством] раств[ора] KNO^3 после разбав[ления] в 3 раза водой. Лучшие кристаллы, когда на 1 $см^3$ H^2SO^3 с прим[еняется] $^1/_4$ $см^3$ KNO^3. След[овательно] $^1/_{12}$ $см^3$, тогда и нагрев[ание] сильнее, и кристалл[ы] полнее.

[К стр. 342]

Интересно выяснение окислов Zn, Mg, B, Cu, Pb, Ag, Hg при кристаллизации (очень вероятно), основано ли на виде ступени окисления хромовой Ag_2O, CuO, Fe_2O_3 соответствующие ли закисям и соответственный кратный состав, будущ. образовать SnO_2, SnO, PbO, PbO_2, CuO про. Ag_2O, HgO, ZnO(?), SnO_2 и пр. Конечно будущ. годы?? NO интересно исследовать на растворы металлов окисл.

[Перед стр. 342]

Испытать вытеснение окислов, напр[имер] Zn, Mg, Cd, Cu, Pb, Ag, Hg и др. нерастворимых (очень важн[ое] обстоя-[тельство]) особенно имея в виду степень окисления.

Порядок Ag^2O, Cu^2O^2, Fe^2O^3 едва ли сохранится в закисях и в присутствии щелочей едва-ли не будет обратный.

SnO^2, SnO, PbO, PbO^2, CuO и др., Al^2O^3 в KHO, $Zn(HO)^2$, SnO^2 и др.

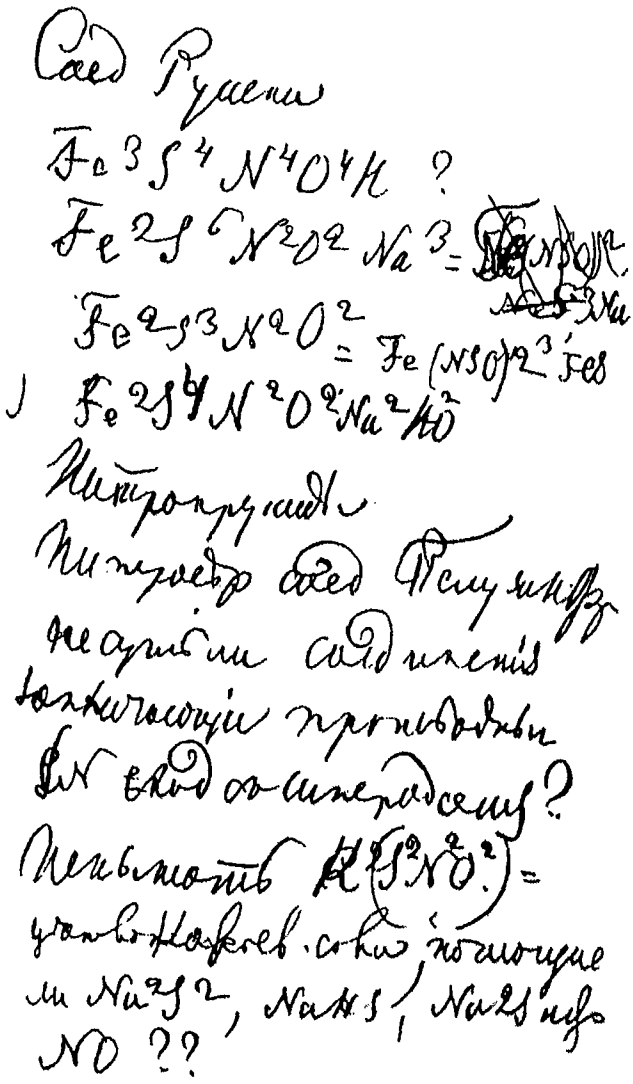
Как здесь будут газы??

NO испытать в щелочах на растворы металлич[еских] окисей.

[Перед стр. 371]

Изучить разложение уксус[но]калиевой соли угольной, сернист[ой] и др. кислотами при раз[ных] конц[ентрациях]. Средняя-ли соль получается?

[Перед стр. 373]



[Перед стр. 373]

Соед. Руссена

$Fe^3S^4N^4O^4H$?

$Fe^2S^6N^2O^2Na^3$ [Зачеркнуто].

$Fe^2S^3N^2O^2 = Fe(NSO)^2\ ^3FeS$

$Fe^2S^4N^2O^2Na^2H^2O$

Нитропруссиды

Нитросер[нистые] соед[инения] Пелуза и Фр[еми] не суть ли соединения, заключающие производные CN, сход[ные] с синеродом?

Испытать $K^2(S^2N^2O^2) =$

циановокалиев[ые] соли поглощаю[т] ли Na^2S^2, NaHS, Na^2S и др.

NO??

[Перед стр. 381]

Надо испытать приготов[ление] KCN и KCNO, и $Ca(CN)^2$, если KHO, $Ca(OH)^2$ с углем и пропускать азот. В воздухе это будет, когда взяты продукты горения. Едва-ли подмесь CO не благоприятств[ует], потому что в доменных печах много KCN.

Это и будет ассимилирование азота воздуха.

KCN с CO^2 попробовать.

[Перед стр. 382]

Если 1 об[ъем] N, 3 об[ъема] H сме[шать] и приб[авить] 2 объ[ема] HCl, пропу[стить] ряд искр, то образуется нашатырь. Девилль!!

Из CO^2 при этом полу[чается] CO + O, если O поглощать, все превращ[ается] в CO.

Из CO полу[чается] C и CO^2. Если CO^2 поглощ[ать], все пропадает.

KHS и K^2S с P, с N^2O, NO и N^2O^3

SCN!!

$$HgCy^2 + S^2 =$$

Альдегиды с N^2O

Серноват[истые] соли, эфиры.

$K^2S^2O^3$, $K^2S^3O^4$, . . . O^5

$$Na^2S^2O^3 + 2NaHO = Na^2SO^4 + Na^2S + H^2O$$

[Перед стр. 385]

Химич[еские] соед[инения] постоя[нны] при высоких темпер[атурах] образов[ания] окислов некотор[ые].

Другие только при низких: кр[исталлизационная] вода сплавы, соли.

$K^2Cu(SO^4)^2 \cdot 5H^2O$ | 441.4 $\quad CuSO^4$ с $5NH^3 = 244.4$

Вод[ород] 1.08

Пай

$CuSO^4 \cdot 5H^2O = 249.4$

$-CuSO^4 = 159.4$

$CuSO^4 \cdot 2H^2O = 195.4$

$CuSO^4 \cdot H^2O = 177.4$

$NiSO^4 - 155$

$+7H^2O\ [=] 281$

$6NH^3\ [=] 102$

$5NH^3 = 85$

$4NH^3 = 68$

$2NH^3 = 34$

1 ч[асть] $CuSO^4 \cdot 5NH^3$ для раств[орения] тр[ебует] SO^3 0.819.

1 ч[асть] NH^3 2.353 ч[асти].

[Перед стр. 714]

Об[ъем] NO^2Cl, NOCl при получ[ении] N^2O^5.

Его получ[ают] при дей[ствии] Cl на $AgNO^3$ при 95°, тогда пригот[овляют] азот[ный] ангидрид. CR 1870.

[Перед стр. 734]

15 сент. 1872 начал лекции публич[ные].

1) Закон необх[одимости]. Зак[он] веч[ности] вещ[ества]. История его. Увелич[ение] металлов в весе при оки[слении]. Опыт с ок[ислами], разбор откуда прибыль. Знание газов уже было. На них и обратил Лав[уазье] внимание — разло[жение] HgO. Опыт Лавуазье. Уравнения.

2) [Соединения] качеств не знали. Есть повод алхимикам. PbS из него Ag и Au облагорожение, ошибка от неполного изучения. Лаву[азье]. Прост[ое] тело. Знаки, Уравнения. $CaCO^3$ — системы, но не прост[ые] тела.

[Перед стр. 754]

Определить плав[ление] и застывание!

Приготов[ление] и уд[ельный] вес см. Berl. Ber. 1870, p. 400.

Жид[кие] HBr, HJ.

Свой[ства] соед[инений] Br в средине между Cl и J. . . [1 слово неразборч.] Jahr. 1869—36.

[В конце книги]

Гл. 1, стр. 1. Вещества и явления, изучаемые химией.

Гл. 2-ая, стр. 56. Первые законы химии. О вечности вещества, простых телах и химической энергии.

Г. 3, стр. 95. О воде в природе и ее физических свойствах.

Гл. 4, стр. 128. О соединениях воды и особенно растворах.

Г. 5, 188. О разложении воды и водороде.

Гл. 6, 230. Кислород.

Гл. 7. 265 Окислы.

Гл. 8 Двойн[ое] разл[ожение] и состав воды.

Гл. 9. Озон и перекись водорода.
Гл. 10. Атомич[ность].
Гл. 11. Азот и воздух
Гл. 12. Аммиак.

Даровые 1-го выпуска
27 Проф. Совета и секретарю
2 Физе и в деревню
4 Протоп[оповым], Пот[ылицыну], Мих[аилу] Лонг[иновичу] и Екат[ерине] Ив[ановне]
1 Архитектору.
1 Лисенко
1 Бельштейн
1 Рихтеру
1 Бородину
1 Юнас
3 Ал[ександру] Абрам[овичу] [Воскресенскому], Бекетову и Я[цуко] вичу
2 Ляскову и Ильенкову
2 Бутлерову и Марковникову
2 Тютчеву и Алексееву
1 Ходневу
2 Зинину и Фрицше
1 (Тротту)?
1 Краевичу
1 Плотникову
1 Демину
4: Меншуткину, Шмидт, Густавсону, Вредену

Всего роздано 123 экз[емпляра]

ОГЛАВЛЕНИЕ ПЕРВОЙ ЧАСТИ

Стр.

От редакции 5
Предисловие 9
Глава

I. Вещества и явления, изучаемые химиею 13

Однородные вещества составляют предмет химии. Весы и взвешивание. Свойства *твердых* тел: листопрохождение, кристаллизация, формы кристаллов, коллоидальное состояние, плотность, плавкость и другие свойства. Свойства *жидкостей*: сцепление, плотность, расширение, затвердевание, испарение, кипение и перегонка жидкостей. Свойства *газов* и паров: плотность, сцепление, диффузия, давление, расширение, измерение, превращение в жидкость и наибольшее давление газов. *Явления* (стр. 56), изучаемые химиею, принадлежат к частичным. Примеры. Предмет химии. Литературное указание. *Выводы* (стр. 62) . . . . . .

II. Первые законы химии. О вечности вещества, простых телах и химической энергии 64

Закон вечности материи. Смысл этого выражения. Алхимики. Сталь. Лавуазье. Понятие о простых телах. Следствия из этого понятия. Радикалы. Таблица простых тел (стр. 77). О сродстве и химической энергии (стр. 82). Условия хода реакций. Действие тепла, электричества, света, механического движения и соприкосновения. Превращение движений. Скорость. Биография Лавуазье (стр. 95). Литература. *Выводы* (стр. 100) . . . . . .

III. О воде в природе и ее физических свойствах 101

Распространение воды. Вода атмосферная, речная, источников, минеральная, морская. Содержание в ней различных веществ. Вода для питья (стр. 109). Очищение воды для употребления. Химически чистая вода. Свойства воды: сцепление, волосность, теплоемкость, расширение, скрытое тепло испарения, плотность и упругость пара, внешняя и внутренняя работа пара (стр. 123). Применение воды по ее свойствам. Влажность воздуха и газов. *Выводы* (стр. 131) . . . . . .

Стр..

Глава

IV. О соединениях воды и особенно о растворах 133

Гигроскопическая вода. Высушивание, определение влажности. Явления растворения. Растворимость *газов*: абсорбциометр, коэффициент растворимости, зависимость от давления и температуры, постоянные растворы, закон парциального давления и его применения. Растворимость *жидкостей* и *твердых* тел в воде (стр. 153), разные случаи растворимости, сжатие, температура кипения, степень растворимости, поглощение тепла, давление паров, состояние тела в растворе, изменение растворимости с температурою, пересыщенные растворы. Растворы суть неопределенные соединения (стр. 169). Соединения с кристаллизационною водою составляют первую форму определенных соединений воды. Выветривание и плавление в кристаллизационной воде. Закон кратных отношений (стр. 177). Гидраты, конституционная вода. Сама вода есть тело сложное. *Выводы* (стр. 186) . . . . . .

V. О разложении воды и водороде 188

Разложение воды гальваническим током. Приемы и приборы. Разложение воды действием жара. Диссоциация. Получение водорода (стр. 196) из воды при помощи натрия и железа при накаливании; из серной кислоты при помощи цинка. Другие случаи образования водорода, водяной газ. Приемы для приготовления и собирания газов (стр. 206); приборы, служащие для приготовления газов, аспираторы, газометры, герметическое составление приборов, газовое давление в приборах, вульфов аппарат, вельтеровская воронка. Свойства водорода (стр. 213). Соединения водорода. Его горение, синтез воды, условия его, водородное огниво. Действие водорода в момент выделения. Замена между водородом и металлами. Восстановления. *Выводы* (стр. 225) . . . . . .

VI. Кислород 226

Распространение и значение в природе. Получение из воздуха атмолизом и реакциями. Получение из воды, из окисей и перекисей, кислот и солей и образование при взаимнодействии кислородных соединений. Свойства (стр. 239), поглощение, соединение. Горение в кислороде угля, серы, фосфора, металлов, водорода. Взрыв гремучего газа. Температуры воспламенения и горения. Пламя и его яркость. Окисление, тление. Косвенные способы окисления. *Выводы* (стр. 257) . . .

VII. Окислы 259

Их распространение и разделение. Безразличные, основные и кислотные окислы. Гидраты последних и их взаимнодействие. Различение кислот и щелочей. Промежуточные окислы. Образование и определение солей (стр. 267). Насыщение. Энергия

Стр.

Глава

окислов. Соли суть определенные соединения. Виды солей. Отношение к кислотам и между собою. Действие гальванического тока. История солей (стр. 276). Глаубер, Руэль, Венцель, Рихтер, эквиваленты, Берцелиус, дуализм и электрохимия, Деви, водородная теория кислот. Лоран и Жерар, унитарное учение. Химическая номенклатура (стр. 280) простейших и более сложных веществ. *Выводы* (стр. 286) . . . .

VIII. Двойные разложения воды и определение ее состава 287

Вода легко замещается другими окислами. Двойные разложения элементов воды. Влияние массы и энергии сродства. Определение состава воды (стр. 294) по синтезу в эвдиометре. Прибор Реньо для изучения газов. Состав воды по объемам и весу. Определение состава воды прямо по весу, способы Дюлонга и Дюма. Результаты последнего. Смысл формулы воды. *Выводы* (стр. 308) . . . . . .

IX. Озон и перекись водорода 309

Открытие *озона* и понятие о нем. Способы получения. Свойства озона. Это есть изомерный кислород. Объемный состав озона по опытам Соре. Литература. *Перекись водорода* (стр. 320). Образование, получение и свойства. Разложение, восстановительное и окислительное действия. Понятие о водяном остатке. *Закон кратных отношений. Выводы* (стр. 331) . . . . . .

X. Атомическая гипотеза о строении вещества 333

Закон, гипотеза и теория. Сущность атомической гипотезы. Попытки ее подтверждения изучением атмосферы небесных светил. Об атмосфере луны. Понятие о химической частице, пае и химических формулах. Химические уравнения. Примеры. Обратные реакции *Выводы* (стр. 350) . . . . . .

XI. Азот и воздух 351

Распространение и значение азота в природе. Образование и получение азота. Свойства азота. Условия соединения с кислородом. Соединения азота с другими элементами. Ассимилируемый азот. *Об атмосферном воздухе* (стр. 362). Вещества, входящие в состав воздуха, и их определение. Анализ воздуха по объемам и по весу. Воздух есть смесь, а не соединение. Кислородный баланс воздуха. Влага, углекислота, водород, аммиак, озон и пыль в воздухе, их значение и изменение воздуха. Вентиляция и дезинфекция воздуха. *Выводы* (стр. 385) . . . .

XII. Аммиак, или азотистый водород, NH^3 386

Образование и получение аммиака в природе, технике и химической практике. Свойства аммиака. Соединения с водою. Едкий аммиак. Соединение с кислотами. Теория аммония. Сортучка аммония. Соли аммония и другие соединения аммиака. Продукты замещения аммиака. Открытие и определе-

Стр.

Глава

ние аммиака. Практические применения аммиака (стр. 407) для получения искусственного холода как сильного химического деятеля, также в медицине и в сельском хозяйстве для удобрения. Продукты окисления аммиака. Гидроксиламин. *Выводы* (стр. 417) . . . . . .

XIII. Кислородные соединения азота 418

Селитры и действие на них серной кислоты. *Азотная кислота* HNO^3. Ее образование, получение и очищение. Соединения с водою, дымящая азотная кислота. Она есть кислотный гидрат. Азотноаммиачная соль. Нитросоединения. Разложение азотной кислоты (стр. 432), окислительное действие. Употребление. *Азотный ангидрид* N^2O^5. *Азотноватый ангидрид* NO^2 (стр. 441), получение, свойства и реакции. *Азотистый ангидрид* N^2O^3, кислота и соли. Выделение иода, превращение аммиака в азот. *Окись азота* NO. Получение, соединение с кислородом, окислительное действие и другие свойства. Камерное производство серной кислоты как пример реакции с участием окислов азота. *Закись азота* N^2O, получение, свойства и реакции. *Выводы* (стр. 461) . . . . . .

XIV. Законы объемных отношений. Понятие о пае и частице . . 463

Объемные отношения соединяющихся газов и паров находятся или непосредственным опытом или вычислением по плотности газов и их весу. *Законы Гей-Люссака.* Связь с законами постоянства состава и кратных отношений. Объем происходящего вещества по отношению к объему составных частей. Разделения реакций. Понятие о частице, основанное *на законе Жерара.* Выводы из этого понятия. Вычисление плотностей пара и газа. Непормальные плотности паров. *Закон паев* (стр. 480). Вывод паев. Определение пая тела по его соединениям. *Выводы* (стр. 487) . . . . . .

XV. Уголь 488

Углерод и уголь, два особые понятия. Органические вещества суть углеродистые соединения, оставляющие при действии жара уголь. Сажа. Чистый уголь. Свойства угля. Алмаз и графит. Изомерия с углем. Образование угля из растительных веществ. Состав дерева и травы и их изменения при сухой перегонке. Поглотительная способность угля. Образование перегноя. Торф. Бурые угли. Каменные угли и антрацит. Их значение и образование. Сухая перегонка каменного угля. Кокс. Определение пая углерода. *Выводы* (стр. 522)

XVI. [Соединения углерода с водородом или] углеродистые водороды 523

Общие физические свойства углеводородов. Закон четных паев и понятие о пределе и гомологи. Болотный газ. Светильный газ. Превращение болотного газа в его гомологи. Нефть, керосин. Характеристика спиртов как углеводород-

Стр.

Глава

ных гидратов. Понятие о строении углеродных соединений. Непредельные углеводороды. Этилен, или маслородный газ. Полимерия. Ацетилен. Терпентинное масло. Бензин. Фенол. Нафталин. *Выводы* (стр. 555) . . . . . .

XVII. Соединения углерода с кислородом 556

Углекислый газ. Распространение и значение в природе. Дыхание человека. Приготовление углекислого газа и случаи его образования. Свойства в газообразном и жидком виде. Отсутствие соответственного гидрата. Двуосновность углекислоты. Образование органических кислот. Разложение углекислого газа. *Окись углерода* CO (стр. 582). Образование. Генераторы. Получение. Свойства. Соединения. Сходство и различие с водородом. Муравьиная кислота и альдегиды. *Выводы* (стр. 592)

XVIII. Углеазотистые соединения 594

Углеаммиачные соли. Понятие об амидах и нитрилах. Карбоксилоаммиачная соль. Синеродистые соединения суть нитрилы. Синильная кислота, или синеродистый водород CNH. Получение и свойства. Синеродистая кислота CNHO. Мочевина, или карбамид. Полимеры. Синерод C^2N^2. Амины. *Выводы* (стр. 620) . . . . . .

XIX. Горение 621

Горение углеводородистых соединений. Калориметрические определения и вычисления нагревательной способности. Пламя. Последовательность горения в зависимости от температуры. Образование дыма. Яркость пламени. Лампы для нагревания. Тяга печей. Исчисление размеров печей. Искусственная тяга. Горны. Топка. Отопление жилищ. Калориферы. Паяльная трубка, паяльный стол, прибор Шпаковского и т. п. Огнеостоянные материалы. *Выводы* (стр. 649). План последующего изложения . . . . . .

XX. Хлористый натрий и хлористый водород 653

Поваренная соль NaCl. Каменная соль. Образование из морей. Соляные источники и озера. Получение соли из морской воды. Свойства соли. Состав соли Двойные разложения поваренной соли. Употребление соли. Действие серной кислоты на поваренную соль (стр. 668). Бертолетов закон. Получение *хлористого водорода*. Соляные разложения. Свойства и реакции хлористого водорода. *Нашатырь* NH^4Cl. *Выводы* (стр. 692) . . . . . .

XXI. Хлор и его кислородные соединения 693

Окисление хлористого водорода дает хлор. Отношение между кислородом и хлором. Получение хлора, свойства, соединения. Царская водка. Хлорангидриды основные и кислотные. Фосген $COCl^2$. Тип хлористого водорода. Реакция хлора. Металепсия (стр. 716). Действия на аммиак и щелочи. Белильная

Стр.

Глава

известь (стр. 719), получение, состав и реакции. Хлорноватистая кислота и соли. Окись хлора Cl^2O. Хлористая кислота $HClO^2$ и ее ангидрид и соли. Хлорноватая $HClO^3$ и хлорная $HClO^4$ кислоты и их соли. *Выводы* (стр. 740) . . . . . .

XXII. Фтор, бром, иод 742

Аналогия с хлором. Отличие фтористых соединений. Плавиковая кислота. Попытки получения фтора. Применения. Распространение, получение и свойства брома и иода (стр. 745). Степень сходства с хлором. Соединения с водородом. Способ их получения и реакции. Кислородные соединения брома и иода. Иодистый азот. Соединения брома с окисью азота и иода с хлором. *Выводы* (стр. 772) . . . . . .

Пометки Д. И. Менделеева 773

Конец первой части

Печатается по постановлению
Редакционно-издательского совета
Академии Наук СССР

*

Технический редактор *Р. С. Певзнер*
Корректор *Н. П. Ракова*

*

РИСО АН СССР № 3283. Подписано к печати 1/VII 1949 г. Печ. л. $53^1/_4+2$ вклейки. Уч.-изд. л. 57,5. М-09480. Тираж 3000. Зак. № 1397.

1-я тип. Издательства АН СССР, Ленинград, В. О., 9 линия, д. 12.

ОПЕЧАТКИ

Страница	*Строка*	*Напечатано*	*Должно быть*
65	4 снизу	Л. И. Менделеев	Д. И. Менделеев
86	11 сверху	тепло	тело
100	12 „	Forschritte-	Fortschritte
112	10 „	цельных	цедильных
120	7 снизу	622.2	652.2
129	19 сверху	747.3—129	747.3—12.9
239	18 „	0.4298	1.4298
265	17—16 снизу	куркурумового	куркумового
278	19 сверху	Он	Оно
298	15 и 14 снизу	r'	r
436	9 снизу	азотной	азотистой
439	15 „	вподою	водною
445	13 сверху	C^6H^9	C^6H^6
550	17 снизу	$-C^6H^{12}O^6$	$=C^6H^{12}O^6$
551	14 „	C^nH^2	C^nH^{2n}
588	8 „	серный	сернистый
668	10 снизу	$H\ SO^4$	H^2SO^4
722	8 „	$NH\ Cl$	NH^2Cl
745	11 сверху	$+2H\ O$	$+2H^2O$
817	13 „	воздухом	воздух