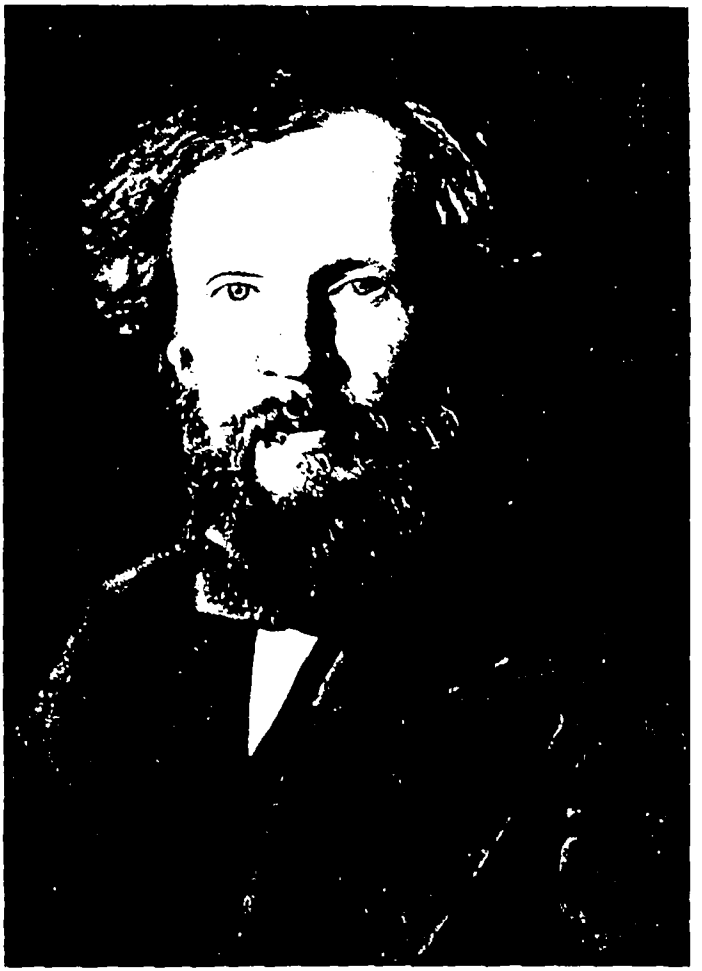
АКАДЕМИЯ НАУК СССР

Д. И. МЕНДЕЛЕЕВ

СОЧИНЕНИЯ

XIV

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
Ленинград — Москва
1949



D Mendeleef

РЕДКОЛЛЕГИЯ:

Академик: 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 (ученый секретарь)

Редактор тома: академик В. Г. ХЛОПИН

ОСНОВЫ ХИМИИ

Часть II

ОСНОВЫ

ХИМІИ

Д. Менделѣева,

ПРОФЕССОРА И. С.-П.-Б. УНИВЕРСИТЕТА.

ЧАСТЬ ВТОРАЯ.

СЪ 28-Ю ПОЛИТИПАЖАМИ.

С.-ПЕТЕРБУРГЪ

1871.

С особой благодарностью заявляю здесь о той готовности, с какой г. Павловский доставил мне весьма тщательно составленные им записки моих университетских лекций об сере и фосфоре. Часть их вошла в состав этого сочинения.

Гг. Вериго, Маркузе, Кикин и Леонтьев стенографировали за мною вторую часть этого сочинения.

Рисунки резал г. Удгоф.

Корректуру почти всего тома держал г. Демин.

Первые главы этого тома написаны в начале 1869 г., а последние в начале 1871 г.

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

ОСНОВЫ ХИМИИ

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

Первая глава

НАТРИЙ, ИЛИ СОДИЙ

Описывая поваренную соль, мы видели, что она содержит два элемента: хлор и натрий. Мы познакомились уже с первым из них, а также с его аналогами и простейшими соединениями. Теперь постараемся дать характеристику другого элемента, входящего в поваренную соль, описав те продукты, в которые переходит этот элемент из поваренной соли, а потом познакомимся и с элементами, наиболее близкими к натрию. Хлор и его соединения можно выставить как образцы не металлических, галоидных йли электроотрицательных, т. е. металлоидных веществ, а натрий и его соединения будут типом металлических веществ. Сличая HCl с NaCl, Cl с Na, Na^2O с Cl^2O, NaHO с ClHO и т. п., а также узнав те реакции, в которые вступают оба простых тела, мы получим представление о той мере различия, какая существует в крайних примерах металлов и металлоидов. К сожалению, они образуют мало сходственных соединений: так, нам неизвестен водородистый натрий, соответствующий HCl, мы почти не знакомы и с соединениями натрия с другими металлами, соответственными галоидным солям, но NaHO и Na^2O составлены подобно ClHO и Cl^2O, известны отчасти также CH^3Na и C^2H^5Na, подобные CH^3Cl и C^2H^5Cl, и вот в подобных то аналогически составленных телах яснее всего и проявляется вышеупомянутая разность металлов и металлоидов.

В описании соединений натрия последуем, как и для хлора, тому порядку, в каком получаются натровые соединения из поваренной соли.

При действии серной кислоты на поваренную соль, как мы знаем, выделяется хлористый водород и образуется при техническом производстве (при накаливании) средняя **сернонатровая соль,** Na^2SO^4. Она получается при этом в безводном состоянии и образует однообразную бесцветную массу, состоящую из мелких кристаллов, растворяющихся в воде. Та же самая сернонатровая соль составляет продукт многих других двойных разложений, производимых иногда в большом виде; так, например, она образуется при нагревании серноаммиачной соли с поваренною, причем возгоняется нашатырь, а в остатке получается Na^2SO^4. Если нагревать какую бы то ни было соль серной кислоты M^2SO^4 (M — металл) с натриевым соединением 2NaX (X — галоид, простой или сложный) и если чрез перемену места между натрием и металлом взятой соли серной кислоты может образоваться, кроме сернонатровой соли Na^2SO^4, летучее вещество 2MX, или, по крайней мере, вещество легче летучее, чем сернонатровая соль, то эта последняя происходит и составляет остаток накаливания. Мы уже знаем тому примеры в действии H^2SO^4 на $NaNO^3$ и NaCl. Подобное же разложение произойдет, если взять смесь серносвинцовой соли с поваренною солью и подвергнуть такую смесь накаливанию. Смесь при нагревании легко плавится, становится прозрачною, а при бо́льшем повышении температуры появляются тяжелые пары хлористого свинца. Они сгущаются в более холодных частях прибора. Когда отделение их прекратится, тогда оставшаяся масса при обработке водою дает раствор сернонатровой соли, смешанный с раствором неразложившейся поваренной соли. Кроме их, получается также и значительное количество серносвинцовой соли, неизмененной при разложении. При этом произошло следующее: $PbSO^4 + 2NaCl = PbCl^2 + Na^2SO^4$, и мы получили в парах $PbCl^2$, а в остатке смесь трех остальных солей. Таким образом мы здесь видим пример точно такого же разложения, производимого с солью свинца, какое происходит и при помощи самой серной кислоты. Причины и ход реакции здесь совершенно те же самые, какие были указаны и рассмотрены при описании действия серной кислоты на поваренную соль. Только здесь до очевидности можно показать, что двойное разложение, происходящее при этом, не определяется какими-либо другими условиями, кроме выделения образующегося вещества из круга действия остальных веществ. Это видно в этом случае из того, что сернонатровая соль, будучи растворена в воде и смешана с раствором какой-либо свинцовой соли (даже и с раствором хлористого свинца, хотя последний

	Группа I.	Группа II.	Группа III.	Группа IV.	Группа V.	Группа VI.	Группа VII.	Группа VIII. (переходъ къ I)
Высшій оксидъ образующій соли:	R^2O	R^2O^2 или RO	R^2O^3	R^2O^4 или RO^2	R^2O^5	R^2O^6 или RO^3	R^2O^7	R^2O^8 или RO^4
	H=1							
	H^2O, HF, HCl, H^2N, H^4C, ROH			RH^4	RH^3	RH^2	RH	
Типичес. Рядъ	Li=7	Be=9,4	B=11	C=12	N=14	O=16	F=19	
	LiCl, LiOH, Li^2O LiX, Li^2CO^3	BeCl², BeO, $Be^3Al^2Si^6O^{12}$	BCl^3, B^2O^3, BN, $B^4Na^2O^7$, BF^3	CH^4, C^nH^{2n+2}, CO, CO^2, CO^3M^2	NH^3, NH^4Cl, N^2O, NO, NO^2, M, CNM.	OH, H^2O^2, $C_nO_nO^2$, OM, O^nR, HOR.	FH, BF^3, SiF^4, CaF, KF, KHF^2.	
Рядъ 1.	Na=23	Mg=24	Al=27,3	Si=28	P=31	S=32	Cl=35,5	
	NaCl, NaHO, Na^2O Na^2SO^4, Na^2CO^3	MgCl², MgO, $MgCO^3$ MgSO⁴, $MgNH^4PO_4$	Al^2Cl^6, Al^2O^3 $KAlS^2O^8$, $12H^2O$.	SiH⁴, $SiCl^4$, SiH^2F^6 $KAlSi^2O^6$, SiO^2	PH^3, PCl^3, PCl^5 P^2O^3, P^2O^4, $Ca^3P^2O^8$	SH^2, SM, S^nM SO, SO^2, X, Ba^2SO^5	ClH, ClM, $ClCl^3$ ClOH, ClO^4H, AgCl.	
Рядъ 2.	K=39	Ca=40	———	Ti=48(50?)	V=51	Cr=52	Mn=55	Fe=56 Co=59 Ni=59 Cu=63
	KCl, KOH, K^2O KNO^3, K^2PtCl^6, K^2SiF^6	CaSO⁴, CaOnSiO² CaCl², CaO_nCaCO^3	?44=Eb?	$TiCl^4$, TiO^2, Ti^2O^3 $FeTiO^3$, $TiOSO^4$	$VOCl^3$, V^2O^3, VO^2 $Pb^3V^2O^8$, VO_2	$CrCl^2$, $CrCl^3$, Cr^2O^3 CrO^3, K^2CrO^4, $Cr^2O^3Cl^2$	MnK^2O^4, $MnKO^4$ $MnCl^2$, MnO_2, MnO^3	FeK⁴O⁶, FeS² FeO, Fe^2O^3 FeK⁴Cy⁶ CoX², CoX^3 CoX³6NH³ CoK³Cy⁶ NiX², NiO_2 $NiSO^4$6H²O NiK²Cy⁴ CuX, CuX², CuH, Cu^2O, CuO, CuKCy²
Рядъ 3.	Cu=63	Zn=65	———	———	As=75	Se=78	Br=80	
	CuX, CuX^2	ZnCl², ZnO, ZnCO³ ZnSO⁴, ZnEt²	?68=Er?	?72=Ea? ?II. EsO^3?	AsH^3, $AsCl^3$, As^2O^3, As^2O^5, As^2S^3	SeH², SeO², SeO^3 SeM², SeM^2O^4	BrH, BrM. BrO^4M, BrAg.	
Рядъ 4.	Rb=85	Sr=87	———	Zr=90	Nb=94	Mo=96	———	Ru=104 Rh=104 Pd=106 Ag=108
	RbCl, RbOH. Rb²PtCl⁶	SrCl², SrO, SrH^2O^2 SrSO⁴, $SrCO^3$	?88=Yt?(92) ?Yt²O³, YtX³?	ZrCl⁴, ZrO^2, ZrX^4	NbCl⁵, Nb^2O^5 Nb^2O^5, $NbOK^3F^7$	$MoCl^4$, MoS^2, MoO^2 M^2MoO^4, $nMoO^3$	100	RuO⁴, $RuCl^4$ RuO^4, $RuCl^3$ RuK^4Cy^6 RhCl³, $RhCl^3$ Rh^2O^3, RhX^3 $.RhK^3Cy^6$ PdH², PdO, PdI², $PtCl^2$ PdK^2Cy^4 AgNO³, AgX $AgCl$, Ag^2O, $AgKCy^2$
Рядъ 5.	Ag=108	Cd=112	In=113	Sn=118	Sb=122	Te=125(?128?)	I=127	
	AgX, AgCl.	CdCl², CdO, CdS, CdSO⁴	$InCl^3$, In^2O^3	SnCl², $SnCl^4$, SnO, SnX², $SnNa^2O^3$	SbH³, $SbCl^3$, Sb^2O^3 Sb^2O^5, Sb^2S^3, SbOX	TeH², TeCl⁴, TeO³ TeO^4M^2, TeM^2	IH, IAg, IHO^3 IHO, HgI², KI	
Рядъ 6.	Cs=133	Ba=137	———	Ce=140(138?)	———	———	———	——— ——— ——— ———
	CsCl, CsOH. Cs^2PtCl^6	BaCl², BaH^2O^2, BaO BaSO⁴, $BaSiF^6$	?138=La?=Di?(144) $?La^2O^3$, LaX^3?	CeCl³, Ce^2O^3, CeO^2 CeX³, CeX⁴, CeK^4X^8	142	146	148	150 151 152 153
Рядъ 7.	———	———	———	———	———	———	———	
	153	158	160	162	164	166	168	
Рядъ 8.	———	———	———	———	Ta=182	W=184	———	Os=193? Ir=195? Pt=197 Au=197
	175	177	?178=Er?(180) $?Er^2O^3$, ErX^3?	?180=Di?=La(187) $?DiO^2$, DiX^3?	$TaCl^5$, Ta^2O^5 TaK^2F^7	WCl^6, WCl^4, WO^3 K^2WO^4, nWO^3	190	OsO^4, OsH^2O^4 $.OsCl^3$, $OsCl^4$ OsK^4Cy^6 K^3IrCl^6, $IrCl^4$ $IrCl^3$, Ir^2O^3 IrK^3Cy^6 PtCl², PtO^2 $PtCl^2$, PtK^2X^4 PtK^2Cy^4 AuCl³, AuCl Au^2O^3, Au^2O, $.AuKCy^2$
Рядъ 9.	Au=197	Hg=200	Tl=204	Pb=207	Bi=208	———	———	
	AuX, AuX^3	$HgCl_2$, HgCl, Hg^2O, HgO, HgX^2nHgO	TlCl, Tl^2O, Tl^2O^3 Tl^2SO^4, $TlCl^3$	PbCl², PbO, PbO^2 PbEt⁴, $PbSO^4$, PbK^2O^3	$BiCl^3$, Bi^2O^3, $Bi^2O^7H^2$ BiX, BiOX, $BiNO^3(HO)^2$	210	212	
Рядъ 10.	———	———	———	Th=231	———	U=240	———	——— ——— ——— ———
	220	225	227	ThCl⁴, ThO^2 ThX^4, $Th(SO^4)^2$	235	UCl^6, UO^2, UO^3, X^6 $UO^2M^2U^2O^7$	245	246 248 249 250

Періодъ 1-й. Періодъ 2-й. Періодъ 3-й. Періодъ 4-й. Періодъ 5-й

c Тѣло твердое, малорастворимое въ водѣ.
^ Тѣло газообразное или летучее.
M=K, Ag..... M^2=Ca, Pb .....
X=Cl, ONO, OH, OM.....X^2=SO, CO^3, O, S.....

H
Li Be B C N O F
Na Mg Al Si P S Cl
K Ca — Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn — — As Se Br
Rb Sr Yt? Zr Nb Mo — Ru Rh Pd Ag Cd In Sn Sb Te I
Cs Ba DiP Ce — — — — — — — — — — — —
— — ErP LaP Ta W — Os Ir Pt Au Hg Tl Pb Bi — —
— — Th — U — — — — — — — — — —

и сам мало растворим в воде), дает тотчас белый осадок серносвинцовой соли, при этом свинец отнимает элементы серной кислоты от сернонатровой соли в растворах. При накаливании же замечается обратное явление. Явление в растворах основывается на нерастворимости серносвинцовой соли, а явление при накаливании основывается на летучести хлористого свинца. Притом ход двойного разложения зависит не только от степени большей летучести и большей или меньшей степени растворимости соответственных соединений, но и от других обстоятельств. Так, если взять очень слабый раствор свинцовой соли, то можно не получить осадка серносвинцовой соли, потому что она, хотя очень мало, однако все-таки в воде растворима. Смесь $PbSO^4$ с NaCl при обыкновенной или невысокой температуре не выделяет паров мало летучего хлористого свинца и т. п. В действительности химический процесс, происходящий при прикосновении свинцовых и натровых солей, соответствующих разным кислотам, состоит в том, что образуется из двух взятых солей четыре соли. Если одна из этих четырех солей будет каким-либо способом выделяться: или в виде осадка, или в виде летучего вещества, тогда происходит дальнейшее изменение в остальной массе трех оставшихся солей; разложение идет далее, и оно может достигнуть до конца, если одна из четырех солей будет вполне выделяться из круга действия. Если же ни одна из солей не будет вполне выделяться, то все четыре соли одновременно будут существовать вместе. То же относится и до смеси каждой пары солей, элементы которых различны. Если два металла назовем M и R, а два галоида (простых или сложных группы, соединенных с металлом) назовем T и D, то смесь MT и RD даст MD и RT. Если ничто не выделится, то останется смесь четырех солей. Но если может что-либо выделиться, то разложение пойдет и далее. Из сказанного понятно, что сернонатровая соль может образоваться всякий раз из смеси какой-либо натровой соли с какою-либо солью серной кислоты, если будут подходящие обстоятельства. То же самое относится и до каждой другой соли, а потому невозможно описывать всех случаев образования каждой соли. Так, сернонатровая соль образуется, кроме прямого действия едкого натра или натрия на серную кислоту, и при накаливании смеси солей (Na и SO^4), когда она будет представлять вещество менее летучее, чем взятые соли серной кислоты и натрия, и когда другой продукт разложения более летуч; она будет происходить всегда из смеси двух солей (одной натровой и другой соли серной кислоты), в тех случаях, когда вместе с нею может образоваться чрез двойное

разложение нерастворимая соль, или когда она будет находиться в таких условиях, что будет представлять вещество более нерастворимое, могущее произойти чрез двойное разложение, и т. д. Мы знаем уже некоторые тому примеры, приведем еще другие. Серносеребряная соль, смешанная в растворе с поваренною солью, выделяет нерастворимое хлористое серебро, а в растворе остается сернонатровая соль, потому что она гораздо более растворима в воде, чем хлористое серебро. Двойное разложение, при этом происходящее, выражается уравнением: $Ag^2SO^4 + 2NaCl = Na^2SO^4 + 2AgCl$. Причиною разложения, идущего здесь до конца, служит малая растворимость образующегося здесь хлористого серебра. Угленатровая соль, смешанная в растворе с сернокислыми солями железа, меди, марганца, магнезии и т. п., дает в растворе сернонатровую соль, а в осадке соль угольной кислоты соответствующего металла, потому что эти соли угольной кислоты в воде нерастворимы; например, $MgSO^4 + Na^2CO^3 = Na^2SO^4 + MgCO^3$. Таким же точно образом действует едкий натр на растворы большинства солей серной кислоты, заключающих металлы, водные окиси которых в воде нерастворимы, например, $CuSO^4 + 2NaHO = Cu(HO)^2 + Na^2SO^4$.

В этих случаях реакция разложения явственно выражается и происходит тотчас вследствие того, что одно из образующихся веществ вполне нерастворимо или, точнее говоря, весьма мало растворимо в воде. Сернонатровая соль образуется также и в том случае, чрез двойное разложение, происходящее в растворах, когда она будет представлять вещество, мало растворимое из четырех солей, могущих произойти при двойном разложении. Сернокислые соли магнезии, глинозема, окиси железа и т. п. при смешении в растворе с поваренной солью должны образовать хлористые магний, алюминий и т. п. и сернонатровую соль. Так как названные хлористые металлы более растворимы в воде, чем сернонатровая соль, то при охлаждении смеси таких растворов или при известной концентрации раствора будет выделяться сернонатровая соль. Этим пользуются для приготовления сернонатровой соли в большом виде на заводах, перерабатывающих морскую воду. В морской воде находятся соли магнезии, натрия и калия и кислот серной и хлористоводородной. При выпаривании выделяется сперва поваренная соль, но в остатке после ее выделения будут заключаться названные соли. Если эти остатки будут кристаллизоваться при обыкновенной температуре или при возвышенной температуре, то выделяется смесь, заключающая поваренную соль и серно-

магнезиальную соль, потому что при этих температурах сернонатровая соль еще довольно значительно растворима в воде. Если выделившуюся соль, содержащую много серномагнезиальной соли, растворить в воде и примешать к раствору поваренной соли, то при охлаждении часть солей будет выделяться и при том выделится именно сернонатровая соль, потому что произошло уже двойное разложение, вследствие которого в растворе уже образовался хлористый магний и сернонатровая соль, а последняя на холоду мало растворима. Подобным же образом приготовляют сернонатровую соль с помощью той серномагнезиальной соли, которая находится в Стассфурте в большом количестве в слоях поваренной соли. Для подобного приготовления требуется только довольно значительное охлаждение, которого достигают на заводах, или пользуясь зимним холодом, или употребляя охладительные машины, действуя с помощью сгущенного аммиака (ч. I, стр. 409).

Высказанные здесь понятия об образовании сернонатровой соли применяются и к другим солям; эти понятия выражают точнее в законах Бертоле, о которых мы уже говорили ранее и будем иметь случай упоминать далее.

Итак, там, где находятся сернокислые соли и соли натрия в прикосновении, можно всегда ожидать образования сернонатровой соли и ее выделения, если будут подходящие условия; потому-то немудрено встретить сернонатровую соль в природе, и она, действительно, находится довольно часто. Некоторые соляные озера и источники, в особенности некоторые озера киргизских и заволжских степей, содержат сернонатровую соль в довольно значительном количестве и выделяют ее при простом выпаривании растворов, потому что сернонатровая соль представляет главную массу растворимых солей. Многие источники, богатые поваренною солью, содержат также сернокислые соли и выделяют сернонатровую соль вместе с другими подмесями при испарении для получения поваренной соли. При выпаривании соляных растворов скопляется, так называемый, чренный камень (Schlot), образующийся еще раньше кристаллизации поваренной соли. В большинстве случаев такой камень содержит, кроме части поваренной соли, известковую и натровую соли серной кислоты. Если его промыть водою, то остается серноизвестковая соль, мало растворимая, а сернонатровая и поваренная соль переходят в раствор. Если выпаривать такой раствор, то выделяется смесь поваренной соли и сернонатровой соли, потому что при возвышенной температуре растворимость обеих солей почти одинакова. Но при охлаждении раствора, содержащего

смесь названных солей, выделяется одна сернонатровая соль, потому что растворимость сернонатровой соли весьма значительно уменьшается. В некоторых местах нашли также сернонатровую соль в ископаемом виде отложениями или пластами, обыкновенно сопровождающимися гипсом, т. е. серноизвестковой солью, из чего можно думать, что в природе совершался подобный же процесс, какой происходит при испарении воды соляных источников и морей и в настоящее время. Во многих местах Испании находятся и разрабатываются подземными галлереями слои сернонатровой соли, перемешанной с гипсом. В некоторых местах толщина слоя доходит до 6 м. Вырабатываемая соль есть почти чистая сернонатровая соль того состава, Na^2SO^4 $10H^2O$, в каком она получается при кристаллизации, происходящей при обыкновенной и низких температурах. Близ Аранжуэца в Испании, а также и в ломках каменной соли близ Мадрида находится также и безводная сернонатровая соль, кристаллы которой однако содержат еще угленатровую соль. Понятна возможность образования и безводной соли, потому что (ч. I, стр. 165) из слабо нагретых растворов она выделяется уже в безводном состоянии. На Урале найден минерал, названный астраханитом, содержащий сернонатровую и серномагнезиальную соли с водою. Во многих местностях найден также минерал глауберит, содержащий двойную соль серной кислоты, натра и извести. Возможность получения таких смешанных солей из предыдущего также должна быть понятна. Таким образом в природе нередко находится сернонатровая соль в виде ископаемого.

Итак, к известным нам способам получения солей (из кислоты и щелочи, из кислоты и металла, из кислоты и углекислой соли, из окиси и кислоты и т. п.) должно присовокупить еще способ получения их путем двойного разложения из других, уже готовых солей. Эти способы имеют такую общность, что нет никакой необходимости, описывая данную соль, перечислять наблюденные до сих пор случаи ее образования чрез различные двойные разложения.[1] Возможность их уже должна предугадываться и определяется многими обстоятельствами и свойствами описываемой соли. Потому прежде всего должно узнать свойства соли. К сожалению, ныне мы еще не можем обобщить их. Так, по составу соли мы еще не можем знать ни ее растворимости при обыкновенной температуре, ни измене-

[1] Должно заметить, что кроме реакций двойного разложения соли образуются еще и реакциями соединения и др. Так, Na^2SO^4 может быть получена из Na^2S и Na^2SO^3, чрез окисление, но эти реакции не подлежат обобщению.

ния растворимости, не можем знать и летучести этих свойств, влияющих на ход двойных разложений. Эти свойства до сих пор остаются для нас предметом наблюдения, а не предугадывания. Впрочем, в этом отношении уже есть немало обобщений, основанных на наблюдении сходств и различий в данной группе элементов. Соли данного металла, заключающие Cl и Br, J, обыкновенно представляют известную меру сходства и различия, так что, зная свойства какого-либо хлористого металла, можно в некоторой мере предугадать свойства того же бромистого и иодистого металла. Оттого-то, между прочим, и важно узнать группы столь сродных элементов, как хлор, бром и иод.

Что касается до практических способов приготовления сернонатровой соли, то огромные массы ее готовятся почти исключительно из поваренной соли и серной кислоты способом, описанным выше при получении хлористого водорода. 100 частей поваренной соли дают около 120 частей сернонатровой соли. Последняя употребляется в практике обыкновенно для получения других натровых соединений и только в весьма небольшом количестве она идет в отдельном виде в медицине и то перекристаллизованная из воды под именем глауберовой соли (sal mirabile Glauberi). Главную массу сернонатровой соли перерабатывают в угленатровую соль и в стекло. Для стекла сплавляют сернонатровую соль с подмесью угля, кремнезема и извести. Уголь при накаливании раскисляет сернонатровую соль, превращает ее в сернистонатровую соль Na^2SO^3, а кремнезем вытесняет сернистый газ SO^2, так что оставшаяся от соли окись натрия Na^2O получается в виде кремненатровой соли, которая, сплавившись с известью, и дает стекло. Вскоре мы перейдем к указанию тех способов, которыми сернонатровая соль превращается в соду.

Сернонатровая соль, если содержит кристаллизационную воду, то всю ее при прокаливании выделяет, а если при ней был избыток серной кислоты, то отдает и этот избыток, а при дальнейшем накаливании она выделяет, отчасти, элементы серного ангидрида и оставляет окись натрия. Если же ее осторожно прокаливать до того, чтобы вес оставался постоянным, то получается безводная и средняя соль, не действующая на лакмус, плавящаяся при краснокалильном жаре и улетучивающаяся в малых порциях при весьма сильном накаливании. Из свойств ее наиболее изучена растворимость. Растворимость безводной соли в воде выражается следующими числами: при 0° в 100 частях воды растворяется 4.5 безводной соли, при 17°.9 растворяется 16.3, при 24°.1 растворяется 25.9, при

33° растворяется 50.8 соли, а это есть наибольшая растворимость, которой может достигать соль при нагревании. С дальнейшим нагреванием растворимость уменьшается, а не увеличивается. При этой наибольшей степени растворения, сернонатровая соль в растворе содержит на 1 пай сернонатровой соли около 15 паев воды. Если такой раствор охлаждать или испарять при обыкновенной температуре, получаются кристаллы, содержащие $Na^2SO^410H^2O$, т. е. содержащие на 100 частей воды 88.7 безводной соли. Такие кристаллы носят название **глауберовой соли**, кристаллизующейся квадратными призмами. Эта соль на воздухе выветривается и легко плавится около 34° в своей кристаллизационной воде, причем, конечно, выделяется вода. Сплавившись, соль выделяет тотчас кристаллы безводной соли, так что расплавленное, жидкое соединение состава $Na^2SO^410H^2O$ весьма непрочно, оно тотчас распадается на часть, остающуюся в растворе (этот раствор может отлично служить по охлаждении для показания явления пересыщения), и часть, выделяющуюся в виде безводной соли. Очевидно, что при 34° состав раствора будет: на 100 [частей] воды 88.7 безводной соли, и, по вышесказанному, растворением безводной соли нельзя достичь столь непрочного насыщенного состояния. Растворимость кристаллической соли в воде при низких температурах совершенно та же самая, как и растворимость безводной соли, если только принять во внимание ту воду, которая содержится в кристаллах. При 32°.7 в 100 частях воды растворяется около 322 весовых частей кристаллизованной соли. Растворимость безводной (а следовательно, и кристаллической соли) при повышении температуры, как сказано, уменьшается; так, уже при 33°.9 растворяется только 50.04 части безводной соли, при 50° растворяется 46 частей безводной соли, а при 103°, когда насыщенный раствор кипит, растворяется 42.65 частей безводной сернонатровой соли. При всех температурах выше 33° растворы глауберовой соли выделяют безводную соль. Мы видели, в статье о растворах (ч. I, стр. 168), что глауберова соль, подобно других солям, легко образует пересыщенные растворы. Из этих пересыщенных растворов глауберовой соли чрез прибавление спирта или чрез охлаждение до температуры в 6° выделяются прозрачные кристаллы соли, заключающие $Na^2SO^47H^2O$. Такие кристаллы делаются непрозрачными от прикосновения не только воздуха, но и стеклянной палочки, причем они, по всей вероятности, распадаются на смесь безводной и глауберовой солей. Пересыщенный раствор, выделивший такие кристаллы, остается еще в состоянии пересыщенного раствора. Но если последний

кристаллизуется от прикосновения твердого тела, то выделяются обыкновенные кристаллы глауберовой соли с 10 паями воды. Повидимому, в пересыщенных растворах находится особый вид соединения глауберовой соли с водою. Это видно из того, что в пересыщенном растворе не может вмещаться произвольно большое количество безводной соли, а при 0° может удерживаться в соединении пересыщения не более 19.62 частей безводной соли; при 20° — не более 44.73 частей безводной соли. Глауберова соль, растворяясь в воде, а в особенности в соляной кислоте, производит значительное охлаждение. Смешивая 15 частей глауберовой соли с 12 частями обыкновенной соляной кислоты, можно получить такое охлаждение, при котором вода легко превращается в лед.

Химические **изменения**, которым подвергается сернонатровая соль, определяются, как и для всякого сложного тела, прежде всего характером и свойствами тех элементов, которые в нее входят. Сама по себе она вступает только в немногие реакции соединения с другими солями, преимущественно с солями серной кислоты, образуя притом двойные соли. Так, например, раствор сернонатровой соли, смешанный с раствором серноглиноземной, серномагнезиальной, серножелезной солей, дает при испарении кристаллы двойных солей. Из этих двойных солей, образуемых сернонатровою солью, наиболее замечательно для нас соединение сернонатровой соли с самою серною кислотою, происходящее чрезвычайно легко, если сернонатровую соль растворить в серной кислоте и такой раствор выпаривать. При испарении выделяются кристаллы, содержащие уже не среднюю сернонатровую соль, но кислую. Эта **кислая соль** образуется из $Na^2SO^4 + H^2SO^4 = 2NaHSO^4$. Такая соль содержит, кроме того, кристаллизационную воду и при нагревании сперва теряет эту воду, а при начале краснокалильного жара она теряет в виде воды и весь заключающийся в соли водород; тогда она превращается в **безводную двусернонатровую** соль состава $Na^2S^2O^7$. Такая безводная соль выделяет, при нагревании до яркокрасного каления, элементы серного ангидрида, оставляя среднюю сернонатровую соль $Na^2S^2O^7 = Na^2SO^4 + SO^3$. Если среднюю сернонатровую соль смешать с большим количеством весьма крепкой серной кислоты, то при нагревании получаются кристаллы, содержащие как бы соединение кислой соли с серною кислотою. Состав этих кристаллов выражается формулою $H^3NaS^2O^8$. Известны и другие пайные соединения, содержащие Na^2SO^4, H^2SO^4 и H^2O. Можно думать, что здесь мы имеем уже прямое

соединение по крайней мере кислой соли (если не средней) с избытком серной кислоты, подобно тому, как средняя соль способна соединяться с водою и с другими солями серной кислоты. В этом последнем смысле состав кислой соли может быть выражен формулою $NaHSO^4H^2SO^4$, подобно тому, как кристаллы кислой соли должны быть выражены формулою $NaHSO^4H^2O$. Непрочность, т. е. легкая выделяемость, кристаллизационной воды, равно как и серной кислоты, входящей в подобные соединения, может служить поводом к тому заключению, что образование подобных кристаллических соединений весьма сходно с присоединением кристаллизационной воды. Образование таких двойных солей и замечается именно в тех случаях, когда соль способна давать легко соединение с кристаллизационной водой. Эту кристаллизационную воду, повидимому, можно заменять как новым количеством кислоты, так и солями других металлов.

В двойные разложения глауберова соль вступает, как всякая соль (стр. 7 и сл.). Если смешать раствор сернонатровой соли с раствором солей таких металлов, которых соли серной кислоты нерастворимы или менее растворимы, чем сернонатровая соль, то происходит двойное разложение, в результате которого замечается выделение менее растворимой соли. Так, например, действует сернонатровая соль на растворимые соли кальция, бария, свинца и даже на соли серебра, потому что и серносеребряная соль менее растворима в воде, чем сернонатровая соль. Если смешать сернонатровую соль с растворами солей таких металлов, которых соли серной кислоты хорошо растворимы, точно так же, как и сернонатровая соль, то, по всей вероятности, происходит двойное разложение, результатом которого будет образование четырех солей. Так, например, при смешении сернонатровой соли Na^2SO^4 с уксуснокалиевой солью $C^2H^3KO^2$ не происходит никакого выделения, но разложение, по всей вероятности, внутри жидкости происходит. Результатом этого разложения должно быть, судя по вышесказанному, образование уксуснонатровой соли и сернокалиевой соли. Хотя и не выделилось здесь никакой соли, однако есть повод думать, что действительно при этом произошло двойное разложение, потому что, смешивая эквивалентные количества обеих солей и прибавляя к раствору их смеси спирта, замечают выделение сернокалиевой и сернонатровой солей. Выделяется не одна взятая сернонатровая соль, а также и сернокалиевая соль, именно около $^2/_3$ серной кислоты, бывшей в состоянии соединения с натром, переходит в состояние сернокалиевой соли. Такое разложение можно

представить, значит, следующим образом: взяты были $3Na^2SO^4 + 6C^2H^3KO^2$, а после перемены мест произошли: $Na^2SO^4 + 2K^2SO^4 + 2C^2H^3KO^2 + 4C^2H^3NaO^2$. В доказательство того, что действительно происходит подобное разложение при смешении солей, можно привести еще и то обстоятельство, что смесь уксуснонатровой соли с сернокалиевой солью осаждается спиртом, выделяя также на два пая сернокалиевой соли 1 пай сернонатровой соли (приблизительно). Правда, что этот способ исследования растворов может подлежать критике, на основании неодинаковой степени растворимости остающихся в спиртовом растворе уксусных солей калия и натрия, но так как, взявши смесь Na^2SO^4 с $C^2H^3KO^2$, получают то же, что и при смешении K^2SO^4 с $C^2H^3NaO^2$, и так как осадок содержит не то, что взято, то очевидна возможность предположения о существовании двойного разложения до осаждения, а не в самый момент осаждения. Можно думать, что вышеуказанные отношения существуют вследствие того только, что уксуснонатровая соль более растворима в спирте, чем уксуснокалиевая соль, или вследствие того, что сернокалиевая соль менее растворима в спирте, чем сернонатровая соль. Хотя эти обстоятельства и должны оказывать влияние на относительное количество выделяющихся солей кали и натра, однако, соображая указанные выше разнообразные случаи двойных разложений, нельзя себе их представить иначе, как при помощи высказанного представления об образовании в растворе четырех солей. Довольствуются иногда тем понятием, что некоторые кислоты к некоторым основаниям имеют бо́льшее сродство, чем к другим, но и этим путем далеко нельзя объяснить всех фактов и даже тех немногих, которые нам известны из предыдущего изложения, потому что мы уже знаем, например, случаи вытеснения азотной кислоты соляною, и обратно. Итак, сернонатровая соль посредством двойного разложения может быть превращена в соли любой другой кислоты, употребляя для этого нагревание и пользуясь летучестью или употребляя растворение и пользуясь различной степенью растворимости разных солей. Так, например, с помощью нерастворимости сернобаритовой соли можно приготовить из сернонатровой соли едкий натр, если к раствору соли прибавить едкого барита, тогда происходит двойное разложение такого рода:

$$\underset{\text{Сернонатровая соль}}{Na^2SO^4} + \underset{\text{Едкий барит}}{Ba(HO)^2} = \underset{\text{Сернобаритовая соль}}{BaSO^4} + \underset{\text{Едкий натр}}{2NaHO}.$$

Сернобаритовая соль, образующаяся при этом, получается в осадке, как вещество мало растворимое, а едкий натр получается в растворе. Если сернонатровую соль нагреть с углебаритовой солью, которая так же нерастворима, как и сернобаритовая соль в воде, то разложения не происходит. Но замечательно, что если взять сернобаритовую соль и нагревать с раствором угленатровой соли, то происходит разложение, именно образуется углебаритовая соль, а сернонатровая соль переходит в раствор. Из этого и многих фактов, которые будут приведены впоследствии, можно думать, что не только одна растворимость имеет влияние на ход двойного разложения в растворах. В последнем случае одно нерастворимое соединение превратилось в другое, и нет повода думать, чтобы углебаритовая соль получалась только вследствие своей меньшей растворимости в воде сравнительно с сернобаритовой солью.

Что касается до реакций разложения сернонатровой соли, то они прежде всего выражаются выделением кислорода. Сернонатровая соль сама по себе весьма постоянна, и только при том жаре, при котором плавится железо, можно выделить из нее элементы серной кислоты, но и то не вполне, а только отчасти. Кислород же можно выделить из сернонатровой соли, как и из других солей серной кислоты, с помощью многих веществ, способных соединяться с кислородом; уголь, сера способны при накаливании отнимать кислород от сернонатровой соли; но водород не способен производить этого действия. Если сернонатровую соль нагревать с углем, то образуется окись углерода, которая выделяется, и происходит, смотря по обстоятельствам, или низшее кислородное соединение Na^2SO^3, сернистонатровая соль, или разложение идет далее, и образуется сернистый натрий Na^2S. Об этих веществах мы будем говорить впоследствии. Отнять же другие элементы из сернонатровой соли, не заменив их чем-либо, нет средств в настоящее время.

Мы упоминали уже не раз, что наибольшая часть сернонатровой соли, приготовляемой заводским образом, перерабатывается в соду, т. е. угленатровую соль Na^2CO^3. Эта соль легко вступает во многие реакции, а потому имеет разнообразные применения, особенно потому, что готовится из поваренной соли и вследствие того может изготовляться дешевле других реагирующих подобно ей, но изготовляемых из веществ более ценных, труднее добываемых и реже в природе встречающихся. В состоянии углекислых солей металлы относятся во многих случаях подобно тому, как в состоянии окислов, потому что элементы углекислого газа легко выделяются

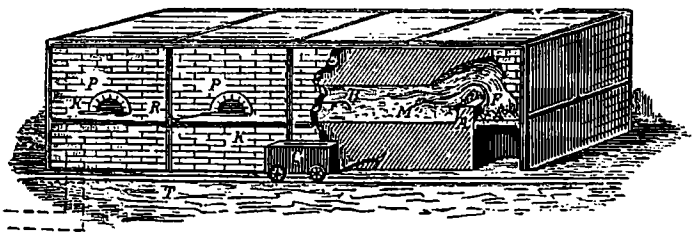
из углекислых солей действием почти всех других кислот. Поэтому угленатровая соль находит много применений, в которых действует своими щелочными свойствами. Сернонатровую соль, хотя и возможно, но только с трудом, превратить в другие соли натрия, тогда как угленатровая соль при действии даже слабых органических кислот тотчас выделяет свою угольную кислоту и дает натровую соль взятой кислоты, что зависит и от малой энергии угольной кислоты и от газообразных свойств ее ангидрида. Притом угленатровая соль сама по себе оказывает уже щелочную реакцию на лакмус и, значит, прямо может действовать как щелочь во многих случаях. Так, например, подобно щелочам, угленатровая соль изменяет и способствует переходу в раствор некоторых органических веществ и потому употребляется, подобно щелочи и мылу (действующему также щелочью, в нем находящеюся), для удаления некоторых органических веществ, особенно при приготовлении тканей, в особенности при их белении, на ситцевых и тому подобных фабриках. Сверх того, значительная масса угленатровой соли идет для приготовления самой натровой щелочи или едкого натра, который имеет также обширное применение. Большим заводам, занимающимся получением соды, необходимо, судя по предыдущему, сперва приготовить серную кислоту, потом при помощи ее превратить поваренную соль в сернонатровую соль (при этом получается, как побочный продукт, соляная кислота), а полученную сернонатровую соль превратить в соду и едкий натр. Значит, на таких заводах изготовляются щелочные вещества (сода и едкий натр) и кислоты (серная и соляная), те два рода химических продуктов, которые отличаются наибольшею энергиею в своих реакциях и потому находят частое техническое применение.

Процесс превращения сернонатровой соли в соду состоит в сильном накаливании смеси первой соли с углем и углеизвестковою солью. При этом происходит следующая реакция: сперва сернонатровая соль с углем раскисляется, образуя сернистый натрий и углекислый газ, что может быть выражено уравнением: $Na^2SO^4 + 2C = Na^2S + 2CO^2$. Полученный сернистый натрий Na^2S вступает в двойное разложение со взятою углеизвестковою солью и дает сернистый кальций и соду:

Na^2S	+	$CaCO^3$	=	Na^2CO^3	+	CaS.
Сернистый натрий		Углеизвестковая соль		Сода		Сернистый кальций

При этом, сверх того, от действия жара, часть углеизвестковой соли разлагается, образуя известь и углекислый газ

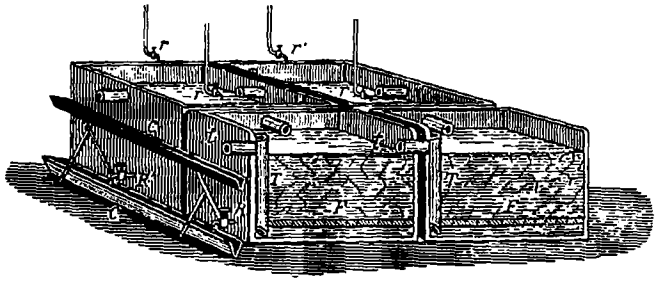
$CaCO^3 = CaO + CO^2$, а углекислый газ с углем дает окись углерода. Эти последние реакции совершаются при конце разложения, и последняя становится очевидною вследствие появления синего пламени от горящей окиси углерода. Таким сбразом, в результате из массы, содержащей Na^2SO^4, получается масса, заключающая Na^2CO^3, CaS и CaO, но в ней не остается сернистого натрия, первоначально происходящего, или правильнее сказать, остается его только некоторая часть. Весь процесс, происходящий при возвышенной температуре, может быть выражен совокупностью трех вышесказанных



Фиг. 1. Внешний вид (у очага отнята для ясности передняя стена) отражательной печи для приготовления соды. *F* — очаг, *A* — порог, *M* — под, на котором оканчивается прокаливание смеси Na^2SO^4, C и $CaCO^3$, всыпаемой сверху (отверстие не нарисовано) в часть печи, наиболее удаленную от очага. *P*, *P* — окна для перемешивания и подвигания к очагу массы кочергами *R*, *R*. По окончании прокаливания полусплавленная масса выгребается в тележку C. $^1/_{100}$.

уравнений, принимая во внимание, что в результате получается на 2 пая CaS 1 пай CaO (полагают даже, что CaO2CaS есть особое нерастворимое соединение). Тогда всю реакцию можно выразить так: $2Na^2SO^4 + 3CaCO^3 + 9C = 2Na^2CO^3 + CaO2CaS + 10CO$. Количество смешиваемых веществ действительно подходит к отношению, требуемому уравнением. Весь такой процесс разложения производят в отражательных печах (фиг. 1), в которые сверху бросается смесь 1000 частей сернонатровой соли, 1040 частей углеизвестковой соли (в виде довольно пористого известняка) и 530 частей мелкого каменного угля. Эту смесь сперва прокаливают в той части печи, которая наиболее отдалена от очага, а потом прокаливают в частях, ближайших к очагу, причем перемешивают массу железными кочергами. Полусплавленную массу, получающуюся после окончания процесса, охлаждают и потом подвергают методическому выщелачиванию.

Методическим выщелачиванием мы называем извлечение водою растворимого вещества из массы, его содержащей, извлечение, производимое так, чтобы не получалось слабых водянистых растворов и чтобы в остатке все-таки не оставалось растворимого вещества. Задача практически весьма важная для многих технических производств. Требуется извлечь из массы все растворимое в воде. Легко этого достичь, если сперва облить массу водою, полученный крепкий раствор слить, потом вновь налить воды, дать время ей растворить, что можно, слить, вновь налить воды и т. д., пока вода ничего не будет извлекать. Но тогда получатся под конец столь слабые растворы, что их будет очень невыгодно выпаривать и вообще употреблять в дело. Для этого требуется получить все растворимое в состоянии крепкого, по возможности, насыщенного однородного раствора и между тем все растворимое извлечь.



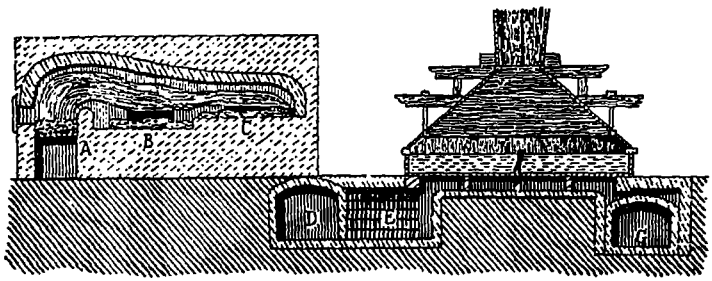
Фиг. 2. Прибор для методического выщелачивания соды и т. п. Трубки с кранами r, r^1 назначены для попеременного вливания воды в каждый сосуд, а краны R, R^1 для выпуска насыщенного раствора. $^1/_{100}$.

Этого достигают с помощью того, что свежую воду, назначаемую для выщелачивания (в этом случае нагретую), наливают не на свежую массу, а на массу, подвергнувшуюся уже предварительно выщелачиванию посредством слабых растворов, предварительно полученных. Щелок или тот раствор, который получается, вытекает из тех частей прибора, в которых находится свежая не выщелоченная еще масса, и в этих последних частях щелок насыщается по возможности растворимым веществом, а свежая вода приливается только в те части снаряда, в которых находится уже истощенная масса. Для облегчения такой операции устраивают соответственные приборы. Обыкновенно устраивают несколько сообщающихся (стоящих в одном уровне) сосудов, в которые последовательно, в определенном порядке, накладывают свежую массу, назначаемую для выщелачивания, вливают воду, выпускают щелок и вынимают выщелоченный остаток. На фиг. 2 изображен подобный аппарат, состоящий из четырех взаимно и последовательно сообщающихся сосудов. Вода, вливаемая в один из них, протекает два ближайшие и вытекает из третьего. Если в один из ящиков или сосудов будет положена свежая масса, то струю воды, протекающую чрез прибор, направляют таким образом, чтобы она под конец выходила из этого сосуда со свежим, еще не выщелоченным веществом. Свежая же вода проливается в тот сосуд, в котором находится уже почти совершенно истощенное вещество. Свежая вода, пройдя этот сосуд, переливается по сообщающей (сифонной) трубке (идущей

снизу первого сосуда и кончающейся наверху второго) во второй, наконец поступает в тот (третий), в котором находится свежее вещество. В первом сосуде вода растворяет остаток вещества, находящегося в извлеченной уже массе, во втором она его растворяет еще бо́льшее количество, а в последнем растворяет хотя меньшее количество (потому что уже почти насыщена), но зато сама насыщается до возможной степени. Так, в первом сосуде вода извлечет все растворимое, в нем останется одна нерастворимая масса. Этот сосуд тогда назначается для опоражнивания и наполнения количеством свежего материала, назначаемого для выщелачивания. В то время, когда чрез три сосуда с массою проходит вода и раствор, четвертый сосуд (бывший пред тем в ряду сосудов первым относительно притока воды), заключающий остаток, опоражнивают и наполняют свежею массою. Лишь только это сделано, так сообщают сосуды, что названный сосуд становится третьим, т. е. из него вытекает насыщенный раствор. Третий сосуд тогда будет вторым, а второй первым, в который приливается свежая вода, первый же с истощенным остатком назначается для нового количества свежего материала. Так дело идет беспрерывно, и в результате получается раствор почти одинаковой крепости. Притом вода или слабый раствор вливаются и переливаются из одного сосуда в другой всегда в верхнюю часть следующего сосуда из нижней части предыдущего. Протекая чрез всю массу вещества, наложенную в сосуд, вода или слабый раствор становятся более и более плотными, и потому на дне каждого сосуда будет раствор более крепкий, чем в верхних частях. Из этой-то нижней части и переливается полученный раствор в следующий сосуд. Для того, чтобы этого достигнуть, от дна каждого сосуда проведена трубка, оканчивающаяся в верхних частях следующего сосуда. Давлением воды, приливающейся в первый сосуд, раствор, находящийся на дне сосуда, поднимается по этой трубке и переливается в следующий сосуд и т. д. Уровни жидкостей в сосудах, конечно, будут не одинаковы вследствие разной плотности растворов, заключающихся в разных сосудах.

Та сырая масса, которая получается из содовых печей, при обработке теплою водою дает раствор соды и оставляет остаток, содержащий в себе известь и сернистый кальций, смесь которых (полагают даже, что это есть особое химическое соединение, CaO2CaS) мало растворима в воде, и потому щелок, получающийся при промывании водой, содержит в растворе соду, а в остатке получается несгоревший уголь и смесь извести с сернистым кальцием. Эта последняя смесь, остающаяся от промывания, носит название *содовых остатков* и может составлять материал для получения серы или для приготовления различных сернистых соединений. Не должно, однако, думать, что в раствор переходит одна только сода; в растворе находится вместе с нею и довольно значительное количество различных других веществ, в особенности между ними много едкого натра, получающегося от действия извести на угленатровую соль, сернистого натрия, остающегося от первого процесса действия угля на сернонатровую соль, а также и некоторых других сернистонатровых соединений,

с которыми мы отчасти познакомимся впоследствии. Полученный раствор подвергается выпариванию. Для выпаривания пользуются тем теплом, которое теряется в содовых печах вместе с выделяющимся дымом. Процесс в содовых печах совершается только при возвышенной температуре, и потому в содовых печах дым и пламя, выделяющиеся из печи, должны непременно иметь высокую температуру. Если бы не пользоваться тем теплом, которое в нем заключается, то была бы большая потеря в топливе; потому-то тотчас вслед за содовой печью обыкновенно помещается ряд чренов, или испаритель-



Фиг. 3. Разрез приборов для испарения содовых и других растворов. Продукты горения из отражательной (содовой или для прокаливания) печи проходят подземными каналами *E*, *G* под котел, над которым устроен конический колпак для удаления паров. Осаждающуюся при испарении соду выгребают и окончательно прокаливают в печи сперва на поде *C*, потом *B*. $^1/_{100}$.

ных котлов, под которыми проводится дым из содовой печи и в которые наливается полученный содовый щелок. При выпаривании щелока, т. е. раствора, осаждаются сперва кристаллы сернонатровой соли, если последняя оставалась в неизмененном виде, затем выделяется угленатровая соль. Выделяющуюся соду гребками вынимают из чренов и тут же кладут на доски, где стекает жидкость. В остатке от выпаривания остается едкий натр, а также и тот хлористый натрий, который может остаться от поваренной соли, не разложившейся в предыдущих процессах. Остаток, получающийся при выпаривании, вследствие содержания большого количества едкого натра, не способного кристаллизоваться, не выделяет уже кристаллов и обыкновенно перерабатывается отдельно на едкий натр, но иногда, когда не заботятся об отдельном получении едкого натра, весь щелок, сгущенный предварительно в чренах, окончательно выпаривают в особых отражательных печах, при перемешивании до совершенного выделения воды,

что составляет тогда тот вид сырой соды, какой весьма часто находит употребление в технике. Очевидно, что в такой соде будет заключаться все то, что извлечено из массы водою, а потому она будет не чиста. Но если желают получить более чистую соду, то собирают кристаллизующуюся в чренах соду и в печах ее только прокаливают для окончательного выделения заключающейся в ней воды. Некоторую же часть соды еще для более полного очищения кристаллизуют. Для этого ее растворяют в теплой воде и оставляют кристаллизоваться при температуре ниже 30° в пространстве, хорошо проветриваемом, для того чтобы выделяющиеся водяные пары уносились. Тогда появляются большие (на воздухе выветривающиеся) прозрачные кристаллы соды, содержащие в себе кристаллизационную воду и имеющие состав $Na^2CO^310H^2O$, о которых мы говорили уже гораздо раньше (ч. I, стр. 167).

Описанный здесь процесс получения соды открыт был в 1808 г. французским доктором *Лебланом*. Обстоятельства этого открытия довольно замечательны. Сода, имеющая значительное применение в практике, приготовлялась долгое время и приготовляется еще и ныне в некотором количестве из золы морских растений. Морские растения заключают в себе натровые соли органических кислот. При сожигании их органические вещества, составляющие массу водоросля и органические кислоты, находившиеся в соединении с натром, разрушаются и дают угленатровую соль; оттого зола морских водорослей (varec, kelp) служила и служит для извлечения соды, которую получают методическим выщелачиванием и испарением полученного щелока.[1] Ныне это производство развито в некоторых местах, соседних с океаном, например, по берегам Великобритании и Нормандии. Франция, издавна занимающаяся приготовлением значительных количеств мыла (так называемого марсельского) и разных тканей, для чего требуется много соды, давно уже потребляла значительное ее количество и не довольствовалась тою, которая добывалась на ее берегах. Во время континентальной системы, когда ввоз иностранных товаров во Францию был прекращен, ощутился в технике недостаток в соде. Тогда Французская Академия назначила премию за открытие выгодного способа для приготовления соды из поваренной соли. Леблан предложил тогда вышеописанный способ получения соды из NaCl. Много было предложено способов, и ныне известно немало для того средств,

[1] Кроме соды, здесь получаются и разные другие соли, особенно же соли калия и иодистые металлы. См. ч. I, стр. 754 и 755.

но способа, технически более выгодного, чем способ Леблана, до сих пор неизвестно. Этот способ отличается именно тем, что требует материалов весьма малоценных и такого устройства, которое довольно легко иметь, тогда как большинство других способов требует или более редких материалов или таких приемов, которые только при тщательном исполнении дают хороший результат.

Из других способов получения соды из NaCl упомянем хотя следующие: NaCl разлагается окисью свинца PbO, образуя $PbCl^2$ и окись натрия, дающую с углекислым газом соду (способ Шеле). По спообу Carny NaCl обрабатывается известью и дает на воздухе малое количество соды. По способу Е. Коппа сернонатровую соль (125 частей) смешивают с (80 частями) окисью железа и углем (55 частей) и смесь прокаливают в содовых печах. При этом происходнт слабое соединение $Na^6Fe^4S^3$, не растворимое в воде и поглощающее O и CO^2 и дающее тогда соду и FeS, могущее при обжигании давать SO^2, необходимую для приготовления серной кислоты, и Fe^2O^3, находящую применение в самом производстве. По способу Turck'a вводят в двойное разложение в растворах NaCl с двууглеаммиачною солью, причем осаждается малорастворимая двууглекислая соль $NaHCO^3$, а в растворе получается нашатырь. По способу Hunt'a Na^2SO^4 превращают в Na^2S, а этот последний разлагают струею CO^2 с парами воды, причем отделяется H^2S — образуется сода. По способу Gassage пары NaCl и H^2O пропускают чрез накаленный кремнезем: получается кремнеземисто-натровая соль, которую разлагают в растворе струею углекислого газа.

Сода, получающаяся по способу Леблана и несколько раз перекристаллизованная из теплой воды, может быть весьма легко очищена до такой степени, что будет содержать весьма мало нечистот.[1] Кристаллы соды уже вообще отличаются большою чистотою; они не только при нагревании, но даже и при обыкновенной температуре, теряют воду. При накаливании вся вода выделяется и получается безводная сода, которая только при начале белокалильного жара сплавляется. В малом количестве, однако, ее довольно легко сплавить даже на пламени газовой горелки. Небольшие количества соды, помещенные в ушко платиновой проволоки, улетучиваются в этом жару; но в больших массах нет возможности температуру соды довести до такой высокой степени, чтобы она кипела. Впрочем, в жару стеклоплавильных печей всегда некоторые количества соды превращаются в парообразное состояние. Растворимость соды в воде представляет много сходства с растворимостью сернонатровой соли. Температуре около 35°

[1] Для дальнейшего очищения лучше всего насыщенный раствор соды кипятить, пока не останется $^2/_3$ жидкости, собрать осевшую соду, промыть холодною водою и потом взболтать с крепким раствором аммиака и прокалить. Тогда в маточном растворе, воде и аммиаке останутся подмеси посторонних солей.

и здесь соответствует высшая растворимость. При 0° 100 частей воды растворяют 7 частей безводной соды; при 15° — около 17 частей (а водной — 60 частей), при 30° — 36 частей; при 36° — 49 частей (водной — 833 части) и при 104° — 43 части (водной — 445 частей). Сходство чисел весьма значительно. Такое сходство подтверждается и тем, что обе соли, кристаллизуясь при обыкновенной температуре, соединяются с 10 паями воды. Кристаллы соды, содержащие 10 паев кристаллизационной воды, плавятся подобно кристаллам глауберовой соли при 34° и при этом выделяют кристаллы, содержащие меньше кристаллизационной воды. Часть раствора, остающаяся при этом в жидком виде, образует при охлаждении пересыщенный раствор и выделяет, смотря по условиям, разные степени соединения с кристаллизационной водой, о чем было говорено на стр. 176 (ч. I).

Что касается до реакций угленатровой соли, то эта растворимая соль легко может быть превращена в целый ряд других натровых соединений и служит в действительности, в большинстве случаев, для их получения. Многие из этих реакций будут упомянуты впоследствии; теперь мы укажем те, которые представляют самостоятельный интерес.

При краснокалильном жаре, перегретый водяной пар выделяет из угленатровой соли углекислый газ и дает едкий натр: $Na^2CO^3 + H^2O = 2NaHO + CO^2$. Здесь явственным образом углекислый газ заменяется водою, что зависит от слабого кислотного характера его, прямо же угленатровая соль, сколько то известно по сих пор, не разлагается на окись натрия и углекислый газ, как угольные соли многих других металлов, например, Ca, Cu, Mg, Fe и др. Это указывает на значительную энергию основания, находящегося в соде. С растворимыми солями большинства металлов угленатровая соль выделяет осадок или нерастворимых углекислых солей взятых металлов, или водных окисей этих металлов (в этом последнем случае осадок окиси сопровождается выделением углекислого газа); например, с баритовыми солями она выделяет нерастворимую углебаритовую соль, а с солями глинозема выделяет водный глинозем, причем отделяется угольная кислота. Сода при этом действует в одном случае как соль угольной кислоты, а в другом просто как щелочь, что зависит от непрочности образующихся при реакции углекислых солей. Последнюю реакцию можно выразить следующим образом:

$$\underset{\text{Угленатровая соль}}{3Na^2CO^3} + \underset{\text{Серноглиноземная соль}}{Al^2(SO^4)^3} = \underset{\text{Сернонатровая соль}}{3Na^2SO^4} + \underset{\text{Глинозем}}{Al^2O^3} + \underset{\text{Углекислый газ}}{3CO^2}.$$

При этом глинозем Al^2O^3 выделяется в виде гидрата, т. е. соединенный с водою, что легко понять из того, что реакция совершается в растворе и что можно объяснить опять вытеснением углекислого газа водою. Если бы разложение совершилось, как с солью бария ($BaCl^2 + Na^2CO^3 = 2NaCl + BaCO^3$), то получилась бы углеглиноземная соль $Al^2(CO^3)^3$, но последняя с водою $3H^2O$ дает гидрат глинозема $Al^2(HO)^6$ и углекислый газ $3CO^2$.

Угленатровая соль, как и все соли угольной кислоты, выделяет углекислый газ со всеми сколько-либо энергическими кислотами. Но, если к раствору соды понемногу прибавлять разбавленной водою кислоты, то *первоначально* такого выделения не происходит. Это можно объяснить растворением выделяющегося углекислого газа в воде, тем более, что при кипячении и даже при нагревании такого раствора действительно выделяется углекислый газ. Однако причина здесь другая. Количество углекислого газа, удерживаемого при этом в растворе, зависит не только от количества воды, но и от содержания соды в растворе. Из того можно уже заключить, что углекислый газ удерживается содою. Действительно, и раствор соды, и даже твердая сода поглощают углекислый газ, образуя особое, хотя и не прочное, но определенное соединение, а именно **кислую** или **двууглеватровую соль** $NaHCO^3$. Соль эта представляет состав средней соли, в которой один пай натрия заменен водородом. Ее состав, однако, можно себе представить также в виде присоединения углекислоты H^2CO^3 к средней соли Na^2CO^3, подобно тому, как эта последняя соединяется с водою. Такое представление тем возможнее, что: 1) существует другая соль $2Na^2CO^3H^2CO^32H^2O$ (полуторноугленатровая соль), получающаяся при охлаждении прокипяченного раствора двууглеватровой соли и при смешении этой соли с среднею солью, а состав этой последней нельзя уже производить от состава нормального гидрата углекислоты, как состав двууглеватровой соли;[1] 2) в состав кристаллов кислой соли не входит кристаллизационной воды, так что при образовании ее (происходящем только при низких температурах, как и образование кристаллических соединений с водою) выделяется кристаллизационная вода соды и элементы углекислоты как бы заменяют собою воду, соединяющуюся

[1] Между тем полуторная соль имеет все свойства определенного соединения: она кристаллизуется в прозрачных кристаллах, имеет постоянный состав, ее растворимость (при 0° на 100 [частей] воды 12.6 соли) отличается от раствора средней и кислой солей; она встречается в природе под названием *трона, урас* и др.

с содою. Во всяком случае кислая угленатровая соль непрочна. Не только при накаливании, но даже и при слабом нагревании растворов, даже и при обыкновенной температуре во влажном воздухе она выделяет CO^2 и дает среднюю соль. А между тем ее легко получить в чистом кристаллическом виде, если в крепкий раствор соды пропускать углекислый газ при охлаждении. Кислая соль менее растворима в воде, чем средняя,[1] а потому из крепкого раствора последней прямо выделяются кристаллы кислой соли при пропускании углекислого газа. Кислая соль еще удобнее образуется из выветрившихся (но не совершенно безводных, прокаленных) кристаллов соды, которые весьма легко и с значительным нагреванием поглощают углекислый газ. Кристаллическая сода (разбитая на куски) также поглощает CO^2, но при этом выделяется вода, бывшая в кристаллах ($Na^2CO^310H^2O + CO^2 = Na^2CO^3H^2CO^3 + + 9H^2O$), которая растворяет часть соды, и потому часть соды тогда выделяется в растворе. Этим пользуются для получения чистой кислой соли из кристаллов, содержащих не совершенно чистую соду, потому что в растворе, стекающем с кристаллов при пропускании CO^2, кроме соды получаются все подмеси, а потому в кристаллах кислой соли их уже не остается. Оттого то для получения самой чистой соды обыкновенно прокаливают кислую соль, несколько раз очищенную кристаллизациею. Вышеописанными способами готовят кислую угленатровую соль в больших размерах, пользуясь для того углекислым газом, выделяющимся из некоторых минеральных источников, например в Виши, или отделяющимся при каких-либо производствах, например при обработке углемагнезиальной соли (из доломитов) серною кислотою и т. п. Когда хотят избежать образования раствора — берут смесь прокаленной соды с кристаллическою. Приготовляется же двууглекислая соль преимущественно для употребления в медицине, например для так называемых содовых порошков, для некоторых искусственных минеральных вод, для скорого выделения значительных количеств CO^2 при домашнем изготовлении воды, насыщенной углекислотою, для приготовления пищеварительных лепешек виши (pastilles digestives de Vichy) и т. п. Кислая угленатровая соль хорошо кристаллизуется, однако не

---

[1] А именно 100 частей воды при 0° растворяют 8.98 частей кислой соли, что соответствует 5.66 части безводной средней соли, а при 0° 100 частей воды растворяют 7 частей этой последней. Растворимость кислой соли изменяется довольно правильно: 100 частей воды растворяют при 10° 10 частей соли, при 20° — 11 частей соли, при 30° — 12.2, при 50° — 14.4 части соли.

столь крупными кристаллами, как средняя соль, — в прямых квадратных призмах, обладает солоноватым, но не столь щелочным вкусом, как сода, но, подобно последней, реакция у ней щелочная. При 70° раствор ее уже выделяет CO^2, а при кипении такое отделение газа очень обильно.[1] Из предыдущего будет ясно, что эта соль во множестве реакций, особенно при нагревании, будет действовать сходственно со среднею солью, но, конечно, будут у ней и самостоятельные реакции. Так, например, от прибавления раствора соды к средней соли магния тотчас получается муть (осадок) углемагнезиальной соли. Такого осадка не образуется от кислой соли, потому что углемагнезиальная соль растворима при избытке углекислого газа.

Угленатровая соль служит обыкновенно материалом для приготовления **едкого натра**,[2] т. е. гидрата окиси натрия NaHO или щелочи, соответствующей натрию. Для этого обыкновенно употребляется действие извести на раствор угленатровой соли. Поступают следующим образом: берут слабый, обыкновенно десятипроцентный, раствор соды и его кипятят в чугунном, железном или серебряном котле (на эти металлы NaHO не действует) и во время кипения прибавляют мало-помалу извести. Последняя хотя незначительно, но все же растворима в воде. Прозрачный раствор соды мутится от прибавления извести, потому что при этом выделяется осадок; осадок состоит из углеизвестковой соли, почти вовсе нерастворимой в воде, в растворе же получается едкий натр. Разложение совершается по уравнению: $Na^2CO^3 + Ca(HO)^2 = CaCO^3 + 2NaHO$. Углеизвестковая соль при охлаждении раствора легко отстаивается, выделяется как осадок, а светлый раствор, находящийся над ним, содержит образовавшуюся при реакции легко растворимую в воде натровую щелочь. Для того, чтобы в этом растворе не осталось нисколько соды и извести, нужно, чтобы прибавка последней была продолжаема до полного выделения всей угольной кислоты и чтобы, однако, не было избытка извести, потому что известь растворяется в воде и потому ее избыток будет оставаться в растворе. Чтобы этого достигнуть, нужно или взять определенное количество извести на определенное количество соды, как следует по паям и урав-

---

[1] Для полноты и ускорения выделения CO^2 Китарры советует прибавлять к раствору двууглеватровой соли крахмалу. Раствор соды, поглощая и выделяя CO^2, может служить для извлечения этого газа из смеси с другими газами, например из дыма.

[2] *Натром* называется в химии окись натрия, это слово должно ясно отличать от слова *натрий*, означающего металл.

нению, или требуется иметь средства испытывать, осталась ли еще в растворе угленатровая соль. Обыкновенно употребляется последнее средство, потому что первое мало применимо по непостоянству содержания воды и разных подмесей (особенно углеизвестковые соли) в извести. Для того чтобы узнать, осталось ли в растворе еще хотя какое-нибудь количество угленатровой соли, во время самого производства кипячения отбирают малую часть (пробу) жидкости, дают ей совершенно отстояться, светлый раствор сливают и к нему прибавляют раствора баритовой или известковой соли. Едкий натр в растворах этих солей не производит осадка, а угленатровая соль производит осадок углекислых солей, а потому, когда в растворе будет еще оставаться неизмененная сода, взятая проба будет давать осадок с баритовой солью. И так известь прибавляют до тех пор, пока во взятой пробе не будет получаться осадка от известковой или баритовой соли. После того, как прибавлено надлежащее количество извести, раствору дают отстояться, сливают светлую жидкость (например, с помощью сифона) и потом выпаривают в чугунных или железных котлах или, когда готовят совершенно чистую щелочь, в серебряных чашках. Для испарения нельзя употреблять фарфоровых, стеклянных и тому подобных сосудов, потому что едкая щелочь хотя слабо, но разъедает стекло, фарфор и т. п. При выпаривании раствор щелочи не кристаллизуется, потому что растворимость ее при нагревании весьма велика; но при охлаждении могут быть получены кристаллы, содержащие кристаллизационную воду. Если испарение щелока довести до удельного веса 1.385 и потом охладить до 0°, то появляются прозрачные кристаллы, содержащие $NaHO3H^2O$; они плавятся уже при +6°. Выделяющаяся в таких кристаллах натровая щелочь очень чиста, и этим способом ее можно отделить, например, от подмеси сернонатровой соли. Если испарение производить до тех пор, пока выделяется уже вся вода, для чего потребно испаренный раствор нагревать весьма значительно, получается сплавленная масса, которая при охлаждении застывает в кристаллическую полупрозрачную массу. Пока она жидка, ее обыкновенно отливают или в форму палочек, или на металлические доски в пластинки, которые потом разбиваются на куски.

При вышеописанной реакции нельзя брать крепкого раствора соды, потому что тогда образуется крепкий раствор едкого натра, а этот последний с углеизвестковою солью дает известь и соду, притом в крепком растворе соды известь мало растворима, а потому, после того как некоторая доля соды разложена известью, реакция прекращается, и полного

разложения соды достичь невозможно. В заводской практике иногда разложение соды известью производят без нагревания.

В технике, где употребляется ныне огромное количество едкого натра, изготовляют его или на заводах из соды вышеописанным способом или, что ныне встречается гораздо чаще, приготовляют прямо уже на содовых заводах из того маточного рассола, который остается от испарения содовых щелоков. В этом растворе находится готовый едкий натр. Этот раствор обыкновенно под конец смешивают с небольшим количеством азотнонатровой соли, чтобы посредством азотной кислоты, в ней заключающейся, окислить те сернистые соединения, которые находятся вместе с едким натром в этом щелоке.

Едкий натр, приготовляемый обыкновенным способом, редко бывает чист; в нем весьма часто содержится хлористый натрий, сернонатровая соль, глинозем, не говоря уже об угленатровой соли, которая может остаться неразложенной и образоваться из едкого натра чрез притягивание углекислоты воздуха. Образование последней, впрочем, можно устранить, сохраняя едкий натр в хорошо закупоренных сосудах или сохраняя его раствор в сосудах, отверстие которых заперто пробкой, чрез которую проходит трубка, наполняемая веществами, поглощающими углекислоту воздуха. Для этой цели лучше всего может служить смесь сернонатровой соли с известью. Совершенно чистый едкий натр можно приготовить только из соды, совершенно очищенной от разных подмесей, и в сосудах серебряных или чугунных, совершенно очищенных. Медные, свинцовые, оловянные и даже платиновые сосуды для этого не годятся, так же как и стеклянные, потому что на эти материалы едкий натр более или менее действует. Едкий натр можно очистить, впрочем, и посредством кристаллизации, потому что растворенный в воде он выделяется из раствора в соединении с тремя паями кристаллизационной воды, $NaHO3H^2O$, и в этих кристаллах подмесей не содержится или же их находится очень малое количество. Для очищения едкого натра таким образом нет нужды прибегать к спирту, как то необходимо при очищении едкого кали; и без того можно иметь и раствор и твердый едкий натр в чистом виде.

Едкий натр, из которого удалена вся вода, представляет после застывания бесцветную кристаллическую массу, полупрозрачную, притягивающую на воздухе и влагу, и угольную кислоту,[1] имеющую удельный вес 1.7 и растворяющуюся в воде с отделением значительного количества тепла. Раствор едкого натра в воде представляет следующие удельные веса:

Процент[2] Na^2O	30	25	20	15	10	5
Удельный вес [при] 15° . . .	1.425	1.354	1.242	1.235	1.148	1.070

Раствор, насыщенный при обыкновенной температуре, имеет удельный вес около 1.5, содержит около 48% NaHO

[1] В том способе, каким едкий натр изменялся на воздухе, его легко отличить от едкого кали, вообще с ним очень сходного. Обе щелочи на воздухе притягивают CO^2, но едкое кали тогда дает расплывающуюся массу поташа, а едкий натр дает сухой порошок выветрившей соды.

[2] Так обыкновенно вычисляют содержание щелочей, принимая их безводными. 31 весовая часть безводной окиси Na^2O соответствует 40 частям гидрата NaHO, а потому 30% Na^2O = 38.7% NaHO, потому что с 30 весовыми частями Na^2O соединяется 8.7 [частей] воды.

или 37 Na^2O и кипит при 130°, при 32° в 100 частях воды растворяется до 73 частей NaHO, а при 55° вода растворяет равный вес NaHO. Едкий натр, как и аммиак, растворяется не только в воде, но и в спирте, даже в эфире. Его раствор представляет жидкость, которая, будучи растерта между пальцами, оставляет ощущение мыла, потому что в мыле действующее начало и состоит преимущественно из щелочей, в особенности из едкого натра. Твердый едкий натр плавится при температуре ниже краснокалильного жара, а при высших температурах возгоняется. Элементы воды, находящиеся в гидрате окиси натрия, не выделяются из него ни при какой известной нам температуре, т. е. разложение $2NaHO = Na^2O + H^2O$ не совершается, при самых же возвышенных температурах, как увидим вскоре, происходит полное распадение едкого натра на элементы. Однако при действии NaHO на ангидриды кислот, например на SiO^2, CO^2, SO^3 и т. п., элементы воды выделяются легко. Химические **реакции едкого натра** во многих отношениях служат типом для целого класса так называемых щелочей, т. е. растворимых оснований. Раствор NaHO составляет весьма едкую жидкость, т. е. действующую разрушительным образом на большинство веществ, например на большинство органических тканей; оттого едкий натр, как и все растворимые щелочи, составляет ядовитое вещество, противоядием которому могут служить обыкновенные кислоты, в особенности соляная кислота, дающая с едким натром поваренную соль. Но такое противоядие может действовать, конечно, только до тех пор, пока едкий натр не успел еще разрушить органическую ткань. Действие едкого натра на кости, жир, крахмал и тому подобные растительные и животные вещества объясняет нам действие его на организмы. Так кость, опущенная в слабый раствор едкого натра, распадается в порошок[1] и выделяет запах аммиака, что зависит от того, что едкая щелочь изменяет клеевое, органическое (содержит C, N, H, O и S, сходно с белковыми, ч. I, стр. 353) вещество костей, переводит его в раствор и отчасти совершенно разрушает, отчего и выделяется аммиак (ч. I, стр. 387). Жиры, сало, масла обмыливаются (ч. I, стр. 537, 540) раствором едкого натра, т. е. дают растворимые в воде глицерин и **мыло**, или натровые соли органических кислот, которые в жирах были в виде глицериновых соединений (сложных эфиров). Едкий натр пере-

[1] На этом основан способ обработки костей Ильенкова и Энгельгардта: кости смешиваются с золою, известью и водою, причем, правда, образуется более KHO, чем NaHO, но действие их в этом отношении одинаково.

водит в раствор большинство нерастворимых азотистых веществ, составляющих массу ткани животных. Оттого немудрено, что он действует разрушительно на организмы, есть яд. Растения от щелочной воды также погибают. Таким образом *едкость* щелочей зависит от того, что они действуют химически на множество веществ.

Первые, самые резкие реакции едкого натра определяются его ясными и сильными **щелочными** свойствами; оттого едкий натр имеет щелочную реакцию, насыщает всякие кислоты, образуя с ними соли, которые все растворимы в воде, подобно тому как все соли, образованные азотной кислотой, также растворимы в воде. Ни одна соль натра не представляет тела очень трудно растворимого, есть только немногие соли, как, например, сурьмянонатровая соль, которые в воде плохо растворимы, и в этом отношении едкий натр — основание столь же характерное, как азотная кислота между кислотами; едкого натра нельзя открыть посредством образования осадков нерастворимых солей натрия, как это можно сделать для многих других металлов, многие соли которых мало растворимы. Щелочные свойства едкого натра определяют его действие и употребление в большинстве случаев; так в химической практике едкий натр употребляется не только для насыщения кислот и для приготовления этим способом различных солей, но его употребляют также и для двойного разложения различных солей, основание которых в воде нерастворимо. Если соль такого основания смешать с едким натром, то образуется растворимая соль натрия и выделяется нерастворимый гидрат металла, бывшего в соли; например, азотномедная соль реагирует с едким натром следующим способом:

$$\underset{\text{Азотно-медная соль}}{Cu(NO^3)^2} + 2NaHO = \underset{\text{Водная окись меди}}{Cu(HO)^2} + 2NaNO^3.$$

Едкий натр будет (судя по стр. 9) выделять и растворимые основания; но так как эти основания будут находиться в растворах, то такого действия не будет видно. Так как большинство металлических гидратов в воде нерастворимо, то в большинстве металлических солей едкий натр производит осадок водных окислов. Впрочем, в действительности при этом не всегда осаждается гидрат; нередко в осадке находится при этом основная соль взятого металла, если последняя мало растворима. При этом происходит отнятие части кислоты от взятой соли, а небольшое количество кислоты с выделенным основанием выделяется в осадке в виде основной соли. Впро-

чем, многие основные окислы, как, например, окислы цинка, глинозема, осаждающиеся посредством едкого натра, способны с ним самим соединяться и давать растворимые соединения, а потому едкий натр в солях таких металлов производит сперва осадок водной окиси, а потом, взятый в избытке, растворяет этот осадок. Такое явление происходит, например, при прибавлении едкого натра к солям глинозема (т. е. окиси алюминия). Это показывает способность такой щелочи, как едкий натр, соединяться не только с кислотными, но и с основными окислами, имеющими характер промежуточных окислов.

На основании своих щелочных свойств, едкий натр действует и на большинство таких элементов, которые способны образовать кислоты или способны вообще соединяться с едким натром; так, например, металл алюминий (также цинк и мн. др.) выделяет с едким натром водород, вследствие того, что чрез подобное выделение образуется глинозем, соединяющийся с едким натром, т. е. в этом случае едкая щелочь действует на металл совершенно как кислота. Если то вещество, которое смешано с едким натром, способно соединяться с выделяющимся водородом (алюминий не дает такого соединения), то выделяющийся водород образует такое соединение. Так, например, действует фосфор на едкий натр, выделяя фосфористый водород. Если выделяющееся водородистое соединение способно соединяться со щелочью, то образуется, конечно, соль соответственной кислоты. Так, например, действуют хлор и сера на едкий натр. Можно представить себе, что и хлор выделяет водород из едкого натра (образуя хлорноватистонатровую соль; см. ч. I, стр. 723) и этот водород с новым количеством хлора образует хлористый водород, который с избытком едкого натра образует поваренную соль. Точно так же сера образует сернистый водород, действующий на едкий натр и образующий сернистый натрий. Вследствие возможности подобных реакций едкий натр действует на многие металлы и металлоиды. При обыкновенной и даже довольно возвышенной температуре чугун, железо, серебро и др. не изменяют едкого натра, но при высоких температурах, которые производят разложение, как то будет упомянуто вскоре, железо оказывает действие.

Щелочные свойства едкого натра оказывают влияние и на способность многих тел, смешанных с ними, поглощать кислород, если они способны образовать кислоту, соединяющуюся с едким натром. Так, мы видели (ч. I, стр. 231), что перекись марганца в смеси с едким натром способна поглощать кислород воздуха, потому что образует кислоту, соединяющуюся с едким натром (марганцовистонатровую соль). Это употребляется и в технике, например, при обработке хромовых руд, которые

содержат в себе окись хрома, поглощающую при подмеси щелочи кислород воздуха и дающую хромовую кислоту, которая соединяется со взятою щелочною окисью. Все органические кислоты при накаливании с едким натром отдают ему элементы углекислоты, образуя соду и выделяя ту углеводородную или кислородную группу, которая находится в соединении с углекислым газом в органической кислоте. Едкий натр способен, как говорится, обмыливать сочетания органических и всяких других кислот со спиртами. Если чрез RHO или чрез $R(HO)''$ обозначим состав спирта, т. е. гидрата углеводородного, а чрез MHO обозначим кислоту, то сочетание кислоты со спиртом, или сложный эфир данной кислоты, будет представлять состав RMO (стр. 537). Сложные эфиры представляют, значит, подобие солей, если спирты подобны основанию. Едкий натр действует на сложные эфиры, подобно тому как он действует на большинство солей, именно выделяет спирт, образуя натровую соль той кислоты, которая была в сложном эфире. Реакция совершается таким образом:

$$\underset{\text{Сложный эфир}}{RMO} + \underset{\text{Едкий натр}}{NaHO} = \underset{\text{Соль натрия}}{NaMO} + \underset{\text{Спирт}}{RHO}.$$

Такое разложение называется обмыливанием. Это название дается ему вследствие того, что с весьма давних пор уже известна подобная реакция для сложных эфиров, соответствующих глицерину (ч. I, стр. 539), находящихся в животных и растениях и составляющих то, что называется жирами или маслами. Едкий натр, действуя на жир и масло, дает глицерин и натровые соли тех кислот, которые в жире находились в сочетании с глицерином. Натровые же соли жирных кислот и носят в практике название мыла. Значит, мыло приготовляется из жиров с едким натром, причем выделяется глицерин и образуется натровая соль. Так как в жирах глицерин находится в сочетании обыкновенно с несколькими кислотами, то и в мыле находятся натровые соли нескольких кислот. Наибольшую часть кислот, находящихся в сочетании с глицерином в жирах, составляют твердые пальмитиновые $C^{16}H^{32}O^2$ и стеариновая $C^{18}H^{36}O^2$ кислоты и жидкая олеиновая $C^{18}H^{34}O^2$ кислота, потому в мыле преимущественно находится смесь натровых солей этих кислот. Для приготовления мыла, жирные вещества сперва растапливают, потом смешивают с раствором едкого натра и перемешивают до того, чтобы образовалась однородная масса или, так называемая, эмульсия, затем прибавляют надлежащее количество едкого натра, чтобы при нагревании произошло обмыливание, а мыло выделяют из полученного раствора или чрез некоторый избыток едкого натра или при посредстве поваренной соли, которая вытесняет из водяного раствора мыло (оттого-то соленая вода и не растворяет мыла, не мылит), тогда мыло выделяется, а в растворе остается глицерин с поваренной солью или с едким натром, находившимся в избытке. Поэтому мыло содержит смесь солей твердых и жидких жирных кислот, а при обработке кислотами выделяет эти твердые и жидкие кислоты, тогда элементы натрия соединяются со взятой минеральной кислотой. Жирные кислоты, извлеченные этим путем, могут быть легко разделены посредством отжимания на твердые и жидкие, и этим или подобными способами добывается из жиров немалое количество жидких и твердых кислот. Обыкновенный стеарин, употребляющийся для делания стеариновых свечей, есть не что иное, как смесь тех твердых кислот, которые находятся в жирах и в мыле и которые после выделения кислотою могут быть отделены от жидкой олеиновой кислоты (называемой олеином) посредством отжимания.

Все те свойства, которые, по вышеописанному, принадлежат едкому натру, составляют признак и всех почти других водных основных окислов, растворимых в воде, или [едких] щелочей. Не только едкое кали, едкий барит, но даже известь, даже и окиси свинца и серебра действуют подобным же образом во многих случаях. Но в отличие от многих других основных окислов, едкий натр, подобно едкому кали и едкому аммиаку, легко дает кислые соли с кислотами (например, $NaHSO^4$, $NaHCO^3$, из известных нам) и вовсе не образует основных солей, тогда как менее энергические основания, как окись меди и свинца, дают легко основные соли, а трудно — соли кислые. Эту способность давать кислые соли со многими многоосновными кислотами можно объяснить двояким образом: 1) можно приписать это просто энергичности основных свойств едкого натра и малому развитию этих свойств в основаниях, легко образующих основные соли. Действительно, эти последние основания способны даже соединяться с такими основаниями, как едкий натр, едкий аммиак. Энергическое основание может образовать постоянную соль и при сравнительно значительном количестве кислоты, так сказать, способно ее удерживать, тогда как мало энергическое основание не способно удержать значительного количества кислотного окисла в своем соединении. Некоторые слабые основания, в особенности промежуточные (ч. I, стр. 266, 270), как глинозем, вовсе не способны удерживать таких слабых кислот, как угольная, или если образуют соединения с ними, то весьма непрочные и основные, как, например, окись свинца, цинка и т. п. Напротив того, едкий натр образует весьма легко соединения даже с такими слабыми кислотами как хлорноватистая, азотистая, угольная и т. п. Оттого немудрено, что средняя соль натрия способна еще соединяться с кислотою и образовать кислую соль. Способность едкого натра к соединению с кислотами, так сказать, не истощается еще при образовании средней соли. Образование кислых солей такими кислотами, как угольная, щавелевая, серная, фосфорная и т. п., которые заключают два или более паев водорода, способных замещаться металлами, находит свое объяснение уже и в том обстоятельстве, что средняя соль представляет замещение всех паев водорода натрием, а кислая соль — замещение только части водорода натрием. Такие одноосновные кислоты, как азотная, хлористоводородная и тому подобные, не дают кислых солей, потому что они заключают в себе только один пай водорода, способного замещаться металлами. Но некоторые из одноосновных кислот также способны образовать кислые соли; так, например, уксусная кислота может образовать среднюю натровую соль $C^2H^3NaO^2$, способную соединяться еще с паем уксусной кислоты в кислую соль $C^2H^3NaO^2C^2H^4O^2$. Правда, что эта соль непрочна, но и все кислые соли летучих кислот непрочны, они выделяют при накаливании избыток кислоты и оставляют обыкновенно более прочную среднюю соль, как это мы и видели, говоря на предшествующих страницах о кислых солях серной и угольной кислот. Только такие кислые соли, как соли малолетучей фосфорной кислоты, не выделяют кислоты, а выделяют только воду при накаливании. Итак, образование кислых солей можно объяснить, допустив в едком натре значительно развитые щелочные свойства. 2) Но есть возможность до некоторой степени объяснить то же самое и другим способом, именно на основании атомности натрия. Способность замещать пай за пай водород в кислотах представляет сходство с такою же способностью хлора (стр. 716) замещать пай за пай водород во многих его соединениях, в особенности в углеродистых водородах, с какою мы познакомились ранее. Эта способность хлора ясно понимается, приняв, что атомические свойства хлора, или его атомность, равна атомности водорода, т. е., принимая его за элемент одноатомный. Так и

натрий может служить представителем другого разряда элементов, замещающих водород и обладающих также одноатомными свойствами, как и хлор. Мы видели, что кислород замещает сразу два пая водорода, по крайней мере, во многих случаях, соединяется он также с двумя паями водорода, из чего и заключаем, что он есть элемент двуатомный. Представим только себе, что большинство других металлов, не способных давать кислые соли, суть элементы также двуатомные, как и кислород, тогда нам будет понятно, что в двуосновной кислоте, например угольной HCO^3 или серной H^2SO^4, можно заместить пай за пай водород натрием и получить чрез первое замещение кислую, а чрез второе замещение среднюю соль, например $NaHSO^4$ и Na^2SO^4. Но такие двуатомные металлы, как, например, кальций или барий, не могут давать кислых солей, потому что могут только сразу заместить оба пая водорода одним своим атомом, образуя $CaSO^4$; заменить часть водорода в частице кислоты, что нужно для образования кислой соли, такие металлы, очевидно, не могут. Конечно, можно было бы легко представить себе и образование кислых солей с помощью таких металлов, потому что образуются же ведь с помощью их соли и с одноосновными кислотами, например азотной, хлористоводородной, заключающими только один водород в кислоте: тогда атом двуатомного металла вытесняет два пая водорода в двух частицах одноосновной кислоты и становится на их место, образуя, например, из HNO^3 соль $Ca(NO^3)^2$ и $Ba(NO^3)^2$. Сверх того, можно, судя по вышесказанному, ожидать, что двуатомные металлы будут легко образовывать кислые соли с кислотами, содержащими более двух паев водорода, например с трехосновными, такими, например, как фосфорная; подобные соли мы, действительно, имеем, но состав и образование их не так просты, как можно думать по предыдущему, что увидим впоследствии. Поэтому, хотя согласование атомности со способностью образовать кислые и основные соли и представляется на первый раз чрезвычайно заманчивым, однако в действительности не может считаться совершенно достаточным для выражения наблюденных фактов. Притом кислые соли должно считать скорее соединениями, подобными соединению с кристаллизационной водой, чем частицами, сходственными с другими прочными соединениями, потому что такие кислоты, как серная, образуют с натрием не только кислую и среднюю соль, как можно было бы ждать, но сверх того — еще и соли, заключающие большее количество кислоты. Пример подобных соединений мы видели в полуторноугленатровой соли. Соображая все это, мы должны сказать, что способность давать более или менее легко кислые соли скорее можно согласить с энергиею основания, чем с атомностью, а вернее всего принять, что *способность основания давать кислые и основные соли составляет его характеристику*, как способность давать соединения с водородом составляет характерное свойство элементов. В этом отношении едкий натр (единственное натровое основание) отличается способностью легко давать кислые соли и отсутствием способности образовать основные соли. Основания, образованные металлами K и Li, разделяют с Na эту способность, металлы Cu и Pb не дают кислых, а легко основные соли; Ba, Ca, Ag трудно образуют и кислые и основные соли, хотя легко дают средние соли.

Практическими способами для отличия натровых солей от солей других металлов могут служить следующие: 1) ни с одной обыкновенной кислотой натр не дает нерастворимой соли, тогда как все другие основания дают с разными кислотами нерастворимые соединения. В этом отношении реакции солей натрия отрицательные, т. е. можно получить убеждение в присутствии солей натрия, когда убедились в отсутствии солей других оснований. Так, например, ближе всего едкий натр и его

соли сходны с солями калия и едкого кали, а этот последний с винно-каменною и пикриновою кислотами, так же как и с хлористою платиною, дает малорастворимые соединения. Едкий натр в этих обстоятельствах не осаждается или, значит, дает соединения более растворимые. 2) Соли натрия, как и соли калия и многих других металлов, бесцветны, при слабом жаре не летучи (отличие от аммиачных солей), но в сильном калильном жару улетучиваются вполне (отличие от солей кальция, магния), если кислота их летуча и т. п.; но и эти признаки также мало характерны. 3) Положительною реакциею, служащею для открытия солей натрия, может служить образование малорастворимой сурьмянонатровой соли, происходящей чрез прибавление к раствору солей натрия раствора сурьмянокалиевой соли, более растворимой в воде, чем сурьмянонатровая соль. Впрочем, эта реакция мало чувствительна, т. е. не может служить для открытия присутствия малых количеств натровых солей, потому что сурьмянонатровая соль все-таки в воде растворяется, хотя меньше, чем сурьмянокалиевая соль. 4) Другим положительным признаком для открытия солей натрия служит окрашивание, которое сообщают они бесцветному и слабо светящемуся пламени. Если к спирту, который дает, как известно, бледное пламя, прибавить какой-либо соли натрия, в нем растворимой, например едкого натра или хлористого натрия, то пламя спирта окрашивается в блестящий желтый цвет. Если в водородное пламя и в пламя газовой горелки, употребляющейся в химических лабораториях (ч. I, стр. 633), ввести небольшое количество соли натрия, например с помощью тонкой платиновой проволоки, то и такое пламя окрасится в желтый цвет. Эта реакция чрезвычайно чувствительна и дает возможность открывать малые следы натрия. Так, присутствие его можно открыть этим способом в поту, во всякой воде, во всех животных и во многих растительных тканях, хотя должно заметить, что во многих растениях, как, например, в табаке, натрия находится разве самое ничтожное количество. Описавши свойства некоторых металлов, способных окрашивать пламя различными цветами, мы остановимся в одной из следующих глав более подробно на этой способности металлов, тем больше, что исследования этого рода приводят к результатам, не только важным в практическом отношении, но и замечательным по теоретическому интересу, возбуждаемому ими. Для того, чтобы определить количество натрия или натровых солей в данном соединении, переводят двойным разложением весь натрий в состояние одной из прочных солей, например в состояние сернонатровой соли или хлористого натрия, и в этом виде взвешивают, предварительно выделив все другие вещества с помощью подходящих реагентов. Подобный случай, однако, в практике встречается не часто. Гораздо важнее в этом отношении вопрос об определении количества едкого натра или угленатровой соли в продажных веществах, например в продажной натровой щелочи или в продажной соде. Этот вопрос важен потому, что эти вещества удерживают разные количества воды, содержат различные количества угольной кислоты и различных подмесей. В этом случае прибегают обыкновенно к определению количества щелочи, заключающейся в продажном веществе, принимая, что вся эта щелочь состоит из едкого натра, хотя в действительности может быть и небольшая подмесь других щелочей, например едкого кали. Узнать же количество щелочи, или щелочность данного вещества, можно посредством того аналитического приема, который называется титрованием и именно того титрованного способа, который называется **алкалиметриею**. Титрованным анализом называется такой прием, где количество вещества определяется не по весу какого-либо его соединения, а по количеству реагента, нужного для того, чтобы воспроизвести с данным веще-

ством определенную, очевидную реакцию; так, например, для определения щелочей употребляет кислоту и лакмус. Отвешенное количество щелочи растворяют в воде и прибавляют к нему раствора лакмуса; он, очевидно, сделается синим; потом прибавляют до тех пор кислоты, пока цвет лакмуса не начнет изменяться и переходить в красный (при анализе углекислых солей нужно удалить угольную кислоту посредством кипячения, иначе будет происходить кислая соль). Если будет известно, сколько по объему или по весу израсходовано для этого кислоты (для чего нужно знать не только общее ее количество, но и титр кислоты, т. е. содержание в единице веса или в единице объема действующей кислоты), то легко можно по этому определить и количество той щелочи, которая находилась в данном веществе, потому что между количеством кислоты и количеством щелочи, насыщающих друг друга, существует эквивалентное отношение. Для того, чтобы знать количество кислоты, израсходованной для насыщения, можно взять определенное количество чистой кислоты (например твердой щавелевой кислоты) и растворить ее в определенном количестве воды (тогда титр, т. е. содержание действующего вещества в растворе, будет известен) и определять количество раствора, требующееся для насыщения, или можно взять кислоту, произвольно разбавленную водою, и определить (ее титр) содержание в ней кислотного вещества, насыщая ею данное количество щелочи. Этим последним способом (употребляя для установки титра чистую соду или углебаритовую соль) приготовляют, например, такую азотную кислоту, которой содержание в данном объеме (или весе) определено заранее, она-то и служит для титрования щелочных веществ. Пусть в 1 см³ взятой азотной кислоты находится a г гидрата NHO^3. Если мы теперь возьмем продажную соду, например, в количестве b г, растворим ее в воде и прибавим лакмуса и титрованной азотной кислоты до тех пор, пока не получится средняя реакция, положим мы израсходуем при этом n см³ азотной кислоты; значит, мы израсходовали $n \cdot a$ г азотной кислоты, а этому количеству азотной кислоты соответствует $n \cdot a \frac{106}{126}$ угленатровой соли, потому что реакция выражается уравнением $Na^2CO^3 + 2HNO^3 = 2NaNO^3 + H^2O + CO^2$. Значит на каждые 126 частей азотной кислоты приходится 106 частей соды, значит в 1 г взятой соды находится $\frac{n \cdot a}{b} \cdot \frac{106}{126}$ г угленатровой соли; остальное будет или вода, или какая-либо другая подмесь, не действующая щелочным образом. Нужно, значит, иметь только средство, чтобы определить количество прилитой азотной кислоты. Для этого служат приборы, деленные на части равных объемов и имеющие вид трубок, из которых можно выливать по каплям взятые растворы реагентов. Такие приборы называются *бюретками, пипетками* и т. п. Подобными способами легко узнать содержание в продажных нечистых соединениях чистого вещества. Способ этот можно себе представить и гораздо проще, не употребляя нисколько каких-либо вычислений по паям. Представим себе, что мы имеем какую то азотную кислоту; возьмем один грамм чистой и безводной соды и определим, сколько нужно нашей азотной кислоты, чтобы получить средний раствор со взятою чистою содою. Положим мы израсходовали 100 см³ азотной кислоты. Возьмем теперь опять такой же вес нечистой соды и определим количество азотной кислоты, потребное для насыщения; потребуется, очевидно, меньшее количество азотной кислоты, например 70 см³ азотной кислоты. Значит, во взятой соде будет 70% чистой соды. Такое определение представляет самую простейшую форму титрованного анализа.

Очевидно, что таким же способом можно определить и всякие основания, и действительно, в настоящее время множество определений делается именно этим путем, познакомиться с которым желающие могут в руководствах титрованного анализа, например во 2-м выпуске аналитической химии, изданной под моей редакциею, в статье г. Рихтера.

Что касается до солей, образуемых едким натром, то мы уже познакомились с некоторыми из них и нам остается упомянуть еще только об **азотнонатровой соли** $NaNO^3$, встречающейся в природе и практике в значительном количестве, потому что соли других из рассмотренных нами кислот (например, азотистой, хлорноватой, иодной, иодистоводородной и т. п.) не представляют ни особенного теоретического, ни какого-либо практического значения. О свойствах и реакциях азотнонатровой соли, или кубической, или чилийской, или натровой селитры (см. ч. I, стр. 420) важно еще заметить следующее: соль эта кристаллизуется ромбоедрами (близкими к кубу, отчего она и получила название кубической селитры), легко растворима в воде (см. ч. I, стр. 167), кристаллизуется без воды, но сухая притягивает влагу из воздуха, плавится в жару и разлагается (см. ч. I, стр. 445), а во всех прочих отношениях обладает свойствами поташной селитры, о которой будем говорить подробнее в следующей главе, где познакомимся и с случаями образования селитр.

Итак, мы видели превращение поваренной соли в сернонатровую соль, этой последней в соду, а соды в едкий натр. Едкий натр считался еще Лавуазье за тело простое, хотя уже в предыдущем изложении мы принимали его за тело сложное, потому что знаем его образование посредством металлического натрия, который выделяет водород из воды, образуя едкий натр. Получение этого **металла натрия** относится к важнейшим открытиям в химии. В последнее время оно даже приобрело значение и в техническом отношении, потому что натрий начали употреблять для извлечения других металлов. Открытие натрия принадлежит к 1807 г. и сделано было английским химиком Деви с помощью гальванического тока. Соединяя с положительным полюсом кусок едкого натра и выдолбив в нем углубление, в которое налита была ртуть, соединенная с отрицательным полюсом сильного вольтова столба, Деви заметил, что в ртути растворяется при пропускании тока особый металл, менее летучий, чем ртуть, и способный разлагать воду. Чрез такое разложение и чрез соединение с кислородом Деви доказал сложность щелочей, до тех пор считавшихся за тела неразложимые. При разложении гальваническим током на отрицательном полюсе едкий натр

выделял водород и натрий, а на положительном полюсе кислород. Деви показал, что образующийся металл при краснокалильном жаре улетучивается, что и составляет важнейшее данное для его получения, потому что все дальнейшие способы основаны именно на летучести натрия. Кроме того, Деви заметил легкую окисляемость натрия, способность его паров воспламеняться на воздухе, и это последнее обстоятельство служило долгое время важным препятствием для легкой добычи этого металла. Свойства натрия были потом изучены подробно Гей-Люссаком и Тенаром, давшими более простые способы для получения натрия, равно как и калия, и заметившими, что металлическое железо способно при высокой температуре восстановлять натрий из едкого натра.

Девилль утверждает, что такое разложение едкого натра металлическим железом зависит только от полного разложения едкого натра при белокалильном жаре на натрий, водород и кислород. Железо имеет здесь только то значение, что удерживает, поглощает образовавшийся кислород, а иначе разложенные элементы вновь соединяются, как это известно нам для воды. Доказывает Девилль свое воззрение следующим опытом: железная бутыль, наполненная железными стружками, была накалена так, чтобы верхняя часть ее была разогрета до яркого белого каления, нижняя же имела меньшую температуру и в верхнюю часть такой бутыли вводился едкий натр. Тогда разложение совершалось, т. е. получались пары натрия (опыт этот сделан, собственно, относительно калия). Разбирая бутыль, оказалось, что в верхней части железо не окислилось, а окисление произошло только в нижней части. Можно объяснить это двояко: или для разложения требуется железо, имеющее температуру нижней части бутыли, или тем, что в верхней части произошло разложение щелочи, на Na, H и O, а в нижней из этой смеси железо поглотило кислород, как и объясняет Девилль, потому что, подвергнув всю бутыль той степени жара, какую имела в первом опыте нижняя часть, он не получил паров металла, что и показывает, что такая температура недостаточна ни для разложения едкого натра, ни для восстановления при помощи железа.

Бруннер открыл впоследствии, что не только железо, но и уголь может производить то же самое восстановление. (Доказано было ранее, что водород не восстановляет окиси натрия). Но все же еще способы извлечения натрия были весьма хлопотливы, и потому натрий составлял большую редкость. Главным препятствием при его получении служило то обстоятельство, что натрий считали металлом чрезвычайно легко окисляющимся и потому сгущение его паров старались производить без доступа воздуха, в сложных аппаратах. Донни и Мареско, подробно изучившие способы извлечения щелочных металлов, устроили особый холодильник для сгущения выделяющихся паров металлического натрия, причем

воспользовались легкою сгущаемостью паров этого металла и потому совершенно избежали воды и других охлаждающих жидкостей. Их холодильник будет описан далее. В практическом отношении, однако, важнейшую эпоху в добывании металлического натрия составляет исследование, сделанное в этом отношении французским химиком Девиллем. Девилль избежал всех сложных приемов, употреблявшихся до тех пор, и дал те простые способы, вследствие которых добыча натрия сделалась возможною и на заводах. Этот-то способ мы и опишем.

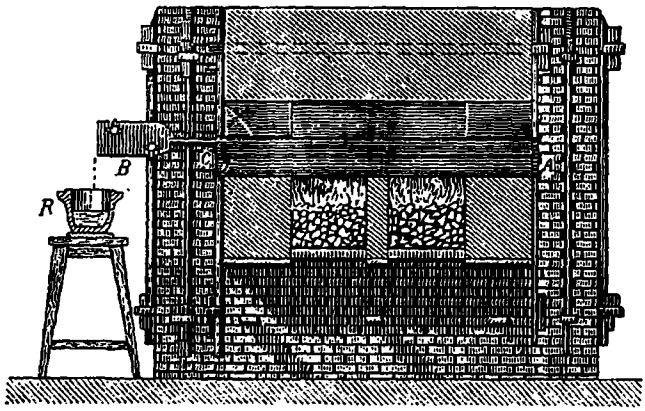
Для получения натрия накаливают смесь из соды, лишенной воды, угля и известняка или мела. Этот последний прибавляется только для того, чтобы сода, расплавившись, не отделилась от прибавленного угля. Мел при первоначальном накаливании теряет угольную кислоту, оставляет известь, неплавкую, которая пропитывается содой и образует густую массу, в которой уголь находится в постоянном соприкосновении с содой. Значит, известь служит только как механическая подмесь. При накаливании угля с содой развиваются при белокалильном жаре окись углерода и пары металлического натрия, по уравнению:

$$Na^2CO^3 + 2C = Na^2 + 3CO.$$

При охлаждении выделяющихся паров и газов пары натрия сгущаются в сплавленный металл (в этом-то жидком виде металл натрий трудно и окисляется, в парах же горит), а окись углерода остается как газ. Вот те простые основания, с помощью которых может быть получен металлический натрий.

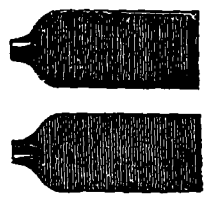
Практически это производится следующим образом. Из тонкого котельного железа делают металлическую трубку длиною до 1 метра и диаметром около дециметра. Трубку вмазывают в сильный самодувный горн, могущий давать высокую температуру, и в него кладут смесь для приготовления натрия. Один конец цилиндра запирается чугунным кружком *A* с глиняной замазкой, в другой же вставляется чугунный кружок *C* с отверстием. Каждая такая трубка служит для двух или трех приготовлений, а потом она прогорает и ее заменяют новою. При накаливании сперва выделяется влажность, заключающаяся во взятых веществах, потом отделяются угольная кислота и продукты сухой перегонки взятого угля, а потом уголь начинает действовать на соду, и появляются окись углерода и пары натрия. Появление последних легко заметить, потому что, выходя из отверстия в кружке *C* трубки, они воспламеняются сами собою на воздухе и горят весьма ярким желтым пламенем. В это время в отверстие, находящееся в кружке, запирающем цилиндр, вставляют трубку холодильника, заставляя таким образом проникать образующиеся пары и газы чрез этот холодильник *B*. Холодильник этот состоит из двух четырехугольных чугунных подносов, сложенных между собою широкими

краями и плотно скрепленных посредством винтов. Между двумя половинками (подносами) скрепленного холодильника остается пространство,



Фиг. 4. Получение натрия на заводах. AC — железная трубка со смесью соды, угля и мела, B — холодильник, R — приемник с нефтью. $^1/_{25}$.

в котором и совершается охлаждение паров натрия, потому что тонкие металлические стенки холодильника столь хорошо охлаждаются воздухом (холодильник по возможности удален от печи, как видно на фиг. 4), что в холодильнике весь натрий из паров переходит в жидкое состояние, но от этого холодильник остается столь нагретым, что натрий в нем не застывает и тем не засоряет прибора, а постоянно из него вытекает. Особое расширение, как изображено на фиг. 5, может служить для соединения холодильника с трубкою, проводящею пары натрия. Эта железная трубка другим своим концом вставляется в отверстие цилиндра, содержащего смесь. Таким образом пары проникают сперва чрез железную трубку, а потом в пространство между двумя сложенными чугунными подносами. Этот холодильник ставится вертикально, как изображено на фиг. 4, тогда уже он представляет столь значительную поверхность, что воздух, окружающий его, достаточен для охлаждения. Пары натрия, сгустившиеся в холодильнике, стекают из нижней части прибора в виде жидкого металла в подставленный сосуд, в который наливаются предварительно трудно летучие части нефти. Это последнее делается для того, что натрий в столь горячем состоянии, в каком он вытекает из холодильника, хотя не быстро, но все-таки окисляется. Необходимо во все время производства работы очищать трубку, проводящую пары, потому что она от сгущающегося натрия и от образуемых им соединений засоряется. Для этого служит железный прут, которым по вре-



Фиг. 5. Холодильник Доннн и Мареско, употребляющийся для сгущения натрия и состоящий из двух чугунных частей, скрепляющихся винтами (фиг. 4, B). $^1/_{14}$.

менам прочищают ход в трубке. В практике, обыкновенно, натрий, полученный этим путем, переплавляют еще раз, отливают в чугунные формы и в этом виде пускают в продажу. Для получения более чистого натрия нужно его перегнать еще раз, для чего могут служить даже фарфоровые реторты, а перегонку должно производить в струе газа, на который натрий не действует, например в струе водорода; углекислый газ употреблять для этого нельзя, потому что накаленный натрий разлагает отчасти углекислоту, отнимая от нее кислород. Вышеописанным способом сразу обрабатывают около 10 кг смеси и получают, однако, не более полукилограмма натрия. Заводская ценность натрия не превышает 10 франков за килограмм в настоящее время; в начале же этого столетия, когда натрий добывали по способу Гей-Люссака и Тенара, такое количество натрия стоило до 10 000 франков. Смесь обыкновенно составляют из 70 частей соды, 10 частей мелу и 18—20 частей угля.

Чистый натрий представляет блестящий металл, белый, как серебро, мягкий, как воск, но делающийся хрупким на холоду, в обыкновенном влажном воздухе весьма скоро тускнеющий и покрывающийся слоем водной окиси NaHO, образующейся на счет воды, находящейся в воздухе. В совершенно сухом воздухе или в сухих газах, не действующих на него, как, например, в водороде, натрий сохраняет свой блеск неопределенно долгое время. Его плотность при обыкновенной температуре равна 0.98, так что он легче воды; плавится он весьма легко при температуре 95°.6 и при краснокалильном жаре перегоняется.[1] Он сплавляется с большинством металлов, образуя как бы растворы с ними, но, однако, при этом иногда отделяется значительное количество тепла. Так, если бросить натрий (имеющий блестящую поверхность) в ртуть, особенно нагретую, то происходит вспышка и столь значительное отделение тепла, что часть ртути превращается в пар. Растворы натрия в ртути даже при 5 частях натрия на 100 частей ртути представляют уже тела твердые. Только самые слабые растворы натрия в ртути представляют жидкости. Такой сплав натрия с ртутью (амальгама натрия) часто употребляется вместо натрия при химических исследованиях, потому что, соединившись с ртутью, натрий трудно изменяется на воздухе, представляет массу более тяжелую, чем вода, и потому с ним удобно обращаться, а между тем вся почти энергия, свойственная натрию, при нем сохраняется.

---

[1] Точным образом ни одно из физических свойств натрия, кроме теплоемкости, по сих пор не определено. Особенно желательно было бы изучение относительных свойств натрия, калия, лития и сходных с ними металлов, как лучших представителей естественной группы металлов. Ни о плотности паров, ни о температуре кипения натрия и др. мы не имеем никаких сведений.

Замечательнейшее свойство натрия составляет, конечно, его способность легко разлагать воду и **выделять водород**, из большинства водородистых соединений, что зависит от способности соединяться с элементами, соединяющимися с водородом. Мы уже знаем, что натрий выделяет водород не только из воды, хлористого водорода и всех других кислот, но также и из аммиака, но не выделяет водорода из углеродистых водородов. Действия натрия на воду, хлористый водород, аммиак и тому подобные вещества мы уже описали ранее и поэтому на них не будем останавливаться; знаем также, что натрий горит и в хлоре, и в кислороде, отделяя тепло. О количестве тепла, выделяющегося при горении в кислороде, и, следовательно, о мере энергичности этого соединения, можно судить из того, что, становясь на место водорода в воде, натрий (несмотря на развитие газа, а следовательно, и на поглощение тепла) выделяет еще значительное количество тепла, следовательно он развивает, соединяясь с кислородом, более тепла, чем водород. Водород, выделяющийся из воды этим способом, не воспламеняется, потому что от постоянного движения натрия температура не может повыситься; но если натрий будет остановлен, например, если положить его на кусок бумаги или если взять густой раствор камеди, в котором движение натрия замедляется, то выделяющийся натрием водород воспламеняется и горит желтым пламенем от содержания паров натрия. При этом, конечно, образуется едкий натр.

Итак, натрий вытесняет водород из многих его соединений. Замечательно, что из HCl натрий вытесняет водород легко и совершенно, образуя NaCl,[1] соединение не обладающее почти химическою энергиею, из воды H^2O он вытесняет сперва половину водорода, а весь водород уже менее совершенно, при том образующиеся NaHO и Na^2O обладают значительною энергиею; из аммиака NH^3 он вытесняет водород затруднительно, дает тело непрочное, легко реагирующее, и, наконец, из болотного газа CH^4 он вовсе уже прямо не вытесняет водорода. Повидимому, это зависит от количества водорода, заключающегося в соединении с одним атомом вещества; но здесь, как и при объяснении того обстоятельства, почему (стр. 36) едкий натр образует кислые соли, можно видеть причину такого различия не только в одной атомности элементов (Cl, O, N и C), но преимущественно в их характеристических особен-

[1] Нельзя не обратить здесь внимание на то, что сухой хлористоводородный газ очень трудно разлагается натрием даже при сильном накаливании, хотя калий производит такое разложение довольно легко. Это наблюдение сделано г. А. Шмидтом.

ностях. Нельзя при этом не обратить внимания на то, что натрий заменяет в названных водородистых соединениях сперва именно по одному паю водорода, что совершенно сходственно с тем, что он и в кислотах, заключающих несколько паев водорода (многоосновных), заменяет также сперва один пай водорода, образуя кислые соли.

Другую характерную способность натрия, тесно связанную с предыдущими его реакциями, составляет свойство его **отнимать кислород, хлор** и им подобные элементы от большинства их соединений. Мы видели уже, что натрий отнимает кислород от окислов азота и угольной кислоты; но точно так же он отнимает кислород и от большинства других окислов при определенных температурах. В этом случае, в сущности, действие то же самое, как и действие натрия на воду. Так, например, если закись азота разлагается натрием, то выделяется при этом азот, точно так, как при действии натрия на воду или хлористый водород выделяется водород. Точно так же при действии на хлористый магний натрий вытесняет магний или при действии на хлористый алюминий натрий вытесняет металлический алюминий. Можно, значит, сказать, что натрий обладает большою энергиею к соединению с кислородом и хлором, и, действительно, соединяясь с ними, он выделяет значительное количество тепла. Сера, фосфор, мышьяк и целый ряд других элементов, даже ртуть, также соединяются с натрием; только водород, азот (?), углерод и еще немногие другие элементы прямо с натрием не соединяются. Впрочем, водород (судя по сходству с калием) поглощается расплавленным натрием, но образует при этом весьма непрочное соединение. Так как натрий не выделяет водорода из углеродистых водородов, то его и можно сохранять в жидких углеродистых водородах. Для этого обыкновенно берут нефть, состоящую, как мы уже видели, из смеси разных жидких углеродистых водородов. Впрочем, в нефти натрий обыкновенно покрывается корою, состоящею из вещества, происходящего, может быть, от того, что нефть поглощает отчасти воду и кислород воздуха, а, может быть, происходящего от некоторого действия натрия на подмеси, заключающиеся в нефти.[1] Для того чтобы натрий сохранял в нефти свой блеск, прибавляют к ней некоторых веществ, в особенности рекомендуется эйнантовый спирт, получающийся при перегонке касторового масла с едким кали.

[1] Особенно сильно действие натрия на низкие продукты перегонки нефти при кипячении. Калий действует еще сильнее, образуя особое бурое, в нефти не растворимое вещество.

(Калий хорошо сохраняется в смеси чистого бензина с парафином).

Натрий вытесняет водород не только из воды и кислот, но также и из всех гидратов, т. е. соединений, заключающих водяной остаток (HO), что и служит его характеристикою. В этом отношении в особенности замечательно действие натрия на спирты. Спирты заключают столько же водорода, как и соответственные углеродистые водороды, но, кроме того, еще и кислород, и мы видели (ч. I, стр. 537), что этот кислород находится в них в состоянии водяного остатка, и вот этот-то водород заменяется натрием при непосредственном его действии, так что во всех спиртах водород, находящийся в состоянии водяного остатка, может быть заменен металлическим натрием. В спиртах, как производных углеводородов, находится всегда еще неизмененный водород этих углеводородов. Такой водород не заменяется натрием, как не заменяется им водород в углеродистых водородах. В метиловом спирте CH^4O — один водяной остаток CH^3OH, и потому он с натрием дает CH^3ONa, не образуя CH^2NaONa. Из обыкновенного спирта C^2H^5OH при действии натрия получается кристаллическое вещество C^2H^5ONa, этилистый натрий, или этилат натрия, способный легко реагировать со многими веществами, на основании значительной энергии, свойственной натрию, заключающемуся в этом соединении. Так, например, с хлористыми, иодистыми, бромистыми соединениями такие натриевые производные спиртов легко реагируют, образуя хлористый, иодистый, бромистый натрий, а остатки, бывшие в соединении в хлором, бромом, иодом и натрием, образуют взаимное соединение. Этим и подобными реакциями нередко пользуются для получения сложных органических соединений. Так, например обыкновенный эфир $(C^2H^5)^2O$ можно получить, действуя на этилистый натрий иодистым этилом. При нагревании в запаянной трубке происходит иодистый натрий и эфир:

$$\underset{\text{Этилистый натрий}}{C^2H^5NaO} + \underset{\text{Иодистый этил}}{C^2H^5J} = \underset{\text{Эфир}}{(C^2H^5)^2O} + NaJ.$$

Если мы говорим, что натрий не вытесняет прямо водорода из углеродистых водородов, то это еще не значит, что нельзя получить соединений, заключающих в себе натрий и углеродистоводородные группы. Некоторые из таких соединений, хотя не в чистом виде, но получены. Так, например, цинк-этил или соединение, заключающее цинк и углеводородную группу, находящуюся в обыкновенном спирте $Zn(C^2H^5)^2$, при действии металлического натрия выделяет цинк и образует натрий — этил C^2H^5Na, но такое разложение не идет до конца, и образовавшееся соединение не отделяется перегонкою от оставшегося цинк-этила. В этом соединении, как и в C^2H^5ONa, проявляется с ясностью вся энергия натрия, оттого оно реагирует с веществами, заключающими галоиды, кислород и т. п.

Чрез соединение натрия с элементами, рассмотренными нами до сих пор, происходят вещества, уже знакомые нам или в отдельности, как NaCl, или по общему характеру и указанному сходству, каковы: NaBr, NaJ, NaCNO, NaCN, $NaNO_2^2$ и др. Нам остается только упомянуть здесь о соединениях натрия с кислородом и об продукте действия натрия на аммиак.

Натрий с кислородом образует, повидимому, три степени соединения: недокись Na^4O, окись Na^2O и перекись NaO.[1] Такое название они получили потому, что Na^2O есть основная окись (с водою дает щелочь), а Na^4O и NaO не образуют соответственных соляных соединений.[2] Недокись есть серое воспламеняющееся вещество, разлагающее легко воду с отделением водорода; перекись же при действии воды выделяет кислород. Перекись натрия есть желтовато-зеленое тело, плавящееся при яркокрасном калении и выделяющее кислород при действии воды:

Недокись: $Na^4O + 3H^2O = 4NaHO + H^2$
Перекись: $Na^2O^2 + H^2O = 2NaHO + O$
Окись: $Na^2O + H^2O = 2NaHO$

Все три окисла с водою дают едкий натр, но только одна окись Na^2O при этом прямо превращается в гидрат, другие окислы выделяют или H, или O. Такое же различие представляют они и относительно многих других деятелей. Так, CO^2 прямо соединяется с Na^2O, образуя соду, а перекись при этом выделяет кислород. Нет соединения натрия с хлором, соответственного перекиси $NaCl^2$ или Na^2Cl^4, а есть только соответствующее окиси $NaCl$ или Na^2Cl^2. Соединение, соответствующее недокиси Na^4Cl^2 или Na^2Cl, повидимому, получается, когда чрез сплавленную поваренную соль проводят гальванический ток: выделяющийся натрий растворяется в поваренной соли и не выделяется из соединения ни при охлаждении, ни ртутью, почему и предполагают его в виде Na^2Cl, тем более, что полученная масса с водою дает водород, едкий натр и поваренную соль: $Na^2Cl + H^2O = H + NaHO + NaCl$, т. е. действует как недокись натрия. Итак, соляных соединений, отвечающих перекиси и недокиси, нет или они очень непрочны, а окись соответствует обыкновеннейшим соединениям натрия.

Недокись натрия Na^4O получается при действии малого количества воды или влажного воздуха на большую поверхность натрия, для чего лучше всего натрий сплющить или нарезать на тонкие листки или, расплавив в нефти, сильно взбалтывать, чтобы превратить в мелкие капли и остудить, а потом положить в значительном количестве в склянку с обыкновенной пробкой, неплотно закрывающейся. При сплавлении металлического натрия с едким натром выделяется

---

[1] Изображая их с одним содержанием металла, получим: Na^4O, Na^4O^2, Na^4O^4, т. е. количество кислорода относится в них, как 1 : 2 : 4.

[2] Если бы Na^4O оказалась соляным окислом, то ее назвали бы закисью.

весь водород и образуется **окись натрия** Na^2O (и недокись натрия, если натрия много), но только тогда, когда при этом не будет доступа кислорода. Если же при этом будет доступ кислорода, то образуется перекись натрия NaO. Эта последняя происходит также при горении натрия в струе кислорода. При избытке кислорода натрий не дает высших степеней окисления. Перекись натрия составляет весьма сильное окисляющее средство, а окись натрия не имеет ни окислительных, ни восстановительных свойств. Она с водою прямо дает едкий натр. Значит она есть ангидрид, относящийся к едкому натру совершенно точно так же, как, например, азотный ангидрид относится к азотной кислоте. Понятно по предыдущему, что чистую окись натрия почти невозможно получить. Необходимо, чтобы при действии Na на NaHO не было ни избытка Na (тогда недокись), ни доступа воздуха (тогда перекись), реакция же совершается по уравнению $NaHO + Na = Na^2O + H$. Происходящая окись составляет серую массу, трудно плавящуюся при краснокалильном жаре и очень трудно летучую, удельного веса около 2.8. Утверждают, что перекись натрия при сильном прокаливании выделяет кислород и дает окись.

Из всех окислов натрия легче получается **перекись** NaO или Na^2O^2, если сожигать натрий в избытке кислорода. Она поглощает при накаливании пары иода, выделяя кислород; $Na^2O^2 + J^2 = Na^2OJ^2 + O$. Соединение Na^2OJ^2 сходно с соединением Cu^2OCl^2, получающимся при окислении CuCl. Указанная реакция едва ли не единственная, где J вытесняет O. Вещество Na^2OJ^2 растворяется в воде и, будучи подкислено, дает свободный иод и соль окиси натрия. Окись углерода поглощается накаленною перекисью натрия, образуя $Na^2CO^3 = Na^2O^2 + CO$, а углекислый газ при этом выделяет из нее кислород. С закисью азота она реагирует так: $Na^2O^2 + 2N^2O = 2NaNO^2 + N^2$, с окисью же прямо соединяется, образуя опять азотистонатровую соль $NaO + NO = NaNO^2$. Перекись натрия при действии воды не дает перекиси водорода, потому что последняя в присутствии образующейся щелочи ($Na^2O^2 + 2H^2O = 2NaHO + H^2O^2$) разлагается на воду и кислород.

В свойствах окислов, образуемых натрием, должно видеть основную характеристику таких металлов, каков натрий. Для них постояннейший окисел, образующий прочные соединения, существующие при обычных условиях, есть окисел вида R^2O, как и для водорода; окисел же состава RO есть перекись, не постоянный, не соляной окисел. Для других металлов, как Ca, Mg, Fe, Ni, окислы вида R^2O или неизвестны или непостоянны, а постояннейшие соединения отвечают окиси RO. Есть металлы

и такие, как Sn, для которых окислы вида RO имеют свойство недокисей, а постояннейшие соединения отвечают окислу состава RO^2. Далее, есть не мало и таких, для которых довольно постоянны окислы двух родов. Так, для меди известны окислы: закись Cu^2O, обладающая отчасти восстановительными свойствами недокисей, и окись CuO, образующая соединения с окислительным характером перекиси (см. ч. I, стр. 232). Известны и другие формы окислов: R^2O^3, R^2O^5, R^2O^6, или RO^3, R^2O^7 и др., как мы уже знаем по примеру окислов азота, хлора, иода и др. Обобщая наблюденные по сих пор случаи образования окислов и их разнообразие, можно выразиться так: элемент R может давать окислы R^4O, R^2O, $RO(=R^2O^2)$ и их взаимные соединения. Характер элемента определяется постоянством этих окислов и способностью их соединяться с другими окислами, образуя постоянные соединения. Хотя окисел NO^2 сам по себе и постоянен, но с другими окислами не соединяется. Окислы N^2O и NO для азота не имеют способности к образованию солеобразных соединений, N^2O^3 и N^2O^5 суть кислотные окислы. Для натрия окисел Na^2O составляет солеобразный основной окисел, а окисел NaO уже не постоянен, кислотных окислов, хотя бы вида Na^2O^4 или NaO^2, не получается — это и составляет его отличительную особенность. Некоторая же однообразность в характере образования окислов видна из того, что окислы вида RO^3, R^2O^5 и R^2O^7 обладают свойством или перекисей или кислотных окислов; а все известные окислы вида R^4O (четвертные окислы, Quadrantoxyde, например Ag^4O, Na^4O) суть недокиси, не дают прочных солей, окислы RO^2 — или перекиси, или промежуточные, или безразличные окислы и т. д. Таким образом характер окисла определяется как его атомным составом, так и свойством элемента, в него входящего. Для характеристики элемента, при некотором знакомстве с примерами достаточно узнать, какие окислы он образует, какие из окислов постоянны, какие входят в солянные разложения и какой при этом имеют характер. Элементы, у которых окислы R^2O суть основные и постоянные, составляют крайний ряд. Их энергия, как основных элементов, наибольшая. K, Na суть их представители. Хлор и его аналоги, окислы которых вида R^2O весьма непостоянны и имеют кислотный характер, занимают в ряду элементов противоположный конец. Элементы первого рода не дают постоянных высших окислов, вторые дают высшие окислы наиболее постоянные. Промежуточные элементы, близкие к Na и K, дают основные окислы RO(Ca, Mg), потом R^2O^3(Al, B), далее RO^2(Si, Sn) и последние не обладают резкими ни основными, ни кислотными свойствами. Элементы, близкие к галоидам, дают постоянные кислотные окислы вида RO^2(S, Se), R^2O^5(P, As) и т. д. Таким образом и в характере окислов, как и во многих других отношениях, проявляется последовательность в изменении свойств элементов, а потому их нельзя делить на немногие группы, как это делают иногда. Так называемая атомность элементов, судя по вышеуказанному, должна быть принимаема с большою осторожностью, потому что не отвечает качеству (характеру) элемента, а старается только обозначить состав постояннейших соединений данного элемента. Натрий считают одноатомным, что означает, строго говоря, что его соединения, сходные с теми, которые отвечают воде H^2O и водороду, наиболее прочны.

Нагревая натрий в сухом аммиаке, Гей-Люссак и Тенар получили оливково-зеленую, легкоплавкую массу: **амид натрия** NH^4Na, причем выделяется водород. Это вещество с водою H^2O дает NaHO и NH^3, с окисью углерода CO образует синеродистый натрий NaCN и воду H^2O, а с сухим HCl

дает NaCl и NH^3, превращающийся в нашатырь. Эти и другие реакции амида натрия показывают, что в нем этот металл сохранил свою энергическую способность к реакциям и что такое соединение натрия немногим прочнее соответственного амида хлора, хотя и не обладает его способностью самопроизвольного разложения, что понятно уже из различия свойств металлического натрия и газообразного хлора. Впрочем, и при накаливании NH^2Na разлагается только отчасти, выделяя свободный азот, главная же масса его дает аммиак и азотистый натрий Na^3N по уравнению: $3NH^2Na = 2NH^3 + NNa^3$. Этот последний представляет почти черную порошкообразную массу, разлагающуюся водою на NH^3 и NaHO.

Выводы. Натрий восстановляется при накаливании NaHO или Na^2CO^3 с углем и железом и выделяется в парах, легко сгущающихся. Он получен Дави действием гальванического тока на кусок NaHO, причем растворяется в ртути, когда последняя находится при отрицательном полюсе.

Натрий (удельный вес 0.98, плавится около 95°) разлагает воду, горит, образуя окись Na^2O или перекись NaO, соединяется с Cl и др. металлоидами и в этих отношениях очень энергичен.

Окись натрия есть единственный основной окисел, дающий с H^2O едкий натр NaHO, получающийся при нагревании раствора соды с известью. NaHO — растворимая *ще ь* насыщающая все кислоты и способная с многими давать кислые соли. В жару не теряет воды, на воздухе притягивает H^2O и CO^2. Соли ее растворимы в воде, бесцветны.

Перекись NaO солей не дает, с водою выделяет O, сильно окисляет. Соли натрия соответствуют окиси Na^2O и NaHO. Так, NaCl есть хлористоводородная соль.

Na^2SO^4 кристаллизуется из растворов ниже 32° с $10H^2O$ (глауберова соль, выветривается), получается из NaCl с H^2SO^4, находится в природе, имеет среднюю реакцию, постоянна. С H^2SO^4 дает кислую соль $NaHSO^4$.

Na^2CO^3 (сода) кристаллизуется из растворов ниже 36° также с $10H^2O$ (выветривается), получается на заводах, прокаливая Na^2SO^4 с $CaCO^3$ и C, выщелачивая водою и выпаривая раствор, находится в золе морских растений и имеет щелочную реакцию, с CO^2 дает кислую соль $NaHCO^3$, теряющую при 70° CO^2, тогда как Na^2CO^3 теряет ее трудно. $NaNO^3$ (кубическая или чилийская селитра) кристаллизуется без воды, но гигроскопична, находится в Перу, разлагается в жару.

Соли NaX и NaHO в растворах легко реагируют с солями других металлов, RX, особенно, если RX или RHO нерастворимы, что может служить и для получения солей натрия NaX.

При двойных разложениях соли следуют законам Бертолета, т. е. из смеси солей AB и CD образуется смесь солей AB, AD, CD и CB. Эта смесь может выделять одну из солей AD, если она летуча или нерастворима, и тогда разложение может идти до конца, т. е. получится AD и CB.[1]

[1] Мы увидим впоследствии подтверждение этого закона, случаи его применения и кажущегося отступления.

Вторая глава

КАЛИЙ, ИЛИ ПОТАСИЙ, И ДРУГИЕ ЩЕЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Подобно тому, как хлору, заключающемуся в поваренной соли, соответствует ряд аналогических элементов: фтор, бром, иод, так точно и натрию поваренной соли соответствует ряд аналогических элементов, к описанию которых мы теперь и переходим. Сюда относятся литий Li = 7, калий K = 39, рубидий Rb = 85.4 и цезий Cs = 133. Эти элементы столь же сходны с натрием, как бром, фтор и иод с хлором. Действительно, в свободном состоянии эти элементы, подобно натрию, представляют металлы, притом мягкие, быстро окисляющиеся во влажном воздухе, разлагающие воду при обыкновенной температуре, образующие с водою растворимые в воде гидраты, представляющие все основные свойства натровой щелочи. Даже в сложных соединениях, таких как соли, сходство названных металлов проявляется иногда с поразительною ясностью. Соответственные соли азотной, серной, угольной и всех почти других кислот для этих металлов представляют множество общих признаков. Так, например, хлористые щелочные металлы, как и хлористый натрий, являются в формах правильной системы, растворимы в воде, при высокой температуре плавятся и отчасти улетучиваются, отличаясь притом довольно значительным химическим постоянством. В двойные разложения и другие реакции эти и другие соли названных металлов вступают одинаково с солями натрия. Так, сернокалиевую K^2SO^4 соль можно получить всеми теми способами, которыми получается сернонатровая соль. Из хлористого калия можно добыть углекалиевую соль точно так же, как из поваренной соли добывают угленатровую соль. Это даже применено ныне к практике. Металлы, столь сходные по реакциям с натрием, носят название щелочных метал-

лов, или металлов щелочей, потому что эти металлы легко образуют щелочи, т. е. постоянные гидраты основных окислов RHO, легко растворимые в воде, тогда как большинство других металлов таких легко растворимых в воде и столь постоянных гидратов не образуют.

Еще весьма недавно к числу щелочных металлов кроме натрия относили только литий и калий. Тогда соотношение между хлором, бромом и иодом, с одной стороны, и литием, натрием и калием, с другой стороны, было наиболее разительным. В самом деле, пай брома, как мы видели, представляет величину среднюю между паями хлора и иода. Точно так же и пай натрия (23) составляет арифметическое среднее между паями лития и калия. Пай лития равен 7, пай калия равен 39; среднее между ними и составляет пай натрия 23. В последнее время число щелочных металлов увеличилось двумя, даже тремя вновь открытыми элементами, а именно: рубидием, цезием и талием, так что в настоящее время число элементов этой группы больше числа элементов галоидной группы и даже больше, чем для всех других, хорошо известных естественных групп элементов. Мы видели, что, описав свойства хлорных соединений и реакций, в которые они вступают, мы могли ограничиться для брома, иода и фтора кратким указанием тех отличий, которые представляют соответственные соединения этих элементов относительно хлора. Потому этого достаточно, что в большинстве отношений эти элементы как в свободном состоянии, так и в соединениях действуют совершенно аналогически. То же самое нужно сказать и о всякой другой естественной группе элементов или сложных тел. Поэтому можно было бы ограничиться описанием отличительных свойств щелочных металлов по отношению к натрию, но мы здесь коснемся несколько более подробно этого предмета по той именно причине, что число элементов, принадлежащих к группе щелочных металлов, довольно значительно и потому дает возможность выразить на этом примере те отношения, которые существуют между элементами, входящими в одну естественную группу. Это облегчит дальнейшее изложение, потому что даст возможность впоследствии характеризовать целую группу элементов, описав в ней основные свойства одного из элементов и отличительные свойства других, чтобы получить понятие о всей совокупности свойств, принадлежащих телам данной группы. Группа щелочных металлов заслуживает еще и потому особенного внимания, что они представляют разряд элементов с наиболее резко выдающимися свойствами, проявляющимися во всех металлах. Это видно, например, из того, что во всех соединениях щелочных металлов они являются при разложении гальваническим током на отрицательном полюсе (следовательно, составляют примеры электроположительных элементов), они не способны соединяться с водородом, чрезвычайно легко и с выделением значительного количества тепла соединяются с такими электроотрицательными элементами, как кислород и хлор, они отнимают эти последние элементы от всех почти соединений других элементов, вытесняя притом последние, их основные гидраты также представляют наибольшую энергию относительно всех кислот; из солей других оснований и щелочей они во многих обстоятельствах легко вытесняют другие основания и т. п. Все это, вместе взятое, характеризует эти элементы и заставляет поставить их весьма далеко от таких элементов, как хлор, бром и иод, а все остальные элементы поместить в системе между ними, как представляющие промежуточные признаки во всех вышеупомянутых отношениях.

Между металлами щелочей после натрия наибольшее распространение в природе имеет **калий**. Он, как и натрий, не является ни в свободном состоянии, ни в виде окиси, ни в виде щелочи (потому что эти вещества в обстановке природы тотчас же изменились бы, если бы и появились когда-либо), а в виде солей, представляющих относительно своего распространения много общего с солями натрия, при некотором весьма характерном различии. В земной коре калиевые соединения встречаются, как соединения натрия, в состоянии каменистых **кремнеземистых соединений**. Окись калия, как и окись натрия, так же как и их аналоги, с кремнеземом образует стеклообразную массу, представляющую подобие соли, хотя связь элементов такой соли чрезвычайно слаба. Но если к этому соединению кремнезема с окисью калия прибавить различных других окислов, как, например, извести, окиси свинца, окиси алюминия и других, то образуется стекло или стеклообразная каменистая масса, отличающаяся большою прочностью, какую всякий может наблюдать в обыкновенном стекле, содержащем, кроме кремнезема и щелочной окиси, еще известь. Вот такие-то сложные кремнеземистые соединения, заключающие кали (окись калия) K^2O или натр (т. е. окись натрия) — Na^2O, а иногда оба их вместе, кремнезем SiO^2, известь CaO, глинозем Al^2O^3 и другие окислы, и составляют главную массу каменистых горных пород, из которых, судя по расположению земных пластов, и составлена главная масса доступной нам внутренности (оболочки) земли. Такие кремнеземистые каменистые породы и составляют то, что называют первозданными или плутоническими породами, предполагая при этом, что они образовались путем огненным, т. е. чрез плавление и постепенное охлаждение, какому, предполагают, подвергалась земля в первые периоды своего существования. Окислы, входящие в такие первобытные породы, не образуют, как в стекле, однообразного аморфного сплава, а распределяются в ряд новых, в большинстве случаев кристаллических, соединений, на которые и могут быть разделены первобытные породы. Так, в граните находятся, как уже и говорено было, полевой шпат, кварц и слюда. В таких-то составных частях первобытных горных пород находится обыкновенно, однако, незначительное количество окиси калия. Так, в полевом шпате из гранитов (ортоклаз) находится от 8 до 12% кали, в другом же его изменении (олигоклаз), также из гранитов, содержится 1, 2 много 3%, но зато 6—10% натра Слюды гранитов также содержат 3—10% кали. Окись калия заменяется в некоторых, повидимому, позднейших образова-

ниях, окисью натрия. Из этих первобытных пород действием воздуха и воды, содержащей CO^2, как упомянуто было ранее (ч. I, стр. 570), образовались рыхлые рассыпчатые и напластанные породы, покрывающие в наше время главную массу земной поверхности. Очевидно, что при образовании из первобытных каменистых пород таких рыхлых пород от действия воды соединения кали должны были раствориться в воде, как и соединения натрия, и, следовательно, соединения калия вместе с соединениями натрия должны скопляться в морской воде. И действительно, в морской воде находятся постоянно, как мы уже упоминали (ч. I, гл. 3 и 20), соединения калия. Это составляет один из источников для их получения. Из остатков от выпаривания морской воды при извлечении из нее поваренной соли извлекают хлористый калий. При окончательном испарении маточных рассолов остается густой раствор, содержащий в себе значительное количество хлористого калия, незначительное количество хлористого натрия и много хлористого магния. При охлаждении такого густого раствора выделяются кристаллы, содержащие в себе хлористый магний и хлористый калий. Если такие кристаллы отобрать и растворить снова в небольшом количестве воды и охлаждать, то кристаллизуется один хлористый калий, что показывает непрочность соединения хлористого калия с хлористым магнием. Названное соединение разрушается даже при простом испарении; оно постоянно только тогда, когда выделяется из раствора при большом избытке хлористого магния. И действительно, если после выделения из маточного рассола хлористого калия продолжать испарение еще раз или несколько раз и охлаждать, то вновь выделяется вышеупомянутая двойная соль хлористого калия с хлористым магнием, потому что по выделении KCl в жидкости будет оставаться много хлористого магния, а при его избытке раствор выделяет вышеупомянутую двойную соль. Из последней вновь можно выделить хлористый калий. Так извлекают хлористый калий из морской воды. В природе такое же точно испарение совершалось при образовании некоторых видов каменной соли. В Стассфурте (стр. 654), в верхних слоях залегания поваренной соли находится именно такая двойная соль хлористого калия и хлористого магния, какая образуется искусственно при испарении маточного рассола морской воды. Такая двойная соль носит минералогическое название **карналлита**. Его состав $KMgCl^36H^2O$. Обыкновенно в Стассфурте карналлит окрашен в слабый розовый цвет от подмеси особой железистой слюдки. Чистая же соль бесцветна и притягивает влагу воздуха. Открытие карналлита

в больших залежах устранило необходимость испарять искусственным образом морскую соль для получения солей калия. И ныне огромные массы хлористого калия добываются, именно в Стассфурте, из карналлита.

Конечно, возможна и непосредственная добыча соединений калия из первобытных каменных пород, столь распространенных, в особенности в некоторых местах, на земле. В химическом отношении задача такой добычи не представляет значительной трудности. Так, например, сплавляя порошок полевого шпата с известью и плавиковым шпатом (способ Варда), а потом извлекая щелочь водою (при сплавлении кремнезем дает нерастворимое известковое соединение) или обрабатывая полевой шпат плавиковою кислотою, причем фтористый кремний выделяется в виде газа (стр. 700), можно перевести щелочь полевого шпата в водяной раствор и таким образом отделить от других нерастворимых окислов. Так, после обработки плавиковою кислотою в растворе получаются многие фтористые металлы, преимущественно же фтористый алюминий и фтористый калий. Если раствор выпарить и прибавить серной кислоты, то HF выделится и металлы получатся в виде соли серной кислоты. Прибавляя аммиака к раствору этих солей, получим осадок (ч. I, стр. 410), нерастворимого гидрата алюминия, а в растворе останутся соли аммония и калия. При прокаливании соль аммиака разложится и получится одна серно-калиевая соль. Подобный этому способ предложен и для обработки первобытных пород в большом виде; его можно заменить также и многими другими способами. Но мы не останавливаемся над описанием их по той причине, что по сих пор нет еще выгоды и необходимости заниматься обработкой первобытных пород, существуют еще обильные источники для получения соединений калия более дешевым способом. Притом же в большинстве химических реакций соли калия ныне заменены соединениями натрия, в особенности с тех пор, как добыча искусственной соды облегчилась способом Леблана. Поэтому добывание калиевых соединений не возрастает в последние годы. Замена калиевых соединений натриевыми представляет в технике не только ту выгоду, что соли натрия вообще дешевле солей калия, но еще и ту, что в данную реакцию вступает менее солей натрия, чем калия, потому что пай натрия (23) менее пая калия (39).

В первобытных горных породах находится, повидимому, почти одинаковое количество калия и натрия. Но в морской воде соединения последнего металла преобладают. Спрашивается, куда же девались при разрушении первобытных пород соединения калия, коли в морскую воду попало их такое незначительное количество? Они остались при других продуктах разрушения горных первобытных пород. Когда разрушается полевой шпат или ему подобное соединение, то кроме растворимых в воде веществ образуется нерастворимая в воде порошкообразная глина, заключающая в себе воду, глинозем и кремнезем. Эта глина уносится водою и отлагается пластами в различных углублениях. Так произошли те пласты глины, которые всюду в природе распространены. Глина смешана обыкновенно с песком, т. е. неизменившимися осколками

породы. Вот эта-то глина и удерживает некоторое количество соединений калия и притом соединения калия удерживаются ею в большем количестве, чем соединения натрия. Это доказано положительным опытом, но не может быть объяснено ныне известными нам химическими свойствами. Не только глина, но и большинство порошкообразных веществ способны удерживать посредством притяжения, вероятно на своей поверхности, соединения калия в большем количестве, чем соединения натрия. Так, например, обыкновенная земля, служащая для развития растений и заключающая значительное количество их остатков, в виде перегноя, удерживает соли калия в большем количестве, чем соли натрия. Если чрез такую землю процеживать слабый раствор соединений калия, то удерживается землею довольно значительный процент (различающийся по свойству земли и по крепости раствора) соединений калия и менее значительный процент соединений натрия; а такой процесс процеживания чрез порошкообразные землистые вещества, чрез глину, перегной и т. п. происходил и происходит повсюду в природе, и везде в рыхлой земле удерживались соединения калия в значительном количестве. Этим, по крайней мере, отчасти объясняется присутствие малого количества калиевых солей в морской воде. От этого же зависит и то обстоятельство, что в проточной воде, в воде рек, озер, ручьев содержится бо́льшее количество натриевых соединений, чем калиевых. Таким образом значительная масса калиевых продуктов удерживается рыхлой массой земли: из нее-то и поступают соединения калия посредством корней, конечно в виде водяного раствора, в растения. Растения, как известно каждому, при сожигании оставляют золу; в этой золе, кроме различных других веществ, всегда, без исключения, находятся соединения калия. Многие растения вовсе не содержат натрия,[1] тогда как калий и его соединения находятся во всех видах растительной золы; без присутствия соединений калия растение не может развиваться. Из обыкновенных разводимых растений в особенности много соединений калия поглощают травы, картофель, репа и ей подобные растения, греча и т. п. Зола растений, в особенности травянистых, а в практике особенно зола гречневой соломы, подсолнечника и картофельной ботвы, и служит для получения соединений калия. В самом растении калий находится, несомненно, в со-

[1] Впрочем, не должно думать, что Na не входит в состав растений. Достаточное доказательство противного составляет уже то обстоятельство, что в теле травоядных, в их моче, крови и проч. находится много натровых солей, а им не откуда образоваться, как из растительной пищи.

стоянии солей органических кислот; в некоторых случаях даже извлекают из соков растений соли калия в виде таких соединений. Так, например, щавель и кислица содержат в своем соке кислую щавелевокалиевую соль C^2HKO^4, всем известную под именем кисличной соли, употребляющейся для вывода чернильных пятен. В виноградном соке содержится и из виноградного вина отлагается, так называемый, кремортартар, или винный камень, который есть не что иное, как кислая винно-калиевая соль $C^4H^5KO^6$. Когда сожигают растения, заключающие те или другие соли, то углеродистые элементы, в органических кислотах заключающиеся, дают угольную, кислоту, и в золе, вследствие этого, получается калий в виде углекалиевой соли CK^2O^3, называемой в практике **поташом**. Поташ, значит, содержится в золе каждого растения. В морских растениях, кроме того, содержится еще значительное количество соды и сернокалиевой соли. В сухопутных растениях иногда вовсе не содержится соды. Это можно узнать весьма простым опытом. Если в бесцветное пламя спиртовой или газовой лампы ввести золу растения, не содержащего в себе натрия, то пламя окрашивается в фиолетовый цвет. Но достаточно малого присутствия соединений натрия, чтобы пламя окрасилось в желтый цвет. Это зависит от того, что соединения натрия окрашивают пламя в желтый, а соединения калия в фиолетовый цвет, но смесь обоих дает желтый цвет, свойственный натрию, потому что он гораздо интенсивнее того бледного цвета, который соответствует соединениям калия. Чистый табак дает только одно окрашивание от солей калия, потому именно, что в нем не содержится соединений натрия. **Зола растений** получается в таком значительном количестве в некоторых местностях, что она служила и даже ныне служит источником для получения соединений калия, который извлекается в виде поташа посредством выщелачивания золы водой. Соки некоторых растений, например сок свекловицы, употребляющийся для получения сахара, составляют также источник для получения соединений калия. Для этого служит исключительно остаток, получающийся по выделении из такого сока кристаллического сахара, а именно патока, которая однако также находит свое применение, например для получения вина, а то, что остается после этой переработки патоки, может быть употреблено для извлечения соединений калия, как это и производится уже во многих местах. Животные также содержат в себе соединения калия, что и понятно, потому что они питаются растениями. Так, например, молоко, в особенности женское, содержит в себе довольно значительное

количество соединений калия. Однако же в коровьем молоке гораздо меньшее их количество. В животном теле находятся всегда и соединения натрия. Так, в крови их значительное количество. Оттого не мудрено, что натровые соединения, например поваренная соль, должны составлять иногда приправу к пище; растительная пища доставляет иногда недостаточное количество соединений натрия; повидимому даже соединения калия менее свойственны животным организмам, чем растительным. Действительно, соединения калия находятся в меньшем количестве в животном организме, чем соединения натрия, и многие выделения содержат почти все те калиевые соединения, которые поступили с растительною пищею в животный организм. Так, например, овечий пот содержит значительное количество соединений калия, и овечья шерсть, проникнутая таким потом, может служить и служит для получения соединений калия; при промывке такой шерсти, что производится для ее переработки, водою извлекаются соединения калия и из такой воды можно их получить.

Итак, соединения калия весьма распространены в природе и извлекаются в практике из самых разнообразных источников. Но самый богатый и старинный способ извлечения состоит в переработке золы в поташ. Извлекают поташ из золы простым выщелачиванием, т. е. методическим извлечением (стр. 21) водою из золы растворимых веществ. В золе растений содержится, обыкновенно, значительное количество известковых, фосфорнокислых, а иногда и кремнеземистых нерастворимых веществ, смешанных с растворимыми соединениями калия. Обыкновенно калий входит в раствор золы в состоянии углекалиевой и сернокалиевой солей. Но, кроме этих последних, в раствор переходит также и некоторое количество различных других подмесей. Полученный раствор испаряют и прокаливают для того, чтобы разрушить остаток органического вещества, находящегося в экстракте, и остаток, таким образом полученный, составляет сырой поташ, находящийся в торговле и получающий весьма различное название, смотря по месту и источнику получения. Так, например, отличают травяной поташ, казанский и т. п. Для очищения поташа прибегают ко вторичному растворению в небольшом количестве воды, потому что поташ весьма легко растворяется и в малом количестве воды, а подмеси — трудно растворимы. Полученный раствор снова испаряют и остаток прокаливают, и такой поташ носит название литрованного поташа. Но, во всяком случае, чрез подобную обработку не может быть получена химически чистая углекалиевая соль, потому что вместе с последнею из

золы растений извлекаются и другие растворимые соединения. Чтобы получить химически **чистую углекалиевую соль**, берут обыкновенно какую-либо другую соль калия и последнюю очищают кристаллизацией. Поташ трудно или вовсе даже не кристаллизуется и потому этим способом очищен быть не может, тогда как, например, виннокалиевая соль или кислая углекалиевая соль, также сернокалиевая соль, азотнокалиевая соль и др. хорошо кристаллизуются и посредством кристаллизации могут быть и очищены. Чаще всего берут виннокалиевую соль, тем более, что ее получают в больших количествах для медицинского употребления, где она известна под именем кремортартара. Кремортартар при прокаливании без доступа воздуха оставляет смесь угля и поташа. Уголь получается притом в весьма мелком раздроблении.[1] Чтобы его сжечь, при прокаливании кремортартара прибавляют некоторое количество селитры. Кислород селитры служит при этом для сожигания угля, получающегося при прокаливании. Полученный остаток содержит углекалиевую соль уже весьма чистую. Для более полного очищения полученную углекалиевую соль превращают в кислую соль, пропуская в крепкий раствор полученного поташа струю углекислого газа. Тогда образуется $KHCO^3$, которая менее растворима, чем K^2CO^3, как и для натрия, а потому кристаллы кислой соли прямо выделяются из раствора при охлаждении. Их можно очистить новою осторожною кристаллизациею, а при прокаливании они выделяют заключающуюся в них воду и угольную кислоту и оставляют чистый поташ. Физические свойства углекалиевой соли довольно ясно отличают ее от угленатровой соли; она получается из растворов в виде порошкообразной белой массы щелочного вкуса и реакции, обыкновенно имеющей только следы кристаллизации и притягивающей весьма сильно влагу воздуха. При том испарении и прокаливании, какому подвергается углекалиевая соль при своем приготовлении, она не содержит вовсе кристаллизационной воды, но поташ привлекает ее из воздуха, однако же не образуя кристаллов, а расплываясь в насыщенный раствор. Таким образом поташ при обыкновенной температуре в кристаллах из раствора на воздухе не получается, а при нагревании раствора дает (как

[1] Такая смесь поташа и мелкораздробленного угля называется *черным плавнем*, употребляется иногда для восстановления окислов при накаливании. Тогда уголь (и калий, образующийся при действии C на K^2CO^3) действует восстановительно, а поташ плавится, растворяет некоторые подмеси и прикрывает восстановленный металл от доступа воздуха.

и сода) безводные, худо образованные мелкие кристаллы, *расплывающиеся на воздухе.* При краснокалильном жаре поташ плавится, а при жаре еще высшем превращается даже в пар, что наблюдают не только при прокаливании поташа, но и на стеклянных заводах, где прежде употребляли его в значительном количестве. Растворимость его весьма значительна. При обыкновенной температуре вода растворяет равное себе количество поташа. Из такого насыщенного раствора при охлаждении осаждаются кристаллы, содержащие два пая кристаллизационной воды. Реакций его описывать нет никакой необходимости, потому что они вполне сходны с реакциями соды. Точно так же со всеми кислотами выделяет он угольную кислоту, образуя соль взятой кислоты. Точно так же он осаждает в растворе большинство других окислов в виде нерастворимых углекислых солей и т. д. В практике применяется поташ так же, как и сода. Но вследствие более трудного своего получения и большей дороговизны соединения калия употребляются реже, чем соответственные соединения натрия. В химической и технической практике, в большинстве случаев, употребление поташа заменено содою, тем более, что последнюю легко получить в чистом виде по ее способности кристаллизоваться, а поташ иметь в чистом виде весьма затруднительно. Техническое значение поташ имеет разве только для двух производств, а именно: для приготовления богемского стекла или хрусталя, заключающего в себе окись калия, вместо окиси натрия, входящей в состав обыкновенного стекла, да еще для приготовления обыкновенной селитры, как об этом будет сказано вскоре. В то же время, когда искусственная сода была мало распространена, употребление поташа было весьма значительно и ныне для обыденной практики очень часто соду заменяют щелоком, т. е. водяным раствором, получающимся из золы. В нем содержится поташ, который и действует при отмывании тканей, белья и проч. так, как и сода. В большом заводском деле ныне для этого употребляют обыкновенную соду; в домашнем же обиходе нередко довольствуются отваром золы, как наиболее подручным.

Двууглекалиевая соль, т. е. кислая углекалиевая соль $HKCO^3$, получается, как сказано уже, пропуская углекислый газ в раствор поташа, содержащий около 4 частей воды на 1 часть соли. При такой концентрации раствора после прекращения пропускания газа прямо выделяются кристаллы двууглекалиевой соли по охлаждении. Сто частей воды при 10° растворяют 23 части, а при 20°—27 частей этой соли. Кипятя раствор ее, выделяют сперва по немногу, а потом и весь избы-

ток углекислого газа и получают среднюю соль. Должно заметить, что и средняя и кислая соли представляют реакцию щелочную, в особенности первая соль. Обе нерастворимы в спирте. Последняя употребляется в медицине и во многих отношениях может с удобством заменить среднюю соль, потому что легко получается в химически чистом виде по легкой способности кристаллизоваться.

Сернокалиевая соль K^2SO^4, кристаллизующаяся всегда в безводном состоянии в шестигранных призмах, оканчивающихся пирамидами, отличается уже этим от соответственной соли натрия, подобно тому, как поташ отличается от соды. Вообще должно заметить, что большинство солей натрия легче соединяется с кристаллизационной водою, чем соли калия. Сернокалиевая соль составляет продукт, получающийся при обработке хлористого калия, едкого кали, углекалиевой соли и других солей калия серной кислотою чрез разнообразные двойные разложения сернокислых солей с солями калия и потому иногда составляет остаток от получения других соединений. Эта же соль получается при выработке соды из золы морских растений. Она бесцветна и прозрачна, имеет горький вкус и в этом отношении сходна с солью натрия, плавится так же, как и последняя, без разложения, нерастворима, как и она, в спирте. Растворимость ее не представляет той особенности, какую имеет сернонатровая соль: 100 частей воды при обыкновенной температуре растворяют около 10 частей соли, при 0° — 8.3 части соли, а при 100° — около 26 частей. Употребление ее весьма ограниченно, разве только для приготовления поташных квасцов и селитры. В химической практике, если и употребляется, то чаще **кислая сернокалиевая соль** — $KHSO^4$, получающаяся легко чрез прибавление серной кислоты к раствору средней соли, или прямо чрез нагревание кристаллов соли с обыкновенной крепкой кислотою. При накаливании такой смеси выделяются сперва пары серной кислоты и, когда это отделение прекратится, то в остатке получается такая кислая соль. При более сильном накаливании, именно выше 600°, кислая соль выделяет всю содержащуюся в ней кислоту, оставляя вновь среднюю соль. Такой способ образования и разложения показывает уже ясно сравнительную непрочность кислой соли. Есть даже повод думать, что такого рода соединение похоже на соединение солей с кристаллизационною водой, потому что данное количество едкой щелочи выделяет одинаковое количество тепла в растворе, как тогда, когда образуется только средняя соль (когда на 2KHO приходится H^2SO^4), так и тогда, когда образуется кислая соль (когда на

KHO приходится H^2SO^4 или на 2KHO приходится $2H^2SO^4$). Легкая разлагаемость и определенность состава кислой соли делают ее весьма драгоценною для некоторых химических превращений, совершающихся посредством серной кислоты при возвышенной температуре, потому что можно взять, в виде этой соли, совершенно определенное количество серной кислоты и действовать этим определенным количеством на данное вещество при высокой температуре, что приходится часто делать, в особенности при химическом анализе. При этом кислая соль совершенно так же действует, как и сама серная кислота, но последнюю труднее получить в химически чистом виде и неудобно действие последней производить при температуре высшей 400°, потому что сама серная кислота при этом вся испаряется, а кислая соль тогда остается еще в расплавленном виде и действует элементами серной кислоты на взятое вещество. При употреблении ее, значит, повышают температуру кипения серной кислоты. Так кислую сернокалиевую соль употребляют, например, для переведения в состояние соли посредством серной кислоты некоторых окислов, требующих для этого возвышенной температуры, каковы, например, окислы железа, алюминия, хрома. Должно заметить, что сернокалиевая соль легче летуча, чем соответственная соль натрия, и то же отношение, повидимому, замечается и для других солей соответственных металлов. Нечистая сернокалиевая соль получается в Стассфурте из маточных рассолов, содержащих соли калия, подвергая их двойному разложению с раствором серномагнезиальной соли (ср. стр. 11). Такая нечистая соль употребляется для удобрения земли.

Хлористый калий KCl получается подобно хлористому натрию из морской воды, как сказано выше, именно из карналлита; он может быть получен действием хлористого водорода на едкое кали, поташ и другие и представляет в большинстве отношений великое сходство с поваренною солью, но отличается от нее своею растворимостью, что и дает возможность разделить эти две соли во многих случаях, чем и пользуются в практике. Действительно, поваренная соль представляет почти одинаковую растворимость при разных температурах, тогда как хлористый калий при высших температурах (ч. I, стр. 167) значительнее растворяется в воде, чем при низших, а именно: 100 частей воды растворяют при 0° 29 частей хлористого калия, а при температуре кипения 59 частей. Следовательно, если мы будем иметь насыщенный при температуре кипения раствор хлористого калия и хлористого натрия и если этот раствор будем охлаждать, то выде-

лятся кристаллы хлористого калия. Если оставшийся после этого маточный рассол будем испарять, то осадится NaCl, а в растворе будет оставаться хлористый калий в бо́льшем количестве, чем хлористый натрий. Если вновь будем охлаждать, то при охлаждении будет выделяться хлористый калий. Таким образом хлористый натрий будет выделяться при высокой температуре, а хлористый калий при низкой температуре, после испарения. Двойными разложениями хлористый калий может быть превращен во все те соли, как и хлористый натрий, и хлористый калий уже стали превращать способом Леблана в сернокалиевую соль, а потом в поташ, как приготовляют искусственную соду. Приготовляют ныне, в особенности из карналлита, в Стассфурте огромное количество хлористого калия, преимущественно для приготовления посредством двойного разложения с натровой селитрой обыкновенной или поташной селитры. Непосредственного, однако же, употребления хлористый калий не имеет.[1] **Бромистый** и **иодистый калий**, напротив того, употребляются предпочтительно перед соответственными соединениями натрия, в особенности в медицине и фотографии, потому что они кристаллизуются легче, чем соответственные соли натрия, и потому представляют больше ручательств за чистоту. В особености в медицине и фотографии много употребляется иодистого калия. Иодистый калий может быть легко получен в чистом виде при смешении растворов иодистого водорода и едкого кали до насыщения. В практике, впрочем, к этому способу прибегают редко, а употребляют другие, более простые, хотя и не дающие уже столь чистого продукта. Стараются, например, получить прямо в жидкости HJ в присутствии KHO или K^2CO^3. Так, в раствор чистого поташа бросают иод и пропускают сернистый водород, который J превращает в HJ

---

[1] Хлористый калий соединяется с треххлористым иодом в соединение $KCl \cdot JCl^3 = KJCl^4$ желтого цвета, плавящееся, при накаливании выделяющее JCl^3, с водою дающее KJO^3 и HCl. Оно получается не только прямо, но и многими другими способами, например, пропуская хлор в раствор KJ до тех пор, пока J не растворится и Cl не поглощается: $KJ + 2Cl^2 = KClJCl^3$. Иодистый калий с бертолетовою солью и крепкою HCl, так же как $KClO^3 + J + 6HCl = KClJCl^3 + 3Cl + 3H^2O$. Это своего рода соль, соответствующая KJO^2 (не известна), в котором кислород заменен хлором. Принимая атомность за исходный пункт суждения о химических соединениях и считая K, Cl, J одноатомными элементами, нет возможности объяснить образования такого соединения, потому что одноатомные элементы между собою могут образовать только парные соединения, например KCl, ClJ, KJ и т. п.

(ч. I, стр. 763). Или из P, J и H^2O приготовляют раствор, содержащий HJ и фосфорную кислоту (ч. I, стр. 761), к раствору прибавляют извести, получается CaJ^2 в растворе, а фосфорно-известковая соль в осадке. Раствор CaJ^2 с K^2CO^3 дает нерастворимую $CaCO^3$ и раствор 2KJ. Готовят также и другими способами. Если в слабо нагретый раствор едкого кали (не содержащего поташа, т. е. свежеприготовленного) прибавлять иода до тех пор, пока раствор не станет окрашенным от присутствия избытка иода, то получается, как при действии хлора на раствор едкого кали, смесь иодистого калия с иодноватокалиевою солью. Выпаривая полученный раствор и прокаливая его, разрушают последнюю соль и превращают ее в иодистый калий, причем выделяется кислород и остается один иодистый калий. Растворяя остаток в воде, по испарении получают кубические кристаллы безводной соли, растворимой в воде и спирте, способной плавиться, но представляющей щелочную реакцию, зависящую от того, что часть соли разлагается при прокаливании, образуя окись калия. Чтобы получить из такой щелочной соли среднюю соль, нужно прибавить иодистого водорода до тех пор, пока не получится средняя реакция. При прокаливании смеси KJO^3 с KJ полезно прибавлять $^1/_{10}$ по весу мелкого угля, потому что он способствует более легкому выделению кислорода из KJO^3. Можно также KJO^3 превратить в KJ некоторыми восстановляющими веществами, например сернистым водородом, который, выделяя нерастворимую серу, действует своим водородом на кислород иодноватокалиевой соли, но и этот способ не дает чистой соли. Весьма часто продажная соль содержит свободную щелочь и иодноватокалиевую соль, также и многие другие подмеси, зависящие от нечистоты употребляющегося в дело едкого кали; особенно часто встречается подмесь KCl.[1] Получают KJ также, смешивая раствор FeJ^2 (лучше, если в растворе будет избыток иода) и K^2CO^3, причем осаждается углежелезистая соль $FeCO^3$ (при избытке J осадок зернист, содержит соединение закиси железа с окисью), а 2KJ остается в растворе. Иодистое железо FeJ^2 получают прямым действием иода на железо в воде. Растворяясь в воде, иодистый калий

[1] Подмесь KJO^3 узнается тем, что соль смешивают с H^2SO^4. Если была KJO^3, образуется HJO^3 и HJ, а они дают иод. Притом осадок, получающийся от $AgNO^3$ с раствором NH^3, дает раствор, выделяющий *кристаллическую* $AgJO^3$ от насыщения NH^3 азотною кислотою. KJ дает с $AgNO^3$ осадок, почти не растворимый в NH^3, а KCl легко растворимый в NH^3 осадок AgCl. С NHO^3 такой раствор выделяет клочья AgCl. Поэтому легко узнать и подмесь хлористого калия.

значительно (даже на 24°) понижает температуру. 100 частей соли растворяются при 12.°5 в 73.5 части воды, при 18° — в 70 частях, а насыщенный кипящий при 120° раствор содержит на 100 KJ 45 частей воды. KJ растворяется в спирте. Растворы KJ растворяют значительное количество иода, так что при крепких растворах KJ растворяется столько же и более иода, сколько находится в KJ. Так при 7° в 100 частях раствора на 12.6 части KJ растворяет 12.0 иода. Предполагают, что при этом в растворе образуется многоиодистый калий KJ^2 и KJ^3, но это сомнительно, потому что и воздух и растворители (CS^2, $CHCl^3$ и др.) извлекают из раствора весь иод. **Фтористый калий** KF образуется прямым насыщением плавиковой кислоты поташом и выпариванием раствора с небольшим избытком кислоты до тех пор, пока этот последний избыток не удалится. Соль имеет щелочную реакцию, ее раствор разъедает стекло, а с плавиковой кислотой дает кислую соль KHF^2, теряющую фтористый водород при прокаливании.

Синеродистый калий KCN представляет в химическом отношении много сходного с хлористым калием, имеет большое техническое применение, а также употребляется и в химической практике. Он образуется каждый раз, когда азотисто-углеродистое вещество, например прокаленный остаток животных частей, накаливается в присутствии соединений калия, даже при прокаливании смеси поташа и угля в струе азота. Полученный синеродистый калий не может быть однако же прямо извлечен водою из остатков такого прокаливания, во-первых, потому, что он разлагается при действии воды, и, во-вторых, потому, что очень трудно кристаллизуется и не может быть отделен от подмесей, его при этом сопровождающих; он всегда получается с большим избытком углекалиевой соли. Поэтому для получения синеродистого калия употребляют ту желтую соль (ч. I, стр. 605), о которой была прежде речь. Если желтую соль измельчить и высушить так, чтобы она потеряла свою кристаллизационную воду, то она при краснокалильном жаре плавится и разлагается на углеродистое железо и азот, оставляя синеродистый калий.

Это выражается уравнением:

$$FeK^4C^6N^6 = 4KCN + FeC^2 + N^2.$$

Разложение кончено, когда взятая проба представляет не желтую, а белую массу синеродистого калия. Углеродистое железо, получающееся при этом, падает на дно сосуда. Если полученную таким образом массу обработать водою, то она

отчасти разлагается от воды; но если обрабатывать спиртом, то спирт растворяет синеродистый калий и при охлаждении выделяет кристаллы синеродистого калия. При этом, очевидно, весь тот синерод, который был в соединении с железом, разрушается на азот, который в газообразном виде выделяется, и на углерод, соединяющийся с железом. Для того, чтобы избежать этого, прибавляют поташа при плавлении желтой соли. Обыкновенно берут смесь 8 частей безводной желтой соли и 3 частей чистого поташа. При сплавлении происходит двойное разложение, вследствие которого образуется углежелезистая соль и синеродистый калий. Но и этим способом, как и первым, не получается чистого синеродистого калия: 1) потому, что часть синеродистого калия окисляется на счет углежелезистой соли и образует синеродистокалиевую соль (ч. I, стр. 610); $FeCO^3 + KCN = CO^2 + Fe + KCNO$; 2) потому, что часть железа при растворении снова переходит в раствор (см. далее, стр. 69); 3) потому, что синеродистый калий чрезвычайно легко дает щелочь, действующую на стенки того сосуда, в котором производится нагревание (для устранения этого нагревание должно производить в железных сосудах), и т. п. Примешивая к смеси 8 частей безводной желтой соли и 3 частей поташа, одну часть угольного порошка, получают массу, в которой не находится уже синеродистокалиевой соли, потому что углерод поглощает кислород; но тогда нельзя получить бесцветного синеродистого калия простым сплавлением, хотя посредством спирта этого легко достигнуть. Разумеется, легко получить синеродистый калий, если синильную кислоту насыщать едким кали, а в особенности, если едкое кали растворять в спирте и в такой спиртовой раствор пропускать пары синеродистого водорода: тогда прямо выделяются кристаллы синеродистого калия. Ныне вырабатывают синеродистый калий преимущественно для золочения и для гальванопластики в большом количестве из желтой соли; при сплавлении в большом количестве действие кислорода воздуха ограничивается и вся операция может быть ведена с большою осторожностью и потом получают в большом виде иногда весьма чистую соль. При медленном охлаждении сплавленная соль выделяется в кубических кристаллах, как и хлористый калий. Раствор KCN сильно реагирует щелочным образом и имеет горько-миндальный запах, свойственный синильной кислоте, действует как чрезвычайно **сильный яд**, по содержанию, конечно, элементов синерода и, по всей вероятности, вследствие того, что от действия желудочных соков на эту соль образуется синильная кислота.

Будучи весьма постоянным в сплавленном состоянии, синеродистый калий легко изменяется от многих обстоятельств, в особенности в растворе. Расплавленный на воздухе, он поглощает кислород и образует синеродистокалиевую соль. На воздухе он поглощает влагу, расплывается, выделяет синеродистый водород и превращается от действия углекислоты воздуха в углекалиевую соль. Раствор соли даже без доступа воздуха со временем легко буреет и разлагается, а при нагревании выделяет аммиак и образует муравьинокалиевую соль, что весьма понятно из того представления о синеродистых соединениях, которые были развиты в I томе (гл. 18). Оттого

$$\underset{\text{Синеродистый калий}}{KCN} + \underset{\text{Вода}}{2H^2O} = \underset{\text{Муравьинокалиевая соль}}{CHKO^2} + \underset{\text{Аммиак}}{NH^3}$$

и понятно, что в водяном растворе синеродистый калий очень непостоянен. CO^2 также действует на KCN, выделяя синильную кислоту. Этим увеличивается еще более непостоянство синеродистого калия. От действия воздуха образуется синеродистокалиевая соль, также непостоянная, что еще восполняет это действие. Заключая в себе углерод и калий, синеродистый калий представляет вещество, действующее весьма сильно восстановительным образом, особенно при сплавлении со многими веществами и оттого употребляется как сильновосстановляющее вещество при накаливании. Но такое употребление ограничивается одной лабораторной практикой, и химики избегают его вследствие изменяемости. Практика же употребляет значительное количество синеродистого калия, в особенности для приготовления металлических растворов, разлагающихся действием гальванического тока. В особенности часто применяется синеродистый калий при гальваническом золочении и серебрении. Приготовляют раствор, содержащий двойное синеродистое соединение золота или серебра и калия. Раствор получается щелочной,[1] довольно постоянный, что зависит от того, что синеродистый калий в виде различных двойных солей, т. е. соединенных с другими синеродистыми металлами, уже представляет гораздо больше постоянства, чем в отдельности (желтая соль, содержащая синеродистый калий в соединении с синеродистым железом, служит тому примером). Способность синеродистого калия давать двойные соли с другими синеродистыми металлами чрезвычайно явственно проявляется в том, что многие

[1] Гальваническое осаждение металлов происходит обыкновенно равномернее и чище в щелочных растворах.

металлы растворяются в растворе синеродистого калия с выделением водорода. Так, например, действуют железо, медь, цинк. Притом, конечно, освобождается едкое кали, например:

$$4KCN + 2H^2O + Zn = K^2ZnC^4N^4 + 2KHO + H^2.$$

Золото, серебро растворяются в синеродистом калие в присутствии воздуха, причем водород, могущий в подобной реакции выделиться, соединяется с кислородом воздуха, образуя воду. Только платина, ртуть, олово не растворяются в синеродистом калие даже и при доступе воздуха.

Из соединений калия в наибольшем количестве употребляется в практике азотнокалиевая соль и само едкое кали, к описанию которых мы теперь и перейдем.

Азотнокалиевая соль, или обыкновенная **селитра**, употребляется преимущественно как составная часть пороха, в котором она не может быть заменена натровой солью, потому что последняя гигроскопична, а потому сделанный из нее порох сыреет. Селитра для пороха требуется в весьма чистом виде, потому что самая даже незначительная подмесь натровых, магнезиальных и известковых солей, а также и хлористых металлов делает уже селитру и порох способными притягивать много влаги, т. е. негодными для употребления. Селитру, однако же, довольно легко получить в чистом виде, вследствие ее большой склонности к кристаллизации как в виде больших, так и в виде мелких кристаллов, что и облегчает отделение ее от других подмешанных солей. Притом значительное различие в растворимости селитры при разных температурах облегчает эту кристаллизацию. Раствор селитры, насыщенный при температуре кипения (116°), содержит на 100 частей воды 335 частей селитры, тогда как при обыкновенной температуре, например при 20°, селитра может содержать на 100 частей воды только 32 части соли (ч. I, стр. 167). Поэтому при получении и очищении селитры раствор ее, насыщенный при температуре кипения, охлаждают и получают селитру почти всю в виде кристаллов. Если охлаждение происходит спокойно и медленно в больших массах, происходят большие кристаллы, если же оно быстро и сопровождается перемешиванием, образуются мелкие кристаллы. В маточном рассоле при этом остаются если не все, то большинство подмесей, находившихся в незначительном количестве. При охлаждении горячего раствора селитры, его обыкновенно перемешивают для того, чтобы воспрепятствовать образованию крупных кристаллов (в их трещинах остается часть маточного

рассола, т. е. подмесей) и получают мелкие кристаллы селитры, называемые селитряною мукою.

Обыкновенная селитра не находится в большой массе в природе; если она и встречается, то малыми количествами и то обыкновенно в смеси с другими солями азотной кислоты, в особенности же с солями натрия, магния и кальция. Такая смесь солей азотной кислоты образуется в природе в плодородной земле и во всех тех местах, где, как в **почве**, азотистые органические остатки разлагаются в присутствии щелочей или щелочных оснований при большом доступе воздуха. Такое образование солей азотной кислоты требует не только доступа воздуха, но и влажности, и совершается только в теплую погоду. В теплых странах плодородная почва вследствие того содержит в летнее время довольно значительное количество селитры. В этом отношении особенно известна Индия, долго доставлявшая и доставляющая ныне еще значительные запасы селитры, извлекаемой там из почвы. Почва, пропитанная селитрой, после дождей, смененных жарким временем, покрывается даже иногда налетом кристаллов селитры, образующихся чрез испарение воды, первоначально растворившей селитру. Селитра находится только в верхних частях почвы, что показывает уже ясно зависимость ее образования от воздуха. Такую почву собирают, подвергают методическому выщелачиванию (стр. 21) и полученный раствор, содержащий смесь разных солей азотной кислоты, а также и другие соли, подвергают переработке на обыкновенную селитру, как будет сказано далее. В умеренных странах селитру получают из **мусора строений**, долго существовавших, в особенности из тех частей известкового мусора, которые прикасаются к почве. Здесь находятся условия, благоприятные для образования селитры, потому что известь, служащая цементом в каменных зданиях, содержит основания, необходимые для образования селитры, а навоз, моча и прочие остатки животных дают источник азота для образования селитры. При методическом выщелачивании такого мусора получается точно такой же раствор азотных солей, как из плодородной почвы. Подобный же раствор получается и при выщелачивании, так называемых, **селитряниц** и селитряных компостов. Они составляются из навоза, переложенного хворостом и посыпаемого известковыми остатками. Такие селитряницы заведены у нас во многих местностях, в особенности там, где навоз не идет для удобрения почвы, а именно, особенно в юго-восточных частях наших черноземных губерний. В селитряницах совершается тот же самый процесс окисления азотистых веществ при доступе воз-

духа и влажности в теплое время и в присутствии щелочей, какой происходит и в плодородной почве и в стенах зданий. Во всяком случае из этих источников получается щелок, содержащий в себе различные соли азотной кислоты, смешанные с органическим веществом, растворимым в воде и с солями различных оснований, находящихся в земле, в особенности с солями извести, магнезии и натра. Обыкновенно обработка такого нечистого раствора селитры состоит в прибавлении к нему раствора поташа или просто золы, содержащей этот поташ. Поташ вступает в двойное разложение с солями извести и магнезии, образуя нерастворимые углекислые соли этих оснований и оставляя в растворе селитру. Так, поташ, вступая в двойное разложение с азотноизвестковою солью, образует углеизвестковую соль и азотнокалиевую соль $K^2CO^3 + Ca(NO^3)^2 = 2KNO^3 + CaCO^3$. Углеизвестковая, так же как и углемагнезиальная соли, образующиеся чрез такое двойное разложение, осаждаются, и потому после обработки поташом в растворе не остается солей извести и магнезии, а остаются только соли натрия и калия вместе с органическим веществом, находящимся в селитре. Особенно много содержится в растворе хлористого натрия. Дальнейшее очищение селитры основывается на ее способности кристаллизоваться и на свойстве крепкого раствора ее не подвергаться изменению, тогда как органическое вещество, содержащееся в таком растворе, выделяется при нагревании в нерастворимом виде, а при слабом прокаливании и вовсе разрушается. При испарении раствора выделяется избыток NaCl, часть невыделившихся солей Ca, Mg и органических веществ. Повторенной кристаллизацией легко очистить полученную таким образом селитру. Большинство селитры, употребляющейся в порохе, ныне добывается из азотнонатровой соли или **чилийской селитры**, встречающейся, как было описано уже, в природе. Превращение этой последней соли в обыкновенную селитру производится также помощью двойного разложения. Для двойного разложения берут или поташ (и тогда получается при смешении нагретых крепких растворов прямо в осадке сода) или чаще всего в последнее время хлористый калий, добываемый в Стассфурте. Смесь крепких растворов хлористого калия и азотнонатровой соли при испарении выделяет сперва поваренную соль, потому что эта последняя соль, образующаяся чрез двойное разложение ($KCl + NaNO^3 = KNO^3 + NaCl$) почти одинаково растворима как в горячей, так и в холодной воде. Во время испарения раствора селитра не кристаллизуется, потому что при нагревании значительно растворима, но зато

при охлаждении раствора она выделяется, а поваренная соль, составляющая продукт реакции, не выделяется, а остается в маточном рассоле, тогда как селитра выделяется; она очищается новой кристаллизацией и литрованием. Для этого получают селитряную муку и ее промывают раствором селитры, неспособным уже растворять селитру, а растворяющим подмеси (ч. I, стр. 168).

Селитра представляет бесцветную соль, имеющую особенный прохладительный вкус. Она легко кристаллизуется длинными, по бокам бороздчатыми, ромбическими, шестигранными призмами, оканчивающимися такими же пирамидами. Ее кристаллы не содержат воды; но в трещинах кристаллов обыкновенно легко удерживается некоторое количество того раствора, из которого она кристаллизовалась, и потому кристаллы селитры при растирании дают несколько влажный порошок, если селитра не была несколько высушена или вполне чиста. При слабом накаливании селитра плавится в совершенно бесцветную жидкость, причем кристаллы ее меняют предварительно свою форму, и именно тогда селитра является в такой же форме, в какой и натровая селитра, т. е. в форме ромбоэдров, так что из нагретых растворов, и вообще при повышении температуры, селитра принимает другую кристаллическую форму, чем при кристаллизации, происходящей при обыкновенной или низкой температуре. Кристаллы имеют удельный вес около 1.93. Расплавленная селитра застывает в лучистую кристаллическую массу, но она не представляет этого строения, если к ней будут подмешаны хлористые металлы, так что этим способом даже можно пользоваться для определения степени чистоты селитры. При малой подмеси поваренной соли к селитре застывшая после сплавления масса селитры в средине не представляет уже кристаллизации. Сплавленная селитра при дальнейшем повышении температуры выделяет кислород, а потом и азот. Сперва образуется азотистокалиевая соль KNO^2 (ч. I, стр. 445), а потом и окись калия. Подмесь некоторых металлов, например мелко раздробленной меди, благоприятствует последнему разложению, так что этим способом пользуются даже для получения этой окиси. Кислород переходит тогда, конечно, к металлам. В растворах селитра представляет вещество весьма малодеятельное.[1] Она имеет среднюю реакцию, не действует окислительно или действует

[1] Раствор селитры употребляется для сохранения мяса, иногда для пропитывания даже его, а также и для сохранения различных съестных припасов, в особенности в смеси с поваренною солью и сахаром.

только весьма слабо и сохраняется неопределенно долгое время. При обыкновенной температуре в твердом виде она также малодеятельна, но при возвышенной температуре она действует как весьма сильное окисляющее средство, потому что отдает смешанным с нею веществам значительное количество кислорода. Брошенная на раскаленный уголь она производит быстрое его горение, а механическая смесь ее с измельченным углем загорается от прикосновения с накаленным телом и продолжает сама собою гореть. При этом выделяется азот, а кислород селитры идет на окисление угля, вследствие чего и получаются углекалиевая соль и углекислый газ: $4KNO^3 + 5C = 2K^2CO^3 + 3CO^2 + 2N^2$. Конечно, при избытке угля может образоваться и окись углерода. Окисление угля на счет кислорода селитры есть настоящее горение, потому что сопровождается значительным повышением температуры. Это показывает, что N, соединяясь с O, отделяет меньше тепла, чем при соединении C с O. Оттого-то раз начавшееся горение на счет селитры может само собою продолжаться, не требуя накаливания. Подобное же окисление, или горение на счет кислорода селитры происходит и при нагревании ее с серою и различными другими горючими телами. Если смесь серы и селитры бросить на накаленную поверхность, то сера сгорает, развивая белое пламя, а в результате получаются сернокалиевая соль и сернистый газ. В этом случае опять азот селитры выделяется в виде газа $2KNO^3 + 2S = K^2SO^4 + N^2 + SO^2$. Подобное же явление совершается и тогда, когда селитра будет накалена со многими металлами. В особенности замечательно окисление таких металлов, которые способны давать с избытком кислорода кислотные окислы, остающиеся при этом в соединении с окисью калия в виде калиевых солей. Таковы, например, марганец, сурьма, мышьяк, железо, хром и др. Эти элементы, как C и S, вытесняют свободный азот. Низшие степени окисления этих металлов, сплавленные с селитрой, переходят высшие степени окисления. Органические вещества также при накаливании окисляются, т. е. сгорают на счет селитры. Понятно после этого, что в химической практике и технике селитра употребляется во многих случаях как окислительное средство, действующее при высокой температуре. На этом основано применение ее для пороха.

Обширнейшее применение селитры, основанное на ее окислительной способности, состоит, конечно, в употреблении ее в состав пороха. Порох есть механическая смесь мелко измельченных серы, селитры и угля. Относительное содержание этих веществ меняется, смотря по назначению

пороха и по свойству угля, употребленного для состава (уголь берется рыхлый, не совершенно прокаленный и потому содержащий водород и кислород). Так, например, во Франции для обыкновенного ружейного пороха берут 75 частей селитры, 12.5 угля и 12.5 серы. Для охотничьего пороха употребляется 78 [частей] селитры, 12 угля и 10 серы. Для пушечного пороха в Англии употребляется смесь из 75 частей селитры, 15 частей угля и 10 частей серы. В Китае, где фабрикация пороха давно известна, употребляют 75.7 [частей] селитры, 14.4 угля и 9.9 серы. Наш обыкновенный охотничий порох содержит 80 частей селитры, 12 угля и 8 серы, а пушечный содержит 75 [частей] селитры, 15 угля и 10 серы, как английский. Хороший порох, сгорая на листе бумаги, оставляет очень малый остаток и не воспламеняет бумаги. Загорается порох при нагревании до 300°, от удара и искры. Сплошная или однородно порошкообразная масса пороха горит медленно и имеет малое динамическое действие, потому что горение происходит последовательно. Для успешного действия порох должен обладать известною быстротою горения, чтобы во время движения снаряда в дуле орудия давление возрастало, а не уменьшалось, чего и достигают, придавая пороху форму зерен. Общеизвестное действие пороха основывается на горении, производимом селитрою при воспламенении пороха. При этом образуются газы, а именно преимущественно азот и углекислый газ, которые и производят значительное давление, если свободный выход образующихся газов чем-либо прегражден. Такое действие пороха выражается уравнением:

$$\underset{\text{Порох}}{2KNO^3 + 3C + S} = \underset{\text{Остаток}}{K^2S} + 3CO^2 + \underset{\text{Газы пороха}}{N^2}$$

Из этого выражения определяется, что порох содержит на 202 части ($= 2 \times 101$) селитры (74.8%) 36 частей угля (13.3%) и 32 части (11.9%) серы, что и близко к действительному составу.[1] Продукты горения пороха двоякого рода: 1) газы, производящие давление и составляющие причину динамического действия пороха и 2) твердый остаток, обыкновенно черного цвета, вследствие содержания несгоревших частиц угля. В остатке содержится обыкновенно кроме угля и сернистого калия K^2S еще и целый ряд других солей, например K^2CO^3, K^2SO^4. Это показывает уже, что горение пороха не столь просто, как того требует вышеприведенная формула. Оттого-то и вес порохового остатка более теоретического. По формуле 270 частей пороха дают 110 частей остатка, т. е. 100 частей пороха, 37.4 части остатка K^2S, действительный же вес порохового остатка изменяется от 40 до 70%. Такая разность зависит от того, сколько кислорода (от селитры) остается в остатке. А при разности остатка, очевидно, и состав газов, развиваемых порохом, будет неодинаков, а потому и весь процесс горения пороха будет в разных случаях неодинаков. Различия в составе газов и остатка зависят, как показали исследования Федорова, дополнившие прежние наблюдения Гэй-Люссака, Шишкова и Бунзена и др., от условий горения пороха.

Когда порох вспыхивает в открытом пространстве, также при малой массе пороха и при холостом заряде, образующийся газообразный продукт не остается в прикосновении с пороховым остатком, тогда значительная

[1] Так как сильно обожженный уголь трудно загорается, то для пороха берут недожженный уголь, содержащий около 70—75% углерода, поэтому количество угля должно брать больше теоретического. Притом часть угля остается несгоревшею.

часть угля, входящего в состав пороха, не сгорает, потому что уголь загорается на счет кислорода селитры после серы. Тогда остатка получается более, чем при стрельбе зарядом. В таком случае в пороховом остатке заключается значительное количество сернокалиевой соли, как продукта действия селитры на серу. В этом случае горение пороха может быть выражено такими уравнениями: сперва $2KNO^3 + 3C + S$ дают $2C + K^2SO^4 + CO^2 + N^2$ потом $2K^2SO^4 + 2C$ дают серноватистокалиевую соль $K^2S^2O^3 + K^2CO^3 + CO^2$ или $2K^2SO^4 + 3C = K^2S^2O^3 + K^2CO^3 + 2CO$, а потому в пороховом остатке будет смесь C, K^2SO^4, K^2CO^3 и $K^2C^2O^3$. Образующиеся серно- и серноватистокалиевые соли в смеси с углем при продолжительном прикосновении способны восстановляться, образуя углекислый газ и сернистый калий, и потому, если горение пороха будет стеснено, а именно, если оно будет совершаться в закрытом пространстве, например в орудии, тогда будет уменьшаться сперва количество сернокалиевой соли, а потом и количество серноватистой соли, а количество CO^2 в пороховых газах и количество сернистого калия в остатке от горения пороха тогда будут возрастать. Количество угля, вступающего в действие, будет тогда увеличиваться, а следовательно, в остатке будет количество угля уменьшаться. При стрельбе снарядами из орудия, время взаимного прикосновения действующих частиц пороха при высокой температуре, которая развивается во время горения, будет наиболее велико, а потому процесс горения пороха будет тогда более совершенный и уголь тогда почти весь сгорает. В таких условиях процесс уменьшения в весе порохового остатка выражается следующими уравнениями: $2K^2S^2O^3 + 3C = 3CO^2 + 2K^2S + S^2$ и кроме того $4K^2CO^3 + 4S = K^2SO^4 + 3K^2S + 4CO^2$. В первом периоде горения (холостым зарядом) будет развиваться (из $2NKO^3 + 3C + S$) 3 объема CO^2 и 2 объема N, если вся сернокалиевая соль разложена, если же она останется, выделятся равные объемы CO^2 и N^2. Исследования пороховых газов, сделанные Шишковым и Бунзеном, действительно показали, что при таких условиях, на 1 объем азота находится $1^1/_4$—$1^1/_2$ объема углекислого газа. В составе остатка также замечается то, что выражено в предложенных уравнениях, а именно по мере уменьшения в них K^2SO^4 возрастает количество $K^2S^2O^3$, K^2CO^3. Количество K^2S возрастает по мере полноты горения и развивается в остатке на счет уничтожения серноватистокалиевой соли.[1] Исследования Федорова согласили таким образом большинство тех разноречий, которые существовали до сих пор относительно процесса горения пороха. Предполагалось прежде, что горение пороха совершается по первому уравнению (образ[уются]: $3CO^2 + N^2$), в подтверждение чего и приводилось то обстоятельство, что наилучшее действие пороха замечается при том отношении составных частей, какое требует приведенное уравнение. Исследования Бунзена и Шишкова над газами, развивающимися при горении пороха, и над пороховым остатком показали, однако же, так как и наблюдения других исследователей, что процесс горения пороха вовсе не таков, а именно, что в остатке заключается много сернокалиевой и углекалиевой соли, а в газах гораздо менее CO^2, чем следует по предположению. Предыдущими замечаниями определяется причина такого различия результатов наблюдений от теоретического показания.

Что касается до **едкого кали**, т. е. гидрата калия, или водной его окиси, или поташной щелочи KHO, то ни в получении его, ни в основных свойствах нет резкого отличия от едкого

[1] Количество же K^2CO^3 в остатке возрастает вместе с количеством K^2S, чего не выражают приведенные уравнения.

натра, так что даже легко и смешать эти вещества, когда они имеются в растворах или в отдельном, твердом виде. Есть, однако, некоторые незначительные разницы в этом отношении. Так, например, едкий натр кристаллизуется из своих растворов на холоду с содержанием 3 паев воды, а едкое кали с содержанием 2 паев воды. Притягивая влагу и углекислоту воздуха, KHO расплывается, а NaHO дает сухую соду. Но эти разницы весьма незначительны. Чтобы получить чистое едкое кали должно употребить, конечно, чистую углекалиевую соль, которая, судя по предыдущему, может быть получена только из кристаллических поташных солей органических кислот. Пользуются иногда для получения едкого кали и селитрою, которую сплавляют с мелко раздробленною медью. Кислород селитры отдается при этом меди, азот выделяется, а остаток, содержащий окись калия, извлекают водою. Можно также пользоваться для получения едкого кали хорошо кристаллизующеюся сернокалиевою солью или даже квасцами (двойная соль, заключающая сернокалиевую и серноглиноземную соли), разлагая такие соли в водяном растворе едким баритом, потому что при этом чрез двойное разложение ($K^2SO^4 + Ba H^2O^2 = BaSO^4 + 2KHO$) получается сернобаритовая соль, нерастворимая в воде и в щелочах, и едкое кали, в воде растворимое. Прибавление едкого барита тогда оканчивают, когда отцеженная проба не будет давать более осадка с раствором едкого барита. Это последнее покажет, что в растворе больше не содержится элементов серной кислоты. Но нужно испытать, не прибавлен ли избыток едкого барита. Это узнается, взявши пробу и прибавляя к ней раствор сернокалиевой соли: в присутствии едкого барита тотчас образуется белый осадок сернобаритовой соли. Продажное едкое кали, приготовляемое из продажного поташа действием извести, содержит подмеси, находящиеся в поташе, а потому обыкновенно нечисто. Главную подмесь составляют серно- и углекалиевые соли. Так как они нерастворимы в спирте, а KHO растворяется, то его очищают растворением в спирте, отстаиванием раствора и испарением.

Сохранение едкого кали в твердом и растворенном виде от влияния углекислоты, как и для едкого натра, требует полного задерживания углекислоты, что производится в сосудах, запертых пробкою, чрез которую проходит трубка, наполненная щелочью (чаще смесью Na^2SO^4 с CaO). Продажное едкое кали обыкновенно содержит только 70—80% KHO, остальное — H^2O и др. Раствор KHO, содержащий 57%, имеет удельный вес 1.60; раствор, имеющий удельный вес 1.39, содержит 38.6% KHO, при удельном весе 1.19 содержит 19.3% KHO (или 16.2 K^2O). При равном содержании щелочей растворы калия немного легче, чем

натра. Столь же близки между собою и плотности едких щелочей KHO и NaHO; в твердом виде они около в 2 раза тяжелее воды. Должно заметить, что и все соединения калия близки по удельному весу к соответственным соединениям натрия, но обыкновенно первые немного легче последних. Например K^2SO^4 имеет удельный вес 2.62, а Na^2SO^4 2.64, K^2CO^3 2.26, а Na^2CO^3 2.46, KNO^3 2.1, а $NaNO^3$ 2.2; KCl 1.9, а NaCl 2.1 и т. д.

Сходство свойств и химических реакций едкого кали и едкого натра простирается также и на большинство солей этих металлов и даже на самые металлы. Калий получен был так, как натрий, сперва действием гальванического тока, потом восстановлением посредством металлического железа и, наконец, действием угля при высокой температуре на угольную соль. В приготовлении **металлического калия**, однако же, существует та особенность, что металлический калий легче металлического натрия воспламеняется и действует энергичнее на углекислый газ, который развивается при этом получении, а также и то, что металлический калий легко соединяется с окисью углерода, образуя взрывчатую и воспламенимую массу, увеличивающую опасность при приготовлении этого металла. Но, впрочем, сущность добывания нисколько не изменяется, потому что калий так же летуч, как натрий, если еще не легче его улетучивается. При обыкновенной температуре калий даже еще мягче, чем натрий, он, впрочем, представляет более белый цвет в свежем разрезе, чем натрий, но так же, как последний, и еще легче его окисляется во влажном воздухе. При низких температурах он хрупок, а при 25° совершенно мягок; при 58° уже плавится. При слабом краснокалильном жаре перегоняется без изменения, образуя зеленые пары. При 15° он имеет удельный вес 0.865. Калий разлагает воду при обыкновенной температуре весьма легко, причем отделяется столько тепла, что водород воспламеняется; пламя окрашивается в фиолетовый цвет от присутствия частиц калия.

Такой опыт с металлическим калием должно производить с осторожностью, потому что часто из калия, плавающего на поверхности воды, получается сильно раскаленная его окись или едкое кали, продолжающее плавать на поверхности воды, вследствие сильного накаливания, зависящего от высокой температуры, соответствующей разложению. Около полученного куска окиси при этом развиваются пары воды, которые и не допускают накаленному телу упасть в воду. Но мало-помалу, когда совершится некоторое охлаждение, образовавшаяся водяная окись придет в прикосновение с водою и сразу испарит значительное ее количество, что и сопровождается взрывом и разбрасыванием кусков раскаленной окиси в разные стороны. Такое явление подобно сфероидальному состоянию капли воды на накаленной металлической поверхности, только в обратном виде. Капля воды прыгает по поверхности накаленного металла, а при разложении воды калием накаленный кусок твердого остатка прыгает по поверхности воды, и, как там, явление кончается при понижении температуры метал-

лической поверхности тем, что вода смачивает металл и тогда быстро сразу испаряется, так и здесь, при охлаждении накаленного твердого вещества явление кончается образованием значительного количества водяных паров, чрез прикосновение накаленного тела с поверхностью воды. Кроме этого существует еще другая опасность от взрыва при опыте разложения воды металлическим калием, а именно нефть, в которой хранится металлический калий, пропитывает его куски и в особенности ту окисленную корку, которая покрывает всегда куски металла. Такие куски металла, хранящиеся в нефти, иногда при первом прикосновении с водою дают весьма сильный взрыв, что должно постоянно иметь в виду.

При высокой температуре уголь разлагает (стр. 41) соединения калия с кислородом, но при более низких температурах калий, напротив того, разлагает соединения угля с кислородом. Очень может быть, впрочем, что отношение угля и калия к кислороду подобно отношению угля и водорода к кислороду; оба элемента способны отнимать кислород от соответственных соединений другого элемента и производят то же с другими окислами. В этом отношении калий обладает высшею способностью отнимать кислород, чем водород и большинство других простых тел. При температурах не очень высоких калий отнимает кислород не только от закиси и окиси азота, от углекислоты и окиси углерода, но также и от многих других кислородных соединений. Не менее энергично его действие на соединения хлора и других галоидов. Калий отнимает, подобно натрию, галоиды от большинства галоидных соединений, чем пользуются для получения многих металлов и простых тел вообще. Так, например, получают кремний, бор, алюминий и другие.

Когда калий окисляется на воздухе или в накаленном состоянии, испаряясь, горит в нем или в чистом кислороде, то образуется желтая перекись калия, плавящаяся при высокой температуре в темную жидкость, застывающую при охлаждении в кристаллическую желтую массу. Эта перекись калия содержит KO^2, она очень непостоянна, потому что с водою разлагается, нагреваясь и выделяя кислород, причем образуется едкое кали $2KO^2 + H^2O = 2KHO + O^3$. Понятно из этого, что перекись калия будет действовать, как и перекись натрия, сходная с нею, как сильное окисляющее вещество. До сих пор неизвестно соединений этой перекиси с другими окислами. Разность в составе перекисей натрия NaO и калия KO^2 заставляет полагать, что при окислении калия образуется сперва перекись состава KO, а потом, под конец перекись состава KO^2. Смесь этих двух будет представлять состав K^2O^3, какой прежде приписывали перекиси этого металла.

Окись K^2O и недокись K^4O калия по составу, получению, свойствам и реакциям еще более, чем перекись, сходны с такими же соединениями натрия. Недокись получают в виде серой хрупкой массы, когда сплавляют едкое кали с избытком металлического калия. В такой массе предполагают существование низшей окиси калия на основании того, что она с водой выделяет водород, который при этом не воспламеняется сам собою, она при накаливании дает металлический калий, оставляя окись калия; на воздухе же загорается при слабом нагревании, образуя перекись калия. Существование недокиси калия, так как и недокисей других металлов этой группы, подтверждается отчасти тем разложением, которое замечается при действии гальванического тока на сплавленный хлористый металл. При пропускании гальванического тока чрез сплавленный хлористый металл на отрицательном полюсе появляется металлический калий или вообще щелочной металл. Но мелкие шарики металла действуют на сплавленный хлористый металл, образуя однородную массу, в которой должно содержаться больше металла, чем во взятом хлористом металле,

потому что при этом разложении хлор в газообразном виде на положительном выделяется. Остаток, получающийся при этом действии воды, выделяет водород, хотя, повидимому, и вовсе не содержит свободного металла. Было бы чрезвычайно важно для химической истории щелочных металлов и элементов вообще подвергнуть подобные низшие степени окисей металлов более подробному изучению, чем то, какому они подвержены в настоящее время. Не менее малочисленны сведения и относительно окиси калия K^2O, соответствующей едкому кали, в котором водород замещен калием. Эта окись калия получается, по всей вероятности, как первый продукт действия сухого кислорода на металлический калий. Но при этом никогда не может быть уверенности в образовании одной окиси, потому что всегда с нею образуются и перекиси, что и доказывается тем, что получающийся продукт с водою выделяет кислород. Получают окись калия, приготовляя сперва перекись и накаливая ее потом с металлическим калием. Еще лучше и проще для этого употреблять сплавленное едкое кали в смеси с металлическим калием, причем выделяется водород и образуется окись калия $KHO + K = K^2O + H$. Окись есть вещество бесцветное; оно плавится при краснокалильном жаре и даже превращается в пар при высокой температуре. С водою она кислорода не выделяет, а образует едкое кали. Окись калия, судя по предыдущему, получается также при разложении металлической медью селитры при высокой температуре. Но в получающейся массе находится подмесь окиси меди, что и не дает возможности употребить этот способ для приготовления окиси калия. Не бесполезно заметить здесь, что окись калия, равно как и окиси многих других легких металлов, имеет высший удельный вес и меньший объем по отношению к металлу, из которого она образована, тогда как для обыкновенных металлов, например железа, меди, свинца и т. п., существует обратное явление: металл тяжелее окиси его и занимает меньший объем, чем окись.

Только в виде некоторых солей легко **различить соединения** металлов **калия и натрия**. Так, например, виннокалиевая соль, а именно кислая виннокалиевая соль $C^4H^5KO^6$ (кремортартар) отличается малою растворимостью в воде, а особенно в спирте и в растворе винной кислоты, тогда как соответственная соль натрия легко растворяется. Поэтому, если прибавить к раствору большинства солей калия или даже к раствору едкого кали раствора винной кислоты в значительном количестве, чтобы жидкость была сильно кисла, то образуется осадок малорастворимой кислой соли, чего не происходит с солями натрия. Еще лучше в этом отношении различие, замечаемое в растворимости двойных хлороплатиновых соединений калия и натрия. Хлористые металлы KCl и NaCl в растворах легко дают с хлористой платиной двойные соли K^2PtCl^6 и Na^2PtCl^6, растворимость которых в воде весьма неодинакова. В особенности же растворимость этих солей различна в смеси спирта с эфиром. Натровая соль легко растворима, а поташная соль почти вовсе нерастворима или очень мало, а потому для отличия солей калия и натрия прибавляют к их раствору раствор хлористой платины $PtCl^4$ и потом спирта с эфиром.

Если в растворе содержались соли калия, то происходит оранжевый осадок двойной хлороплатиновой соли калия, если же содержались соли натрия, то они остаются в растворе и осадка не происходит, а из смеси солей обоих металлов выделяется в осадке только соль калия. Для того, чтобы перевести соли калия и натрия в состояние хлористых металлов, нужно прибавить соляной кислоты. Впрочем, этого обыкновенно не требуется, потому что в растворе хлористой платины (получаемом при растворении платины в царской водке) находится всегда избыток свободной соляной кислоты. Если взята будет, например, сернокалиевая соль, то в таком случае разложение с хлористой платиной представляется следующим уравнением: $K^2SO^4 + PtCl^4 + 2HCl = K^2PtCl^6 + H^2SO^4$. Реакциею с хлористою платиною чаще всего пользуются для отделения калия от натрия. Для этой же цели может служить, хотя не столь точно, азотная кислота, когда Na и K находятся в состоянии безводных солей азотной кислоты.[1] Холодная крепкая азотная кислота растворяет гораздо более KNO^3, чем $NaNO^3$. Эта последняя столь мало растворима в азотной кислоте на холоду, что этим можно пользоваться для отделения ее от поташной селитры.

Только в немногих еще других солях можно отличать калий и натрий: так велико между ними сходство. Однако есть возможность открыть малейшие подмеси этих металлов друг к другу, если воспользоваться для этого тою способностью **окрашивать пламя** в разные цвета, о которой было выше упомянуто. Присутствие соли натрия в пламени узнается ярким желтым окрашиванием, чистая соль калия окрашивает бесцветное пламя в фиолетовый цвет. Однако в присутствии соли натрия бледнофиолетовое окрашивание от солей калия совершенно незаметно, и, повидимому, невозможно в этом случае открыть калий при натрии. Но, разлагая посредством призмы свет, получающийся от пламени, окрашенного этими металлами или их смесью, легко достичь различия, потому что желтый цвет от соли натрия зависит от группы световых лучей, имеющих определенный показатель преломления, а именно таких, которые соответствуют желтым частям солнечного спектра, имеющим показатель преломления фрауэнгоферовой линии (правильнее, группы линий) D, тогда как соли калия

[1] Если они находятся в состоянии других солей, то их должно перевести в азотнокислые соли. Для солей R^2CO^3, RCl, уксусных и других для этого достаточно нагреть с избытком азотной кислоты. Сернокислые соли R^2SO^4 смешивают с раствором азотнобариевой соли BaN^2O^6, тогда $BaSO^4$ осаждается, а $2RNO^3$ получается в растворе.

дают свет, в котором таких лучей вовсе не находится, а находятся лучи красного и фиолетового цветов. Поэтому, если в пламени будут находиться соли калия, то получается, при разложении света (от бесцветного пламени, окрашенного солью) посредством призмы, красная и фиолетовая полосы света, находящиеся в весьма значительном между собою удалении, тогда как в присутствии соли натрия появляется желтая черта, находящаяся в промежутке между чертами, свойственными калию. Если оба металла единовременно будут находиться в пламени и издавать свет, то появятся единовременно спектральные линии, соответственные калию и натрию.

Для удобства подобного рода испытаний устраивают особый, изображенный на фиг. 6, **спектральный снаряд**,[1] состоящий из преломляющей призмы *E*, поставленной в средине прибора (на чугунной подставке *D*) и из трех труб, направленных на плоскости преломляющего угла призмы. Одна из труб *A* имеет на конце *H*, удаленном от призмы, вертикальную щель, пропускающую свет, проходящий потом в трубу чрез стекла, дающие лучам света параллельное направление. Лучи света, прошедшие чрез щель и сделавшиеся параллельными, преломляются и рассеиваются в призме *E*, и полученный спектр рассматривается в отверстие чрез другую зрительную трубку *B* прибора. Третья трубка *C* прибора содержит в себе прозрачную горизонтальную линейку (на конце *F*), деленную на части, равно друг от друга отстоящие. От особого источника света (например от газовой горелки или свечи, не изображенной на рисунке), поставленного перед этою трубою, пропускается свет в эту третью трубку; он проходит чрез шкалу, и изображение последней отражается на той плоскости призмы, перед которой поставлена зрительная (вторая) трубка и отражается именно так, чтобы отраженное изображение линейки с делениями было видимо в эту зрительную трубку единовременно со спектром, получающимся от лучей, прошедших чрез щель первой трубы. Таким образом будет видимо единовременно изображение шкалы и тот спектр, который дает испытуемый источник света. Если в щель трубы *A* направить солнечный свет, то, смотря в отверстие *G*, наблюдатель увидит солнечный спектр и в нем темные фраунгоферовы линии (последние видимы ясно только при узкой щели и правильной установке прибора). Прибор обыкновенно так установлен, что направо (смотря в *G*) видна фиолетовая, а налево красная часть спектра и фраунгоферова линия *D* (находящаяся в яркожелтой части спектра) приходится на 50-е деление шкалы (трубы *C*). Чтобы дать понятие об обыкновенных размерах шкалы, заметим, что весь спектр вмещается от 0 делений шкалы (где красная часть) до 170 (где конец видимой фиолетовой части спектра) делений и что фраунгоферова линия A (крайняя большая в красном свете) соответствует 17-му делению шкалы, фраунгоферова линия F (в начале синего цвета, близ зеленого) приходится при 90-м делении, и линия G, еще ясно видимая в начале

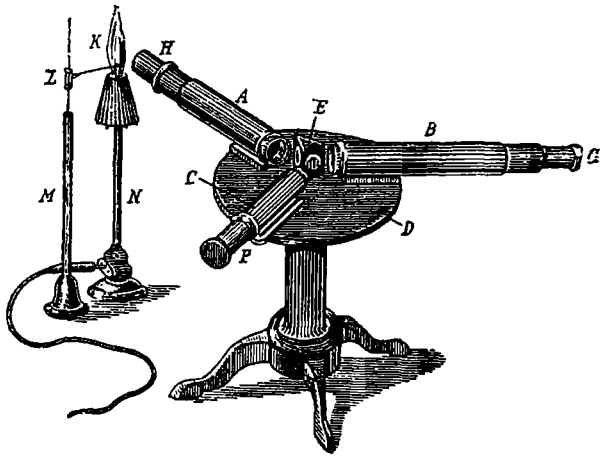
[1] Для точных исследований употребляется более сложный прибор, дающий большее светорассеяние и снабженный для того несколькими призмами. Устройство спектральных снарядов, назначенных для особых целей (например для исследования света звезд, для определения спектров поглощения в микроскопических препаратах и т. п.), бывает весьма разнообразно.

фиолетовой части спектра, соответствует 127-му делению шкалы. Если чрез прибор пропустить свет от накаленного твердого тела, например друмондов свет, то будут видны все цвета солнечного спектра, но не будет видимо фрауэнгоферовых линий солнечного спектра. Посмотрим теперь, что даст в этом приборе пламя, окрашенное разными солями. Для испытания пред *H* ставится газовая горелка (ч. I, стр. 633), дающая столь бледное пламя, что спектра от него не видно. Если в пламя газовой горелки *N* ввести какое-нибудь соединение натрия (для чего на поддержку *M* и *L* укрепляется платиновая проволока, на конце которой сплавлена NaCl), то пламя окрашивается в желтый цвет и при рассматривании в спектральный снаряд наблюдатель увидит яркую желтую черту, совпадающую с 50-м делением шкалы, видимой вместе со спектром в зрительную трубку. Ни желтых лучей других показателей, преломления, ни лучей всех других цветов не будет видимо, а потому спектр, соответствующий натровым соединениям, состоит из желтых лучей того же показателя преломления, какой принадлежит фрауэнгоферовой (черной) линии D солнечного спектра. Если вместо соли натрия ввести в пламя соль калия, то будет видно две черты гораздо более слабых, чем яркая черта натрия, именно одну красную, совпадающую с 17-м делением шкалы (близ фрауэнгоферовой линии A) и другую фиолетовую, совпадающую с 152-м делением шкалы. Сверх того в средних частях шкалы будет виден слабый, почти беспрерывный спектр. Если теперь внести в пламя смесь соли натрия и калия, то одновременно будут видны три черты, а именно: красная на 17-м делении, желтая на 50-м и слабая фиолетовая на 152-м. Таким образом, вышеописанным прибором можно с точностью определить соотношение между спектрами металлов и известными частями солнечного спектра. Части последнего определяются, как сказано выше (и как подробно описывается в физике), темными линиями (т. е. отсутствием света определенного показателя преломления), называемыми фрауэнгоферовыми линиями солнечного спектра. При точных наблюдениях, сделанных для определения этого соответствия (Фрауэнгофером, Брюстером, Фуко, Ангстремом, Пфлюгером, Бунзеном и Киргофом и др.), оказалось точное соответствие спектров некоторых металлов с некоторыми фрауэнгоферовыми чертами. Так, светлая желтая черта натрия как раз соответствует темной фрауэнгоферовой черте D солнечного спектра. Такое же соотношение подтверждается и для многих других металлов. Это соотношение не есть приближенное или случайное. Действительно, если употребить спектральный снаряд с большим числом преломляющих призм и значительным увеличением, то темная фрауэнгоферова линия D оказывается состоящею из целой системы известным образом тесно сопоставленных более тонких и широких темных линий[1] и точно такой же порядок светлых линий получается при рассмотрении в такой же снаряд желтой черты, соответствующей натрию, так что каждой светлой линии натрия соответствует темная черта в солнечном спектре. В тех грубых спектральных снарядах, которые обыкновенно употребляются при химических исследованиях, вся эта система светлых линий натрия видима в виде одной желтой черты, не распадающейся на более тонкие линии вследствие малого светорассеяния призмы таких снарядов и значительного отверстия щели объективной трубки.

---

[1] А именно две черные резкие линии (длина волны 0.0005888 и 0.0005894 мм) и между ними до семи более тонких.

Очевидно, что такое совпадение светлых линий, образуемых натрием, с темными линиями солнечного спектра не может быть случайно. Это заключение подтверждается еще и тем, что светлые линии других металлов совпадают с темными линиями солнечного спектра. Так, например, ряд искр, являющихся между железными электродами при пропускании электричества, дает до 450 линий, характеризующих этот металл. При употреблении других электродов получаются другие светлые спектральные линии. Все 450 светлых линий или весь спектр, соответствующий железу, повторяются, только в обратном виде, в солнечном спектре в виде темных фрауэнгоферовых линий, находящихся точь в точь в тех местах, на которых находятся светлые линии в спектре



Фиг. 6. Спектральный прибор, служащий для исследования окрашенного пламени. [1|11].

железа, точно так, как линии натрия соответствуют черте D в солнечном спектре. Такое соответствие можно с помощью большого спектрального снаряда установить с точностью, потому что можно определить положение каждой светлой и темной спектральных линий посредством шкалы, видимой единовременно со спектром. Многие наблюдатели исследовали таким образом единовременно солнечный спектр и спектры различных металлов и нашли в первом линии, соответствующие не только натрию и железу, но и многим другим металлам. Подобное же отношение замечено и для некоторых других неметаллических простых тел. Спектр таких элементарных тел, как водород, кислород, азот и другие газы, может быть наблюдаем в, так называемых, гейслеровых трубках, т. е. в стеклянных трубках, наполненных разреженными газами, чрез которые производится разряд румкорфовой спирали. Так, водороду соответствует спектр, состоящий из 3 линий: красная линия отвечает фрауэнгоферовой черте C, зеленая — линий F, а фиолетовая — одной из линий между G и H Фрауэнгофера, т. е. по шкале (вышепринятых размеров) 34-му, 90-му, 140-му делениям. Из этих линий самая яркая красная, оттого общий вид светящего водорода — красноватый.

Точнейшие исследования, сделанные в этом отношении, произведены при помощи спектра, получаемого диффракциею, потому что положение

темных и светлых линий при этом не зависит ни от показателя преломляющего материала призмы, ни от светорассеяния прибора. Лучший, т. е. наиболее общий и точный способ для выражения результатов подобных определений состоит в определении длины волны, соответствующей лучам определенного показателя преломления. Эту длину мы станем выражать в миллионных долях миллиметра. Для ориентирования в этом отношении приводим длины волн, соответствующие главным фраунгоферовым линиям и цветам спектра.[1]

Фраунгоферовы линии . . .	B	C	a	D	E
Длина волны	686.6	656.0	627.5	584.4—588.8	526.8
Цвет	красный	оранжевый			желтый
Фраунгоферовы линии . . .	b	F	G		H
Длина волны	518.2	486.0	430.7		396.7
Цвет	зеленый	голубой			фиолетовый

В следующей таблице мы сопоставили длины волн световых лучей для некоторых простых тел, причем курсивом обозначены числа, соответствующие фраунгоферовым линиям, и крупным шрифтом напечатаны наиболее резкие из ясно видимых лучей.

	Число черт	Длина волн в миллионных долях миллиметра
Водород	4	**656**, *486*, **410**
Натрий	9	*616*, **589.4**, **588.8**, *568*
Литий		**671**, 610, 460
Кальций	75	*672*, *640*, *612*, *558*, *536*, 458, **423**, 419, 414, **397**, **393**
Барий	11	*650*, *614*, *585*, *493*, *455*
Магний	7	**553**, **518**, **517**
Цинк		636, 492, 491, 481, 472, 468
Кадмий		644, 538, 534, 508, 480, 467, 441
Железо	450	**640**, **561**, **545**, **537**, **523**, **496**, **438**, **430**, **406**
Марганец	57	*601*, 525, 482,*476*, *445*, *403*
Медь	7	*578*, *529*, *511*
Никель	33	*590*, *547*, *514*, *487*
Кобальт	18	523, *526*, *535*, 482, *479*, *453*

Соотношение фраунгоферовых линий со спектрами металлов зависит от явлений, так называемого, обращенного спектра. Явление это состоит в том, что вместо светлого спектра, соответствующего металлу, можно получить при известных обстоятельствах такой же темный спектр в виде фраунгоферовых линий, как будет тотчас объяснено. Предполагается, что при образовании солнечного света, видимого нам, происходят все условия, необходимые для обращения спектра, потому должно заключить, что причина согласия фраунгоферовых линий со спектрами металлов состоит в том, что в образовании солнечного света принимают известное участие некоторые из металлов и металлических соединений, известных нам.

---

[1] Эти и другие цифры взяты из сочинения упсальского профессора Онгстрема (Ångstrom) Recherches sur le spectre solaire. Upsal, 1869.

Чтобы ясно понять явление обращенного спектра, должно знать, что при прохождении света чрез некоторые прозрачные вещества задерживаются этими последними лучи известных показателей преломления. Окрашенные растворы могут служить тому доказательством. Свет, прошедший чрез желтый раствор урановых солей, не содержит фиолетовых лучей.[1] Свет, прошедший чрез красный раствор марганцовых солей, не содержит многих лучей в желтой, зеленой и синей частях спектра. Растворы солей меди удерживают почти все красные лучи. Иногда и бесцветные растворы поглощают лучи некоторых определенных показателей преломления и дают свой спектр поглощения. Так, раствор солей дидимия поглощает лучи, соответствующие 55-му и 73-му делениям шкалы, а потому свет, прошедший чрез такой раствор, дает спектр с двумя широкими, резкими черными чертами, сходными с фраунгоферовыми линиями. Свет, прошедший чрез большой слой водяного пара, кислорода или азота, также дает свой спектр поглощения. Потому-то вечером и утром, когда лучи солнца проходят в атмосфере (содержащей названные вещества) более длинный путь, чем в полдень, в солнечном свете замечаются особые (земные) фраунгоферовы линии (открыты Брюстером). Очевидно, что фраунгоферовы линии можно приписать поглощению некоторых лучей света на пути его от солнца до земли.

Обращенный спектр натрия можно получить следующим образом: бледное пламя, например пламя спиртовой лампы или пламя газовой горелки, окрашивают натрием, помещая, например, в спирт некоторое количество натровой соли. При рассматривании такого пламени получается прямо спектр натрия, т. е. светлая желтая черта, натрию соответствующая. Если чрез такое бледное натровое пламя, окрашенное в желтый цвет, пропустить белый свет, дающий непрерывный (т. е. без фраунгоферовых или темных линий) спектр, например от накаленной проволоки или друмондов, то будет видима *черная* черта натрия на том самом месте, на котором была первоначально яркая желтая черта. Для этого требуется источник непрерывного света весьма большой яркости, например, друмондов свет или свет от сильно накаленного твердого тела. В подобном свете не замечается никаких перерывов и, следовательно, никаких темных линий, и от него получается спектр совершенно сплошной. При пропускании света от такого источника чрез пламя, содержащее натрий, замечается черная черта; значит в пламени, окрашенном натрием, удерживаются некоторые лучи от этого непрерывного источника света и именно те самые лучи и удерживаются, которые этот источник света сам способен развивать. Такое на первый раз странное явление, объясненное, однако же, Киргофом с большою ясностью, может быть в нашем кратком изложении уподоблено тому обстоятельству, которое известно читателю из физики, что предметы, издающие значительное количество тепловых лучей, способны в то же время и поглощать значительное количество таких лучей, и обратно. Так, черная матовая поверхность испускает значительное количество тепловых лучей и поглощает их также в значительном количестве, а блестящая металлическая поверхность и поглощает мало, и испускает мало. Так, пламя, окрашенное натрием, испускает значительное количество желтых лучей определенного показателя преломления и обладает способностью удерживать значительное число лучей этого же показателя преломления. Если источник непрерывного света, например друмондов свет в преды-

[1] При 88-м делении широкая черная черта, а от 95-го вправо нет света.

дущем опыте, дает свет более яркий, чем свет от пламени натрия, то все другие лучи, кроме желтых лучей определенного показателя преломления, будут мало удерживаться пламенем, окрашенным от натрия, тогда как желтые лучи определенного показателя преломления будут в значительной мере удерживаться этим пламенем и потому при рассмотрении света, прошедшего чрез пламя, окрашенное натрием, мы увидим полный спектр, но в нем будет недоставать некоторого числа лучей в том именно месте спектра, которое соответствует желтым лучам, испускаемым пламенем. Этот недостаток яркости и будет представлять темную черту, потому что подобное явление темной черты состоит в действительности только в уменьшении числа лучей известного показателя преломления, которые в этом случае удержались и поглотились при прохождении чрез пламя от присутствия в нем натрия. Итак светлые спектральные лучи, характеризующие данный металл, могут быть поглощены (т. е. превращены в темные черты) при прохождении чрез пространство, содержащее данный металл, друмондова света, дающего непрерывный спектр. Подобное явление, воспроизведенное искусственно, конечно, совершается и с солнечным светом, если в нем замечаются темные черты, характеризующие известный нам металл. Этим желают сказать, во-первых, что фрауэнгоферовы линии составляют спектр поглощения и, во-вторых, что они составляют явление обращенного спектра, причем предполагается, что солнце само по себе дает непрерывный спектр без фрауэнгоферовых линий, как все почти известные нам источники искусственного света. Должно себе представить, что солнце от высокой температуры, которая ему свойственна, испускает яркий свет, дающий непрерывный спектр, и что этот свет, достигая нашего глаза, проходит чрез пространство, наполненное парами различных металлов или их соединений. Так как в атмосфере земной нет или весьма мало металлических паров, а в небесном пространстве нельзя их предполагать, то единственным местом, в котором можно допустить существование таких паров, должно считать атмосферу, окружающую самое солнце. Лишь только мы представим себе причину солнечного света в высокой его температуре, то существование около солнца такой атмосферы, содержащей металлические пары, будет весьма понятно, потому что при высокой температуре такие металлы, как натрий и даже железо, должны превращаться в пар, судя по всему, что мы знаем в этом отношении. На основании этого отношения солнце должно представить окруженным атмосферой парообразных и газообразных тел и состоящим из сильно накаленной массы, испаряющей из себя именно те вещества, которые находятся в его атмосфере.[1] По этому должно заключить, судя по фрауэнгоферовым линиям солнечного света,

---

[1] Испарения или извержения, подобные нашим вулканическим извержениям, но несравненно более их обширные, составляют обыкновенные явления на солнце. Они наблюдаются в виде протуберанций, видимых при полных солнечных затмениях в виде парообразных масс, видимых с краев солнца и светящихся слабым светом. Эти протуберанции солнца наблюдаются ныне с помощью спектральных приборов во всякое время, потому что они содержат светящие (дающие яркие черты) пары. Солнечные пятна представляют некоторое соотношение с этими протуберанциями, потому что в них также замечаются накаленные светящиеся пары, характеризующиеся определенными светлыми спектрами. Натрий, магний, водород и железо, повидимому, принимают деятельную роль в этих явлениях.

что в нем находятся те металлы, обращенные спектры которых совпадают с фрауэнгоферовыми линиями, а именно: натрий, железо, а также многие другие: литий, кальций, магний и т. п. Таким образом в световых исследованиях найден способ определить состав недоступных нам небесных светил и в этом отношении, в особенности после исследований Киргофа, сделано уже многое в последние годы: изучены спектры многих неподвижных звезд, туманных пятен, протуберанций солнца и тому подобных небесных тел и в них открыты некоторые из простых тел, известных нам с достоверностью на земле. Особенно ясно узнали присутствие натрия и водорода и их значительное распространение во вселенной, что согласно и с нахождением (окклюзиею) водорода в аэролитах (ч. I, стр. 203 и 216). Это обстоятельство имеет не только общий интерес в естествознании, но и в чисто химическом отношении представляет одно из важных доказательств для утверждения понятия о простых телах, как таких видоизменениях материи, которые свойственны не только земной поверхности, но и всей вселенной. Натрий и его соединения входят в состав солнца и многих гораздо более от нас удаленных неподвижных звезд так [же], как и в состав падающих на земную поверхность аэролитов, которые суть камни, вращающиеся около солнца подобно планетам. Орбиты вращения таких камней пересекают в некоторых местах путь земли и если при этом такие камни попадают в сферу притяжения земли, то они падают на землю и называются аэролитами, или падающими камнями. В составе таких падающих камней не найдено других простых тел кроме тех, которые известны на земле. Из всего этого можно заключить, что во всей вселенной простые тела те же, как и на земле, а также можно сделать и то заключение, что при такой степени жара, какая свойственна солнцу, еще не разрушились и не изменились те простые тела, какие мы признаем простыми в химии. Высокая же температура, как мы знаем, есть один из тех деятелей, которому наиболее свойственна способность разрушать сложные тела, и потому, если бы натрий или подобные ему элементы были действительно телами сложными, то в жару солнца они, по всей вероятности, разложились бы на составные части. Об этом можно судить потому, что видимые в обыкновенных опытах спектры принадлежат металлам, а не взятым их соединениям, что зависит от разложения этих соединений в жару пламени. Если в пламя газовой горелки ввести поваренную соль, то часть ее разлагается, образуя, вероятно, сперва с водой HCl и NaHO, а этот последний с углеродистыми и водородистыми веществами дает потом отчасти металлический натрий, пары которого накаливаясь и испускают свет определенного показателя преломления. Это заключение вытекает из следующих опытов. Вводя в пламя, светящееся от натрия, хлористоводородный газ, замечают исчезание натрового спектра, оттого что при избытке HCl не может оставаться в пламени металлического натрия. То же происходит от прибавления нашатыря, дающего в жару (ч. I, стр. 194, 479) хлористый водород. Если в фарфоровую трубку положить NaCl (также NaHO, Na^2CO^3), закрыть ее с обоих концов стеклами и столь сильно накалить, чтобы NaCl испарялась, то не замечается спектра натрия, но если заменить поваренную соль натрием, то получается и светящийся, и поглощенный спектры, смотря по тому, будем ли рассматривать свет, выделяемый накаленными парами или только проходящий чрез трубку. Таким образом не NaCl или другое его соединение имеет определенный спектр, а он свойствен металлу натрию. То же относится и до других сходных с ним элементов. Но хлористые и другие галоидные соединения бария, кальция, меди и др. дают самостоятельный спектр, отличающийся от спектра металла.

Если ввести в пламя хлористый барий,[1] то получается смешанный спектр, принадлежащий и металлическому барию, и хлористому барию. Если же в пламя ввести, кроме $BaCl^2$, еще HCl или NH^4Cl, то спектр металла исчезает, и остается спектр хлористого соединения, который ясно отличается от спектра BaF^2, $BaBr^2$ и BaJ^2. Особенно легко наблюдаются самостоятельные спектры соляных соединений меди. Итак, некоторые соединения, существующие и светящиеся при высокой температуре, дают самостоятельные спектры. В большинстве случаев спектры сложных тел представляют нерезкие светлые линии и целые светлые полосы, тогда как металлические простые тела обыкновенно дают немногие резкие спектральные линии. Спектральные наблюдения усложняются еще тем, что одно и то же вещество при разных температурах дает различные спектры, как это особенно ясно для газов, спектры которых наблюдают при электрическом разряде в газах, имеющих малую упругость, в, так называемых, гейслеровых трубках. Плюккер и Вюлкер показали, что при низких температурах спектр иода, серы, азота и др. совершенно отличается от спектра тех же элементов при высоких температурах. Это может зависеть или от того, что с переменою температуры элементы меняют свое частичное устройство, вроде того, как озон превращается в кислород,[2] или от того, что при низких температурах некоторые лучи имеют бо́льшую относительную напряженность, чем те, которые проявляются при высших температурах.

Спектральные исследования внесли в науку не только представления о составе удаленных от нас небесных тел, но еще дали новую методу для изучения имеющихся в нашем распоряжении тел земной поверхности. Посредством такого рода исследований Бунзен открыл два новых простых тела из группы щелочных металлов и тем же способом впоследствии Лами и Крукс открыли еще один металл, таллий, а позже тем же путем был открыт индий. Открытые этим способом рубидий и цезий чрезвычайно сходны с натрием и калием, точно так как бром и иод сходны с хлором. К этому же разряду металлов относится, по всей вероятности, и упомянутый талий, а также и литий. Эти щелочные металлы гораздо более редки в природе, чем натрий и калий, а потому мы скажем о них только вкратце.

Говоря о спектральных исследованиях, должно заметить, что спектры поглощения служили уже также для многих химических исследований. Так, посредством спектра поглощения можно отличить и отделить дидимий от лантана, с ним вместе встречающегося и весьма сходного; посредством особого спектра поглощения открыт в последнее время в цирконах новый элемент жаргоний; спектрами поглощений есть возможность определить изменение в природе жидкости, когда она ничего не выделяет из своей среды; ими же удалось воспользоваться для разделения некоторых органических веществ друг от друга и т. д. История этого вопроса не длинна. Гладсону в 1856 г. наука обязана указанием на спектральный снаряд как на средство для химических исследований, а все применения прибора для этой цели принадлежат почти исключительно

---

[1] Если имеют раствор, то его наливают в трубочку с вытянутым горлышком (другой конец трубки запаян), в которое вкладывают пучок тонких платиновых проволок. Эти проволоки смачиваются раствором и, помещенные в пламя, дают пары растворенного вещества.

[2] Для серы это весьма вероятно, потому что она, как узнаем вскоре, при нагревании из S^6 переходит в S^2.

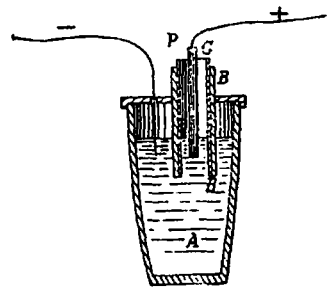
к последним годам. Потому то немудрено, что предмет этот еще во многих отношениях мало выработан. Так, исследования над спектрами газов (в гейслеровых трубках) показали, что, судя по температуре, какой подвергается разреженный газ, спектр его может меняться, в нем появляются новые светлые линии. Сильно накаленное тело дает даже непрерывный спектр. Так, пламя горящего натрия дает спектр без перерыва. Обстоятельства, принимающие участие в спектральных явлениях, до сих пор еще изучены недостаточно полно, но уже и тот запас данных, какой существует ныне, указывает на важное значение этого рода исследований. Они приобретают тем большее значение, что при них вещество действует своими малейшими частицами и притом не изменяясь химически. Если природа материи будет более постигнута, чем ныне, то это непременно совершится при изучении не только таких явлений, каковы химические, где она меняется, но также, и вероятно преимущественно, при помощи явлений, подобных спектральным, где существо материи не изменяется, а между тем частицы и атомы вещества оказывают разнообразные отношения. Na и K, различные по своей природе (насколько мы это знаем в настоящее время), оказываются различными и в спектральном отношении. Ни одна черта спектров хорошо исследованных простых тел не совпадает с чертами других простых тел. Самым интересным вопросом в отношении спектральных исследований должно считать, по моему мнению, открытие законной зависимости между атомным составом и весом светящегося вещества и длиной волн лучей, ему свойственных. Такую зависимость стараются уже указать А. Мичерлих,[1] Лекок-де-Буабодран,[2] заметившие известное соотношение между изменением состава и спектральных линий. Впрочем, эти, как и многие другие стороны спектральных исследований, требуют еще многочисленных и точных наблюдений для того, чтобы привести к ясным выводам.

Обратимся теперь к описанию других щелочных металлов, аналогичных с натрием, а именно опишем последовательно литий, рубидий и цезий. К числу щелочных металлов относится **литий** Li = 7, довольно распространенный в природе, а именно, подобно калию и натрию, преимущественно в состоянии кремнеземистых солей. Он всегда почти находится в весьма малом количестве и составляет как бы примесь к значительной массе солей двух прежде описанных щелочных металлов. Большинство минеральных щелочных вод, так же как и довольно значительное количество минералов, содержат малые количества лития и только немногие заключают его в числе нескольких процентов. Так, в спотументе[3] находится до 6% окиси лития, в петалите около 3%, в литинистой слюде, а именно в особенном ее изменении, называемом *липидолитом*, содержится также около 3% этой окиси. Эта слюда встречается в некоторых гранитах в довольно значительном количестве и потому чаще всего употребляется для получения литиновых препаратов. Липидолит из Роцена содержит около

[1] В Анналах Поггендорфа, 1864, т. 121.
[2] В отчетах Парижской академии, 1869.
[3] Сподумен. [*Прим. ред.*].

50% кремнезема и около 30% глинозема, небольшие количества магнезии, извести и воды, кроме того в нем содержится около 14% фтористых калия и натрия и до 1.5% Li^2O. Переработка липидолита производится ныне в значительных размерах, потому что некоторые соли лития употребляются в медицине, а именно при лечении каменной болезни мочевого пузыря, для растворения мочевых камней. Эту обработку ведут различным способом. Чаще всего употребляют способ, предложенный Шредером. Основывается он на том, что липидолит, не изменяющийся кислотой в естественном состоянии, приобретает свойство после сплавления разлагаться от действия крепкой соляной кислоты, а потому липидолит первоначально сплавляют, а потом обливают крепкою соляною кислотою, предварительно измельчив в возможно мелкий порошок. После нескольких часов действия соляная кислота изменяет весь сплавленный минерал и именно таким образом, что весь кремнезем, бывший в минерале, получается в нерастворенном виде, а металлические окиси, в нем бывшие, переходят в раствор в виде хлористых металлов. Слитый с осадка (кремнезема) раствор окислов смешивают с азотной кислотой (для того, чтобы привести закись железа в окись), потом прибавляют соды до тех пор, пока кислая жидкость не сделается щелочною, причем образуется осадок окисей железа, глинозема, магнезии и других в виде нерастворимых окисей и углесолей. В растворе (при избытке воды) тогда остаются хлористые щелочные металлы KCl, NaCl, LiCl, не дающие осадка с содой в разбавленном растворе. Его отделяют от осадка, выпаривают избыток воды, а потом прибавляют к нему крепкого раствора соды. Тогда (в крепких растворах) сода осаждает углелитиевую соль, потому что последняя хотя и растворима в воде, но гораздо менее, чем Na^2CO^3, LiCl и др. соли натрия, лития и калия, а потому из крепких растворов сода выделяет литий в осадок в виде Li^2CO^3, причем происходит следующее двойное разложение: $2LiCl + Na^2CO^3 = 2NaCl + Li^2CO^3$. *Углелитиевая соль*, сходная во многих отношениях с угленатровой солью, представляет вещество, весьма мало растворимое в холодной воде; только в кипящей воде она довольно значительно растворима. Этим литий составляет переход от минералов щелочей к другим металлам, в особенности к металлам щелочных земель (магний, барий), для которых углекислые соли мало и почти вовсе нерастворимы. Должно заметить, что если мы сравним растворимость углекислых солей калия, натрия и лития, то заметим, что растворимость их уменьшается с уменьшением пая: соль калия

(пай 39) наиболее, а соль лития (пай 7) наименее растворимы. Углелитиевая соль чаще всех других соединений лития употребляется в практике и служит для получения других соединений лития, потому что она, подобно всем углекислым солям, при обработке какой-нибудь кислотой, выделяет углекислый газ и дает соль. Так, например, Li^2CO^3 при действии азотной кислоты дает *азотнолитиевую соль* $LiNO^3$, которая кристаллизуется при обыкновенной температуре призмами ромбической системы, как KNO^3, а при температурах низших 10° кристаллизуется ромбоэдрами, как $NaNO^3$. Подобно натровой селитре она значительно гигроскопична, т. е. притягивает влагу воздуха. *Сернолитиевая соль* кристаллизуется с одним паем воды и весьма легко растворима в воде. Должно заметить, что литий, в отличие от калия и натрия, не дает двойных солей, например квасцов, которые образуются вышеупомянутыми металлами весьма легко. Водная окись лития, или *едкий литин* LiHO получается совершенно как едкий натр, действием извести на углекислую соль. Водная окись лития мало растворима в воде и не расплывается на воздухе. Металлический *литий* получен действием гальванического тока на сплавленный хлористый литий, для чего чугунный тигель с плотной крышкой (фиг. 7) наполняют хлористым литием, накаливают до сплавления этого последнего и тогда в расплавленную массу пропускают гальванический ток от довольно значительного числа элементов. Для положительного полюса при этом употребляют плотный уголь *C* (окруженный фарфоровою трубкой *P*, вставленною в железную трубку *BB*), а для отрицательного железную проволоку, на которой осаждается спустя некоторое время при прохождении тока расплавленный металл. На положительном же полюсе выделяется хлор. Когда на конце проволоки соберется довольно значительное количество металла, проволоку вынимают, металл собирают с нее, и опыт продолжают вести точно так же далее. Литий есть один из самых легких металлов, он имеет удельный вес 0.59, вследствие чего он плавает даже на нефти, плавится при 180°, но не улетучивается при краснокалильном жаре. Цветом он напоминает натрий и подобно ему имеет



Фиг. 7. Получение лития действием тока на сплавленный LiCl. 1/8.

желтый оттенок. Он тягуч, как и вышеописанные металлы, и даже, повидимому, тягучее их, так что из него можно сделать проволоку. При накаливании до 200° он загорается на воздухе и горит весьма ярким пламенем, причем образует окись лития. Он разлагает даже углекислый газ, соединяется с хлором и бромом и притом так же легко, как калий и натрий. Разлагая воду, он не воспламеняет водорода. Характеристическим признаком литиевых соединений служит **красное окрашивание**, которое они сообщают бледному пламени. Испытание производится или пред паяльной трубкой (ч. I, стр. 644), или в пламени газовой горелки. Эта реакция столь же чувствительна, как желтое окрашивание для солей натра. Здесь, как и для соединений калия и натрия, наиболее прилично употреблять хлористый литий, потому что в соединении с хлором металлы вообще образуют более летучие из солей.

При испытании на содержание лития лучше всего обрабатывать испытуемый материал кислотою (при каменистых, кремнеземистых соединениях должно брать плавиковую кислоту), а остаток обработать серной кислотой, испарить, высушить и извлекать спиртом, растворяющим некоторое количество сернолитиевой соли. В таком спиртовом растворе, зажигая его, легко уже открыть литий посредством окрашивания пламени, исследуя его свет в случае сомнения посредством спектрального снаряда, потому что литию соответствуют красные спектральные линии, весьма для него характеристические и найденные в виде обращенного спектра в солнечном спектре. Самая яркая спектральная черта лития по шкале обыкновенных спектральных снарядов соответствует 36-му делению. Литий был открыт первоначально в 1817 г. в петалите Арфетсоном и получил свое название от греческого названия камней, потому что Берцелиус полагал, что литиевые соединения находятся только в минеральном царстве и не находятся в растительном царстве. Впоследствии, когда Киргоф и Бунзен применили к открытию элементов спектральные исследования, получилась возможность показать присутствие лития во многих растениях, так же как и во многих минералах, в которых его до тех пор не подозревали. Из этого видно, сколь драгоценный снаряд для открытия элементов составляет спектральный аппарат.

Открыв литий в многих минералах, Бунзен и Киргоф старались определить, не находятся ли вместе с литием, калием и натрием и другие, еще неизвестные металлы, и спектральный аппарат вскоре указал им на существование двух новых металлов, часто сопровождающих вышеназванные в незначительном количестве. Эти вновь открытые металлы получили свое название по тем характеристическим линиям и по тому окрашиванию, которое они сообщают пламени. Один, дающий красную и фиолетовые черты (красная левее калия, при 15-м делении и две фиолетовые при 132—136-м делениях), назван **рубидием**, от rubidius — темнокрасный, а другой назван

цезием, оттого, что он окрашивает бледное пламя в небесно-голубой цвет, что зависит от содержания яркоголубых лучей, проявляющихся в спектре цезия двумя голубыми чертами (соответствующими 103—105-му делениям шкалы). Рубидий встречается в больших количествах и чаще, чем цезий, но оба они сопровождаются большими массами других щелочных металлов, с которыми оба эти металла во всех отношениях много сходны. Хотя рубидий встречается в малых количествах, но зато очень часто. Количество окиси цезия и рубидия в липидолите обыкновенно не превышает $^1/_2$%. В золе многих растений нашли также рубидий, но в морской воде рубидий, повидимому, не сопровождает калия, в солях же калия, извлекаемых из растений, обыкновенно находят подмесь рубидия. В большинстве минеральных вод также оказалось содержание соединений рубидия, но в весьма малых количествах. Цезий находят и реже и в меньшем количестве. Источником для его открытия служили маточные рассолы дюркгеймского соляного источника. В немногих случаях цезий не сопровождается рубидием: так, в одном граните с острова Эльбы открыто присутствие цезия, но не нашли рубидия. В этом граните содержится минерал, называемый *поллуксом*. Этот минерал содержит до 34% окиси цезия. Минерал этот весьма редок.

Извлечение цезия и рубидия из их источников основывается на способе отделения соединений этих металлов от калия, с которым цезий и рубидий наиболее сходны. Соли большей части металлов, смешанных со щелочными солями, по прибавлении углеаммиачной соли осаждают углекислые соли прочих металлов, в них находящихся. Таковы, например, соли кальция, железа и др. Но щелочи, углекислые соли которых растворимы, при этом не осаждаются. Испаряя полученный раствор и накаливая остаток (для удаления солей аммония), получим все соли щелочных металлов. Их превращают в хлористые металлы прибавлением соляной кислоты и потом выделяют из раствора, прибавляя раствор хлористой платины. Хлористые литий и натрий с хлористой платиной дают двойные соли, легко растворимые в воде, тогда как хлористый калий, хлористый рубидий и хлористый цезий образуют с $PtCl^4$ двойные соли, трудно растворимые в воде, а именно 100 частей воды при 0° растворяют 0.74 части двойной соли хлористой платины и хлористого калия. Соответственная соль рубидия растворяется только в количестве 0.134 частей, а для цезия 0.024; при 100° соль калия K^2PtCl^6 растворяется в количестве 5.13 частей, соль рубидия 0.634 и соль цезия

в количестве 0.177 частей. Из этого ясно, как можно получить соли рубидия и цезия в отдельности. Сперва получают осадок хлороплатиновых солей, заключающих калий, рубидий и цезий, потом осадок обрабатывают горячей водой (потому что при 100° растворимость солей K, Rb и Cs наиболее различна) в таком количестве, чтобы не весь осадок растворился. Очевидно, что в раствор перейдет тогда соль калия, наиболее растворимая в воде, а в остатке будут хлороплатиновые соединения рубидия и цезия. Пользуясь спектральным аппаратом, можно дойти до того, что в остатке не будет нисколько солей калия. После того должно опять пользоваться горячей водой для извлечения всей соли рубидия. Тогда в остатке останется соль цезия, а в растворе получится смесь солей цезия и рубидия. Такую смесь выпаривают, причем выделяется первоначально соль цезия, менее растворимая, а в растворе остается преимущественно соль рубидия. Повторяя такую операцию несколько раз, можно дойти до того, что соль рубидия останется совершенно свободною не только от калия, но и от цезия, в чем легко убедиться посредством спектрального снаряда, который дает возможность открыть малые следы присутствия цезия и калия.

Описанный способ отделения цезия от рубидия весьма долог. Отделение легче произвести на основании различной растворимости в спирте углекислых солей цезия и рубидия. Cs^2CO^3 *растворима в спирте, а соответственная соль рубидия в нем почти нерастворима, как и соль калия.* Таким образом для отделения необходимо Cs и Rb перевести в углекислые соли. Если имеют смесь двойных платиновых солей цезия и рубидия, то для такого превращения эту смесь прокаливают, причем хлористая платина разлагается, выделяя хлор. Из Rb^2PtCl^6 остается Pt и 2RbCl, а потому цезий и рубидий получаются в виде хлористых металлов, легко растворимых в воде. Полученную смесь RbCl и CsCl обрабатывают серной кислотой; она вытесняет соляную кислоту и превращает рубидий и цезий в сернокислые соли. Полученную смесь сернокислых солей разлагают едким баритом, подобно тому, как было упомянуто (стр. 18), для сернонатровой соли. Тогда получаются в растворе водные окиси цезия и рубидия, растворимые, как щелочи, в воде. К ним прибавляют углеаммиачной соли, и полученный раствор выпаривают для удаления освобождающегося аммиака. Тогда в остатке получаются углекислые соли цезия и рубидия, потому что углеаммиачная соль со щелочами выделяет аммиак и дает углещелочную соль. Полученные углекислые соли обрабатывают спиртом, который растворяет соль цезия, оставляя нерастворимую соль рубидия. Мы не описываем здесь некоторых других способов отделения и очищения солей рубидия и цезия, потому что такое описание не соответствовало бы размерам нашей книги, так как цезий и рубидий принадлежат к редким элементам, притом они сходны в общих чертах с описанными уже щелочными металлами. Это же относится до свойства исследованных соединений этих металлов, так, например, хлористый рубидий кристаллизуется, подобно хлористому калию и хлористому натрию, в кубических безводных кристаллах и еще легче растворим в воде, чем

хлористый калий: 100 частей воды растворяют при 7° 83 части хлористого рубидия, тогда как при такой температуре они растворяют только 31 часть хлористого калия, 35 частей NaCl и около 75 частей LiCl. Углекислая соль рубидия во всех отношениях чрезвычайно сходна с поташом, и так же, как углекислые соли калия и натрия, сильно щелочна. Сернорубидиевая соль Rb^2SO^4 кристаллизуется в безводном виде подобно сернокалиевой соли, она, как и вообще многие другие соли рубидия, растворима легче соли калия и образует, подобно сернокалиевой соли, двойные соли. Азотнорубидиевая соль кристаллизуется подобно селитре и легче ее растворима. На 100 [частей] воды растворяется при 0° 13.3 части KNO^3 и 20 частей для $RbNO^3$. Водная окись рубидия RbHO, полученная действием едкого барита на сернорубидиевую соль, представляет сходство во всех отношениях с едким кали. Металлический рубидий получен, подобно калию, при накаливании углерубидиевой соли с углем. Удельный вес его точно неизвестен, но, повидимому, он в полтора раза тяжелее воды. Рубидий мягок, как воск, он плавится при 38° и превращается в пары, повидимому, легче, чем калий, с которым, однако, во всех химических реакциях он чрезвычайно сходен. Разлагая воду, он воспламеняет водород, который горит красным пламенем от содержания рубидия, при этом металл плавает на воде, вследствие накаливания и отделения водорода, хотя он и тяжелее воды. Соли и все соединения цезия еще менее изучены, чем соединения рубидия, но, сколько известно, очень сходны с ними.

Судя по свойствам свободных металлов и соответственных, даже весьма сложных, их соединений, Li, Na, K, Rb и Cs представляют, несомненно, большое химическое сходство; уже одно то, что их водные окиси RHO и углекислые соли R^2CO^3 растворимы в воде, тогда как водные окиси и угольные соли всех почти других металлов не растворимы в воде, может в этом убеждать, а если принять во внимание сходство соответственных солей, например сернокислых и азотнокислых и хлористых металлов, то несомненно, что подобие в химическом характере этих металлов весьма значительно. Знакомство с другими группами металлов подтвердит это нам впоследствии еще в более ясной мере, достаточно, например, указать на то, что для всех остальных металлов углекислые соли не растворимы в воде, для некоторых сернокислые соли также в воде нерастворимы, а потому даже из числа металлов нельзя отыскать другой группы, столь естественной, как рассмотренная группа металлов, называемых **щелочными металлами**. В этом отношении сходство щелочных металлов столь же значительно, как и сходство галоидов между собой. Галоиды и щелочные металлы составляют в некотором смысле самые крайние по характеру элементы, все прочие элементы или суть металлы, приближающиеся до некоторой степени к щелочным металлам и по способности давать соли и по отсутствию водородных соединений, но они не столь энергичны, как щелочные металлы, вытесняются последними:

из большинства своих соединений, выделяют менее тепла, соединяясь с галоидами, и образуют основания менее энергические, чем щелочные металлы. Таковы, например, серебро, кальций, железо, медь и др. Другие элементы приближаются по характеру своих соединений к галоидам и подобно им соединяются с водородом, но в таких соединениях нет энергического свойства галоидных кислот, в отдельном виде они легко соединяются с металлами, но образуют с ними уже не столь прочные соединений, как галоиды, — словом, в них неметаллические свойства выражены менее резко, чем в галоидах. Наконец, есть еще разряд элементов, таких как углерод и азот, в которых ни металлических, ни галоидных свойств не выражено с резкостью, которые в этом отношении занимают промежуток между двумя вышеупомянутыми разрядами простых тел. Очевидно, что этот род простых тел составляет как раз переход между галоидными элементами и ясно металлическими. Кислород приближается более к характеру галоидов, углерод имеет между неметалличе-скими телами наименее галоидных свойств; так, его водородные соединения совершенно не обладают свойством галоидных кислот менять водород на металлы. Все это дает возможность распределить элементы между группами щелочных металлов и галоидов, и в дальнейшем изложении мы познакомимся с разными группами, составляющими переход между двумя, нами описанными. Но, прежде чем перейти к такому описанию, должно обратить внимание как на степень качественного химического различия галоидов и щелочных металлов, так и на ту степень количественного сходства, какая существует между этими столь различными элементами. Это укажет нам, что при всем различии элементов изучение их дает возможность уловить и некоторое между ними сходство, что указывает на существование общих законов, управляющих самыми разнородными химическими изменениями веществ.

В качественном отношении галоиды, с одной стороны, и щелочные металлы, с другой, суть элементы, наиболее противоположные друг другу, и в ряду всех прочих элементов эту противоположность характеризуют чаще всего, называя **галоиды электроотрицательными**, а щелочные **металлы — электроположительными** телами, по той причине, что во всех наиболее известных соединениях галоидов действием гальванического тока галоиды являются на положительном полюсе как тела электроотрицательные, а при разложении соединений щелочных металлов гальваническим током эти последние

являются как электроположительные тела на отрицательном полюсе. Если действуют гальваническим током на *раствор* соединений этих элементов, например на галоидные их соли, выделяющиеся металл и галоид разлагают воду, — галоид дает с водородом воды кислоту, а металл с ее кислородом дает щелочь, а потому на положительном полюсе является галоидная кислота, а на отрицательном полюсе — растворимая щелочь. Такое различие элементов на электроположительные и электроотрицательные, однако, не должно быть удерживаемо во всей своей первоначальной простоте потому именно, что существуют переходные элементы, в одних соединениях электроположительные, в других электроотрицательные, и нет уверенности, что галоиды во всех случаях электроотрицательны, а щелочные металлы электроположительны. Обыкновенно для определения электрического места элементов служат соли, действие же гальванического тока на многие другие соединения, характера соляных веществ не представляющие (например соединения C с Cl, H, N и др., S с Cl, металлов между собою и т. п.), вовсе до сих пор не исследовано, и потому такое разделение элементов по меньшей мере заключает в себе произвольную гипотезу. Качественное же различие галоидов и щелочных металлов может быть выражено их отношением к кислороду, водороду и между собою. С кислородом и водородом галоиды образуют при действии воды кислоты, щелочные же металлы дают с кислородом и водою щелочи, но с водородом, насколько то известно, не соединяются. Соединяясь друг с другом, галоиды образуют непрочные соединения, а щелочные металлы образуют сплавы, в которых характер металлов не изменился, как в соединении JCl не скрылся характер галоидов, следовательно, те и другие, соединяясь между собой, образуют малохарактерные соединения, обладающие свойствами составных частей, в них входящих. Галоиды, соединяясь со щелочными металлами, образуют прочные тела, в которых первоначальные свойства галоидов и щелочных металлов совершенно исчезают. Образование таких соединений сопровождается большим выделением тепла, следовательно полным изменением первоначально взятых тел и в физическом, и в химическом отношениях. Сплав калия с натрием хотя и жидок при обыкновенной температуре, но вполне металличен, как обе составные части. Соединение натрия с хлором не имеет ни вида, ни свойств взятых тел. Так, NaCl плавится при высшей температуре, чем Na и Cl, труднее летуч, чем Na и Cl в отдельности. Выделившееся при их соединении тепло выражает собою потерю

в движении атомов и частиц, сходную с тою потерею, какая происходит при переходе из газообразного или жидкого состояния в твердое, прочное, менее подвижное, более плотное вещество. Хлор с иодом и калий с натрием образуют новые соединения, но вся почти энергия взятых тел остается в полученных соединениях, все реакции, свойственные первоначальным телам, свойственны и полученным соединениям. Не таковы соединения элементов, столь резко различающихся между собою, как галоиды и щелочные металлы. Галоидная соль потому-то и не обладает уже почти ни одним из тех резких характеров, какими обладают свободный галоид и щелочной металл; в ней исчезли свойства первоначальных тел — подвижность, легкость реакции, — словом, химическая энергия этих последних выделилась или исчезла, перешла из скрытого состояния в явную теплоту в момент соединения. В виде того значительного количества тепла, какое сопровождает подобное соединение, утратились и физические, и химические свойства первоначальных веществ. Это подобно тому различию, какое существует между водяным паром, весьма подвижным и упругим, и льдом, который заключает в себе меньше тепла, чем водяной пар, хотя и содержит в себе те же вещественные элементы, как он. Во льду меньше физической энергии, его частицы находятся в большем состоянии покоя, чем частицы пара водяного, и потому лед не оказывает того действия, какое оказывает водяной пар во многих случаях. Точно так хлористый калий не оказывает того действия, какое оказывают хлор и калий, взятые в отдельности.

При всем этом качественном различии есть, однако, важное количественное **сходство между галоидами и щелочными металлами.** Это сходство выражают, причисляя оба эти разряда элементов к числу одноатомных. Этим хотят выразить, что оба названные разряда элементов замещают водород пай за пай. На место одного атома водорода может становиться хлор в металепсии и во многих других случаях, а щелочные металлы становятся на место водорода в воде и кислотах, образуя при этом вместо кислот щелочные соли. Как в углеродистом водороде последовательно можно заместить каждый пай водорода хлором, так в кислотах, заключающих несколько паев водорода, можно последовательно пай за паем заместить водород щелочным металлом, — значит, атом названных элементов сходен с атомом водорода, который и принимается во всех отношениях за единицу для сравнения всех других элементов. Кислород может заменить водород во многих соединениях, даже в углеводородных соединениях, но там он

заменяет сразу два пая водорода. Таковы же и все почти другие металлы, атом их не может заместить один пай водорода, а он замещает сразу два пая, таковы, например, металлы: барий, свинец, кальций и другие. Оттого, быть может, последние металлы не образуют с такими кислотами, как серная, заключающая два пая водорода, кислых солей, тогда как щелочные металлы способны производить этот род солей. Кислая сернокалиевая соль представляет серную кислоту, в которой половина водорода, т. е. один атом, заменен калием. Щелочные металлы, как одноатомные и способные замещать водород атом за атом, могут образовать кислую и среднюю соль, замещая сперва один, а потом два пая водорода. К сожалению, невозможно заместить металлами водород в углеродистых водородах, как можно делать это посредством галоидов. Если бы это было возможно, то можно было бы непосредственно сравнить действие галоидов и металлов на одни и те же вещества, теперь же приходится сравнивать действие того и другого разряда элементов на различные водородистые соединения, а не на одни и те же, но и при таком сравнении сходство галоидов и щелочных металлов видно в возможности замещать водород пай за пай. Впрочем, и в аммиаке, и в воде и Cl, и Na способны производить прямое замещение. Галоиды не только замещают водород в пайном количестве, но и соединяются пай с паем водорода. Можно думать, что щелочные металлы, соединившись с водородом, также образовали бы одноводородистые соединения, но такие соединения не получены до сих пор. Когда галоиды соединяются со щелочными металлами, тогда образуется только один вид соединений, до сих пор хорошо известный, а именно атом галоида с атомом щелочных металлов образует галоидную соль, что и составляет частицу этой соли, подобно тому, как соединение двух атомов водорода образует частицу водорода, H^2, или как соединение атома водорода с атомом хлора образует частицу хлористого водорода HCl. С такими элементами как кислород соединяются и галоиды, и водород, и щелочные металлы, и мы видим, что в таких соединениях один атом кислорода способен удерживать два атома такого рода галоидов, водорода и щелочных металлов. Достаточно сравнить в этом отношении с водою KHO, K^2O, HClO и Cl^2O. Этим доказывается, что в количественном отношении галоиды и щелочные металлы сходственны с водородом. Подобно последнему щелочные металлы дают только одно постоянное соединение с кислородом. Перекиси щелочных металлов весьма непостоянны, подобно перекиси водорода, непостоянны

также и высшие степени окисления хлора. Если Cl^2O и ClHO непостоянны, мало прочны и реагируют и хлором, и кислородом, в них заключающимися, то это зависит от качественного сходства хлора с кислородом, оттого, что хлор, соединяясь с кислородом, не отделяет, а поглощает тепло, следовательно оттого же, отчего реакции хлористого иода сходны с реакциями хлора и иода, или реакции NaK с реакциями этих металлов в отдельности.

Здесь необходимо упомянуть о том, что галоиды, особенно же между ними иод, могут занимать роль металлов.[1] Шютценбергер получил, действуя хлорноватистой окисью Cl^2O на уксусный ангидрид $(C^2H^3O)^2O$ соединение, названное им уксуснохлорной солью C^2H^3OClO. Это соединение с иодом выделяет хлор и образует уксусноиодную соль C^2H^3OJO, происходящую также при действии хлористого иода на уксуснонатровую соль: C^2H^3ONaO с JCl дает NaCl и C^2H^3OJO, что и показывает замещение натрия иодом, т. е. металла галоидом. А что при этом действительно галоид становится на место металла, видно из того, что известно соединение, иодоуксусная кислота C^2H^2JOHO, в котором иод заменяет неметаллический водород уксусной кислоты (или метиловый, стр. 563, 574), и последнее, хотя имеет один состав с первым, с ним не одинаково. Подобные соединения очень непрочны, при нагревании со взрывом разлагаются, изменяются действием воды и многих других реагентов, что и согласно с тем, что в них заключаются весьма сходные элементы (галоид Cl, Br, J и сложная галоидная группа уксусной кислоты C^2H^3OO, которая в солях соединена с металлами), как в самой Cl^2O или в JCl, или в NaK. При этом должно упомянуть также, что действием Cl^2O на смесь иода с уксусным ангидридом Шютценбергер получил также соединение $J(C^2H^3O^2)^3$, которое так же соответствует JCl^3, как соединение $JC^2H^3O^2$ отвечает JCl, где хлор заменен уксусным галоидом $C^2H^3O^2$. Упомянутые соединения ясно показывают, что столь несходные элементы, как галоиды и металлы щелочей, могут, однако, образовать соединения, составленные одинаково в количественном отношении, но в качественном в них то же различие, какое заметно в прочных K^2O, KHO и непрочных Cl^2O, ClHO.

Для полноты количественного сравнения было бы необходимо сличить галоиды и щелочные металлы в парообразном состоянии, или свободные или соединенные, но если для галоидов известно много летучих соединений, то для щелочных металлов таких вовсе неизвестно, даже плотность паров самих щелочных металлов не определена до сих пор. Неизвестно также для щелочных металлов ни одного металлоорганического соединения в чистом виде, тогда как для многих других металлов такие соединения известны и дают возможность определить количество элемента, входящего в состав летучих его соединений.

[1] Оттого-то иод и заменяется металлами легче других галоидов в органических соединениях. Он по физическим своим свойствам ближе других галоидов к металлам.

Этот недостаток относительно щелочных металлов весьма чувствителен при суждении о величине атомного их веса, потому что, как мы видели, плотность в парообразном состоянии служит одним из вернейших и ближайших приемов для определения веса частицы, а следовательно, и веса атома элемента, потому что этот последний есть не что иное, как наименьшее количество элемента, входящее в частицу его соединений. Для щелочных металлов, так же, как и для многих других, нет возможности прибегнуть к подобному способу определения атомного веса, утвердившему с точностью атомный вес некоторых других элементов. Судить об атомном весе щелочных металлов возможно только, утвердив их сходство с водородом, узнав их способность замещать водород по частям, точно так же, как замещается водород хлором. Затем следует только узнать эквивалент щелочного металла в отношении к водороду, т. е. то количество металла, которое заменяет одну весовую часть водорода, чтобы судить об их атомном весе. Вот путь, которым следуют в суждении **об атомном весе щелочных металлов.** Для того, чтобы судить о **весе эквивалента** данного щелочного металла, нужно только знать состав какого-нибудь его соединения, например его галоидной соли, которая будет эквивалентна хлористому водороду. Прибегают действительно к определению состава хлористых металлов, потому что весьма легко определить количество хлора в таких хлористых металлах. Количество хлора определяется количеством хлористого серебра, которое образуется из раствора хлористого металла по прибавлении раствора азотносеребряной соли. Состав хлористого серебра, конечно, должен быть известен. Зная, что в хлористом серебре на 35.5 частей хлора находится 108 частей серебра, легко определить пай натрия, если узнаем что 58.5 частей NaCl дают 143.5 частей хлористого серебра. В этом количестве хлористого серебра заключается весь хлор поваренной соли, а именно 35.5 частей его, а потому в поваренной соли на 35.5 частей хлора заключаются 23 части натрия. Эта величина и определяет эквивалент натрия водороду, — потому что с одной частью водорода соединяются также 35.5 частей хлора. Следовательно, эквивалент натрия и его атомный вес равны 23. Приемы такого определения будут подробнее описаны в статье о серебре. Так, найдены для щелочных металлов следующие атомные веса: атомный вес лития равен 7, натрия 23, калия 39, рубидия 85.4 и цезия 133.

Эти атомные веса показывают, что в ряду сходственных щелочных металлов, как и в ряду галоидов, можно располо-

жить элементы по величине атомного веса, чтобы судить об относительных свойствах сходственных соединений тел этой группы. Мы видели, например, что углелитиевая соль мало растворима в воде, соответственная соль натрия, т. е. сода, уже легко растворяется в воде и выделяется из растворов весьма удобно в кристаллическом виде. В кристаллах ее содержится кристаллизационная вода, выделяющаяся при обыкновенной температуре. Уже это выделение кристаллизационной воды и легкая кристаллизация соды показывают, что она не имеет столь большого сродства к воде, как углекалиевая соль и соответственные соли рубидия и цезия, расплывающиеся на воздухе и гораздо легче растворимые в воде, чем сода. Подобную же последовательность мы видим и в других соединениях названных металлов: так, двойная хлороплатиновая соль лития и натрия растворима в воде; для калия, рубидия и цезия мало растворима, и чем выше пай металла, тем менее растворима соль. В других случаях замечается обратное явление: чем выше пай, тем легче растворима соответственная соль. В самих даже металлах ясно проявляется последовательность в изменении свойства сообразно с изменением атомных весов: так, литий трудно перегоняется, а натрий уже получается при посредстве перегонки, калий, повидимому, легче перегоняется, чем натрий, а рубидий, судя по описаниям, есть металл наиболее летучий из числа описанных. Что касается до химической энергии, свойственной описанным простым телам, то и в этом отношении, повидимому, существует ясное соответствие с порядком, в котором распределяются эти элементы по атомным свойствам. Так, водные окиси лития и натрия представляют вещества, хотя и едкие, как щелочи, однако не в значительной мере в сравнении с едким кали. В водных окисях рубидия и цезия представляются еще более развитыми такие свойства щелочей. В большинстве известных случаев металлический калий вытесняет натрий из его соединений, по крайней мере в более значительной мере, по всей вероятности, чем натрий способен вытеснять калий. Рубидий считают вытесняющим калий и играющим относительно его роль электроположительного элемента, если из них обоих будет составлена гальваническая пара. Таким образом наиболее резкие металлические свойства, свойства щелочных металлов, проявляются в элементах, имеющих высший атомный вес. Цезий в этом отношении заслуживает более подробного знакомства, чем то, какое существует в настоящее время.

Выводы. Щелочные металлы Li, K, Rb, Cs сходны с Na как сами, так и в соединениях. Они разлагают воду при обыкновенной температуре, образуют окиси R^2O, дающие с водой постоянные, растворимые, щелочные, едкие гидраты RHO; дают легко кислые соли, особенно с двуосновными кислотами, соли их R^2CO^3, RCl, R^2SO^4 растворимы; с энергическими кислотами получаются соли, имеющие среднюю реакцию; встречаются в виде солей, относятся к числу легчайших металлов, дают одно основание. Калий входит в состав каменистых пород, в почву, в растения и животные в виде солей окиси. Извлекается из золы в виде поташа K^2CO^3, расплывающегося на воздухе, из морской воды и карналлита в виде KCl, более растворимого в горячей, чем в холодной воде.

Селитра KNO^3 получается двойными разложениями из других солей азотной кислоты, образующихся при медленном окислении влажной щелочной смеси азотистых веществ. Очищается на основании значительного изменения растворимости с температурой. Она входит в смеси с C и S в состав пороха, горение которого состоит в окислении C в CO^2 и сопровождается выделением N^2.

Иодистый калий KJ получается при прокаливании смеси KJ с KJO^3, образующейся при действии J на KHO, также из FeJ^2 и HJ двойным разложением.

Синеродистый калий KCN образуется накаливанием входящих в него элементов и многих их соединений, получается из желтой соли $K^4FeC^6N^6$, растворим в воде и спирте, непостоянен, притягивает O, растворяет многие металлы, одни, выделяя с водою H, другие при доступе воздуха, образуя двойные соли.

Свободный K получается как Na, плавится при 59°, сгорая, дает KO^2 и другие окислы, как Na. K^2PtCl^6 в воде не растворимо.

Литий в малом количестве — в минералах, особенно липидолите. Извлекается на основании малой растворимости Li^2CO^3, получается в виде металла, разлагая LiCl гальваническим током, есть легчайший (0.59) металл, водная окись не столь едка, как NaHO.

Калий окрашивает пламя в фиолетовый цвет, литий в красный, что зависит от развиваемых этими металлами при накаливании лучей определенного показателя преломления. Для наблюдения этого служит спектральный снаряд.

Спектр натрия состоит из желтых лучей, соответствующих фрауэнгоферовой линии D. Спектры элементов (и некоторые их соединения) своеобразны, хотя и изменчивы, могут превращаться в спектры поглощения, подобные, а иногда и совпадающие, с фрауэнгоферовыми линиями. Этим доказывается присутствие Na, Fe, H, Mg и других элементов на солнце и звездах.

С помощью спектров открыты редкие Rb, Cs, очень сходные с K, отделяемые от него по меньшей растворимости хлороплатиновых соединений.

Естественный ряд щелочных металлов: Li = 7, Na = 23, K = 39, Rb = 85, Cs = 133 сходен с естественным рядом галоидов. Он определяет порядок свойств и энергии этих элементов.

Третья глава

О ТЕПЛОЕМКОСТИ

В ряду галоидов мы видели, что фтор представляет переход, в некотором смысле, от хлора к кислороду. Это видно, например, из того, что фтор образует кислую соль калия KHF^2, в которой одновременно находится и калий, и водород, точно так, как и в едком кали KHO, хлор же подобного соединения не дает. Так точно и в группе щелочных металлов, литий (Li, как F, имеет низший пай в ряду сходных) представляет переход к другой группе металлов (которые настолько же сходны с O, насколько щелочные металлы с галоидами), как магний, кальций и т. п. Действительно, уже в малой растворимости углелитиевой и фосфорнолитиевой солей, в растворимости хлороплатинового соединения, в малой едкости водной окиси, в большой гигроскопичности хлористого лития и т. п. виден ясный переход от свойств Na к свойствам Mg, для которого фосфорная и углекислая соли и окись нерастворимы, а хлористый металл гигроскопичен. Таким образом литий составляет переход от щелочных металлов к, так называемым, металлам шелочных земель, представителями которых можно считать магний и кальций. Качественный характер соединений металлов этой группы, при некоторых постоянных отличительных свойствах, однако, сходен с характером соединений описанной нами группы металлов. Водные окиси этих металлов также суть основные и, если они растворимы в воде, то имеют свойство резких щелочей. Они насыщают даже столь энергические кислоты, как серная, азотная и хлористый водород, и образуют со всеми почти кислотами соли, как и металлы щелочные. Металлы щелочных земель также разлагают воду, как и щелочные, также имеют малый удельный вес и т. п. Различие металлов обеих групп состоит в количестве атомов этих элементов, входящих в частицы соответственных соединений.

Если чрез R означим атомный вес щелочного металла, а чрез R_2 вес металлов щелочных земель, то соответственные соединения этих металлов будут следующие:

	Окись	Гидрат	Хлористый металл
Соединения щелочных металлов . . . . . R=Li, Na, K	R^2O	RHO	RCl
Соединения щелочно-земельных металлов . R_2=Mg, Ca, Ba	R_2H	$R_2H^2O^2$	R_2Cl^2

Азотная соль	Угольная соль	Серная соль	Уксусная соль
RNO^3	R^2CO^3	R^2SO^4	$C^2H^3RO^2$
$R_2N^2O^6$	R_2CO^3	R_2SO^4	$C^4H^6R_2O^4$

Очевидно, что соединения Li, Na, K представляют состав водородистых соединений, где один водород замещен металлом, а в соединениях Mg, Ca, Ba два атома водорода представляются замененными атомами металла. Словом: Li, Na — одноатомные, а Mg, Ca — двуатомные металлы. Атомные количества Li, Na эквивалентны атому водорода, а атом Mg, Ca эквивалентен двум атомам водорода.

Спрашивается: почему же можно заключить о таком различии в атомном составе столь сходственных соединений, как соединения щелочных и щелочноземельных металлов? Увеличивая пай щелочного металла вдвое или уменьшая пай щелочноземельных металлов вдвое, мы можем легко привести состав соответственных соединений обоих металлов к одним и тем же формулам. Так, например, если пай кальция равен 40, а пай калия равен 39, как признаем, то хлористый калий оказывается содержащим в своей частице на пай калия один пай хлора, а хлористый кальций на пай кальция два пая хлора: KCl и $CaCl^2$. Если же пай калия увеличить в два раза, т. е. принять равным 78, то состав хлористого калия должен был бы выразиться совершенно такой же формулой, как и состав хлористого кальция и на один пай металла в обоих соединениях было бы два пая хлора. Такого сходственного изображения можно достигнуть также и тем, что пай кальция уменьшить вдвое. Приняв его равным 20, получим для хлористого кальция $CaCl^2$(Ca = 40) такую же формулу CaCl(Ca = = 20), как и для хлористого калия KCl(K = 39). Подобную формулу хлористому кальцию и подобный атомный вес металлическому кальцию и всем другим щелочноземельным металлам придавали долгое время, и тогда аналогические соединения металлов щелочей и щелочных земель представляли совершенно одинаковые формулы. Однако, рассматривая химический характер, физические свойства и в особенности химические аналогии, нельзя допустить тождество в атомном строении соот-

ветственных соединений обоих рядов металлов. Первым в историческом отношении и наиболее ясным указанием атомного различия обоих рядов металлов служит определение теплоемкостей как самих металлов, так и их соединений. Должно заметить, что исследования над теплоемкостью простых тел, сделанные Дюлонгом и Пти, привели к тому заключению, что **атомные теплоемкости простых тел или одни и те же**, или весьма близки между собой, т. е. для приведения в известное теплотное состояние различных простых тел нужно употребить одинаковую работу, если будут взяты атомные количества простых тел, т. е. количества тепла, расходуемые для нагревания одинаковых весовых количеств простых тел далеко не одинаковы и находятся между собой в обратном отношении атомных весов. Теплоемкость измеряет то количество тепла, которое потребно для нагревания *одной весовой* единицы тела на 1°. Если величину ее помножить на атомный вес элемента, то получится теплоемкость ее атома, т. е. количество тепла, потребное для нагревания на 1° атомного веса элемента. Вот такие-то произведения для большинства простых тел оказываются близкими, если не совершенно тождественными. Тождества нельзя и ожидать, потому что теплоемкость одного и того же тела меняется с температурой, с его превращениями из одного состояния в другое, часто даже с простым механическим изменением плотности (например кованием), не говоря уже об изомерном изменении и т. п. Не вдаваясь пока в подробное изложение этого весьма интересного предмета, приведем здесь только несколько чисел, доказывающих справедливость заключения, сделанного Дюлонгом.

Название	Li	Na	Mg	Al	P	Fe	Cu
Вес атома	7	23	24	27.4	31	56	65.2
Теплоемкость	0.9408	0.2934	0.245	0.202	0.202	0.112	0.0932
Атомная теплоемкость	6.59	6.75	5.88	5.53	6.26	6.27	6.08

Название	Br	Pl	Ag	Sn	J
Вес атома	80	106.6	108	118	127
Теплоемкость	0.0833	0.0593	0.0560	0.0548	0.0541
Атомная теплоемкость	6.66	6.32	6.05	6.46	6.87

Название	Pt	Au	Hg	Pb
Вес атома	197.4	197	200	207
Теплоемкость	0.0325	0.0324	0.0319	0.0315
Атомная теплоемкость	6.42	6.38	6.38	6.52

Из этого видно, что произведение из теплоемкости на атомный вес элемента есть величина постоянная, около 6. Поэтому рождается возможность судить хотя не точно, а только

грубо приблизительно, об атомном весе элемента. В этом отношении наблюдения, сделанные Реньо, Коппом и другими, пополнили в последние годы весьма значительно те сведения, которые существовали во времена Дюлонга и дали возможность применять закон Дюлонга и Пти к большему числу тел. К сожалению, настоящие металлы щелочей и щелочных земель, в отдельности взятые, представляют столь значительную изменчивость на воздухе, что с ними довольно затруднительно производить физические наблюдения, притом металлы щелочных земель еще вовсе почти не известны в отдельности, по крайней мере для многих из них (Ca, Ba, Sr) не определена еще теплоемкость. Но уже и ныне имеющийся, неполный запас данных дает возможность установить, на основании теплоемкости известных элементов, их атомные веса с достаточной точностью. Так, например, по ныне известным определениям, теплоемкости лития, натрия и калия удостоверяют в том, что их атомные веса действительно таковы, какими мы их приняли, потому что, помножая эти теплоемкости на соответственные атомные веса, получаем следующие числа: Li 6.59, Na 6.75 и K 6.47. Из настоящих щелочноземельных металлов определена теплоемкость одного магния = 0.245. Если соединениям магния придать такой же состав, как и соответственным соединениям калия, то атомный вес магния будет равен 12. Помножая такой атомный вес на теплоемкость магния, получим число 2.94, которое в два раза меньше того числа, какое получается для других элементов, а потому атомный вес магния надобно принять равным не 12, а 24. Цинк представляет, как мы увидим вскоре, великое сходство в своих соединениях с магнием, и если не причисляется к металлам щелочных земель, то только по той причине, что, в отличие от них, представляет металл довольно тяжелый в отдельном состоянии и притом отличающийся по свойствам некоторых своих соединений, но в виде большинства соединений между цинком и магнием сходство столь же велико, как между литием и натрием или хлором и бромом, как будет видно впоследствии из описания соединений этих обоих элементов. Поэтому все рассуждения, относящиеся до цинка, могут быть применены и к магнию, и наоборот. Магний же представляет сходство с кальцием, барием, свинцом, так что суждения об атомном весе магния должны распространяться на атомные веса большого числа элементов, образующих соединения, сходственные с соединениями магния, и обратно. Теплоемкости Zn и Pb показывают, что атомный вес этих металлов, как и магния, не составляет эквивалента K, Li, Na,

потому что 207 частей свинца и 65.2 части цинка соединяются не с 35.5 частями хлора, а с 71 частью, т. е. их хлористые соединения имеют состав $ZnCl^2$, $PbCl^2$, а не RCl.

Совершенно такие же выводы относительно атомных весов щелочноземельных металлов и их аналогов получаются и тогда, когда мы обратим внимание на теплоемкость аналогических их соединений, в особенности на теплоемкость соответственных галоидных соединений, как наиболее простых. Но прежде чем дать этому подтверждение, мы считаем полезным остановить внимание читателя на теплоемкости простых и сложных тел, начиная с газов. Величина, выражающая теплоемкость, во всяком случае состоит из суммы нескольких независимых или отчасти только зависимых величин. При нагревании вещества оно изменяет свой объем, движение его частиц, т. е. теплотное состояние их (температура), изменяется, изменяется также, конечно, и движение атомов, находящихся в частицах (иначе теплота не изменяла бы столь явственно химические свойства, прочность и т. п.), наконец, с переменой температуры может происходить перемена состояния: твердое тело размягчается и плавится, жидкость испаряется, вещество переходит в изомерное состояние и т. д. Все такие изменения, в отдельности взятые, происходят за счет поглощения или сопровождаются выделением тепла, а потому в величине, выражающей теплоемкость, принимают некоторое участие. Поэтому для одного и того же элемента определится различная атомная теплоемкость, смотря по тому, в свободном или соединенном состоянии взят он, жидкий, твердый или газообразный и т. п. Так, теплоемкость воды при $0° = 1$, при $100° = 1.013$, при $180 = 1.036$, в состоянии льда $= 0.502$, в парах $= 0.475$. При переходе в парообразное состояние всегда теплоемкость уменьшается, т. е. для нагревания одного и того же веса воды и ее паров от $t°$ до $(t + 1)°$ требуется неодинаковое количество тепла, а именно для воды почти вдвое больше тепла, чем для паров, повидимому же при нагревании воды должно бы поглощаться меньшее количество тепла, чем для паров, потому что вода в жидком состоянии менее расширяется, чем в парообразном, а потому частицы ее удаляются менее, чем частицы паров, последние, расширяясь, производят бо́льшую работу, чем вода. Но так как в действительности существует обратное, то и очевидно, что кроме того тепла, которое поглощается для возвышения температуры (т. е. для увеличения быстроты движения частиц, объясняя явления тепла в смысле динамической гипотезы) и того тепла, которое превращается в механическую работу расширения, кроме них часть тепла идет для внутренних, молекулярных или атомных изменений. В этом смысле явление становится отчасти понятным. В частицах воды существует сцепление, которое при изменении движения должно преодолеть, а в газах и парах такого сцепления нет или, говоря точнее, оно очень мало и им можно даже пренебречь, если мы имеем дело с совершенным газом, как то доказывается многими физическими и механическими свойствами газов. Количество тепла, расходуемое для внутренней работы, совершающейся при нагревании твердых и жидких тел, весьма различно, смотря по температуре, природе тел и т. п. Для воды оно, очевидно, очень значительно, если ее теплоемкость в два раза более теплоемкости водяного пара. Это согласно с тем, что вода обладает значительным сцеплением (ч. I, стр. 116), и потому для других тел теплоемкости жидкости и пара обыкновенно не столь различны между собой, как для воды. Например, для спирта 0.615, для его паров 0.457. По этим причинам количество тепла Q, потребное для нагревания одной весовой части тела на 1°, можно выражать суммою

$Q = K + B + D$, где K означает тепло, расходуемое действительно для нагревания, или то, что называют абсолютной теплоемкостью, B — есть количество тепла, расходуемое на внутреннюю работу, совершающуюся при изменении температуры, и D — количество тепла, расходуемое для внешней работы. Для газов последняя величина легко может быть определена, зная коэффициент их расширения, который приблизительно $= 0.00367$. Прилагая к этому случаю те же рассуждения, какие приведены в ч. I, стр. 123 и сл., найдем, что 1 м³ газа, нагретый на 1°, произведет внешнюю работу $10333 \cdot 0.00367$, или 37.92 кгм, на что потратится $\frac{37.92}{424}$, или 0.08944 единицы тепла. Таков расход тепла для внешней работы, производимый 1 м³ газа, теплоемкость же относится к весовым единицам, а потому, чтобы узнать D, необходимо перевести найденную величину к единице веса. Один куб. метр водорода весит при 0° и 760 мм давления 0.0896 кг, газ, вес частицы которого p, а плотность $\frac{p}{2}$ [1] весит (при 0° и 760 мм) $0.0448\,p$ кг, а потому 1 кг газа занимает объем $\frac{1}{0.0448p}$ м³, а следовательно, при нагревании 1 кг данного газа на 1° внешняя работа $D = \frac{0.08944}{0.0448p}$, или $D = \frac{1.999}{p}$, или почти $D = \frac{2}{p}$. Величина внутренней работы B для газов ничтожна, а потому, взявши постоянные газы, мы можем ею пренебречь, положив $B = 0$; тогда для газов теплоемкость при постоянном давлении $Q = K + D$ или $Q = K + \frac{2}{p}$, где K есть истинная теплоемкость, а p — вес частицы. Отсюда для них [2] $K = Q - \frac{2}{p}$.

Величину теплоемкости Q дают прямые опыты. По опытам Реньо для кислорода она $= 0.2175$, для водорода 3.405, для азота 0.2438,[3] для этих газов частичные веса 32.2 и 28, а потому для них, вычисляя по формуле $K = Q - \frac{2}{p}$:

Истинная теплоемкость (K) кислорода $= 0.2175 - 0.0625 = 0.1550$
» » » водорода $= 3.4050 - 1.0000 = 2.4050$
» » » азота $= 0.2438 - 0.0714 = 0.1724$

Эти истинные теплоемкости простых тел находятся в обратном отношении к атомным их весам, т. е. их произведение на вес атома есть величина постоянная. Действительно для кислорода это произведение $= 0.155 \cdot 16 = 2.48$, для водорода 2.40, для азота $0.1724 \cdot 14 = 2.414$, а потому, означив чрез P вес атома, имеем выражение $K \cdot P = 2.4$ (постоянной, которую можно считать за 2.45—2.4), что и составляет истинное выражение закона Дюлонга и Пти, потому кто K есть истинная теплоемкость, а P — вес

[1] Потому что плотность, отнесенная к водороду, равна половине частичного веса.

[2] Это справедливо не только при 0° и 760 мм давления, но при всех других температурах и давлениях, лишь бы коэффициент расширения оставался постоянным. Развитие этих понятий помещено в моей статье в Химическом Журнале 1870 г.

[3] Других простых тел, например Cl, Br, Hg, нельзя взять, потому что они близки к сгущению, и потому в них есть внутренняя работа, B для них не $= 0$.

атома. Должно, впрочем, заметить, что и произведение наблюдаемой теплоемкости Q на P есть также величина постоянная (для кислорода 3.48, для водорода 3.40), что зависит от того, что внешняя работа D также обратно пропорциональна величине атомного веса. В самом деле, $p = 2P$. $K = \frac{2.4}{P}$, а потому $Q = K + \frac{2}{p} = \frac{2.4}{P} + \frac{2}{2P} = \frac{2.4+1}{P}$, откуда $Q \cdot P = 3.4$. Но очевидно, что это справедливо только для тех случаев, когда $B = 0$. Оттого-то и для газообразного хлора ($Q = 0.1210$), произведение $Q \cdot P = 4.296$, хотя он простой газ. Это оттого, что в хлоре нельзя уже пренебречь внутреннею работой. Действительно, она в нем значительна, оттого $Q \cdot P$ и более 3.4. Ее можно вычислить, если бы точно знать для хлора плотность и коэффициент расширения. Полагая приближенно последний $= 0.00367$ и плотность $= P$, считая притом, что для хлора $K = \frac{2.4}{P}$, как для других газов получим: $Q = 0.1210 = \frac{2.4}{P} + B + \frac{?}{2P}$, откуда ($P = 35.5$) получим: $B = 0.121 - 0.068 - 0.028 = 0.625$.[1] Для газов и паров сложных тел закон $K \cdot P = 2.4$ оправдывается, если взяты будут совершенные (перегретые) газы, и если $P\frac{p}{n}$ означает вес одного атома сложного тела, т. е. для них $p \cdot K = n \cdot 2.4$, если чрез n означить число атомов, заключающихся в частице, и если p опять выражает вес частицы. Так, например, для окиси азота NO Реньо дает $Q = 0.2315$, для окиси углерода (CO) 0.2479 (для закиси азота N^2O 0.2238 и для CO^2 0.2164 оказывается B ощутимым — это газы сгущаемые). Поэтому для окиси азота $K = 0.2315 - 0.0667 = 0.1648$, для окиси углерода $K = 0.1765$ и для них $p \cdot K = 2 \cdot 2.47$. Потому-то для настоящих газов, простых и сложных, можно считать хотя приближенно справедливым следующее общее выражение: $p \cdot K = n \cdot 2.45$ (где p — вес частицы). Этот закон показывает, что работа, потребная для приведения разнообразных атомов (вес которых различен) к одной температуре, одинакова. Едва ли будет несправедливо допустить, что для нагревания атомов в разных состояниях тела (твердом, жидком, парообразном) требуется одинаковое количество тепла, т. е. что величина K настолько же[2] постоянна для различных состояний тела, насколько она постоянна для одного и того же газа при разных температурах и для различных газов. Принимая для всех состояний тел $K = 2.45\frac{n}{p}$, можно легко определить величину внутренней работы, происходящей в телах твердых, жидких и парообразных при их нагревании. Так, например, теплоемкость лития 0.9408, пай его 7, следовательно $\frac{n}{p} = \frac{1}{7}$,[3] потому для него $K = \frac{2.45}{7} = 0.35$, а потому при нагревании его

[1] Гирн, Бедекер, Дюпре и другие считают, что в хлоре не может быть такой значительной положительной внутренней работы, а потому считают, что его частица содержит 3, а не 2 атома, но такое допущение не имеет основания. [В итоге, очевидно, опечатка: не 0.625, а 0.025. *Прим. ред.*].

[2] Она, как сказано в примечании на стр. 109, не изменяется с температурой.

[3] Если в частице лития находится n атомов его, то вес частицы $p = n \cdot P$, а потому $\frac{n}{p} = \frac{n}{n \cdot P} = \frac{1}{P}$.

на 1° на внутреннюю работу расходуется 0.94 — 0.35, или 0.59 единиц тепла, следовательно более, чем для самого его разогревания, внешней же работы происходит столь мало, что ее нельзя и сравнивать с вышеприведенными величинами.

Прежде чем перейти к другим соображениям, относящимся до теплоемкостей, укажем на те следствия, какие вытекают из вышеприведенных данных для газов.

Для газа, частица которого весит p и заключает n атомов теплоемкость 1 кг при постоянном давлении $= Q = \frac{2.45n+2}{p}$. Один куб. метр газа весит $p \cdot 0.0448$ кг, следовательно для нагревания на 1° 1 м³ газа потребуется количество тепла $= Q \cdot p \cdot 0.0448$, или $2.45 \times 0.0448\ n + 0.0896$, а потому равные объемы газов будут иметь теплоемкости, не зависимые от состава атомов, а только от числа атомов, входящих в частицу. Оттого теплоемкости равных объемов O^2, H^2, N^2, HCl, NO, CO и т. п. газов будут равны между собой, если внутренняя работа в них ничтожна. Также равны между собой будут теплоемкости H^2O, CO^2, N^2O и т. п. газов, потому что для них $n = 3$. Это следствие оправдывается наблюдениями по числам Реньо.

Таким образом становится очевидным, что по теплоемкости можно судить об относительном числе атомов, следовательно и о весе атома. Так как для газов плотности пропорциональны весам частиц, то из предыдущего следует, что произведения их теплоемкостей на частичный вес газа ($Q \cdot p = 2.45 \cdot n + 2$) будут величинами постоянными для простых и сложных газов, если они заключают равное число атомов. Вот пример: для CO произведение $Q \cdot p = 0.248 \cdot 28 = 6.9$, для водорода H^2 это произведение $= 3.40 \cdot 2 = 6.8$. Оттого-то теплоемкость азота N^2 ($p = 28$) равна теплоемкости окиси углерода CO ($p = 28$). Очевидно также из предыдущего, что $Q \cdot p$ не пропорционально числу атомов n, а находится только от него в известной зависимости $\frac{Q \cdot p}{n} = 2.45 + \frac{2}{n}$, следовательно, чем больше n, тем ближе частное $\frac{Q \cdot p}{n}$ приближается к постоянной 2.45, но ее не достигает. Для CO оно $= 3.4$, для C^2H^6O оно $= 2.5$.

Если мы обратимся теперь к теплоемкостям жидкостей и твердых тел, то должны будем ожидать для них больших отступлений от простых закономерностей, замеченных для совершенных газов, потому что в них часть тепла идет на внутреннюю работу. Возьмем для примера жидкости.

	Средняя теплоемкость	При температуре	Частичная формула	$Q \cdot p$	$\frac{Q \cdot p}{n}$	Внутренняя работа [1]
Ртуть	0.0330	0—100°	Hg = 200	6.6	6.6	0.0208
Бром	0.0330	10— 48°	Br^2 = 160	17.7	8.8	0.0803
Вода	1.0000	0— 20°	H^2O = 18	18.0	6.0	0.5917
Сернистый углерод	0.3290		CS^2 = 76	25.0	8.3	0.0310
Спирт	0.6150		C^2H^6O = 46	28.3	3.1	0.1725

[1] Вычислено следующим образом. В уравнении $Q = K + B + D$ внешняя работа D принята $= 0$, а истинная теплоемкость $K = 2.45\frac{n}{p}$, откуда внутренняя работа $B = Q - 2.45\frac{n}{p}$. Такой способ вычисления заключает, судя по предыдущему, немало произвольного.

Из этого видно, что для жидкостей нет постоянства в произведении частичного веса на теплоемкость, иначе произведения $Q \cdot p$ для H^2O и CS^2 стали бы близки между собой. Зависит это от того, вероятно, что для них внутренняя работа весьма разнородна и находится в сложной зависимости от веса частицы и числа атомов. Это видно уже из того, что теплоемкость жидкостей сильно меняется с температурой, например для спирта при $-20° = 0.505$, при $80° = 0.769$. Не то замечается для твердых тел, по крайней мере в большинстве случаев. Для них произведение $p \cdot Q$ довольно явственно зависит от числа атомов, как и для газов, что ясно видно из нескольких примеров, взятых из исследований Неймана, Реньо и Коппа.

	Состав $= p$	Теплоемкость Q	$Q.p$	n	$\frac{Q.p}{n}$
Сплав	$PbSn = 325$	0.041	13.3	2	6.6
Хлористый натрий	$NaCl = 58.5$	0.215	12.6	2	6.3
Хлористый литий	$LiCl = 42.5$	0.282	12.0	2	6.0
Однохлористая медь	$CuCl = 98.9$	0.138	13.6	2	6.8
Хлористое серебро	$AgCl = 143.5$	0.091	13.1	2	6.5
Одноиодистая ртуть	$HgJ = 327$	0.039	12.8	2	6.4
Окись меди	$CuO = 79.4$	0.130	10.3	2	5.1
Окись магния	$MgO = 40$	0.250	10.0	2	5.0
Киноварь	$HgS = 232$	0.051	11.8	2	5.9
Сернистый цинк	$ZnS = 97.2$	0.120	11.7	2	5.8
Лед	$H^2O = 18$	0.504	9.0	3	3.0
Хлористый барий	$BaCl^2 = 208$	0.090	18.7	3	6.2
Сулема	$HgCl^2 = 271$	0.069	18.6	3	6.2
Хлористый цинк	$ZnCl^2 = 136.2$	0.136	18.6	3	6.2
Фтористый кальций	$CaF^2 = 78$	0.210	16.4	3	5.5
Закись меди	$Cu^2O = 142.8$	0.111	15.8	3	5.3
Перекись марганца	$MnO^2 = 87$	0.160	13.9	3	4.6
Кремнезем	$SiO^2 = 60$	0.190	11.4	4	2.8
Полусернистая медь	$Cu^2S = 158.8$	0.120	19.0	3	6.3
Железный колчедан	$FeS^2 = 120$	0.130	15.6	3	5.2
Аврипигмент	$As^2S^3 = 246$	0.113	27.8	5	5.6
Глинозем	$Al^2O^3 = 102.8$	0.217	22.3	5	4.5
Окись сурьмы	$Sb^2O^3 = 292$	0.090	26.3	5	5.3
Борный ангидрид	$B^2O^3 = 69.8$	0.237	16.6	5	3.3
Углеизвестковая соль	$CaCO^3 = 100$	0.205	20.9	5	4.2
Азотносеребряная соль	$AgNO^3 = 170$	0.144	24.4	5	4.9
Хлорноватокалиевая соль	$KClO^3 = 122.6$	0.200	23.8	5	4.6
Бруцит	$MgH^2O^2 = 58$	0.312	18.1	5	3.6

Из более сложных тел приведем также несколько примеров:

Сода	$Na^2CO^3 = 106$	0.250	26.5	6	4.4
Хромосвинцовая соль	$PbCrO^4 = 323.2$	0.090	29.1	6	4.8
Серномагниевая соль	$MgSO^4 = 120$	0.222	26.6	6	4.4
Марганцовокалиевая соль	$KMnO^4 = 158.1$	0.180	28.5	6	4.7
Нашатырь	$NH^4Cl = 53.6$	0.373	20.0	6	3.3
Крист. хлористый барий	$BaCl^22H^2O = 244$	0.171	41.7	9	4.6
Крист. серномедная соль	$CuSO^4H^2O = 177.4$	0.202	35.8	9	3.9
Азотноаммиачная соль	$NH^4NO^3 = 80$	0.455	36.4	9	4.1
Азотнобариевая соль	$BaN^2O^6 = 261$	0.150	39.1	9	4.4

	Состав=p	Теплоемкость Q	$Q.p$	n	$\frac{Q.p}{n}$
Муравьино бариевая соль	$C^2H^2BaO^4$=227	0.143	32.5	9	3.6
Фосфорносвинцовая соль	$Pb^3P^2O^8$=811	0.080	64.9	13	5.0
Безводная бура	$Na^2B^4O^7$=201.6	0.230	46.4	13	3.6
Серноаммиачная соль .	$N^2H^8SO^4$=132	0.350	46.2	15	3.1
Медный купорос . . .	$CuSO^45H^2O$=249.4	0.3	74.8	21	3.6
Соль Гмелина	$FeK^3C^6N^6$=329.3	0.233	76.7	16	4.8
Нафталин	$C^{10}H^8$=128	0.31	39.7	18	2.2
Винная кислота	$C^4H^6O^6$=150	0.288	43.2	16	2.7

Эта таблица показывает: 1) что величины частичной теплоемкости $Q \cdot p$ для веществ, содержащих одно и то же число атомов, обыкновенно близки между собой, т. е. связь между $Q \cdot p$ и n для твердых тел существует, как для газов, 2) что частное $\frac{Q \cdot p}{n}$ не есть величина постоянная, как и для газов, 3) что с увеличением n это частное уменьшается, как и для газов, 4) что оно с увеличением n стремится к пределу абсолютной атомной теплоемкости 2.4,[1] 5) что для веществ с одним и тем же числом атомов частное $\frac{Q \cdot p}{n}$ меньше в тех случаях, когда в состав тел входят O, H, C и вообще элементы с малым атомным весом,[2] 6) что при малом числе n (когда $n = 1, 2, 3$) атомная теплоемкость возрастает до величины 6.5, а потому частное $\frac{\cdot p}{n}$ изменяется между пределами 2.4 (абсолютной атомной теплоемкости) и 6.5 (атомная теплоемкость металлов в твердом виде).

Прежде чем выводить следствия из сказанного и перейти к теплоемкости простых тел, мы остановимся на рассмотрении величины частного $\frac{\cdot p}{n}$. Мы знаем уже, что для твердых тел нельзя пренебречь внутренней работой, а потому для них $Q = K + B + D$. Величина D для них незначительна. Так, для твердых тел коэффициент кубического расширения очень мал (иногда даже отрицательный). Принимая его = 0.0002, а плотность = 1 (D получится тогда наибольшее, при большей плотности оно будет меньше), получим, что при нагревании 1 куб. метра на внешнюю работу расходуется $\frac{0.0002 \cdot 10333}{424} = 0.0049$ единиц тепла, а для 1 килограмма $D = 0.0000049$, что составляет величину ничтожную при значительности величин K и B. Поэтому можно принять $Q = K + B$ или

---

[1] Приближение частного $\frac{Q \cdot p}{n}$ к пределу 2.4 совершается при увеличении числа n потому, вероятно, что при этом уменьшается внутренняя работа, зависящая, повидимому, от взаимодействия близкостоящих в частицах однородных атомов. Оттого в однородном или наиболее простом теле она, повидимому, велика.

[2] Должно быть, они оказывают малую внутреннюю работу. Копп (Lieb. Annalen, 1864, Supplementband) полагает, что это зависит от малой теплоемкости атомов F, O, C, B, Si и H, утверждая, что частичная теплоемкость сложного тела равна сумме атомных теплоемкостей.

$Q = 2.4\,\frac{n}{p} + B$. Мы нашли, что $\frac{Q \cdot p}{n}$ изменяется от 6.5 до 2.4. Для первого случая $B = \frac{n}{p} = 4.1$, для второго оно равно 0. Следовательно, внутренняя работа, как и сама наблюдаемая теплоемкость, зависит от p и n, но зависимость эта не столь проста, чтобы при современном запасе сведений можно было ее найти. Определение сцепления, сжимаемости под увеличенным давлением и других свойств тела даст, вероятно, со временем способ для этого. Повидимому, впрочем, величина внутренней работы увеличивается с увеличением веса и расстояния атомов (см. гл. 6).

Выводы, сделанные выше для $\frac{Q \cdot p}{n}$, дают возможность судить об атомном весе элементов. Мы приложим эти выводы к вопросу, по поводу которого начали речь о теплоемкости. Вопрос состоит в том: атом таких элементов, как кальций, образующих соединения, столь сходные с соединениями калия, представляет ли эквивалент калию или нет? Допустим сперва это, как то делали прежде, и посмотрим на следствия. Тогда пай Na = 23, K = 39, Mg = 12, Zn = 32, Ca = 20, Ba = 68.5, Pb = 103.5. Хлористые металлы тогда будут иметь общую формулу RCl, т. е. для них $n = 2$, для NaCl $\frac{Q \cdot p}{n} = \frac{58.5 \cdot 0.215}{2} = 6.3$, для хлористого калия $\frac{74.5 \cdot 0.17}{2} = 6.3$, для хлористого кальция $\frac{55.5 \cdot 8164}{2} = 4.5$, для хлористого бария $\frac{104 \cdot 0.09}{2} = 4.7$, для окиси магния получим $\frac{p \cdot Q}{n} = 3.3$, для углебаритовой соли Ba^2CO^3 получим $\frac{187 \cdot 0.11}{6} = 3.6$, тогда как для Na^2CO^3 имеем $\frac{Q \cdot p}{n} = 4.4$ и т. п. Оказывается, что при тех паях, какие здесь допущены, частные для соединений Ba, Ca, Mg меньше, чем для соответственных соединений K, Na, Li. Очевидно, что наибольшую разность должно ждать для самих свободных металлов, потому что для них частное $\frac{Q \cdot p}{n}$ можно представить независимым от n и в нем не будет заключаться величин, принадлежащих других элементам. Для лития, натрия и калия произведение $Q \cdot P$ (оно $= \frac{Q \cdot p}{n}$) равно 6.47, 6.75 и 6.47, для магния $12 \cdot 0.245 = 2.94$, для свинца $103.5 \cdot 0.0315 = 3.26$, для цинка $32.6 \cdot 0.0932 = 3.04$. Допустить такую разность в металлах столь сходных,[1] как Na, K, Mg, Zn нет основания, а потому должно удвоить паи Mg, Ca, Ba, Pb и Zn, как мы и делаем. Такое удвоение согласуется также с изоморфизмом, как о том будет сказано далее, но вызвано оно было изучением теплоемкости (Дюлон, Реньо), а потому удвоенные паи элементов носят иногда название термических паев. Так, если H = 1, Na = 23, эквивалент Mg = 12, Ca = 20, Pb = 103.5; термические же их паи суть Mg = 24, Ca = 40, Pb = 207.

---

[1] Если бы цинк, магний и др. имели значительный вес частицы, т. е. n = большой величине, то не были бы летучи (например, как углерод) и притом плотность паров кадмия определена, его частица содержит один атом.

Из выводов, сделанных для частного $\frac{Q \cdot p}{n}$ следует, что оно зависит от числа атомов, входящих в состав соединения, т. е. от частичного веса, а потому должно ждать, что для двух полимерных (ч. I, стр. 550) тел AB и $A''B''$ для первого получится частное большее, чем для второго. К сожалению, теплоемкость органических соединений, для которых известны некоторые твердые полимеры, почти совершенно неизвестна, а потому прямыми данными нельзя подтвердить справедливость этого замечания, однако явственно вытекающего из изложенного выше.

Все предшествующее этому может быть выражено следующим образом: *Атомная теплоемкость* $\frac{Q \cdot p}{n}$ твердых тел, как и газов (стр. 111) а может быть и жидкостей (стр. 112), *имеет тем меньшую величину* (наибольшая 6, 8), чем меньше вес атома $\frac{p}{n}$ и *чем больше n—число атомов, входящих в частицу*. На основании этого нам будут понятны те различия в величинах атомных теплоемкостей, какие известны для простых тел. Простые тела R имеют различные веса атома, и их частица содержит различное число атомов R'', а потому их атомные теплоемкости (следовательно, и внутренняя в них работа) не могут быть одинаковы. Действительно, хотя для большинства простых тел, особенно для металлов, атомная теплоемкость близка к 6, но это далеко не для всех. Вот данные:

Название	B [1]	C [2]	Si [3]	S [4]	As
Теплоемкость . . .	0.254—0.230	0.24—0.20—0.15	0.165	0.163	0.0814
Атомный вес	11	12	28	32	75
Атомная теплоемкость	2.79—2.53	2.88—2.40—1.80	4.62	5.22	6.11

Эти числа столь значительно разнятся от величин, получаемых для остальных элементов, что одни старались согласовать их с прочими, считая атомный вес более того, какой принимается в химии (например для C 24, для B 22, для Si 42), другие (как Копп) стали вовсе отрицать закон Дюлонга и Пти. Не впадая в эти крайности, а руководствуясь одними выводами из предшествовавших соображений, можно легко объяснить вышеуказанные отступления.

Для простых тел обыкновенно берут прямо произведение из теплоемкости на вес атома $Q \cdot P$ (P — вес атома), и это совершенно справедливо, потому что $p = nP$, а потому $\frac{p}{n} = P$, следовательно, $\frac{Q \cdot p}{n} = Q \cdot P$; но так как эта величина изменяется с величиной n, то ее следует принять во внимание при рассмотрении полученных произведений. Вот что при этом оказывается. Частичные количества металлов и металлоидов, для которых атомная теплоемкость близка к 6, заключают, насколько то известно в настоящее время, один и два атома. Так, частицы суть: N^2, O^2, Br^2, J^2, Cd (вероятно Zn, Mg), Hg (по аналогии вероятно Ag,

---

[1] Два числа, 0.254 и 0.230, относятся к аморфному и кристаллическому бору, по наблюдениям Коппа.

[2] Три числа для углерода относятся, по наблюдениям Ренью (числа Коппа, очевидно, ошибочны), к углю, графиту и алмазу.

[3] Кристаллический кремний, по наблюдениям Коппа.

[4] Ромбическая сера, по Коппу.

Cu, Pb), т. е. для них $n = 1$ или $n = 2$. Для сложных тел с таким незначительным числом атомов в частице получается атомная теплоемкость также около 5—6, наибольшее 6.8. Не таковы те элементы, которые составляют отступление от правила Дюлонга и Пти. Для них или наверное, или вероятно частица весьма сложна, т. е. n велико, а потому для них и должна получаться малая атомная теплоемкость. Для серы известна плотность паров; при температурах ниже 600° она = 96 (H = 1), а потому частица серы содержит S^6, для нее $n = 6$, а для сложных тел, содержащих шесть атомов, мы имели частное $\frac{Q \cdot p}{n}$ от 3.3 до 4.8, а потому, если можно удивляться так только тому, что атомная теплоемкость серы (= 5.2) велика, а никак не тому, что она мала. Так и мышьяк, и фосфор, частицы которых суть P^4 и As^4 имеют скорее значительную теплоемкость, чем малую. Для Si, B и C частичный вес или величина n не известны. Должно, однако, думать, что они велики, что n значительно. Так, углерод нелетуч, тогда как не только серебро, даже платина могут быть в гремучем газе превращены в пары. Этот нелетучий углерод образует множество газообразных и летучих соединений, по плотности паров которых и находится их частичный вес и атомный вес углерода. Это обратно тому, что N, O и H, соединяясь, дают жидкости, хотя сами суть несгущаемые газы. HNO^3 есть жидкость, потому что 5 объемов сгущены в ней в 2 объема. Точно так C^2H^4 есть газ, а изомерное с ним соединение $C^{30}H^{60}$ есть тело твердое, почти нелетучее, если для первого $n = 1$, то для второго оно = 15. Так должно думать, что и нелетучий углерод в своей частице содержит много атомов. В подтверждение этого приведем еще следующее соображение. Состав водородистых соединений элементов обыкновенно соответствует в некоторой мере частичному составу свободного элемента. Так, мы знаем, для кислорода частицы O^2 и O^3, а водородистые соединения его суть H^2O и H^2O^2, т. е. O^2 и O^3, в которых O заменен H^2. Также и для серы. Сера ниже 800° заключает в частице S^6, а выше — S^2, вероятно существует и переходная форма S^4, а водородные ее соединения суть: H^2S, H^2S^3, H^2S^5, судя даже и по тому, что известны K^2S, K^2S^3, K^2S^5,[1] а также H^2SO^4, $H^2S^3O^6$ и $H^2S^5O^6$. Так же точно фосфору P^4 отвечают водородистые соединения PH^3, P^2H^4, P^3H^2 (судя по аналогии с P^3Na^2). Если так, то должно ждать некоторого соответствия и между свободным углеродом и углеводородами. Последние же, как мы знаем (ч. I, гл. 16), бывают весьма разнообразного состава, заключают в частице 30, даже гораздо более, паев углерода, а потому можно думать, что и в свободном угле много атомов углерода. Если представим себе, например, что уголь соответствует нафталину $C^{10}H^8$, как O^3 соответствует H^2O^2, то в частице углерода должно будет допустить 14 атомов C^{14}. Вероятно же число атомов углерода в угле, графите и особенно в алмазе еще более. Тогда станет понятным, почему для них получается столь малая атомная теплоемкость. Можно даже думать, что графит сложнее угля, алмаз сложнее графита, потому что для последних атомная теплоемкость меньше, чем для угля. Притом же и атомный вес угля мал, а таблица показывает, что при большом n и малом $\frac{p}{n}$ частн е $\frac{Q \cdot p}{n}$ уменьшается. Так, для нафталина $n = 18$, $\frac{p}{n} = 6$, частное же $\frac{Q \cdot p}{n} = 2.2$, т. е.

[1] Оттого-то, вероятно, и существуют такие многосернистые соединения, каких не образует кислород, и оттого-то предел соединения серы есть RS^5.

почти такое же, как для графита. Итак, строго говоря, малые атомные теплоемкости угля, графита и алмаза служат только новым доказательством того, что в их частицах заключается много атомов углерода. Все, что замечено для углерода, приложимо к бору и кремнию, которые, как узнаем, во многом аналогичны углероду и, как он, не летучи.

Если бы были известны, с точностью, другие физические свойства разных представителей обоих металлических рядов Li, Na, K и Mg, Ca, Ba, то, конечно, они могли бы послужить для решения вопроса об атомном весе рассматриваемых элементов, как служит для того теплоемкость, но в настоящее время, кроме теплоемкости и плотности, ни одно почти свойство большого числа минеральных соединений не известно. Конечно, наиболее интересно было бы определить плотности в парообразном состоянии, но соединения обоих металлических рядов почти не известны в парообразном виде. Однако для цинка, аналогичного с выше упомянутыми щелочноземельными металлами, магнием и кальцием, известен ряд легколетучих металлоорганических соединений. Так, например: при действии иодистого этила C^2H^5J (ч. I, стр. 770) на металлический цинк получается вещество ZnC^4H^{10}, называемое цинк-этилом. Он кипит при 118° и представляет жидкость, воспламеняющуюся на воздухе. Плотность паров этой жидкости легко было определить, и она оказалась равной 4.26 (воздух = 1) или 61.3 (H = 1), из чего следует, что цинк-этил имеет частичный вес около 122.6, что и соответствует его составу ZnC^4H^{10} (вес = 123.2), выраженному двойным (противу эквивалента) паем цинка. Если бы принять эквивалент (H = 1, Na = 23) цинка = 32.6 за его пай, тогда бы частичная формула цинк-этила содержала бы $Zn^2C^4H^{10}$ два пая. Значит два эквивалента цинка не разрываются, а удерживаются вместе, образуя один нераздельный атом, точно так же, как и в частице других цинковых соединений, сходственных с цинк-этилом, где находится в частице также 65 весовых частей цинка, а не 32.6, так что количество 65.2 выражает наименьший вес цинка, входящий в частицу известных в парообразном состоянии соединений цинка, следовательно весьма вероятно, что это есть атомный вес цинка.[1] Совершенно то же вытекает из изучения плотности паров других летучих металлоорганических соединений, содержащих металлы, сходные с Mg и Ca, как Zn. Однако для самих Ca, Mg и других до сих пор не удалось получить подобных летучих веществ. Таким образом, плотность паров, если не заставляет, по недостатку числа

[1] Можно допустить поэтому еще пай 32.6, но пая 130.4 допустить уже нельзя.

данных, принимать определенный атомный вес для щелочноземельных металлов, то, по крайней мере, не противоречит тому заключению, которое делается в этом отношении на основании изучения теплоемкости. Было бы, конечно, чрезвычайно важно определить поболее плотностей паров различных соединений щелочноземельных металлов.

Плотности в твердом виде соответственных соединений двух вышеупомянутых групп могут быть наблюдаемы весьма легко, и относительно их существует довольно значительное число определений. Они не привели к каким-нибудь резким заключениям, могущим оказать влияние на принятие того или другого атомного веса элемента, и мы обратим на этот предмет внимание в другом, более подходящем месте. Что же касается до других физических свойств, то они все почти вовсе с точностью не известны, так что не могут служить в пользу и не представляют до сих пор каких-либо выводов, связывающих эти свойства с атомными весами, хотя и для них, можно думать, должна существовать законная связь с числом и весом атомов, входящих в состав вещества, а потому приходится для дальнейшего подкрепления вышеуказанного различия металлов разных групп обратиться к химической стороне предмета. Здесь прежде всего должно обратить внимание на различную способность металлов вышеуказанных групп образовать **кислые соли**. Щелочные металлы, как мы видели, с такими кислотами, как серная и угольная, заключающими в своей частице 2 пая водорода, легко дают не только средние, но и кислые соли. То же относится до солей всех других кислот, заключающих в частице более одного атома водорода, способного замещаться металлами. Металлы щелочных земель, если образуют кислые соли, то с большим трудом. Кислая сернокалиевая соль получается при всевозможных разбавлениях водою и при испаривании смеси раствора из сернокалиевой соли и серной кислоты. При подобных обстоятельствах ни магний, ни кальций, ни свинец, словом, ни один из щелочноземельных металлов или их аналогов не дает кислой соли. Щелочные металлы легко образуют кристаллические, хотя и малопостоянные двууглекислые соли. Для щелочноземельных металлов подобные соли не известны, хотя и должно подозревать существование таких солей, потому что средние углекислые соли щелочноземельных металлов, нерастворимые в воде, растворяются в воде, содержащей избыток углекислого газа, что указывает на образование растворимых кислых солей. Такое различие в способности давать кислые соли можно себе представить зависящим от величины атомного веса соответствен-

ных элементов. Атом калия эквивалентен атому водорода, атом же магния эквивалентен 2 атомам калия или водорода, а потому в таких двуосновных кислотах как угольная и серная (заключающих 2 атома водорода) эти металлы замещают сразу оба водорода, а оттого и не дают кислых солей.

Впрочем, что касается до образования кислых солей, то здесь нужно быть весьма осторожным, потому что мы не имеем никакого сведения о величине частицы кислых солей. Мы себе представляем, что кислая сернокалиевая соль имеет такой же частичный вес, как и серная кислота, в которой один пай водорода замещается паем металла, тогда как она, быть может, содержит в своей частице уже вполне готовую среднюю соль, потому что, судя по сказанному на стр. 36, образование кислых солей не сопровождается заметным выделением тепла. Это выражают, придавая кислым солям, например $KHSO^4$, формулу $K^2SO^4H^2SO^4$, и тогда их образование должно уподобить соединениям с кристаллизационной водой и нужно будет представить как сопоставление целых частиц средней соли и кислоты. В подтверждение этого мнения служит и то обстоятельство, что в последнее время получены кислые соли серной кислоты, очевидно уже не соответствующие составу серной кислоты, частичный состав которых никак не может быть принимаем равным частичному составу первоначальной серной кислоты. Так, например известны соли: $Na^2SO^43H^2SO^4$, а для серебра Ag^2SO^4, $AgHSO^4$, или $Ag^2SO^4H^2SO^4$ и $Ag^2SO^43H^2SO^4$.

С другой стороны, получены, хотя и они отличаются большой непрочностью, кислые соли серной кислоты и для щелочноземельных металлов. Они представляют различные отношения между средней солью и кислотой. Еще разнообразнее подобное отношение и для угольной кислоты, как нам уже известно из статьи о угленатровой соли (стр. 27). Для двуосновной щавелевой кислоты $C^2H^2O^4$, известны кроме средней соли $C^2K^2O^4$ еще две кислые C^2HKO^4 (эту можно было ожидать) и $C^2HKO^4C^2H^2O^4$. Над этими тремя солями Вульстен (Wollaston) показал применимость закона кратных отношений к образованию солей. В определенности состава таких соединений нет никакого сомнения, потому что они являются в кристаллическом виде, но многие из них непостоянны, разлагаются водою, нагреванием и проч., впрочем, степень прочности всяких солей подлежит большому изменению, а потому на ней нельзя основать прочного суждения.

В химическом отношении лучшим доказательством справедливости такого отличия, какое выше установлено для металлов щелочных и щелочноземельных, могут служить те элементы, которые образуют две степени окисления и в высших степенях окисления содержат RO или RCl^2, а в низших R^2O или RCl. Такие элементы в соединениях закиси R^2O аналогичны щелочным металлам, а в степенях окисления RO они представляют аналогию со щелочноземельными металлами. К сожалению, число таких металлов невелико и разные их степени окисления отличаются весьма различным постоянством. Такова, например, медь, образующая два окисла, Cu^2O и CuO и два соединения с хлором, CuCl и $CuCl^2$, как мы уже знаем (ч. I, стр. 697). Оба вида соединений в известных обстоятельствах мало прочны. Низшие соединения Cu^2O и особенно CuCl на воздухе

поглощают кислород, переходя в состояние высшей окиси CuO и Cu^2Cl^2O. А эти последние при накаливании, особенно $CuCl^2$ и Cu^2Cl^2O, обращаются в низшие соединения, выделяя Cl или O, дают CuCl. В этом последнем виде соединения меди сходны с соединениями щелочных металлов не только по атомному составу, но и по некоторым свойствам, как мы увидим далее. В соединениях же высшей степени окисления медь сходна с металлами щелочноземельными. Судя по непостоянству соединений меди в обеих степенях окисления, можно думать, что щелочные и щелочноземельные металлы способны также давать различные степени окисления. Можно, например, думать, что магний образует кроме MgO низшую степень окисления, Mg^2O, которая будет представлять полную аналогию с Na^2O, Li^2O. Если представить себе, что это соединение Mg^2O столь же непрочно, как Na^4O и более непрочно, чем Cu^2O, то станет понятным, почему такое соединение не получено. Для настоящих щелочноземельных металлов низшие степени окисления вида R^2O не известны оттого, может быть, что они чрезвычайно непрочны. Хотя известны высшие степени окисления настоящих щелочных металлов, например, NaO, аналог MgO, но и они отличаются весьма большой непрочностью и в виде солей не получаются, с кислотами выделяют кислород совершенно так, как для марганца MnO^2 не образует соляных соединений, а для олова SnO^2 дает их. Всего вероятнее ожидать таких различных степеней соединения для одного и того же металла первых групп в переходных телах, каков литий. По всей вероятности он будет образовать более прочную перекись, чем калий и натрий, и в этой перекиси LiO, сходной с MgO, может и будет существовать способность к образованию солей. Такие металлы, как медь, дают две степени окисления, способные соединяться с кислотами и образовать соли. Они-то и представляют ясное подтверждение того различия, о котором выше упомянуто для металлов щелочных и шелочноземельных. Сходство же соединений CuO с соединениями MgO и CaO подтверждается не только атомным составом, но и свойством многих сходных соединений, особенно же сходством кристаллических форм или так называемым **изоморфизмом**, о котором мы будем говорить вскоре.

Мы опишем сперва настоящие щелочноземельные металлы, а потом тот ряд металлов, который, по нашему мнению, может быть рассматриваем как переход от одного ряда металлов к другому. Было бы, конечно, последовательнее описать сперва эти переходные металлы, но мы этого не делаем по той причине, что настоящие щелочноземельные металлы имеют и

бо́льшее распространение в природе и более явственную характеристику, для них нет тех сомнений, какие существуют иногда для переходных металлов. Точно так же, как между щелочными и щелочноземельными металлами существуют переходные члены, так точно между щелочноземельными металлами и металлами, образующими еще высшие степени окисления, еще более сложные атомные соединения, существует ряд переходных элементов, и только принимая во внимание эти переходные члены есть возможность составить себе ясное представление о соотношениях различных групп металлов между собой.

Выводы. Щелочные металлы образуют соляные окиси вида R^2O, а щелочноземельные вида RO, оттого соли первых суть RCl, RNO^3, R^2CO^3, R^2SO^4, а вторых RCl^2, RN^2O^6, RCO^3, RSO^4. К последним относятся Mg, Ca, Ba.

Доказательством такого различия служат: образование кислых солей, существование Cu^2O и CuO и, главным образом, теплоемкость как металлов, так и их соединений.

Закон Дюлонга и Пти (1819): произведение из теплоемкости на атомный вес постоянно, или, короче, теплоемкость атомов постоянна. Этот закон должен быть отнесен к истинной теплоемкости атомов, а не к наблюдаемой, в которой включены внутренняя и внешняя работа, сопровождающие нагревание. При таком изменении этого закона для теплоемкости атома, вычисляя по известным газам, находим число 2.4; следовательно, истинная теплоемкость K, помноженная на атомный вес P, дает для всех тел $P \cdot K = 2.4$.

Теплоемкость (при постоянном давлении) атома $P \cdot c : n$ газов и паров, пренебрегая незначительною внутренней работой, $= 2.4 + \frac{2}{n}$, где n есть число атомов, P вес частицы и c теплоемкость, потому частное $P \cdot c : n$ изменяется между пределами 4.4 (если $n = 1$; для $n = 2$ оно $= 3.4$) и 2.4 (если n очень велико).

Для твердых тел теплоемкость атома $P \cdot c : n$ также явственно изменяется с величиной n, как для газов. Пределы суть: 6.5 для тел, в частице которых немного атомов ($n = 1, 2$) и 2.4 для тел, где $n =$ значительной величине. Сверх того, частное $P \cdot c : n$ изменяется и от веса частицы. Частица большинства твердых простых тел не сложна ($n = 1, 2$), потому для них атомная теплоемкость изменяется от 6 до 6.8. Но частица серы, бора, угля и других сложна ($n = 6$ и более), оттого атомная теплоемкость этих простых тел мала $= 5, 3, 2$.

По теплоемкости простых и сложных тел можно очень часто судить об атомном их составе и о весе атома. Так, теплоемкость Mg, $BaCl^2$, MgO и др. показывает, что атомы Mg, Ca не эквивалентны атомам щелочных металлов.

Четвертая глава

ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЯ

К этой группе элементов должно причислить прежде всего из чаще распространенных **магний** и **кальций**, подобно как к группе щелочных металлов принадлежат наиболее распространенные натрий и калий. То соотношение в величине атомного веса, какое существует между этими четырьмя металлами, до некоторой степени подтверждает вышесказанное сравнение. Действительно, пай магния равен 24, кальция 40, тогда как паи натрия и калия суть 23 и 39, т. е. последние на одну единицу менее первых.[1] Так точно, как между щелочными металлами существует, кроме натрия и калия, ряд других металлов, менее распространенных, а именно, литий, рубидий и цезий, и, как мы увидим далее, ряд металлов переходных к двуатомным металлам, так точно и к группе щелочноземельных металлов должно присоединять не только бериллий, стронций, барий, но и целый ряд других элементов, сходных с ними по характеру и представляющих меньшее распространение в природе, и потом еще ряд переходных металлов. Чтобы видеть характеристику щелочноземельных металлов, достаточно ознакомиться с соединениями магния и кальция, как представителями этого ряда. Общее различие этих металлов от металлов щелочей и та степень сходства, которая здесь существует, тогда будут очевидны и не будет нужды прибегать к определению свойств металлов этой группы. Эти металлы носят название вместе с металлами щелочными **легких металлов** по той причине, что они, подобно металлам щелочным, представляют незначительный удельный вес и этим отличаются от обыкновенных в общежитии известных тяжелых

---

[1] Как будто бы $NaH = Mg$ и $KH = Ca$, что согласно и с их атомностью. KH заключает два одноатомных элемента, есть двуатомная группа, как и Ca.

или рудных металлов (например Fe, Cu, Ag, Pb), отличающихся довольно значительным удельным весом. Несомненно, что незначительный удельный вес имеет значение не только простого признака, но и такого свойства, которое определяет основные качества этих элементов. Действительно, все легкие металлы обладают рядом сходственных признаков, приближающих их к металлам щелочей; так, и магний, и кальций разлагают воду, подобно щелочным металлам, без подмеси кислот, хотя не столь уже легко, как щелочные металлы. Но процесс разложения в существе один и тот же, например $Ca + 2H^2O = CaH^2O^2 + H^2$, т. е. выделяется водород и образуется водная окись металла. Что касается до свойств этих водных окисей, то они также суть энергические основания, насыщающие все почти кислоты. Между ними окислы, имеющие наименьший пай (Be = 9 и Mg = 24), также менее энергичны, сравнительно с окислами металлов, имеющих бо́льший атомный вес (Ca, Sr, Ba), как окислы Li и Na менее энергичны, чем для K, Rb, Cs. Гидраты RH^2O^2 щелочноземельных металлов обыкновенно уже не столь постоянны, как гидраты настоящих щелочных металлов. Эти последние в жару не разлагаются, тогда как гидраты щелочноземельных металлов обыкновенно при накаливании выделяют воду, что мы знаем из примера водной извести и что еще более проявляется в водной окиси магния. Это последнее свойство до некоторой степени объясняется тем различием в атомном составе, какое было указано в прошлой главе. Водная окись калия содержит в себе по формуле один пай водорода KHO и не выделяет воды, может быть потому, что для такого выделения потребовалось бы взаимодействие 2 частиц этого вещества, $2KHO - H^2O = K^2O$. Водные же окиси таких металлов, как магний или кальций, CaH^2O^2 содержат уже 2 пая водорода, 2 водячых остатка, представляют в своей частице соединение безводной окиси с целой частицею воды и потому могут выделять воду из одной своей частицы при разложении на воду и ангидрид: $CaH^2O^2 = CaO + H^2O$ и здесь уже не требуется взаимодействие двух частиц; из одной частицы образуется и окись, и вода. Должно заметить, что водные окиси щелочноземельных металлов уже не столь легко растворяются в воде, как настоящие щелочи, и при этом замечается последовательность, совершенно ясно определяемая отношением атомных весов, как мы видели для растворимости соответственных соединений щелочных металлов. Так, окиси бериллия (пай 9) и магния (пай 24) совершенно почти в воде нерастворимы, окись кальция (пай 40) уже довольно значительно растворяется в воде, хотя только

в избытке ее, водная окись стронция (пай 87.6) еще более растворяется в воде, а водная окись бария (пай 137) совершенно уже легко растворяется в воде. Но, повидимому, таково же различие и в отношении этих металлов в соединении с кислотами. Соли магния, вообще говоря, менее прочны и легче разлагаются, чем соответственные соли кальция, стронция, бария, соли бериллия еще менее постоянны, тогда как соли бария отличаются довольно значительным постоянством. Соли $BeCO^3$ и $MgCO^3$ легко теряют угольную кислоту при прокаливании; углеизвестковая соль гораздо более постоянна и основной соли не образует, как Mg и Be. При двойном разложении растворимых солей кальция с содой не выделяется углекислого газа, как с солями Mg и Be, но все же при высокой температуре углеизвестковая соль разлагается, выделяя CO^2. Углестронциановая и углебари[то]вая соли, напротив того, уже весьма постоянны. При двойном разложении солей этих металлов с содой всегда получается средняя, а не основная соль. В жару углебари[то]вая соль даже вовсе не выделяет угольной кислоты, так что этим способом из углебаритовой соли нельзя получить окиси бария, как можно получить CaO из $CaCO^3$. Подобное отношение существует и для многих других кислот, даже сернокислые соли и хлористые металлы этой группы относятся подобным же образом. Так, хлористый магний при нагревании с водой выделяет HCl, образуя водную окись магния, а при накаливании и самую окись. Хлористый кальций еще при накаливании на воздухе выделяет хлор, но хлористый барий в этих отношениях постояннее. Таким образом тот порядок, в каком расположены щелочноземельные металлы по величине их атомного веса, тот же самый порядок выражает и изменения во всех свойствах, так что, собственно говоря, нам нужно было бы описать свойства берилловых и бариевых соединений и сличить с ними соединения Mg, Ca и Sr. Достаточно для подтверждения указать, например, на растворимость сернокислых солей металлов этой группы. Она изменяется последовательно в следующем порядке. Сернобериллова соль весьма легко растворима в воде, серномагнезиальная соль также растворима в воде, но уже незначительно; серноизвестковая соль растворяется еще в воде, но требует для того на одну часть соли 400 частей воды; она осаждается, если взять незначительно разжиженный раствор соли кальция и к нему прибавить раствора серномагнезиальной соли. Сернострониановая соль еще менее растворима; раствор $CaSO^4$ в воде дает осадок с раствором солей Sr и еще легче с раствором солей Ba, потому что сернобаритовая соль уже столь мало растворима

в воде, что может быть причислена к разряду наименее растворимых солей. Эти замечания довольно явственно указывают на то соответствие, которое существует между свойствами и атомным весом элементов, что мы имели случай наблюдать и в двух вышеописанных группах сходных элементов. Впоследствии мы увидим, что это соотношение отличается большой общностью и может служить твердою опорою для правильной системы простых тел.

Металлы описываемой группы получили название **щелочноземельных** *металлов по той причине, что они, подобно* щелочам, образуют основания весьма энергические; *щелочноземельными* же они названы потому, что в природе они встречаются в состоянии соединений, образующих нерастворимую массу земли и сами в виде окисей RO имеют землистый вид. Для этих металлов известно уже не мало солей, в воде нерастворимых, тогда как соответственные соли щелочных металлов обыкновенно растворимы в воде: так, соли угольной, фосфорной, борной, отчасти серной и других кислот в воде нерастворимы. Это дает возможность отделить щелочноземельные металлы от щелочных. Для этого к смеси раствора солей обоих металлов должно прибавить раствора соды: чрез двойное разложение образуются и перейдут в осадок нерастворимые углекислые соли щелочноземельных металлов, и металлы щелочей останутся в растворе.

Заметим здесь, что окислы щелочноземельных металлов часто носят особые названия: MgO магнезия или горькозем, CaO известь, BaO барит, как Na^2O называют натром, K^2O кали, и т. п.

Магний и кальций, подобно щелочным металлам, встречаются в виде кремнеземистых соединений, образуя тогда многие довольно распространенные и более или менее известные каменистые вещества. Притом, должно заметить, что окислы кальция и магния нередко соединены единовременно с кремнеземом, иногда в изменчивых количествах, так что в некоторых случаях находится значительное количество кальция, в других магния, причем оба эти элемента, как сходные друг с другом, заменяют друг друга в эквивалентных количествах. Известно очень много минералов, заключающих таким образом, кроме кремнезема, еще известь и магнезию. Из них заметим: *серпен* или змеевик, есть зеленое каменистое вещество с жирным блеском, удельный вес 2.5, образующее иногда целые горы, содержащее исключительно почти одну магнезию, а именно около 43% магнезии, немного более этого кремнезема, а остальные 12 или 13% состоят из воды. Состав его может быть приблизительно выражен формулой: $Mg^3Si^2H^4O^9 = (MgO)^3(SiO^2H^2O)^2$. Из серпентина делают вазы, ступки и т. п. Не менее известное каменистое вещество составляет *азбест*, или горный лен, содержащий также почти исключительно магнезию и кремнезем, но только кремнезема здесь гораздо более против магнезии, а воды в азбесте нет. Кремнезема в азбесте около 60%, а магнезии, т. е.

окиси магния, около 40%. Этот минерал, как и многие другие, с ним сходные, не представляет совершенного постоянства в составе, что зависит не только от существующего замещения между сходственными окислами (изоморфизм, о котором мы будем говорить далее), но также и оттого, что, подвергаясь в природе очень часто действию воды, такие минералы претерпевают количественное изменение в составе. *Тальк* есть слюдоподобное вещество, жирное на ощупь, прозрачное, встречающееся, подобно слюде, часто в горных породах. Он содержит также почти исключительно магнезию и кремнезем; в нем магнезии больше, чем в азбесте и в предыдущих минералах, а именно, около 62%. Особый вид настоящей (двуосной) *слюды* содержит также магнезию (20%), вместе с кремнеземом (40%), глиноземом (15%), кали (10%) и др. Известная всем *морская пенка* содержит, напротив того, очень немного магнезии, а именно около 25%; притом 50% кремнезема и около 25% воды. Различные виды *авгитов, роговых обманок* или амфиболов и сходных с ними минералов содержат в себе единовременно известь, магнезию и кремнезем. Количество кремнезема в них изменяется от 50—60%, количество извести обыкновенное изменяется от 10—24%. Остальную массу составляет преимущественно магнезия в количестве от 15—30%. Мы не приводим здесь ни описания свойств этих и других довольно распространенных в природе каменистых веществ, ни даже их химических формул, потому что 1) отдельное систематическое описание подобных соединений составляет предмет минералогии, 2) и потому, что знакомство с составом кремнеземистых соединений мы относим к статье о кремнеземе. Немало также в природе и таких минералов и горных пород, которые представляют гораздо более сложный состав, чем вышеуказанный. В них нередко, кроме кремнезема, магнезии, извести, находится еще глинозем, окись и закись железа, вода и другие окислы и, кроме того, еще щелочи. Большинство горных пород такой именно состав и представляет. Стекло также имеет подобный сложный состав. Вот эти-то вещества, составляющие первоначальную массу земной коры и отличающиеся, как камни, сравнительно значительным постоянством, твердостью и сопротивлением действию воздуха и воды, однако не выстаивают при продолжительном влиянии воды, содержащей углекислоту, и ею изменяются, разрушаются и переходят в новые соединения, как о том мы не раз упоминали (ч. I, стр. 570) и как то будет далее еще подробнее развиваться.

Основное свойство окислов Mg и Ca состоит в том, что они дают **нерастворимые углекислые соли** $CaCO^3$ и $MgCO^3$, которые и отдельно, и вместе встречаются в природе. Эти соли **растворяются в избытке воды, насыщенной углекислотою,**[1] а потому в природе часто встречаются растворы, содержащие эти соли и способные их выделять при испарении. Атмосферная вода, изменяя каменистые породы и вообще землистые вещества, извлекает из них содержащиеся в них окиси магния и кальция, переводя их в угольные соли, и оттого в текучей воде всегда эти соли находятся. Оттуда они попадают в реки и моря, и большая часть этих солей из морской воды выделяется в осадок, потому что углекислые растворы магнезии и

[1] Na^2CO^3 и другие углещелочные соли с угольной кислотой дают кислые соли, менее растворимые, чем средние; здесь наоборот: кислая соль растворимее средней, но еще более непостоянна, чем $NaHCO^3$, и т. п.

извести могут существовать только при избытке CO^2 и в весьма разведенном состоянии. Эти растворы понемногу испаряют воду и CO^2, и при этом окиси магния и кальция выделяются в виде нерастворимых углекислых солей. Можно с уверенностью утверждать, что процесс образования столь распространенных в природе пластов углекислых солей кальция и магния имеет именно такое образование, потому, 1) что такие слои, действительно, имеют строение напластанное, т. е. такое, какое должны представлять осадки на дне моря, постепенно накопляющиеся; 2) потому что среди этих осадков часто находятся остатки морских животных и растений, раковин и т. п., представляющие, действительно, характер, свойственный организмам, живущим в морях. Такие-то **осадочные углеизвестковые и углемагнезиальные породы** составляют важнейшее местонахождение описываемых нами металлов. В них обыкновенно преобладает известь, потому что в горных породах и в текучей воде ее более, чем MgO, и в таком случае такие напластанные породы носят название **известняков**. Обыкновенная плита, употребляющаяся для тротуаров, лестниц и т. п., и мел могут служить образцом этого рода образований. Такие известняки, в которых часть извести заменена магнезией, носят название **доломитов**. Доломиты отличаются значительною твердостью и тем, между прочим, что не так легко, как известняки, с кислотами выделяют углекислый газ. Доломиты иногда представляют даже содержание равных частиц углеизвестковой и углемагнезиальной солей; они являются даже иногда и в кристаллическом виде, что очень понятно, потому что и самая углеизвестковая соль в таком виде также чрезвычайно обыкновенна в природе и тогда известна под названием **известкового шпата**. Образование кристаллических видоизменений таких нерастворимых углекислых солей, как те, о которых здесь упоминается, весьма понятно при возможности медленного осаждения этих нерастворимых солей из растворов, содержащих угольную кислоту. Даже искусственно производят подобные осаждения, например при медленном смешивании чрез перегонку растворов солей кальция или магния, с одной стороны, и растворимых углекислых солей, с другой стороны. Чрез такое взаимодействие образуются нерастворимые углекислые соли магния и кальция, и если такое осаждение идет медленно, то в результате получаются эти соли в виде более или менее крупного кристаллического порошка.

Образование доломитов может быть весьма легко объяснено, если только мы представим себе, что раствор серномагнезиальной соли или

какой-нибудь другой растворимой магнезиальной соли действует на углеизвестковую соль. Чрез двойное разложение может произойти углемагнезиальная соль, и легко себе представить, что такой процесс может остановиться на некотором пределе, при котором мы и получим смесь углеизвестковой и углемагнезиальной солей. Гайдингер нагревал при 200° в запаянной трубке смесь углеизвестковой соли $CaCO^3$ с раствором пайного количества серномагнезиальной соли $MgSO^4$ и тогда, действительно, часть магнезии перешла в состояние углемагнезиальной соли $MgCO^3$, а часть извести перешла в гипс $CaSO^4$. Таким образом появление доломитов будет понятно, если мы припомним (ч. I, стр. 108), что в текучей воде в малом количестве, а в морской воде в значительном количестве находятся соли магнезии.

В морской воде, как мы уже знаем, находятся магнезиальные соли, выделяющиеся при испарении отчасти в виде серномагнезиальной соли, отчасти в виде двойного соединения хлористого магния и хлористого калия (карналлит), отчасти остающиеся в маточном рассоле в виде хлористого магния. Понятно, что и в природе эти соли могут встречаться (в Стассфурте), а также могут появляться и источники соленой воды, заключающие в себе эти соли магния. Должно заметить, что магнезии удерживается в морской воде значительное количество потому именно, что серномагнезиальная соль и хлористый магний значительно растворимы в воде, извести же в морской воде мало, потому что серноизвестковая соль в воде мало растворима и потому, если нельзя ожидать в природе значительных залежей серномагнезиальной соли, то, напротив того, должно ожидать и действительно находятся напластанные залежи серноизвестковой соли. При испарении морской воды, а также воды многих соляных источников выделяется прежде всех других солей именно эта серноизвестковая соль, обыкновенно смешанная и соединенная с сернонатровой солью и с хлористым натрием. Оттого немудрено, что в природе, в тех местах, где находятся соляные источники, очень часто встречаются пласты серноизвестковой соли, или гипса. Если в природе выделяющаяся из морей $CaSO^4$ сопровождалась Na^2SO^4, как то происходит при искусственном испарении морской воды, то Na^2SO^4 должна была потом в большинстве случаев вымываться водой, как это действительно и замечается. Гипс иногда, как, например, у нас по берегам Волги, образует целые громадные пласты, тянущиеся на несколько десятков верст. Хотя замечено было, что гипс мало растворим в воде, однако же он не вполне нерастворим, а потому в текучей воде и в воде многих источников он находится в растворе, и многие жесткие воды отличаются этим свойством именно потому, что содержат значительное количество гипса. Воды некоторых минеральных источников содержат горькую, т. е. серномагне-

зиальную соль. Такова, например, известная Зейдлецкая вода. Образование такого рода источников с содержанием серномагнезиальной соли может быть понятно из того, что раствор серноизвестковой соли, проникая чрез слои, содержащие углемагнезиальную соль, может вступить в двойное с ними разложение, образуя в растворе серномагнезиальную соль, и тогда, конечно, в слое доломита, чрез который проникает подобный раствор гипса, будет отлагаться известь, так что доломит будет мало-помалу переходить в известняк.[1]

В гораздо меньшем количестве (часто в количестве долей процента, а иногда, в редких только случаях, в нескольких процентах) известь и магнезия входят в состав всякой плодородной почвы. Почва, содержащая в себе глину и перегнойные вещества, способна удерживать часть извести и магнезии (как и кали, стр. 57), проходящих чрез нее в виде раствора, и потому немудрено, что, несмотря на постоянное промывание водой, плодородная почва не потеряла всей содержащейся в ней извести и магнезии. Это обстоятельство имеет то весьма важное значение, что без содержания этих оснований или их солей почва не может производить растений. В особенности важно содержание в почве довольно значительных количеств извести, увеличение его производит обыкновенно и увеличение урожая. Оттого-то удобряют почву как самою известью, так и мергелями, т. е. глиной, смешанною с некоторым количеством углеизвестковой соли. Такие мергели весьма легко узнать, потому что они представляют порошкообразную глинистую массу, которая, в отличие от самой глины, вскипает, выделяя угольную кислоту, со всеми кислотами, например с обыкновенным уксусом. Мергели распространены почти всюду. Прибавление мергеля, а также известкование почвы оказывается во всех почти случаях чрезвычайно полезным для повышения урожая, разве только за исключением тех немногих мест, где почва по природе своей весьма богата известковыми соединениями. Из почвы известь в значительном количестве, а магнезия в незначительном количестве поступают в растения

[1] В таком разложении, по всей вероятности, совершающемся в природе, как оно совершается искусственно, не должно видеть какого-либо противоречия тому разложению, наблюденному Гайдингером, о котором выше упомянуто. Это понятно будет из тех сведений, которые мы имеем уже о ходе двойных разложений: известь и магнезия меняются взаимно своими местами, и растворимая известковая соль при действии на нерастворимую магнезиальную соль дает в растворе эту последнюю, переводя часть извести в нерастворимое состояние; растворимая же магнезиальная соль производит обратное явление. Вероятно обе реакции в обыкновенных условиях до конца не идут.

и заключаются в растениях в состоянии солей. Некоторые из этих солей даже выделяются внутри растений в кристаллическом виде. Такова, например, щавелевоизвестковая соль, являющаяся иногда в виде микроскопических кристалликов на стенках клеток. Подобно солям калия такие соли извести и магнезии переходят при сожигании растений в состояние углекислых солей, но, впрочем, большая часть остается в золе в виде соединений с фосфорной кислотою. Известь и магнезия, поглощенные растениями и находящиеся в них, служат источником для образования различных известковых отложений, столь обыкновенных в **животных** всех классов. Кости высших животных, раковины моллюсков, оболочки морских ежей и т. п. твердые отложения морских животных содержат в себе известковые соли, а именно: раковины — преимущественно углеизвестковую, а кости — преимущественно фосфороизвестковую соли. Магний входит в животные отложения в менее значительном количестве.

Таким образом магний и кальций, а в особенности этот последний, имеют громадное распространение в природе, и роль их соединений чрезвычайно значительна как в экономии природы, так и во многих технических производствах. Должно заметить, что оба эти окисла образуют основания, во многих отношениях сходные, так, как и соли, ими образованные. Немудрено поэтому, что долгое время их и не различали между собой. Из Италии в XVIII столетии стали в первый раз получать магнезию как лекарство, и только в прошлом столетии Блек, Бергман и другие отличили магнезию от извести. Мы опишем теперь важнейшие в теоретическом и практическом отношении соединения магния и кальция, начиная с самих металлов, потому что те соли, из которых получаются самые металлы и окиси, им соответственные, в своих свойствах и в своем образовании не отличаются чем-либо особенно характерным и по известным уже нам примерам можно легко составить представление о способе их получения из тел природы, например углекислых солей магния и кальция. Должно заметить, что источником для получения всех солей магния в химической практике служит серномагнезиальная соль, извлекаемая из морской воды или получающаяся также из доломитов, а исходным пунктом для получения всех известковых соединений служит природная углеизвестковая соль, например мел, мрамор и т. п.

Металлический магний, сколько это известно до сих пор, не получается при прокаливании окиси магния или углемагнезиальной соли с углем, как получаются щелочные металлы,

по той причине, по всей вероятности, что ни окись магния, ни углемагнезиальная соль не плавятся в жару и потому не могут действовать на уголь. Это тем вероятнее, что калий и натрий, извлекаемые посредством угля, действуют почти на все соединения магния, отнимая от них неметаллические элементы, соединенные с магнием, и выделяя магний в свободном виде. Так в первый раз Деви и Бюсси получили металлический магний, действуя парами калия на хлористый магний, причем хлор соединяется с калием, а магний выделяется. В настоящее время магний готовят в довольно значительных количествах этим же самым способом, только с бóльшим удобством заменяя калий натрием. Для приготовления магния в закрытом тигле сплавляют безводный хлористый магний с прибавкою поваренной соли и фтористого кальция. Эти последние служат только для облегчения образования сплавленной массы до и после реакции, что необходимо для устранения влияния доступа воздуха. В расплавленную массу при сильном накаливании бросают на каждые 5 частей хлористого магния 1 часть измельченного натрия, и при быстром перемешивании реакция происходит очень скоро: натрий отнимает хлор от магния, и магний выделяется. При приготовлении в малом виде зернышки металлического магния, получающиеся в массе, стараются собрать в одну каплю или в один шарик внутри сплавленной массы и, когда эта последняя остынет, получают шарики металла. В большом виде порошкообразный металлический магний подвергают еще затем перегонке при белокалильном жаре. Перегонку магния производят так, как и перегонку цинка, которая будет впоследствии описана. Перегонка магния считается необходимой потому, что неперегнанный магний никогда не получается довольно равномерным и вследствие этого горит неправильно, а его и приготовляют в большом виде для некоторых случаев освещения. Магний представляет металл белый, как серебро, уже не мягкий, как металлы щелочные, напротив того — твердый, как и большинство обыкновенных металлов. Оно и понятно из того, что он плавится уже довольно высоко, именно при 500°. Он ковок и тягуч, как и обыкновенные металлы, так что из него легко приготовлять проволоки и ленты, и в этом последнем виде он и находит чаще всего применение в практике. В отличие от шелочных металлов, магний при обыкновенной температуре уже только очень медленно разлагает воду воздуха, так что не изменяется почти на воздухе; он даже не изменяет воды и в жидком состоянии при обыкновенной температуре, так что может быть промываем, и этим способом его шарики отде-

ляются от хлористого натрия, который получается при реакции образования металлического магния. $MgCl^2 + Na^2 = Mg + 2NaCl$. Только при температуре кипения воды, и в особенности при температурах еще более возвышенных, магний разлагает воду, выделяя водород, но и то производит с трудом. Это понятно из того, что, разлагая воду, магний образует нерастворимый в воде гидрат MgH^2O^2, покрывающий металл и препятствующий дальнейшему действию воды на него. Однако же из обыкновенных кислот магний легко вытесняет водород, образуя магнезиальные соли, большая часть которых в воде растворима. Эти явления показывают, что энергия сродства к кислороду в магнии развита меньше, чем в щелочных металлах. Но тем не менее магний есть металл, весьма легко окисляющийся при возвышенной температуре. Зажженный он горит не только в кислороде но и в воздухе,[1] образуя белый порошок окиси магния или магнезии, причем отделяет белый, чрезвычайно яркий свет.[2] Сила этого света зависит, конечно, от того, что результат горения магния составляет магнезия, не плавящаяся в жару, и потому пары горящего магния будут заключать в себе накаленный порошок магнезии, а следовательно, будут представлять условия для развития яркого света. Магнезия нелетуча и неплавка, тогда как окислы калия и других щелочных металлов и летучи, и плавятся, а потому хотя щелочные металлы и развивают, соединяясь с кислородом, по всей вероятности, больше тепла и высшую температуру, но пламя горящих щелочных металлов не имеет вовсе той яркости, какую имеет пламя горящего в кислороде магния. Свет, издаваемый горящим магнием, содержит в себе не только значительное число лучей световых, но и много лучей, действующих химически и находящихся в фиолетовой (и за нею, в темной, ультрафиолетовой) части спектра. Оттого горящий магний может быть употребляем при снимании фотографических изображений, причем, как мы уже упоминали, химическое изменение происходит под влиянием известных световых лучей. Для сожигания магния в этом случае употребляют особенный механизм, в роде часового механизма, в котором вращается цилиндр, обмотанный лентой или проволокой магния. При этом вращении проволока магния

[1] Магний продолжает гореть и в углекислом газе, выделяя уголь, что может служить хорошим опытом для доказательства сложности углекислого газа.

[2] Опыт горения магния в воздухе лучше производить с проволокой или лентой этого металла. Проволоку свивают в 2 или 3 раза, зажимают один конец в щипцы, а другой зажигают на лампе.

равномерно подвергается разматыванию и горению, и таким образом горение может продолжаться некоторое время равномерно. Того же достигают в особенных лампах, где на пламя горящей лампы или горящего газа постоянно падает из воронкообразного резервуара смесь песку с измельченным магнием. Такой прием еще удобнее, чем первый, потому что при всей тщательности приготовления магния, ленты его не совершенно равномерны и потому лампы первого устройства нередко потухают, а применение порошкообразного магния устраняет притом перегонку магния.

Если магний весьма легко соединяется с кислородом, то это еще не определяет вполне его химического характера. Такое обстоятельство указывает только на прочность окиси магния, что и согласно с действительностью. С другими же элементами магний соединяется вовсе не так, как можно ожидать по относительной легкости его соединения с кислородом. Так, магний весьма медленно и с небольшим отделением тепла соединяется с хлором, с бромом же и иодом при обыкновенной температуре он даже не соединяется, хотя и способен образовать бромистый и иодистый магний. Из этого можно уже заключить, что галоидные соединения магния должны быть менее прочны, чем кислородные, как оно в действительности и есть. Подобное же замечание должно сделать и относительно других щелочноземельных металлов. Оттого немудрено, что получение самого магния идет гораздо лучше с хлористым магнием, чем с самою магнезиею. Впрочем, при белокалильном жаре калий разлагает и окись магния; гальванический ток также действует и на окись магния. Но во всяком случае оба эти способа разложения идут несравненно легче с хлористым магнием, чем с окисью магния; $MgCl^2$ легче разлагается током, подобно LiCl, если еще не легче. Характер магния определяется также и тем, что все его соли без исключения способны особенно с водой при сравнительно невысокой степени жара разлагаться, выделяя элементы кислоты и оставляя нелетучую и не изменяющуюся в жару окись магния. Разумеется, это относится до тех кислот, которые сами способны в жару улетучиваться. Даже наиболее прочная соль магния, а именно серномагнезиальная соль, при действии того жара, в котором плавится железо, вполне разлагается, оставляя только одну окись магния. Такие же соли магния, как углекислая и азотнокислая соли, соль сернистой кислоты, не говоря уже о солях органических кислот, при накаливании очень легко разлагаются, оставляя окись магния. Впрочем, это не есть свойство одной магнезии. Соли азотной и угольной

кислот почти всех других оснований, кроме щелочей да барита, разлагаются в жару, оставляя окись, и это служит даже общим способом для получения металлических окисей. Та же **магнезия** или **окись магния** встречается как в водном, так и в безводном состоянии в природе (безводная магнезия в виде минерала *периклаза* MgO, а водная называется *бруцитом* MgH^2O^2). Она составляет известное медицинское средство (magnesia usta seu calcinata); она же образуется весьма легко и даже при довольно слабом прокаливании из обыкновенной белой магнезии (основная углемагнезиальная соль, известная каждому, как легкий лекарственный порошок). Такая же точно окись магния получается при сожигании металлического магния, при прокаливании азотной соли, а также водной окиси магния. В безводном состоянии окись магния образует белый весьма мелкий и очень объемистый порошок удельного веса около 3.0, она не плавится при жаре (по показанию других, она спекается) пламени гремучего газа. С водой безводная окись магния при долгом прикосновении соединяется, но не так, как известь, выделяющая при этом много тепла, а по-видимому, почти без отделения тепла и притом очень медленно, образуя, однако же, постоянный гидрат $Mg(HO)^2$, который при прокаливании чрезвычайно легко, раньше красно-калильного жара, выделяет воду и обратно дает безводную магнезию. Такой гидрат в кристаллическом виде встречается в природе, но искусственно получается только в виде студенистого, совершенно аморфного вещества, например при прибавлении растворимой щелочи к раствору какой-либо соли магния, так, например, $MgCl^2 + 2KHO = Mg(HO)^2 + 2KCl$. Так как такое разложение вполне происходит в растворах, т. е. весь магний остается в осадке в виде водной окиси, то это ясно показывает уже нерастворимость **гидрата магния** или **водной магнезии** в воде, что в действительности и есть. Вода растворяет разве самое незначительное количество водной магнезии, а именно одна ее часть растворяется в 55 000 частях воды при обыкновенной температуре, а также и при нагревании. Такой раствор, несмотря на малое содержание в нем водной магнезии, реагирует, однако же, щелочным образом и дает, например, с фосфорной солью осадок фосфорномагнезиальной соли, что уже показывает ясным образом основной характер водной окиси магния. Действительно, последняя не только растворяется в кислотах и с ними дает соли, но и вытесняет некоторые другие основания, например аммиак из аммиачных солей при кипячении. Водная окись магния притягивает также угольную кислоту из воздуха. Магнезия, судя

по вышесказанному, есть основание сравнительно слабое, т. е. образующее непрочные соли.[1] Все соли магнезии бесцветны, как и соли других щелочноземельных металлов, если они образованы бесцветной кислотой. Растворимые из них имеют горький вкус, отчего магнезия и получила название **горькозема.** (Bittererde). Большинство кислот дает с магнезией растворимые соли. Так, соли галоидных кислот, серной, азотной и многих других кислот растворимы в воде, но соли кислот угольной, борной, фосфорной и некоторых других нерастворимы в воде, но все они, однако же, растворяются (разлагаются) в кислотах. В растворах всех солей магнезии едкое кали и едкий натр дают осадок водной окиси магния. Должно заметить, впрочем, что такого осадка не получается вовсе, если кроме соли магния в растворе находится при этом же и соль аммония. Это относится не только до реакции щелочей с солями магния, но также свойственно и всем почти солям, дающим с солями магнезии осадки нерастворимых ее солей. **Осаждение соли магния, говоря вообще, не происходит в присутствии аммиакальных солей,** за исключением солей фосфорной кислоты, которая с магнезией дает соль $MgNH^4PO^4$, не растворимую ни в аммиаке, ни в его солях. Зависит это от того, что магний дает весьма легко двойные соли, заключающие элементы аммиака и магния в соединении с кислотами, и такие двойные соли обыкновенно в воде растворимы, даже если соответственные соли одного магния нерастворимы. Для доказательства достаточно упомянуть о том, что углемагнезиальная соль, в воде вполне нерастворимая, дает углемагнезиально-аммиачную соль, растворимую водой. Эту последнюю легко можно получить в кристаллическом виде, если к водяному раствору соли магния прибавить раствор обыкновенной углеаммиачной соли (на весовую часть серномагнезиальной соли должно взять до 3 частей углеаммиачной соли). При этом получается прозрачный раствор, выделяющий по истечении нескольких часов ромбические прозрачные кристаллы, выделяющие в сыром воздухе аммиак. Эти кристаллы имеют состав, который можно представить в виде двойной соли, углеаммиачной и углемагнезиальной: $(NH^4)^2CO^3MgCO^34H^2O$ (но не в виде соли аммония, в котором часть водорода этого сложного радикала заменена магнием). По всей вероятности, подобные соли образованы простым сопоставлением двух или нескольких частиц в одно целое, вроде того сопоставления,

[1] Хлористый магний осаждает магнезию даже с окисью ртути и с углесеребряной солью.

какое нам известно уже в образовании соединений с кристаллизационною водою. Это видно из того, что эта и подобные ей магнезиальная и сходственные с ней другие соли чрезвычайно непрочны. Не только при накаливании эта соль разлагается, выделяя все летучие элементы (воду, углекислоту и аммиак) и оставляя одну окись магния, но даже при кипячении водяного раствора (эта соль в воде весьма легко растворима) выделяется уже углеаммиачная соль, и тогда углемагнезиальная соль, в воде нерастворимая, выделяется как осадок. Теплая вода также разлагает кристаллы этой соли, выделяются же они из вышеупомянутого раствора, потому что эта соль, легко растворимая в воде, менее растворима в водяном растворе, содержащем избыток углеаммиачной соли. Подобные же **двойные аммиачно-магнезиальные соли**, растворимые в воде, образуются со всеми почти другими кислотами, и потому в присутствии аммиака и аммиачных солей соли магния не дают осадка ни с едкими щелочами, ни с углекислыми щелочами, ни с солями щавелевыми и многих других кислот, которыми они осаждаются, когда находятся без подмеси аммиакальных солей. Это свойство магнезиальных солей чрезвычайно характерно для них и служит даже для отделения многих сходных с магнезией оснований. Этим способом, например, весьма легко **отделить магнезию от извести**, потому что последняя в присутствии аммиакальных солей осаждается реагентами в виде своих нерастворимых солей. Из такого отношения к аммиачным солям весьма понятно будет то отношение, какое представляют соли магнезии к аммиаку. Если бы не существовало вышеупомянутого отношения, то едкий аммиак должен был бы выделить из раствора соли магния водную окись магния, точно так же, как это производят едкое кали и едкий натр. В действительности NH^3 осаждает соли Mg только наполовину, потому что, когда аммиак вступает в двойное разложение с солями магнезии, образуется аммиачная соль, и эта аммиачная соль удерживает в растворе пайное количество магнезии. Таким образом большой избыток аммиака, прилитый к соли магния, может осадить только половину соли магния, даже и тогда, когда взятая соль магния была совершенно среднею. В самом деле, из $2MgCl^2 + 2NH^4HO$ образуется $MgH^2O^2 + 2NH^4Cl + MgCl^2$, а обе последние соли дают двойную соль, в которой аммиак уже осадка не производит. Если же первоначальная жидкость, к которой прибавляют аммиак, была кислою, то, смотря по относительному количеству кислоты, может вовсе не образоваться осадка водной окиси или менее половины надлежащего

количества, потому что, прежде, чем подействовать на соль магнезии, аммиак образует со свободной кислотой соль, удерживающую водную магнезию в растворе в виде двойной соли. Очевидно, значит, что, прибавив к раствору соли магния половину пайного количества какой-либо аммиачной соли, мы не получим вовсе от едкого аммиака осадка. Водная окись магния, даже осевшая, растворяется в солях аммиака, что из предыдущего будет совершенно понятно.[1] Подобным же образом действует углеаммиачная соль: она в малом количестве осаждает углемагнезиальную соль, в большом количестве дает вышеупомянутую двойную соль. Весьма замечательно для характеристики солей магния действие угленатровой и углекалиевой солей на раствор солей магния. Судя по тому, что углемагнезиальная соль в воде нерастворима или почти нерастворима, должно было бы думать, что при таком взаимодействии будет образоваться осадок углемагнезиальной соли, а в растворе получится соль калия. Например, $MgSO^4 + Na^2CO^3 = MgCO^3 + Na^2SO^4$, но такого двойного разложения при этом не происходит, потому что выделяющаяся углемагнезиальная соль столь непрочна, что она при этом разлагается, освобождая часть углекислоты. Освобождающаяся углекислота остается в растворе и удерживает в растворе некоторую часть углемагнезиальной соли, потому что в воде, содержащей в себе углекислоту, углекислая магнезия растворима, и потому от прибавления угленатровой соли образуется на холоду студенистый осадок **основной углемагнезиальной соли** $MgH^2O^24MgCO^39H^2O$, но не вся магнезия, бывшая в растворе, осаждается в этом виде, — часть остается в растворе в состоянии двууглекислой соли. При нагревании раствора разрушается кислая соль, вся магнезия осаждается, но и осадок меняется в составе, а именно, тогда осадок имеет состав $MgH^2O^23MgCO^33H^2O$, впрочем при избытке угленатровой соли незначительное количество магнезиальной соли остается в растворе, образуя двойную соль магнезии и натра или калия, подобную двойным солям аммиака. Образующийся осадок углемагнезиальной соли растворим, как и водная окись магния, в растворе аммиакальных солей. Разложение, происходящее при действии соды на кипящий раствор серномагнезиальной соли, может быть выражено следующим образом: $4MgSO^4 + 4Na^2CO^3 = (MgO)^4(CO^2)^3 + CO^2 + 4Na^2SO^4$.

---

[1] Если MgH^2O^2 растворяется, например, в NH^4Cl, то образуется из одной части нашатыря аммиак и $MgCl^2$, а другая часть нашатыря дает двойную соль.

Соединение, выделяющееся при этом $(MgO)^4(CO^2)^34H^2O$, представляет состав обыкновенной **белой магнезии** (magnesia alba), известной каждому как лекарство, употребляющееся в большом виде в практике в виде очень легкой массы, прилипающей к языку, не имеющей вкуса, не растворимой в воде и употребляющейся для насыщения желудочных кислот при расстройстве желудка. Такую белую магнезию приготовляют в большом виде, приливая к кипящему почти раствору 100 частей горькой соли в 100 частях воды раствор 125 частей кристаллической соды. При этом выделяется угольная кислота и образуется осадок, содержащий в себе воду. При несколько измененной температуре и условиях разложения получаются другие основные соли. Так, например, если к раствору серномагнезиальной соли прибавить большой избыток раствора соды и кипятить смесь только до тех пор, пока под микроскопом не окажется, что клочковатый осадок превратился в зернистый, и если потом образующийся осадок отцедить и еще промыть кипящей водой, то в нем содержится $(MgO)^3(CO^2)^23H^2O$. Известны также и другие основные соли, некоторые из них находятся даже в природе. Но подобным осаждением никогда не получается нормальная **средняя соль** $MgCO^3$, которая встречается под именем магнезита в природе и представляет ромбоэдры, имеющие угол между плоскостью, равною 107° 25′ и удельный вес 3.056. Однако же есть возможность получить такую соль как в безводном, так и в водном состоянии искусственным образом. Для этого служит раствор углемагнезиальной соли в воде, содержащий угольную кислоту. Если такой раствор предоставить самопроизвольному испарению, то он выделит среднюю углекислую соль, содержащую воду, а при испарении нагретого раствора в струе угольной кислоты образуется безводная соль. Во всяком случае такая средняя соль при этом получается в виде кристаллическом и не изменяющемся на воздухе, сходна в этом отношении со свойствами природной соли, хотя кристаллическая форма таким образом полученной безводной соли не одинакова с кристаллической формой природной соли. Первая представляет ромбоэдры, сходные с теми, в каких является углеизвестковая в виде известкового шпата, а вторая представляет форму ромбических призм, в каких является иногда и в природе та же известковая соль под названием аррагонита, как это будет упомянуто, говоря об этой последней соли.

Из других солей магния обращает на себя преимущественное внимание, по значительному применению в практике

и распространению в природе, **серномагнезиальная соль**, или горькая, или английская (эпсомпская) соль, имеющая обыкновенно состав $MgSO^47H^2O$. Она получается, как уже было говорено несколько раз, при испарении морской воды и воды многих минеральных источников; она образуется также при действии серной кислоты на окись магния, углемагнезиальную и другие магнезиальные соли. Горько-соленый вкус, свойственный ей, известен каждому, потому что это есть самое обыкновенное слабительное средство, содержание которого в морской воде делает эту последнюю негодной для питья. Та же соль встречается с одним паем кристаллизационной воды, как ископаемая в Стассфурте, образуя минерал, называемый *кизеритом*. Образование такой соли с одним паем кристаллизационной воды понятно из того, что серномагнезиальная соль кристаллизуется с различным содержанием воды, смотря по температуре. Обыкновенная продажная соль получается при кристаллизации, происходящей при низких температурах, и тогда она содержит 7 паев кристаллизационной воды. При 0°, однако же, выделяется соль, уже содержащая большое количество воды, а именно 12 паев; при температуре несколько возвышенной получается соль с меньшим количеством воды, при 30° соль кристаллизуется с 6 паями воды. Нагревая обыкновенную соль до 132°, выделяют из нее 6 паев воды, но 1 пай остается. Этот пай теряется только при 240°. Заметим эту особенность серномагнезиальной соли: *она трудно теряет последний пай воды*; тем же свойством обладают сернокислые соли, сходные с ней, и на место этого пая воды к ним могут присоединяться другие сернокислые соли. Это признак многих элементов магнезиальной группы. Высушивая обыкновенную соль в безвоздушном пространстве, получают соль, содержащую 2 пая кристаллизационной воды. Обыкновенная соль с 7 паями кристаллизационной воды имеет удельный вес 1.7, не выветривается, а теряет воду только при слабом нагревании, когда плавится в своей кристаллизационной воде. Замечательно то, что соль, кристаллизованная с большим содержанием воды, весьма легко растворяется в ней, тогда как прокаленная или с малым содержанием воды, особенно с 1 паем, очень трудно растворяется в воде. При 0° 100 частей воды растворяют около 26 частей безводной соли, при 40° около 45 частей, при 100° около 74 частей. На 100 частей воды при 20° растворяются до 125 частей соли, содержащей 7 паев кристаллизационной воды, и тогда образуется раствор, имеющий удельный вес 1.29. Серномагнезиальная соль имеет в растворах кислую

реакцию, хотя и составляет среднюю соль, т. е. нормальную, не содержащую водорода, оставшегося от серной кислоты, и, судя по предыдущему (гл. 3), не образует (дает очень непрочную) кислой соли. По своей непрочности эта соль легче, чем сернощелочные соли, вступает в некоторые соляные разложения, и эти соляные разложения представляют нередко такой вид, какой имеет реакция самой серной кислоты. Так, например, при нагревании до краснокалильного жара хорошо составленной смеси эквивалентных количеств серномагнезиальной соли и хлористого натрия замечают отделение хлористого водорода совершенно так, как при действии серной кислоты на поваренную соль. При этом происходит, конечно, первоначально некоторое количество хлористого магния и сернонатровой соли. Но хлористый магний в присутствии той воды, которая находится в серномагнезиальной соли, весьма легко разлагается на окись магния и хлористый водород. В результате получится сернонатровая соль, как при действии серной кислоты на поваренную соль, смешанная с окисью магния, и выделившийся хлористый водород, что можно представить уравнением: $MgSO^4 + 2NaCl + H^2O = Na^2SO^4 + MgO + 2HCl$. Подобным же образом серномагнезиальная соль действует на азотнокислые соли, выделяя азотную кислоту. Смесь ее с поваренной солью и перекисью марганца дает хлор, совершенно точно так, как это происходит под влиянием серной кислоты. Здесь мы видим явственный пример того, сколь сходны реакции кислот и солей; и в этом легко найти наглядное доказательство того, что кислоты и соли суть тела, образованные совершенно сходственным образом. В вышеупомянутых реакциях, кроме того, можно видеть и те применения, которые получит со временем серномагнезиальная соль как из морской воды, так и в Стассфурте извлекаемая в большом количестве, но ныне не находящая достаточного применения в практике. Ее употребляют, однако, и ныне в довольно значительных количествах: в медицине под именем горькой или английской соли, также для составления некоторых искусственных минеральных вод, для двойного разложения с поваренной солью, для получения сернонатровой соли (стр. 11), для получения белой магнезии; в гальванических парах, вместо серной кислоты (например в известной батарее Мейдингера), в некоторых случаях для удобрения земли, именно для введения в ее массу магнезии; употребляется она также как средство для удержания аммиака, выделяющегося из гниющих животных веществ (тогда образуется аммиачно-магнезиальное соединение), и т. п.

Но все-таки в тех местах, как в Стассфурте, где она находится в значительном количестве, массы ее не находят в настоящее время достаточного применения. В других же странах ее приготовляют искусственно, для чего пользуются не только морской водой, но и доломитами, а также природным магнезитом ($MgCO^3$), который растворяют в серной кислоте. Доломиты обрабатывают на серномагнезиальную соль различным образом. Иногда, например, употребляют такой способ: доломит сперва обрабатывают соляной кислотой, которая извлекает первоначальную известь, не действуя на углемагнезиальную соль. Когда избыток кислоты начнет действовать уже на углемагнезиальную соль, тогда раствор образовавшегося хлористого кальция сливают и оставшуюся углемагнезиальную соль обрабатывают серной кислотой, причем переходит в раствор серномагнезиальная соль. Серномагнезиальная соль отличается свойством, принадлежащим и всем сходным с ней солям, давать легко двойные соли с сернощелочными солями. Так, соль $K^2SO^4MgSO^46H^2O$ легко получается в кристаллах при испарении и охлаждении смеси растворов $MgSO^4$ и K^2SO^4. Ей соответствуют такие же соли натрия и аммония. Они имеют одну и ту же кристаллическую форму, а именно принадлежат к одноклиномерной системе. Эти соли соответствуют $MgSO^47H^2O$, в которой один пай воды (а именно трудно выделяющийся) заменен K^2SO^4, Na^2SO^4 и т. п., доказательством тому служит то, что эти соли легко выделяют всю свою кристаллизационную воду.

Из других соединений магния нужно упомянуть еще о **хлористом магнии** $MgCl^2$, находящемся в значительном количестве в морской воде.[1] Если морскую воду испарять, то под конец маточный рассол выделяет карналлит, т. е. двойную соль хлористого калия и хлористого магния. По выделении этой соли остается маточный рассол, содержащий почти исключительно хлористый магний. Подобный же раствор получается при испарении воды многих соляных источников. При нагревании такого раствора, когда температура жидкости поднимается выше 100°, начинается выделение хлористого водорода, потому что хлористый магний с водой при этой температуре разлагается (не вполне), образуя остаток

[1] Собственно говоря, в морской воде находятся (преимущественно) соли кислот HCl и H^2SO^4 и оснований MgO и Na^2O, но нельзя сказать, какое количество каждой из четырех солей, возможных по законам двойных разложений (стр. 9). Хлористый магний непременно есть в морской воде, потому что в ней есть соли Mg и соли HCl и еще потому, что он действительно получается из морской воды.

магнезии: $MgCl^2 + H^2O = MgO + 2HCl$. При дальнейшем испарении, около 120° получается жидкая масса, обильно выделяющая воду и хлористоводородный газ и выделяющая в осадке почти одну водную окись магния. Это показывает ясным образом непрочность хлористого магния. Хлористый натрий, например, вступает в такое же разложение но только при весьма высокой температуре, да и многие другие хлористые металлы легче хлористого магния сопротивляются разлагающему действию воды. Из вышеуказанного понятно, что простым испарением нельзя получить хлористого магния, лишенного воды. Но если к раствору хлористого магния прибавить нашатыря или хлористого натрия, то выделения хлористого водорода не происходит и при полном испарении масса вполне растворяется в воде. Соляного газа вовсе тогда не находится в парах. Это зависит, конечно, от того сродства, которое связывает хлористый магний с прибавленными хлористыми металлами. Это дает также возможность получить из водяного раствора безводный хлористый магний. Действительно, смесь с нашатырем (в избытке) может быть высушена (в остатке будет безводная двойная соль $MgCl^22NH^4Cl$), а потом прокалена, причем нашатырь превращается в пары, а остается сплавленная масса безводного хлористого магния, весьма значительно нагревающаяся от прибавления воды, что показывает большое сродство этой соли с кристаллизационною водой. Может быть, впрочем, что в растворе уже не содержится совершенно готового хлористого магния, а только смесь отчасти разделенных (диссоциированных) хлористого водорода и водной окиси магния. Способность хлористого магния соединяться с кристаллизационной водой видна потому, что раствор его легко дает кристаллическую соль состава $MgCl^23H^2O$, выделяющуюся на холоду из растворов хлористого магния. Другие способы получения водяного раствора хлористого магния весьма понятны: он происходит при действии соляной кислоты на водную окись магния, на безводную магнезию и углемагнезиальную соль, а также при различных двойных разложениях других солей магнезии, например при охлаждении до 3° смеси растворов 2 частей серномагнезиальной соли и 1 части поваренной соли в 4 частях воды, причем происходят кристаллы глауберовой соли, а хлористый магний остается в растворе. Насыщенный при 15° раствор содержит 35% безводного хлористого магния и имеет тогда удельный вес 1.33. Спирт также растворяет хлористый магний, чем хлористый магний вновь приближается к хлористому литию. Безводный хлористый магний получается не

только вышеописанным способом, но образуется также прямым соединением хлора с магнием, действием хлора на окись магния, причем выделяется кислород, что еще легче происходит при накаливании магнезии с углем в струе хлора, причем кислород, конечно, служит для окисления углерода. Этот последний способ, как увидим, также применим к получению и таких хлористых металлов, которые образуются еще труднее, чем хлористый магний в безводном состоянии. Прокаливая смесь магнезии с двойным по весу количеством нашатыря, получают также безводный хлористый магний, причем выделяется аммиак (то же происходит и в водяном растворе, чем пользуются при анализе). Безводный хлористый магний образует белую прозрачную массу, состоящую из гибких, прозрачных кристаллических пластинок, обладающих перламутровым блеском. При слабом краснокалильном жаре эта смесь плавится в бесцветную жидкость. В сухом состоянии соль эта совершенно постоянна, но при действии влажности, даже при обыкновенной температуре, отчасти разлагается, выделяя хлористоводородный газ.

Не мешает заметить здесь, что фтористый магний MgF^2, как и фтористый кальций, нерастворим в воде. Даже кислоты на него действуют слабо. Азотномагнезиальная соль MgN^2O^6, образующаяся вместе с азотноизвестковой солью, очень часто в природе, происходит весьма легко при растворении магнезии в азотной кислоте. При испарении раствора и при высушивании, даже при 400°, эта соль не выделяет всей воды, а при невысоком нагревании начинает выделять уже элементы азотной кислоты. Полное разложение происходит даже до начала краснокалильного жара. Насыщенные растворы этой соли выделяют при охлаждении кристаллы водной соли, содержащие, смотря по температуре, различное количество воды.

Если мы теперь сравним соли лития, наиболее сходного из щелочных металлов, с солями магния, то увидим следующее. Соли азотной и хлористоводородной кислот лития и магния не постоянны, тогда как соли калия и натрия сравнительно чрезвычайно постоянны. Углекислые соли Li и Mg мало растворимы в воде. С серноглиноземной солью сернокислые соли щелочных металлов дают двойные соли, хорошо кристаллизующиеся под названием квасцов. Но соли лития и магния таких двойных солей не образуют. Кислые соли угольной кислоты для щелочных металлов менее растворимы в воде, чем средние, для лития же и магния, напротив того, при избытке угольной кислоты растворимость средних углекислых солей увеличивается (фосфорнокислые соли лития и магния нерастворимы, тогда как эти соли для калия и натрия легко растворяются). Все существенное отличие солей магния от солей лития состоит в том, что водная окись магния в воде нерастворима, тогда как водная окись лития в воде растворяется. Несмотря на это, однако же, эквивалентные количества лития и магния представляют положительное различие относительно своих свойств, например относительно теплоемкости. Семь частей лития замещаются 12 частями магния, но для нагревания 7 частей лития требуется вдвое более тепла, чем для нагревания 12 частей магния, а потому, если мы, судя по общему закону теплоемкости, представим себе, что для нагрева-

ния одинакового числа атомов различных простых тел требуется одно количество тепла, мы должны считать атомным весом магния не его эквивалент литию 12, а двойное его количество, т. е. 24. Но ныне другого более общего способа определения величины атомного веса подобных элементов, как магний, мы не имеем. Было бы гораздо легче сделать подобное определение, если бы литий, магний и т. п. давали бы несколько степеней окисления, как медь, ртуть, или если бы они образовали какие-либо летучие соединения. Но этого до сих пор неизвестно в отношении к ним.

Обратимся теперь к описанию **кальция** и его соединений, представляющих во многих отношениях большое сходство с соединениями магния, но также и немало ясных отличительных свойств. Эти два металла относятся между собой подобно тому, как литий относится к натрию. Металлический кальций, полученный Деви, подобно калию, в ртутном растворе при действии гальванического тока на влажную известь, однако весьма трудно получается теми способами восстановления, при каких образуются щелочные металлы и магний: ни уголь, ни железо не разлагают окиси кальция, даже натрий трудно разлагает $CaCl^2$,[1] но гальванический ток легко разлагает $CaCl^2$, и металлический натрий при накаливании довольно легко разлагает иодистый кальций. Как для водорода, калия и магния, так и для кальция связь иода слабее, чем хлора (и кислорода), а потому немудрено, что иодистый кальций подвергается тому разложению, в какое хлористый кальций и его окись вступают с трудом. Иодистый кальций может быть приготовлен, насыщая известь иодистоводородной кислотой; он составляет соль, значительно растворимую в воде (при 20° для раствора 1 части соли требуется 0.49 частей воды, а при 43° — 0.35 частей воды), расплывающуюся на воздухе и сходную во многих отношениях с хлористым кальцием. Эта соль мало изменяется при испарении раствора и плавится при нагревании, как и хлористый кальций, а потому из ее раствора можно выделить воду. Если безводный иодистый кальций сплавлять в железном тигле, плотно закрытом крышкой, с эквивалентным количеством натрия, то образуется иодистый натрий и металлический кальций. Этот последний металл имеет желтый цвет и обладает значительным металлическим блеском, который сохраняет в сухом воздухе долгое время, удельный вес его = 1.58. Кальций отличается значительной тягучестью, он плавится при краснокалильном жаре и тогда на воздухе воспламеняется,

[1] Впрочем, сплавляя $CaCl^2$ с Zn и Na, Карон получил сплав Zn с Ca; из этого сплава при белокалильном жаре Zn испарялся, оставляя кальций.

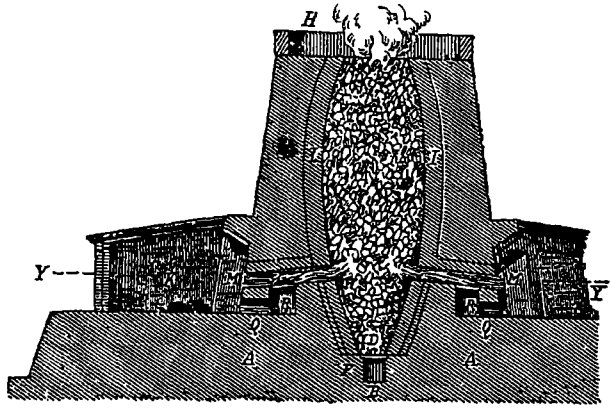
отделяя весьма яркий свет, что весьма понятно, потому что при этом образуется порошкообразная, не плавящаяся в жару окись кальция. Судя по тому, что при горении кальция получается весьма большое пламя, должно думать, что этот металл сам по себе летуч. Кальций разлагает воду при обыкновенной температуре и во влажном воздухе окисляется, но не столь быстро, как натрий. Обыкновенные кислоты легко разлагаются им с выделением водорода. Сгорая, кальций дает свою **окись** или **известь** CaO, вещество всем известное, о котором нам уже приходилось многократно упоминать. Эта окись никогда не встречается в природе в свободном состоянии, как сказано ранее, а обыкновенно соединена с кремнеземом или находится в виде угольной или серной соли. Угольные и азотные соли извести при накаливании разлагаются, образуя известь. Из угольной соли, встречающейся столь часто в природе, обыкновенно и получают окись кальция, как для обширного употребления в практике, так и более чистую для химического применения. При накаливании углеизвестковой соли происходит разложение весьма понятное: углекислый газ выделяется и остается окись кальция — $CaCO^3 = CaO + CO^2$. Значительное разложение происходит только при яркокрасном калении, и притом для полного разложения требуется присутствие водяных паров или струи постороннего газа.

Разложение углеизвестковой соли в жару представляет весьма ясный пример реакции разложения под влиянием жара, а потому мы остановимся над описанием явлений, при этом замечаемых. Если углеизвестковую соль подвергнуть действию сильного жара в замкнутом пространстве, то разложение не происходит, о чем можно судить по тому, что эта соль плавится, из рыхлоземлистой массы превращается в плотную полупрозрачную массу, образуется мрамор. Если бы при накаливании разложение происходило, а при охлаждении вновь образовалась углеизвестковая соль, как можно сперва думать, то она бы, конечно, имела первоначальный землистый вид. Это показывает уже, что разложение этого вещества обусловливается выделением углекислого газа, следовательно представляет подобие превращению жидкости в пары. В замкнутом пространстве, действительно, жидкость не кипит, потому что пары не выделяются и испарение ограничивается небольшим количеством жидкости, пары которой оказывают давление на остальную жидкость и препятствуют испарению последней. Совершенно подобное же явление замечается и при разложении углеизвестковой соли. Подобие это так велико, что каждой определенной высокой температуре свойственно то наибольшее давление, которое может преодолеть выделяющийся из углеизвестковой соли углекислый газ, точно так, как каждой температуре жидкости соответствует наибольшее давление, которого могут достигнуть пары, выделяемые жидкостью. Если при данной температуре давление будет превосходить соответственный maximum, то ни дальнейшего испарения жидкости, ни дальнейшего разложения углеизвестковой соли происходить не будет. Таким образом, если при известной температуре углеизвестковая соль будет заключена в про-

странство, наполненное углекислым газом, имеющим определенное давление, разложение не произойдет, но если давление газа уменьшить, часть углеизвестковой соли разложится, пока выделяющийся углекислый газ не увеличит давления и давление не дойдет до определенного наибольшего, соответствующего данной температуре. Если при этом мы станем удалять выделяющийся углекислый газ, то, конечно, разложение будет продолжаться, потому что давление не будет достигать наибольшей величины. Опыты подобного рода ясно показывают, что химические процессы представляют в общих чертах большое подобие с чисто физическими процессами, что мы старались не раз уже указывать в этом сочинении. Из сказанного будет понятно, что для разложения углеизвестковой соли требуется два условия: 1) определенная возвышенная температура, при которой начинается испарение углекислого газа или разложение углеизвестковой соли, и 2) удаление выделяющегося углекислого газа. Если не будет одного из этих условий, разложение не будет совершаться. Температура, при которой разложение углеизвестковой соли начинается, не превышает слабокрасного каления; при повышении температуры, при прочих равных обстоятельствах, разложение ускоряется, но одного повышения температуры может быть недостаточно для полного разложения, потому что необходимо удалять газ, а для этого и служит, между прочим, то присутствие водяных паров, о котором выше упомянуто как о средстве, способствующем разложению углеизвестковой соли. Водяные пары, наполняющие пространство, будут представлять для углекислого газа постороннюю атмосферу, в которой углекислый газ будет легко распространяться, как в безвоздушном пространстве. Водяные пары, очевидно, можно заменить каким-нибудь другим паром или газом, лишь было бы только удаление выделяющейся угольной кислоты. Это последнее обстоятельство давно замечено и практиками, и химиками, но только вышеприведенные наблюдения дают точное объяснение этому явлению.

Разложение углеизвестковой соли в большом виде производится весьма разнообразными способами, и в немногих только и редких случаях такое разложение производят прямо в кострах, чаще же всего, что важно для экономии топлива, устраивают шахтенные печи, действующие или периодически, или непрерывно. Цилиндрическую печь первого рода наполняют переменными слоями топлива и известняка, зажигают топливо, и жар, развивающийся при его горении, служит для разложения известняка. Когда разложение совершилось, печи дают несколько остыть, выгребают полученную известь и потом снова повторяют тот же процесс. В непрерывных печах, устроенных в роде той, которая изображена на прилагаемом рисунке (фиг. 8), в печи находится только один известняк, а для горения топлива устраиваются боковые печки, пламя которых проникает чрез известняк и служит для его обжигания. Такие же печи могут действовать непрерывно, потому что сверху можно прибавлять неразложенный известняк, а снизу выгребать обожженную известь. Для приготовления извести годятся не все известняки, потому что многие содержат подмеси, в особенности подмеси глины, доло-

мита и песку. Такие известняки при обжигании или полусплавляются или дают нечистую известь, называемую *тощею*, в отличие от той чистой извести, которая получается из довольно чистых известняков и называется *жирною*. Эта последняя характеризуется тем, что от воды легко распадается в совершенно мелкий порошок и пригодна для большинства употреблений, для которых иногда тощая известь не годится. Впрочем, некоторые виды тощей извести, как увидим далее,



Фиг. 8. Непрерывно действующая печь для обжигания извести. В яйцеобразной печи помещается известняк, подбавляемый сверху и накаливаемый четырьмя боковыми топками. D — колосники, BF — пространство, чрез которое выгребается известь, K — помещение для истопников, M — отверстие печей для топки, QR — зольник, поддувало. [1/230].

находят приложение для приготовления гидравлической извести, застывающей в воде в твердую каменную массу.

Если желают получить совершенно чистую известь, то, конечно, должно взять материалы по возможности чистые. В лаборатории для этой цели употребляют мрамор и раковины, как довольно чистые виды углеизвестковой соли. Их сперва прокаливают в горне, а потом кладут в тигель, обливают небольшим количеством воды и потом вновь сильно прокаливают, чрез что получается более чистая известь. Но для получения самой чистой извести должно взять азотноизвестковую соль CaN^2O^6, которая легко получается чрез растворение известняка в азотной кислоте. Полученный раствор кипятят с небольшим количеством извести для того,

чтобы осадить посторонние окиси, в воде нерастворимые. При этом осаждаются, например, окислы железа, алюминия и др. Раствор потом кристаллизуют и соль прокаливают, причем получают чистую известь: $CaN^2O^6 = CaO + 2NO^2 + O$. Во всяком случае при разложении углеизвестковой соли известь сохраняет вид тех кусков, какие подвергнут накаливанию, потому что связь кусков не нарушается, и это составляет признак **негашеной извести**, т. е. свежепрокаленной, не изменившейся еще на воздухе. Она притягивает влагу из воздуха и тогда рассыпается в порошок; оставаясь же долго на воздухе, кроме того, она притягивает еще углекислоту, увеличивается в объеме, но не переходит вполне в углеизвестковую соль, а образует соединение этой последней с едкой известью. Соединение извести с водой, называемое **гашением извести**, сопровождается отделением значительного количества тепла, и происходит на счет образования гидрата или **едкой извести** $Ca(HO)^2$. Этот гидрат при температуре около 400° вполне, а отчасти и ранее, разлагается на безводную окись. Окись кальция, или негашеная известь, этим сходствует с гидратом магния и этим отличается от гидратов бария и натрия. Безводная известь называется иногда *кипелкой*, потому что она способна с водой значительно нагреваться, ее называют также *комовой*, потому что она представляет каменистые куски или комья, а гидрат называется иногда *пушонкой*, вследствие того, что при гашении комья извести распадаются в мелкий, пухлый порошок и они значительно увеличиваются в объеме. Окись кальция, т. е. негашеная известь, представляет вещество, не изменяющееся в жару, и потому она может служить огнепостоянным материалом, ее и действительно употребляют для устройства снарядов, долженствующих выдерживать самую возвышенную температуру, например для печек, где плавят платину и перегоняют серебро действием жара, развиваемого горением гремучего газа. Водная известь, или гидрат кальция, есть самое обыкновенное щелочное вещество, употребляющееся в практике, — она, как и другие щелочи, действует разрушительно на животные и растительные вещества и уже на основании этого одного находит немало практических применений, например в сельском хозяйстве для ускорения разложения органических веществ, в так называемых компостах или собрании остатков растительных и животных веществ, назначенных для удобрения земли. В большом избытке взятая известь действует ядовито, убивая растения и животных как сильная щелочь, но в малых количествах она действует благотворно на растительную почву, что зависит не

только от того, что растения непосредственно поглощают и содержат известковые соли, но, по всей вероятности, и от того изменяющего действия, которое известь как сильная щелочь оказывает на другие составные части почвы. Известь обмыливает жиры, как NaHO (стр. 35), образуя нерастворимое в воде известковое мыло.

Известь при смешении с водой образует тестообразную массу, известную под названием **известки**, а в разбавленном виде **известкового молока**, потому что при взбалтывании с водой долго висит в ней и придает ей вид молочной жидкости. Но известь сверх того и прямо растворима в воде, хотя не столь значительно, как настоящие щелочи, но в таком количестве, что **известковая вода** оказывает совершенно явственно щелочные свойства. При обыкновенной температуре 1 часть извести требует для растворения около 770 частей воды, при нагревании же растворимость ее в воде, повидимому, уменьшается, а не увеличивается. Известковое молоко, устаиваясь, дает осадок избытка извести и известковую воду, если ее слить, то она на воздухе мутится, притягивает углекислоту воздуха, что показывает еще меньшую растворимость в воде углеизвестковой соли. Известковая вода имеет не только явственную щелочную реакцию, но и действует в двойных соляных разложениях таким же образом, как все другие растворимые щелочи. Если известковую воду испарять в безвоздушном пространстве, то гидрат извести выделяется малопомалу в виде шестигранных кристаллов, а если смешать раствор известковой воды с перекисью водорода, то выделяются мелкие кристаллы перекиси кальция CaO^2. Это последнее соединение очень непрочно и подобно перекиси бария разлагается в жару. Известь как явственное щелочное основание соединяется со всеми кислотами и в этом отношении представляет большое подобие с настоящими щелочными основаниями, в отличие от которых характеризуется тем, что многие ее соли, а именно те же, как и соли магния, не растворимы в воде; так, соли угольной, фосфорной, борной, щавелевой кислот нерастворимы в воде, кроме того, серноизвестковая соль также мало растворима в воде. Понятны из предыдущего реакции извести как щелочи, и мы над ними не будем потому останавливаться. Заметим при этом свойство извести растворяться в значительном количестве в сахарной воде, причем образуется растворимое соединение извести с сахаром, и если желают иметь крепкий раствор извести в воде, то употребляют для этой цели именно сахарную воду. Такой раствор извести разлагается самыми слабыми кислотами

и даже углекислотой, потому что сахар, хотя и соединяется с известью, но щелочных ее свойств не насыщает и, следовательно, представляет соединение, подобное самому гидрату извести.

Применения извести столь многоразличны, что их нет возможности перечислить. Во всех химических производствах, где требуется иметь основание, по возможности употребляют известь как самое дешевое из них, притом легко и почти всюду добываемое; так, известь употребляют в кожевенном производстве для растравления кожи, что потребно для отделения из нее волос; ею чаще всего насыщают кислоты, например уксусную кислоту, при обработке продуктов сухой перегонки; ее употребляют для удаления кислот, например для очищения светильного газа; ее применяют там, где требуется при действии жара получить соли, например для превращения окиси хрома в хромовую кислоту, для перевода неплавкого кремнезема в легкоплавкий шлак при обработке руд и во множестве других тому подобных производств. Известь в этих производствах можно часто заменить другими основаниями, но в отношении ценности это есть основание совершенно не заменимое до сих пор никаким другим. Затем значительное количество извести употребляется для приготовления стекла, в которое кроме извести входят кремнезем и окись натрия; огромные ее массы идут для **цементов**, т. е. для связи камней между собой. Для цементов употребляется известь, смешанная с водой и песком, который служит здесь для разъединения частей извести между собой. Если бы между двумя кирпичами помещалось только известковое тело, то кирпичи не связались бы плотно между собой, потому что после удаления воды известь заняла бы менее места, чем прежде, и вследствие этого в ее массе образовались бы трещины, так что она и не произвела бы того полного склеивания камней, какого стараются достичь. Кусочки камней, т. е. песок, перемешанные с известью, препятствуют такому процессу растрескивания, потому что известь связывает камешки или песчанки, с нею смешанные, и образует одну сплошную массу, вследствие процесса, происходящего после высыхания или удаления воды. Этот процесс затвердевания извести после удаления воды состоит первоначально в прямом испарении воды и кристаллизации гидрата, так что известь связывает камни и песчинки, с нею смешанные, как клей два куска дерева. При более продолжительном действии цемент подвергается отчасти действию углекислоты воздуха, отчего образуется углеизвестковая соль, но при этом не более половины

извести переходит в $CaCO^3$. Сверх того, известь отчасти действует и на кремнезем связываемых камней, и вот эти-то новые образования, происходящие со временем в цементе, делают его со временем все более и более крепким.

Из соединений извести самое видное место принадлежит **углеизвестковой соли** $CaCO^3$, значительно распространенной в природе, о чем уже было говорено. Углеизвестковая соль является иногда в природе в кристаллическом виде и в этом отношении представляет пример особого явления, называемого **диморфизмом**, т. е. двуформенностью, значит она является в двух кристаллических формах. Оба вида находятся в природе. Иногда она представляет комбинацию форм ромбоэдрической системы, т. е. является шестигранными призмами, ромбоэдрами и т. п. и в этом виде носит название **известкового шпата**. Известковый шпат имеет удельный вес 2.7 и характеризуется притом ясным листопрохождением или спайностью по плоскостям основного ромбоэдра, имеющего вверху угол, равный 105°. Когда известковый шпат является в чистом виде, он совершенно прозрачен (таков исландский шпат) и тогда представляет ясный пример двойного лучепреломления (отчего очень часто употребляется для физических приборов). В другой форме он является в ромбической системе и тогда носит название **аррагонита**, удельный вес которого 3.0. Если искусственно получать, медленно кристаллизуя, углеизвестковую соль при обыкновенной температуре, то она является в ромбоэдрической форме, но при нагревании, при осаждении углеизвестковой соли при возвышенной температуре, она представляет форму аррагонита. Нагревая кристаллы известкового шпата пламенем паяльной трубки, получают осколки, которые имеют удельный вес и вид аррагонита, и другие, которые имеют свойство известкового шпата. Можно из этого полагать, что известковый шпат представляет форму, соответствующую низшей температуре, а аррагонит — высшей температуре образования кристаллов углеизвестковой соли. Углеизвестковая соль является кроме того в состоянии полупрозрачной, неясно- и мелко-кристаллической массы и тогда называется **мрамором**. По всей вероятности, мрамор есть не что иное, как известняк, измененный действием сильного жара под давлением, причем углеизвестковая соль была отчасти размягчена, отчасти сплавлена. Обыкновенные же известняки содержат углеизвестковую соль в аморфном, не окристаллизованном виде, потому что она в этом виде выделяется обыкновенно при осаждении из растворов. В недавнее время Фаминцин показал, что при выде-

лении углеизвестковой соли из растворов она получается при некоторых условиях в форме зерен, имеющих особое наслоенное строение, в каких является крахмал, что имеет не только самостоятельный интерес, но и представляет первый пример получения минерального вещества в такой точно форме, в какой до сих пор известны были только органические вещества, вырабатываемые в растениях. Это показывает, что формы (клетки, сосуды, зерна) растительных и животных веществ, в каких они находятся в организмах, не представляют в себе чего-нибудь свойственного одним организмам, а суть результаты только тех особенных условий, в которых образуются эти вещества. В каком бы виде углеизвестковая соль ни являлась, она во всяком случае легко разлагается и действием жара, и действием всех кислот, давая таким образом способ получать из нее все другие соединения извести. Она сама по себе представляет вещество бесцветное,[1] чрезвычайно мало растворимое в чистой воде, в воде же, содержащей углекислоту, она растворяется в довольно значительной мере, и только содержанию в текучей воде углекислоты должно приписать нахождение в значительном количестве углеизвестковой соли в столь большом числе источников и рек. Такой растворимости углеизвестковой соли в воде, содержащей углекислоту, обязаны своим образованием сталактиты и сталагмиты (ч. I, стр. 570), а также и образование окаменелых деревьев, насквозь пропитанных первоначально раствором углеизвестковой соли, а потом и самой солью, когда вода успела испариться.

Вследствие своей нерастворимости в воде, углеизвестковая соль может быть легко получена из всякой другой растворимой соли извести чрез прибавление раствора углещелочной соли, например, можно взять углеаммиачную соль, потому что последняя не препятствует осаждению солей извести, как она препятствует осаждению солей магния, и, кроме того, еще потому, что для извести, в отличие от магнезии, не образуется основных углекислых солей, а происходит только одна средняя соль, например $CaCl^2 + N^2H^8CO^3 = = CaCO^3 + 2NH^4Cl$.

Из других солей кальция (кроме CaF^2, белильной извести, доломита и др., с которыми мы успели познакомиться ранее) должно остановиться разве на серноизвестковой соли и над хлористым кальцием. **Серноизвестковая соль** $CaSO^4$ является

[1] Должно заметить, что окрашивание, которым обладают многие видоизменения мраморов и известняков, встречающихся в природе, зависит от посторонних веществ, к ним подмешанных.

в природе в двояком виде. В виде водного соединения с двумя паями воды $CaSO^4 2H^2O$ она наиболее распространена в природе и тогда носит название **гипса,** или алебастра, гипсового камня. При прокаливании около до 300° два пая воды, содержащиеся в гипсе, теряются, и получается безводный гипс, называемый также алебастром и употребляющийся для лепных работ в больших количествах. Употребление для этой цели истолченного алебастра основывается на том, что обожженный, измельченный и просеянный гипс, смешанный с водой, образует жидкое тесто, легко принимающее все формы. Спустя немного времени это тесто, слабо разогреваясь, затвердевает. Это зависит от того, что алебастр представляет гипс, лишенный воды, но обладающий способностью соединяться с водой. Когда из алебастра и воды сделают тесто, то имеют механическую смесь алебастра и воды, а когда масса алебастра застывает, тогда происходит химическое соединение безводной $CaSO^4$ с $2H^2O$, т. е. обратно получается такое соединение, какое находится в природе. Для отливки алебастровых фигур употребляют нередко чистый алебастр, а для штукатурки, для вылепливания карнизов и т. п. алебастр часто смешивают с песком и известью. Природный гипс является иногда в совершенно бесцветных или с окрашенными жилками, мраморообразных массах, иногда же в совершенно прозрачных кристаллах, удельного веса 2.33. Из полупрозрачного гипса, называемого *селенитом*, приготовляют разные мелкие изваяния, как из мрамора. В природе, кроме того, находится безводная серноизвестковая соль $CaSO^4$, называемая **ангидритом**, встречающаяся иногда рядом с гипсом. Она уже неспособна прямо соединяться с водой и этим отличается от порошкообразной, безводной соли, получающейся чрез прокаливание гипса. Если гипс сильно прокалить, то он также теряет способность затвердевать с водой. Гипс переходит в ангидрит даже при нагревании в воде, если только температура достигает 120°. Такая легкость потери воды весьма характерна для серноизвестковой соли, тем больше, что эта последняя при обыкновенной температуре весьма жадно соединяется с водой. Впрочем, в состоянии ангидрида и в том виде, в каком она получается при прокаливании действием калильного жара, серноизвестковая соль теряет уже эту способность. Растворимость серноизвестковой соли в воде уменьшается с нагреванием, как и сернонатровой соли, хотя первая гораздо меньше растворима, чем последняя; 100 частей кипящей воды растворяют около 0.2 части серноизвестковой соли,

а при 35° растворяется 0.25 частей. Вследствие такой незначительной растворимости серноизвестковая соль образуется в виде осадка при смешивании раствора известковых солей как с серной кислотой, так и с раствором многих солей серной кислоты, так, например, раствор хлористого кальция с серной кислотою дает хлористый водород и серноизвестковую соль, $CaCl^2 + H^2SO^4 = CaSO^4 + 2HCl$. Все особенности подобного рода разложений будут, как нам кажется, совершенно явственны из тех общих понятий о двойных разложениях, которые сообщены нами, если нам будет известна растворимость данных солей и потому в характеристике солей сведения о их растворимости занимают одно из первых мест. Потому не мешает заметить, что серноизвестковая соль, как и другие соли серной кислоты, еще меньше растворима в спирте, чем в воде, оттого гипсовую воду всегда легко узнать, прибавив к ней спирта, тогда гипс выделяется в осадке. Крепкая серная кислота в значительной мере растворяет гипс, образуя кислую соль, разлагающуюся от действия воды, а также от действия жара. Впрочем, в белокалильном жаре и самый гипс может совершенно разлагаться, оставляя одну известь, выделяя кислород и сернистый газ: $CaSO^4 = CaO + SO^2 + O$, чем можно бы пользоваться для получения сернистого газа и кислорода, если бы для того не требовалась столь высокая температура. Соляная кислота также растворяет значительное количество гипса. В красно-калильном жаре хлористоводородный газ вступает в двойное разложение с серноизвестковой солью, образуя довольно значительное количество хлористого кальция. Уголь при накаливании отнимает от $CaSO^4$ весь кислород, образуя растворимый в воде сернистый кальций CaS. Крепкие растворы углещелочных солей (например поташ) при кипячении и даже на холоду вступают в двойное разложение с серноизвестковою солью, образуя углеизвестковую соль. Образование серноизвестковой соли из морской воды было уже объяснено в ч. I (стр. 654, 655).

Из других солей кальция довольно часто употребляют в практике **хлористый кальций** $CaCl^2$, остающийся нередко побочным продуктом от приготовления других веществ, например при действии соляной кислоты на известняк для выделения углекислоты, от приготовления аммиака из нашатыря и извести и т. п. Эта весьма легко растворимая соль получается весьма легко во множестве случаев, которые из общей теории двойных соляных разложений будут сами собой понятны. Обыкновенно при этом хлористый кальций полу-

чается в растворе; при испарении такого раствора и его охлаждении выделяются кристаллы, содержащие 6 паев кристаллизационной воды. Они расплываются легко на воздухе, растворяются в воде, производя охлаждение, а при 200° теряют $^2/_3$ содержашейся в них воды и образуют пористую массу, содержащую 2 пая кристаллизационной воды. Такая пористая масса употребляется для сушения газов, как о том упоминалось. При дальнейшем возвышении температуры и эта последняя вода удаляется, и получается безводная соль. Хлористый кальций плавится, образуя полупрозрачную массу, причем некоторая часть его разлагается с остатком воды, образуя хлористый водород и известь: $CaCl^2 + H^2O = CaO + 2HCl$; а потому сплавленный хлористый кальций обыкновенно не вполне растворяется в воде. Если желают получить вполне чистый хлористый кальций, не содержащий извести (а потому и не способный удерживать CO^2), необходимо сплавленный хлористый кальций нагреть в струе сухого хлористоводородного газа или, по крайней мере, в струе сухой углекислоты. Эту предосторожность должно соблюдать и с пористым $CaCl^2H^2O$, когда его употребляют для высушивания газов, иначе от содержания CaO он поглощает не только воду, но и углекислоту. Сплавленный хлористый кальций растворяется в воде, выделяя большое количество тепла, расплывается, притягивая влагу воздуха, и служит средством для удаления воды от многих веществ. Хлористый кальций растворяется также в спирте. Он способен поглощать и аммиачный газ, от чего не может быть употреблен для высушивания этого последнего. Эта способность хлористого кальция показывает, что и в солях извести замечается сродство к аммиаку, как и в солях магния. То же самое можно сказать и о гипсе, который также удерживает аммиак, почему, между прочим, и употребляется для сохранения аммиака в удобрительных веществах, например в навозе. Составляя весьма обыкновенный технический остаток от приготовления других соединений, хлористый кальций не имеет достаточного применения и чаще составляет отброс в технических производствах.

Раствор $CaCl^2$ имеет среднюю реакцию. Кристаллы $CaCl^26H^2O$ растворяются при 0° в половинном количестве воды, а при 16° во всяком количестве. Раствор плотностью в 1.45 содержит 42% соли, в 1.42 — 40%, в 1.27 — 30%, в 1.18 — 20%.

Азотноизвестковая соль CaN^2O^6 встречается вместе с другими селитрами в почве; она весьма гигроскопична и растворима в спирте, из воды кристаллизуется с содержанием

4 паев воды и легко разлагается действием жара. Она, как и хлористый кальций, почти не имеет технического применения, так же как и большинство других солей кальция, за исключением разве уксуснoизвестковой соли, которая приготовляется в значительных количествах из уксусной кислоты, получаемой, как продукт сухой перегонки дерева, и употребляющейся для приготовления самой уксусной кислоты.

Было бы совершенно излишним описывать для каждой из солей ее реакции, потому что обыкновенные реакции солей определяются законами двойных разложений и основными свойствами кислот и металлов, входящих в состав солей. Нужно только знать растворимость солей, чтобы иметь понятие о тех двойных разложениях, каким они подвергаются в растворах, да необходимы еще сведения об отношении солей к высоким температурам, чтобы иметь представление о тех явлениях, которые происходят с солью при накаливании. Кроме того, необходимо иметь характеристику солей данного металла, т. е. указать важнейшие реакции, свойственные солям данной окиси. Впрочем, этот последний предмет мы не будем излагать с подробностью, потому что систематическое его изложение относится к области аналитической химии. Достаточно, например, знать, что едкая известь мало растворима в воде, хотя все-таки в ней растворяется так же, как и гипс, чтобы знать, например, следующие реакции, характеризующие соли кальция и отличающие их от соответственных солей многих других металлов. Слабые растворы едких щелочей не производят осадка в слабых растворах солей извести, потому что при избытке воды выделяющаяся известь остается в растворе, но крепкие растворы щелочей в крепких растворах известковой соли производят белый осадок водной извести, потому что освободившаяся известь не встречает достаточного количества воды для растворения. То же относится и до серной кислоты. Крепкие растворы серной кислоты и растворимых ее солей дают с крепкими растворами известковых солей осадок, разбавленные не производят осадка. Углещелочные соли дают осадок углеизвестковой соли, образованию которой не препятствует присутствие аммиачных солей, как для магния. Лучшим же реагентом для выделения известковых солей служит щавелевоаммиачная соль $C^2N^2H^8O^4$, образующая с растворами солей извести нерастворимую щавелевоизвестковую соль $C^2CaO^4H^2O$.[1] Эта последняя нерастворима даже в уксусной кислоте, а в азотной и соляной кислоте она растворяется.

[1] Кристаллизационную воду теряет только при 205°.

Понятно, что по указанным реакциям легко отличить соли магния от солей кальция, так же как легко отличить известковые соединения от соединений бария и стронция, к описанию которых мы и перейдем.

В разряде щелочноземельных металлов **стронций и барий** стоят к кальцию столь близко и совершенно в таком же отношении, как рубидий и цезий относятся к калию. Это видно даже из сравнения паев этих элементов: паи калия, рубидия и цезия суть: 39, 85.4 и 133; паи кальция, стронция и бария суть: 40, 87.6 и 137. Значит, паи щелочноземельных металлов несколько более паев соответственных щелочных металлов, как и пай Mg более пая Na. Что касается до степени сходства, то оно весьма разительно. Калий весьма распространен в природе, как и кальций, гораздо реже встречаются стронций и барий, точно так, как цезий и рубидий встречаются реже калия. Соли угольной и серной кислот для кальция. бария и стронция мало растворимы в воде. Хлористые же металлы, азотные, уксусные, хлорноватые и другие соли растворимы. Самые металлы разлагают воду, более тяжелы, чем она, но все же легче других обыкновенных металлов. Водные окиси образуются весьма легко соединением воды с безводными окисями и представляют весьма сильные щелочи, так что не мудрено смешать соединения этих трех металлов. Различить их можно, однако, многими реакциями и окрашиванием пламени, как и рубидий, калий и цезий. Действительно, соли кальция окрашивают пламя в красно-желтый цвет, соли бария — в зеленый цвет, соли стронция — в красный, и каждому из этих металлов соответствуют лучи определенного показателя преломления, свои спектры, как было уже упомянуто во 2-й главе. При всем этом сходстве, существует, конечно, и полное качественное различие соединений этих различных металлов и притом в этом различии замечается последовательность в изменении свойств, сообразная с изменением в величине атомного веса, как мы видели в предшествовавших естественных группах элементов. Так, водная окись стронция значительнее, а водная окись бария еще значительнее растворимы в воде, чем водная окись кальция; водная же окись магния менее всех растворима в воде.[1] Две последние разлагаются весьма легко на воду и безводную окись, тогда как водная окись бария неспособна

[1] По определениям Бино, для растворения MgO требуется от 100 000 до 200 000 [частей] воды, для CaO — 780 частей воды при 18° (1500 при 100°), для SrO — 130 частей воды при 20°, для BaO — 29 частей, для натра — 1.5, для кали — 1 часть воды.

так разлагаться ни при каком жаре. Водная окись стронция занимает в этом отношении средину, т. е. разлагается, но с трудом. Из этого очевидно, что водная окись бария будет представлять бо́льшее сходство с настоящими щелочами, чем известь, и, конечно, еще больше, чем магнезия, потому что водная окись бария, или **едкий барит** (баритом называется окись бария, как известью называется окись кальция), представляет гидрат BaH^2O^2, **растворимый** и обладающий, вследствие того, явственными свойствами щелочи. В этом отношении барит служит в технической и химической практике чрезвычайно часто вместо щелочей, сравнительно с которыми он представляет то весьма важное преимущество, что может быть всегда удален вполне из полученного раствора посредством прибавления серной кислоты, которая вполне выделяет барит в виде чрезвычайно мало растворимой сернобаритовой соли. Его можно удалить также пока он находится в щелочном состоянии (например, тогда, когда он взят в избытке для насыщения кислот) посредством углекислого газа, также вполне осаждающего окись бария в виде мало растворимой бесцветной и порошкообразной углебаритовой соли. Обе эти реакции придают едкому бариту такие свойства, что он сделался бы чрезвычайно распространенным в практике, если бы соединения его были столь распространены в природе, как соединения натрия или кальция, и если бы при этом растворимые его соединения не были ядовиты. Эти два последние качества препятствуют значительному распространению баритовых соединений, хотя, впрочем, они нашли уже довольно обширное применение в практике и особенно часто употребляются в химических исследованиях. Едкий стронциан (стронцианом называют окись стронция) SrH^2O^2 представляет, как и все стронциановые соединения, свойства, промежуточные с соединениями извести и барита. Водная окись стронция гораздо менее уже растворима в воде, чем водная окись бария, но из водяных растворов обе водные окиси выделяются в кристаллическом виде,[1] с присоединением 8 паев кристаллизационной воды, которую теряют довольно легко, но затем получаются в виде гидратов, имеющих состав: $Ba(HO)^2$ и $Sr(HO)^2$. Что касается до отношений в свойствах безводных окисей, то окиси бария и стронция, BaO и SrO, представляют не кристаллические массы, чрез-

[1] Едкий барит можно приготовить также посредством прибавления к крепкому раствору хлористого бария насыщенного раствора едкого натра; при охлаждении выделяется кристаллизованная водная окись бария.

вычайно сходные с негашеной известью и так же, если не еще более, чем последняя, жадно соединяются с водой, притягивая из воздуха и воду, и углекислоту. Получаются они чрез прокаливание азотных солей, например BaN^2O^6, точно так же, как и окиси магния и кальция, но при прокаливании углебаритовой соли не образуется окиси бария. Углестронциановая соль, особенно природная, кристаллическая, разлагается при накаливании не вполне. Но если она, как и углебаритовая соль, получена искусственно, чрез осаждение из растворов содою, то, прибавив к ней угля и прокаливая смесь в струе кислорода (при том жаре, который развивается горением угля в кислороде), соль выделяет углекислый газ, образуя окись бария или стронция, чем пользуются также при приготовлении окиси бария для технического применения. Оно состоит в получении, посредством этой окиси, **перекиси бария** BaO^2 и посредством этой последней — кислорода, о чем было говорено в статье о кислороде (ч. I, стр. 230). Способность окиси бария поглощать при накаливании кислород и давать перекись весьма характерна для этой окиси. Она принадлежит только безводной окиси. Водная окись не поглощает кислорода. В этом отношении окись бария отличается от окисей кальция и стронция, не обладающих такой способностью. Впрочем, перекиси этих последних могут быть получены при посредстве перекиси водорода. Перекись бария не растворяется в воде, но способна с нею давать гидрат и, что весьма характерно, способна соединяться также с перекисью водорода, образуя весьма непрочное и со временем выделяющее кислород соединение (получено Шёне), имеющее состав BaH^2O^4. Окись бария в сильном жару способна, хотя с трудом, улетучиваться; она (а не гидрат) растворяется и соединяется с безводным спиртом.

Хлористые металлы RCl^2 этой группы все растворимы в воде и получаются при действии соляной кислоты на углекислые соли или водные окиси и при действии на сернистые металлы (причем выделяется сернистый водород). Однако и здесь замечается такая же последовательность в изменении свойств, как и для других соединений: так, хлористый магний мы знаем как вещество, весьма легко разлагающееся действием воды, в хлористом кальции эта способность весьма слаба, а хлористый барий представляет вещество, сравнительно весьма постоянное относительно воды. Подобно хлористому литию хлористый магний чрезвычайно гигроскопичен и весьма легко растворяется в небольшом количестве воды, растворимость же хлористых кальция, стронция и бария

постепенно уменьшается. Так, для растворения 1 части хлористого кальция при 20° требуется 1.35 частей воды, для растворения хлористого стронция требуется 1.88 частей воды при той же температуре, а для растворимости хлористого бария — 2.88 частей воды. В таком же отношении изменяется и растворимость бромистых и иодистых металлов. Так, например, иодистый кальций при 20° требует для растворения 0.49 частей, иодистый стронций при той же температуре требует около 0.5, а иодистый барий около 0.53 части воды (при 0° — 0.59, а при 60° — 0.41 части воды). Растворимость бромистых металлов этой группы представляет средние величины в отношении к растворимости хлористых и иодистых металлов. Фтористый кальций, барий и стронций в воде нерастворимы или растворяются с большим трудом, что согласно с тем, что фтористые соединения представляют наименьший атомный вес, а иодистые, наиболее легко растворимые представляют наибольший вес частиц для каждого металла. Хлористый барий и стронций кристаллизуются весьма легко в соединении с водой, а именно образуют $BaCl^2 2H^2O$ и $SrCl^2 6H^2O$. В форме хлористого бария, а именно в виде сейчас упомянутых кристаллов, барий находит чаще всего применение в химической практике, как растворимая и весьма легко очищаемая соль этого металла. В технике также обыкновенно перерабатывают баритовые соединения сперва в хлористый барий, а потом, посредством этой растворимой соли, приготовляют другие соединения, например сернобаритовую и углебаритовую соли.

Такая же последовательность в изменении свойств отличает и другие соединения названных металлов. **Соли азотной кислоты** RN^2O^6 стронциана и барита получаются из углекислых солей и из окислов при действии азотной кислоты. Они могут получаться также и действием азотной кислоты на растворы хлористых металлов, тем более, что эти соли сравнительно мало растворимы, особенно в воде, содержащей азотную кислоту, именно: в 100 частях воды при 15° растворяется 65 частей азотностронциановой соли и 8.2 части азотнобаритовой соли, тогда как азотноизвестковой соли при этой температуре растворяется более 300 частей. Азотностронциановая соль при низких температурах выделяется с содержанием кристаллизационной воды, а именно с 4 паями. Обе соли при накаливании дают соответственные окислы. Азотностронциановая соль сообщает горящим телам яркокрасное окрашивание и потому употребляется часто для бенгальских огней и вообще для красных огней, для фейерверков и сигнальных огней. Азотноизвестковая соль весьма гигроскопична, азотно-

баритовая соль, напротив того, вовсе не обладает этой способностью и представляет в этом отношении сходство с азотнокалиевой солью, отчего и употребляется вместо последней для составления пороха, в особенности минного.[1]

Угольные соли стронциана $SrCO^3$ и барита $BaCO^3$ встречаются в природе как углеизвестковая соль и нередко в кристаллах, отлично образованных. Природная углестронциановая соль носит название *стронцианита*. Она является часто вместе с природной кристаллической серою около вулканических местностей и в особенности часто около Этны. Природная углебаритовая соль, называемая *витеритом*, встречается в разнообразных местностях, но реже, чем сернобаритовая соль. Кристаллическая форма угольных солей барита и стронциана, как и все главные признаки этих солей, чрезвычайно сходны с признаками углеизвестковой соли в форме арагонита. Все три являются в ромбической системе, представляют углы и отношения осей чрезвычайно близкие, и другие физические и химические признаки их во многих отношениях сходны. Они имеют притом и сходственный атомный состав RCO^3, а такие вещества, которые обладают сходством атомного состава, одинаковой кристаллической формой и близостью в свойствах, носят название **изоморфных**, т. е. одноформенных тел. Сходство в этом случае должно приписать, конечно, сходству элементов, образующих такие соединения. В других случаях, как увидим впоследствии, судят по изоморфизму о сходстве элементов, а для описываемых металлов химическое сходство несомненно, и оно проявляется в изоморфизме соответственных соединений этих металлов. Углекислые соли стронциана и барита легко получаются в виде белых осадков, совершенно как углеизвестковая соль, при действии, например, углеаммиачной соли на растворы солей этих металлов, что и составляет признак, по которому легко отличить растворы описываемых щелочноземельных металлов от щелочных металлов, углекислые соли которых в воде легко растворимы. Углебаритовая соль, осажденная из растворов, употребляется на практике, подобно углесвинцовой соли, в виде белил, но для этой цели еще чаще употребляют осажденную сернобаритовую соль, к описанию которой мы теперь перейдем.

Из баритовых соединений в природе чаще всего встречается **сернобаритовая соль** $BaSO^4$, образующая безводные

[1] Баритовый порох употребляется для взрыва мин и носит название саксифрагина. Его состав следующий: азотнобаритовой соли 76 частей, селитры 2 части и угля 22 части.

кристаллы ромбической системы, изоморфные с ангидритом и представляющие обыкновенно прозрачные и полупрозрачные массы перепутанных кристаллов, а иногда хорошо образованных пластинчатых кристаллов, имеющих значительный удельный вес, а именно 4.45, отчего эта соль и носит название **тяжелого шпата, или барита.** Тяжелый шпат встречается довольно часто в жильных месторождениях и нередко представляет большие отбросы в таких местах, где выработываются из жил руды многих металлов. Этот минерал служит чаще всего для получения всех других баритовых соединений, потому что углебаритовая соль легче перерабатывается на другие соединения (потому что на нее кислоты действуют, прямо, выделяя CO^2), представляет сравнительно редкий минерал. Переработка сернобаритовой соли в другие баритовые соединения затрудняется тем, что она нерастворима ни в воде, ни в кислотах. Гипс еще довольно значительно растворим в воде, сернобаритовая соль чрезвычайно мало растворима, а серностронциановая занимает средину между ними (ч. I, стр. 153). Переработка сернобаритовой соли в другие соединения барита производится посредством восстановления.[1] Подобно сернонатровой и серноизвестковой солям тяжелый шпат, при накаливании с углем, выделяет кислород, содержащийся в соли, и образует сернистый барий. Для получения его как в лаборатории, так и в технике обыкновенно природный тяжелый шпат подвергают возможному измельчению и потом смешивают не только с углем, но еще с каким-нибудь углеродистым веществом, например, с тестом (в лабораториях) и с смолою, чтобы получить шарики или комки, содержащие однородную смесь углеродистого вещества и тяжелого шпата. Такие комки первоначально высушивают и прокаливают, чтобы обуглить вещества, в них находящиеся, а потом подвергают действию сильного жара, при котором углерод отнимает кислород от сернобаритовой соли, образуя при этом окись углерода и сернистый барий: $BaSO^4 + 4C = BaS + 4CO$. Сернистый барий, при этом получающийся, нелетуч, а окись углерода улетучивается, а потому в остатке от прокаливания получают смесь сернистого бария с оставшимся углем и не изменившейся сернобаритовой солью. Такую смесь обрабатывают водою, в которой сернистый барий растворим (отчасти при растворении выделяется сернистый водород, образуя чрез это отчасти водную окись бария). Таким образом

[1] При нагревании с растворами KHO и K^2CO^3 она дает BaH^2O^2 и $BaCO^3$, но разложение неполно.

получается в растворе сернистый барий, а этот последний при действии соляной кислоты образует хлористый барий, причем выделяется вся сера в виде газообразного сернистого водорода: $BaS + 2HCl = BaCl^2 + H^2S$. Таким образом сернобаритовая соль превращается в хлористый барий. Для этой же цели пользуются иногда и другими приемами. Получают сперва измельченную сернобаритовую соль, а потом ее прокаливают с каменным углем и хлористым марганцем, составляющим остаток от добывания хлора (ч. I, стр. 695). Такое прокаливание производят в отражательных печах при постоянном перемешивании подобно тому, как это производится при добыче соды. Масса, постепенно нагреваясь, становится полужидкой, и, когда она выделяет окись углерода, прокаливание прекращают. При этом прокаливании происходит следующее двойное разложение: сперва углерод отнимает кислород от сернобаритовой соли и дает сернистый барий BaS, который вступает в двойное разложение с хлористым марганцем $MnCl^2$, образуя сернистый марганец MnS, в воде нерастворимый, и растворимый хлористый барий $BaCl^2$. Полученная масса при обработке водой дает остаток сернистого марганца, а в раствор переходит $BaCl^2$. Раствор этого последнего весьма легко получается чистым, потому что многие посторонние подмеси, например железо, остаются вместе с марганцем в нерастворимой части. Раствор хлористого бария, приготовленный таким образом, чаще всего употребляется для получения сернобаритовой соли, осаждающейся посредством серной кислоты, причем вновь образуется порошкообразная сернобаритовая соль, характеризующаяся тем, что она не изменяется большинством химических деятелей, нерастворима в воде, не растворяется в кислотах, а изменяется разве в водяном растворе продолжительным действием щелочей и раствора углещелочных солей (с содой, например, при продолжительном кипячении раствора дает углебаритовую соль). Вследствие этого, таким образом полученная искусственная сернобаритовая соль составляет прочную краску, употребляемую вместо свинцовых белил. Баритовые белила отличаются большим постоянством, они не изменяются от влияния многих веществ и газов, которые изменяют свинцовые белила (особенно H^2S), отчего они и получили название постоянных белил (blanc fixe). Хлористый барий, получающийся выше описанным способом — двойным разложением с крепким раствором селитры, дает азотнобаритовую соль, эта последняя дает окись бария и т. д., так что сернобаритовая соль может служить для получения всех других соединений бария. Серностронциановая соль

$SrSO^4$ очень сходна с баритовой солью, находится в природе под именем *целестина*.

Что касается до самих **металлов**, то ни барий, ни стронций не изучены достаточно хорошо. Известно, впрочем, что окись бария разлагается при накаливании с калием, а хлористый барий разлагается действием тока, образуя металлический барий. То же относится и до соединений стронция. Оба металла растворяются в ртути и нелетучи, повидимому, или, по крайней мере, мало летучи, тяжелее воды (Ba имеет удельный вес 3.6, Sr — 2.5). Оба они разлагают воду при обыкновенной температуре, подобно щелочным металлам. Барий белого цвета, стронций желтого цвета, оба — ковкие металлы. Конечно, в их свойствах при более подробном изучении откроется много сходства с свойствами кальция и даже магния.

Вот все почти, что составляет характеристику этих двух металлов. Важнее всего заметить относительно их солей, что они с трудом дают кислые и основные соли и первые очень непостоянны, притом все металлы этой группы дают только один ряд соляных соединений, отвечающих ясной основной окиси вида RO (см. стр. 50). Что касается до их различия между собою, то оно столь же невелико, как и различие отдельных металлов щелочной группы. Для отличия приходится пользоваться растворимостью некоторых соединений. Так, для отличия стронция от бария пользуются, например, тем, что кремнефтористый барий $SiBaF^6$ и хромобаритовая соль $BaCrO^4$ нерастворимы в воде, тогда как соответственные соли стронция и кальция в воде растворимы. Поэтому растворы кремнефтористоводородной кислоты H^2SiF^6 и хромовокалиевой соли K^2CrO^4 осаждают соли бария. Для отделения кальция и стронция пользуются тем, что азотноизвестковая соль растворима в спирте, тогда как азотностронциановая соль не имеет этого свойства, притом открыть стронциан весьма легко по тому красному окрашиванию, которое он сообщает пламени, а также по тому, что раствор серноизвестковой соли в воде не осаждает известковых солей, а производит в солях барита и стронциана осадок сернобаритовой или стронциановой соли, потому что они гораздо менее растворимы в воде, чем серноизвестковая соль. От магния же отделить и отличить описываемые металлы весьма легко на основании, например, того, что серномагнезиальная соль легко растворима и притом аммиачные соли препятствуют осаждению магнезиальных солей, тогда как они не препятствуют осаждению описываемых металлов. При этом можно заметить также и то, что едкие щелочи, осаждающие вполне

магнезию, не осаждают ни барита, ни стронциана, а известь осаждают только в крепких растворах и то не вполне, из слабых же растворов вовсе не выделяют (если не содержат R^2CO^3).

Как в разряде щелочных металлов мы видели близкие между собой по свойствам металлы калий, рубидий и цезий и, кроме них, два металла с меньшим паем, а именно, натрий и литий, представляющие уже некоторые особые характерные свойства, так точно в разряде щелочноземельных металлов, кроме кальция, стронция и бария, мы находим магний и еще металл бериллий, или глиций. Относительно величины атомного веса он стоит в таком же положении в ряду описываемых металлов, в каком стоит литий в разряде щелочных металлов, потому что пай бериллия равен BE = Gi = = 9.4. Пай этот более пая лития (7), как пай магния (24) более пая натрия (23), кальция (40) более, чем калия (39), и т. д. Получил бериллий свое название потому, что находится в минерале берилле. Его называют также глицием (от греческого слова сладкий), потому что соли его имеют сладковатый вкус. Он находится в берилле, аквамарине, изумруде и других минералах, окрашенных чаще всего в зеленый цвет, прозрачных, иногда являющихся в значительных массах, но вообще сравнительно весьма редко, а в состоянии прозрачных кристаллов образует драгоценные камни или минералы, употребляющиеся для украшения. Состав берилла, изумруда и смарагда есть следующий: $Al^2O^33BeO6SiO^2$. Из бериллов известны преимущественно наши сибирские и бразильские. Удельный вес берилла около 2.7. Другой минерал, в котором находится также окись глиция, называется эвклазом. Этот минерал имеет удельный вес около 3.1. Он находится в Бразилии, составлен подобно бериллу, хотя отношение в количестве окислов другое, чем для берилла, и сверх того в нем содержится вода: $Al^2O^32BeO2SiO^2H^2O$. Наконец, берилловая окись найдена в хризоберилле, содержащем, кроме окиси глиция, окись алюминия и небольшое только количество других окислов. Находится как у нас на Урале, так и в Бразилии и на Цейлоне. В немногих только других видах и то редко найдены соединения глиция, так что он принадлежит к разряду элементов редких, являющихся в немногих кристаллических минералах. Окись глиция в своих соединениях представляет сходство с окисью алюминия в такой же мере, в какой окись лития сходна с окисью магния. Оттого немудрено, что ее долгое время смешивали с глиноземом и придавали ей состав окиси алюминия, Be^2O^3 (Be тогда = 14.1). Действительно окись глиция, подобно окиси алюминия, осаждается из раствора своих солей щелочами в виде студенистого осадка водной окиси BeH^2O^2, растворимой в избытке едкого кали и натра, как глинозем.[1] Это составляет ясное отличие этой окиси от вышеописанных гидратов щелочноземельных металлов. Это подобно тому, что нерастворимость углелитиевой соли составляет отличие лития от других щелочных металлов. Другим характеристическим признаком окиси глиция в ее солях служит то, что они дают с едким аммиаком студенистый осадок, растворимый в избытке углеаммиачной соли, подобно осадку магнезии, чем окись глиция и отличается от окиси алюминия. В отличие от последнего металла сернобериллиевая соль не дает с сернокалиевой солью квасцов, легко образует угольную соль, нерастворимую в воде и сходную во многих отношениях с углемаг-

[1] Эта же реакция может служить и для отличия, и отделения от глинозема, потому что разбавленный водой щелочной раствор при кипячении выделяет водную окись бериллия, а не выделяет глинозема.

незиальной солью. Сернобериллиевая соль отличается значительною растворимостью, а именно: при обыкновенной температуре она растворяется в равном весе воды,[1] из растворов хорошо кристаллизуется и не изменяется на воздухе. При накаливании она оставляет окись бериллия, которая после самого продолжительного накаливания может быть вновь растворена в серной кислоте, тогда как при подобной обработке серноглиноземная соль оставляет окись алюминия, уже неспособную потом растворяться в кислотах. За немногими исключениями соли глиция весьма трудно кристаллизуются и значительно сходствуют с солями магния; так, например, хлористый глиций сходен с хлористым магнием. В безводном состоянии он летуч, а в водном разлагается подобно этому последнему, выделяя соляную кислоту. Из водных растворов хлористый глиций выделяется с содержанием кристаллизационной воды. Посредством хлористого глиция Вёлер получил металлический бериллий, действуя на него калием, подобно тому как получается магний. Металлический глиций имеет удельный вес 2.1, весьма тугоплавок, а именно плавится при температуре еще высшей, чем серебро, с которым сходен своим белым цветом и металлическим блеском. Характеризуется тем, что весьма трудно окисляется и даже в окислительном пламени паяльной трубки только с поверхности покрывается слоем окиси. Он не горит даже в чистом кислороде. Он не разлагает также и воды ни при обыкновенной температуре, ни при температуре красного каления, но хлористоводородный газ при слабом нагревании разлагается им с выделением водорода и значительного количества тепла. Даже слабая соляная кислота при обыкновенной температуре производит то же самое. Так же легко бериллий действует на серную кислоту, но замечательно, что ни слабая, ни крепкая азотная кислота не действует на бериллий, который, повидимому, особенно хорошо сопротивляется окислительным средствам. Едкое кали действует на глиций, как на алюминий, выделяя водород и растворяя металл, но аммиак не имеет на него действия. Эти свойства металлического глиция выделяют его, повидимому, из ряда других описываемых нами металлов, но если мы сличим свойства кальция, магния и бериллия, то увидим, что магний занимает середину между остальными двумя металлами. Тогда как кальций весьма легко разлагает воду, магний производит это с трудом, а бериллий вовсе этого не производит. Характернее всего, что и в ряду щелочных металлов мы имеем литий, обладающий, повидимому, меньшим сродством к кислороду и меньшим паем, тогда как в ряду щелочноземельных металлов эти свойства замечаются ясно развитыми у бериллия. Это сходно с тем, что в ряду галоидов мы видели фтор, отличающийся отсутствием способности давать соединения с кислородом, что замечается во всех остальных галоидах. Бериллий мы относим к разряду щелочноземельных металлов и придаем его окиси формулу, свойственную окислам этих металлов, т. е. BeO, как это давно сделал наш русский исследователь соединений этого металла, Авдеев, который сличил соединения глиция с соединениями магния и устранил прежде господствовавшее мнение о сходстве состава окиси глиция с окисью алюминия, доказавши для этого, что серноглициновая соль представляет больше сходства с серномагнезиальной солью, чем с сернoглиноземной солью. Сходство серноглициновой соли с серномагнезиальной выражается особенно ясно в том, что обе они удерживают весьма энергично последний пай кристаллизационной воды, обе дают с сернощелочными солями двойные соли, содержащие в два раза более; а не в четыре раза более (как для квасцов, т. е. глинозема) серной кислоты, чем во взя-

[1] Так и следует по величине пая глиция, сравнивая растворимость солей магния, кальция и бария.

той сернощелочной соли, притом эти соли изоморфны с солями, образованными магнием и сходными с ним металлами (о чем скажем в следующих главах). Этим нарушается сходство глиция с алюминием.

Выводы. К группе щелочноземельных металлов относятся Be = 9.4, Mg = 24, Ca = 40, Sr = 87.6 и Ba = 137. Это металлы легкие, получаются из галоидных соединений при накаливании с Na или K, соединяясь с кислородом, дают один основной окисел вида RO, не дающий легко ни кислых, ни основных солей. Соли RCO^3 нерастворимы, RCl^2, RN^2O^6 растворимы, соли RSO^4 тем нерастворимее в воде, чем выше пай, так что $BeSO^4$ очень легко, а $BaSO^4$ очень трудно растворяется в воде.

Гидраты окислов RH^2O^2 суть щелочи, насыщающие кислоты, они тем энергичнее и растворимее, чем выше пай металла, так что BeH^2O^2 нерастворима в воде, при накаливании выделяет H^2O, соли ее, например, $BeCO^3$, $BeSO^4$, разлагаются в жару легко, оставляя окись, тогда как BaH^2O^2 легко растворима, в жару ни сама, ни $BaCO^3$, $BaSO^4$ не разлагаются.

Азотнокислые соли RN^2O^6 при накаливании оставляют окись RO. Окись бария, при накаливании, поглощая кислород, дает перекись BaO^2. Окиси Be, Mg, Ca получаются при накаливании угольных солей. Окиси с водой дают гидраты.

Mg и Ca находятся в почве и растениях, в кремнеземистых соединениях и, как и Ba и Sr, в виде солей RCO^3 и RSO^4.

Угольные соли растворимы в воде, содержащей угольную кислоту, с другими кислотами выделяют CO^2, между собой изоморфны. $CaCO^3$ является в ромбической и ромбоэдрической системах.

Магнезиальные соли легко дают двойные растворимые соединения с аммиачными солями.

$MgSO^4$ из растворов выделяется с 12, 7, 6... паями воды, последний пай сильно удерживает, с сернощелочными солями дает двойные соли $R^2SO^4MgSO^46H^2O$.

Из растворов $MgCO^3$ легко выделяется в виде основных солей.

Пятая глава

ЦИНК И КАДМИЙ

(Индий, цериты и гадолиниты)

В предыдущей главе мы познакомились с настоящими металлами щелочных земель и их соединениями. Но есть значительное количество других металлов, которые способны давать окислы и другие соединения, подобные во многих отношениях соответственным соединениям описанных металлов. Их, однако, нередко выделяют далеко от металлов щелочных земель по той причине, что некоторые из них представляют в своих окислах сравнительно слабые основания, другие же образуют в свободном состоянии металлы, не действующие на воду при обыкновенной температуре, хотя и способны разлагать воду при высокой температуре. Некоторые из этого рода металлов встречаются даже в природе в соединениях совершенно другого разряда, чем вышеописанные нами. Так, например, многие из этих металлов находятся в природе в виде нерастворимых сернистых соединений, тогда как соответственные соединения описанной группы растворимы в воде, изменяются ею так легко, что нельзя и думать их найти готовыми и неизмененными в природе. Металлы этого рода встречаются иногда также и в виде окислов, обладающих уже меньшей энергиею относительно кислот, встречающихся в природе, и некоторые из них употребляются даже в общежитии в состоянии самих металлов, тогда как настоящие щелочноземельные металлы негодны для этого по своей легкой окисляемости. Упоминаемые металлы относят нередко к группе **тяжелых** или **рудных** металлов. Тяжелыми их называют потому, что они представляют высший удельный вес, нежели предыдущие металлы, а рудными потому, что некоторые их соединения, преимущественно кислородные и сернистые, встречающиеся в природе, вырабатываются из пластов и жил,

в которых они встречаются как руды, для выплавки или извлечения из них самих металлов. Однако эти отличительные признаки и та разница в свойствах металлов, какая существует по отношению к предшествующим металлам, не дает права отрывать их от предыдущих металлов, потому что, как мы сейчас и покажем, многие из этих металлов обладают в своих соединениях совершенно ясным сходством с соединениями некоторых щелочноземельных металлов. Степень сходства для различных металлов этого рода, однако, весьма различна. Мера сходства двух элементов определяется сравнением свойств соответственных их соединений, способностью их давать соединения известного атомного состава, соотношением в растворимости соответственных соединений и т. д., чему мы видели уже примеры в двух группах металлов, рассмотренных нами. Так, металлы, сходные со щелочноземельными, дают, как и они, основные окислы состава RO, их угольные соли нерастворимы в воде и т. д.

Наиболее же важным и доказательным методом для открытия сходства соединений двух различных элементов служит поныне **изоморфизм**. Изоморфными телами, как мы говорили в прошлой главе, называются такие, которые при одинаковом числе и свойстве атомов представляют сходство в химических реакциях, близость в свойствах и одинаковую или чрезвычайно близкую кристаллическую форму; в них входят часто некоторые общие элементы, из чего заключают, что и остальные (различные элементы) представляют, если не тожество, то по крайней мере сходство. Примеры этого уже многочисленны в предыдущем изложении. Достаточно припомнить, например, что соединения щелочных металлов с галоидами, содержащие по одному атому щелочного металла и галоида, в кристаллическом виде все принадлежат к правильной системе, являются октаэдрами или кубами, но всегда (когда не содержат кристаллизационной воды) в форме одной и той же системы. Таковы, например, NaCl, KCl, KJ, RbCl и др. Азотнокислые соли рубидия и цезия являются в таких же безводных кристаллах, в каких является и азотнокалиевая соль. Углекислые соли щелочноземельных металлов представляют изоморфизм с углеизвестковой солью, т. е. являются или в формах, сходных с известковым шпатом, или являются в ромбической системе, в кристаллах, сходственных с аррагонитом. Мало этого: $NaNO^3$ кристаллизуется ромбоэдрами, близкими к ромбоэдрам $CaCO^3$, а KNO^3 является в форме аррагонита $CaCO^3$, и число атомов в обоих родах солей сходно: они заключают по 1 атому металла (K, Na, Ca),

по 1 атому металлоида (C, N) и по 3 пая кислорода. Сходство форм здесь, очевидно, совпадает со сходством атомного состава. Но здесь нет большой близости свойств, как нам известно из описания поименованных солей. Очевидно, что $CaCO^3$ ближе к $MgCO^3$, чем к $NaNO^3$, хотя формы их и одинаково близки между собой. Не одна близость форм (гомеоморфизм) при сходстве состава характеризует изоморфные тела, вполне близкие между собой, но также и способность вступать в сходные реакции, чего нет в RNO^3 и RCO^3. Важнейшим, наиболее несомненным способом суждения об полном изоморфизме, т. е. положительном сходстве двух соединений, служит то свойство таких соединений, по которому они способны выделяться из растворов в однородных **кристаллах, содержащих** самые **разнообразные отношения** между количествами содержащихся в кристаллах сходных тел. Эти количества, повидимому, не находятся в зависимости от частичных, или атомных весов и если управляются какими-либо законами, то сходными с теми, какие относятся до неопределенных химических соединений. Это будет ясно из следующих примеров: хлористый калий и азотнокалиевая или сернокалиевая соль не изоморфны между собой, составлены в атомном отношении различным образом. Если эти соли получить в однородном растворе и такой раствор выпаривать, то выделятся отдельные кристаллы каждой из этих солей, в той кристаллической форме, какая свойственна каждой из них. В кристаллах не будет содержаться смеси двух солей. Но если мы смешаем раствор хлористого калия и хлористого натрия, то при известном отношении этих веществ будут получаться кристаллы, содержащие в себе одновременно оба эти вещества, но, однако, при значительном содержании обеих солей раствор, насыщенный при высокой температуре, при испарении воды будет выделять только хлористый натрий, а при охлаждении насыщенного раствора только хлористый калий. В первом будет очень мало хлористого калия, а в последнем будет очень мало хлористого натрия.[1] Но если взять,

[1] Причину этого различия, какое наблюдается в разных одноформенных телах, относительно их способности образовать изоморфные смеси, не должно искать в различии их объемного состава, как утверждают многие вместе с Коппом. Объемы частиц (см. гл. 6 и ч. I, стр. 758, 759) находятся делением веса частицы на плотность таких изоморфов, которые дают смеси, между собой не ближе, чем объемы тех, которые не дают смеси, например, $MgCO^3$ пай 84, плотность 3.06, объем 27, для $CaCO^3$ в форме шпата объем = 37, в форме арагонита = 33, для $SrCO^3 = 41$, для $BaCO^3 = 46$; т. е. для этих близких изоморфов с увеличением пая объем увеличивается. То же заметим, если сравним в этом отношении NaCl (объем

например, смесь растворов азотнобаритовой и азотностронциановой солей, то при испарении растворов их нельзя отделить друг от друга, несмотря на довольно значительную разность в растворимости этих солей. Так и в природе встречаются углемагнезиальная соль, изоморфная с углеизвестковой солью, вместе с этой последней и именно нередко в кристаллических формах, промежуточных между соответственными формами известкового и магнезиального шпатов. Угол ромбоэдра таких известковомагнезиальных шпатов представляет величину, промежуточную между углами, принадлежащими обоим шпатам в отдельности. Некоторые из таких **изоморфных солей** известкового и магнезиального шпатов являются в хороших кристаллах и в последнем случае нередко между количествами составных начал существует пайное отношение, например $CaCO^3MgCO^3$, в других же случаях, особенно при отсутствии ясной кристаллизации (в доломитах) такого простого пайного отношения не замечается, как и во многих искусственных изоморфных смесях. В таком случае придают веществу формулу следующего вида, например для шпатов RCO^3, где $R = Mg$, Ca и где могут быть Fe, Mg и другие. Это значит, что часть Ca заменяется частью Mg или другого металла. Лучшим примером изоморфизма и выделения из растворов изоморфных соединений служат, так называемые, квасцы, т. е. хорошо кристаллизующиеся с водой двойные сернокислые соли глинозема (или изоморфных ему окислов) и щелочей. Если серноглиноземную соль смешаем с сернокалиевой солью, то выделятся квасцы, имеющие состав $KAlS^2O^812H^2O$. При употреблении сернонатровой и сернокислой аммиачной солей, а также и сернорубидиевой соли получатся квасцы, имеющие состав $RAlS^2O^812H^2O$. Должно заметить, что все они не только кристаллизуются в формах правильной системы, но и содержат одинаковое атомное количество кристаллизационной воды ($12H^2O$). Сверх того, если смешать растворы поташных и натровых или аммиачных ($NH^4AlS^2O^812H^2O$) квасцов, то в выделяющихся кристаллах будут разнообразные отношения между количествами взятых щелочей и не получится отдельных кристаллов квасцов того или другого рода: в каждом отдельном кристалле будут содержаться и калий, и натрий, и аммоний, если они все вместе находились в виде квасцов в растворе. Мало этого,

---

частицы = 27) с KCl (объем = 37) или Na^2SO^4 (объем = 55) с K^2SO^4 (объем = 66), или $NaNO^3 = 38$, с $KNO^3 = 48$, хотя последние менее, чем первые, способны давать изоморфные смеси. Очевидно, что причину изоморфизма нельзя объяснить близостью частичных объемов.

если взять кристалл поташных квасцов и погрузить его в раствор, способный выделять натровые квасцы, то кристалл поташных квасцов будет продолжать расти и увеличиваться в таком растворе, т. е. на плоскостях, ограничивающих кристалл поташных квасцов, будут отлагаться слои натровых квасцов. Кристаллы поташных квасцов будут продолжать расти в растворе натровых или аммиачных квасцов. В кристаллах, содержащих смесь разных изоморфных веществ, нередко нельзя найти какого-либо атомного отношения между количествами составляющих веществ, так что изоморфные смешения должно отнести к разряду **неопределенных химических соединений**, потому что здесь может образоваться совершенно однородное вещество, в котором нельзя наблюдать, как и в растворах, определенного отношения или состава, определяемого законами кратных отношений и паев.[1] Если к сернокалиевой соли прибавить вместо серноглиноземной соли серномагнезиальной соли, то при испарении раствора также выделится двойная соль (стр. 141) $K^2MgS^2O^8 6H^2O$, но в такой двойной соли и отношение составных частей по количеству металлов и кислорода (в квасцах на 2 атома металла два раза группа SO^4, а здесь на 3 пая металлов), и кристаллическая форма, и количество кристаллизационной воды — совсем другие, чем для квасцов, и такая двойная соль с квасцами вовсе не изоморфна и не способна с ними образовать изоморфной кристаллической смеси. Из этого должно заключить, что глинозем и магнезия хотя и сходны между собой, однако не изоморфны и хотя они дают отчасти подобные двойные соли, но эти последние не сходственны между собой в атомном отношении. Это и выражается в химической формуле тем, что глинозем, или окись алюминия представляется составленной из 2 паев металла и 3 паев кислорода, тогда как магнезия содержит 1 пай металла и 1 пай кислорода. Двойная соль магнезии и кали $K^2SO^4MgSO^4 6H^2O$ образована соединением пайных количеств обеих окисей, так что 1 частица серномагнезиальной соли соединена здесь с 1 частицей сернокалиевой соли; здесь будет та разница от квасцов, что в этих последних на 2 пая серной кислоты $2H^2SO^4$ находится 1 пай калия, тогда как в этой соли находится на

[1] Этот предмет, однако, требует более полной разработки. При изоморном смешении в хорошо образованных кристаллах часто замечается атомное отношение составных начал. Вероятно этот случай неопределенных соединений подходит под те общие законы, которые управляют образованием сплавов и кремнеземистых соединений, о чем будет речь в следующих главах.

2 пая элементов серной кислоты уже 2 пая калия. Таким образом, если бы мы получили из данного металла сернокислую соль, смешали бы ее с сернокалиевой солью и получили двойную соль, то по составу этой соли до некоторой степени можно было бы судить об аналогии данного металла с алюминием или магнием или об отсутствии такой аналогии. Представим себе, что металл оказался бы сходным с магнием, тогда мы можем убедиться в справедливости этого заключения следующим образом: возьмем сернокислую соль этого металла и смешаем раствор ее с сернокислой солью магнезии. При испарении может выделиться изоморфная смесь, заключающая в себе соль взятого металла и соль магния. Если это случится, то данный металл представляет несомненное сходство с магнием. Таков, например, в действительности глиций или бериллий: он не образует квасцов, а образует с сернокалиевой солью двойную соль, составленную совершенно подобно тому, как составлена соответственная магнезиальная соль. Мы уже видели в предшествующей главе, что весь характер бериллия и его соединений оправдывает то сходство его с магнием, которое может быть указано и посредством изоморфизма, и мы увидим впоследствии, что в огромном большинстве случаев сходственные по характеру элементы в сходно составленных своих соединениях изоморфны, именно таким образом, что представляют не только одинаковую кристаллическую форму, одинаковую степень соединения с кристаллизационной водой, но и способны вместе с тем выделяться из растворов в так называемых изоморфных смесях. Поэтому можем делать из наблюдений над изоморфизмом обратное заключение: **по изоморфизму судить о сходстве атомного состава**, что и составляет один из тех приемов, каким установлен в химии состав очень большого числа химических соединений, как мы увидим немало тому примеров в дальнейшем изложении. Теперь же мы остановились над этим предметом для того, чтобы иметь право на основании наблюденных случаев изоморфизма отнести некоторые из металлов к разряду сходных с металлами щелочных земель. Притом некоторые из таких металлов более приближаются по свойствам к магнию, другие к барию, как к двум более известным крайним членам группы щелочноземельных металлов. В особенности значительное число металлов в соответственных окислах представляет сходство с магнезией и магнезиальными соединениями. Над этими-то металлами мы прежде всего и остановимся. Сперва укажем на те, которые представляют несомненное и совершенно явственное сходство с маг-

нием (Zn, Cd), потом на те, у которых сходство более отдаленное (Cu в солях окиси, Fe, Mn, Co, Ni в солях закиси), а впоследствии уже перейдем к таким металлам, которые представляют преимущественно сходство с барием (Pb).

К разряду металлов, ближе всего сходственных с магнием, относятся прежде всего **цинк и кадмий.** В этом можно убедиться по изоморфизму большого числа магнезиальных солей с цинковыми и кадмиевыми солями. Так, например, серноцинковая соль не только кристаллизуется с 7 паями воды, $ZnSO^47H^2O$, как и серномагнезиальная соль, не только, как она, трудно теряет последний пай кристаллизационной воды и при высоких температурах кристаллизуется с меньшим количеством воды, как $MgSO^4$, но так же образует с серно-калиевой солью двойное соединение, содержащее 6 паев кристаллизационной воды, как и соответственная соль магния. Смесь солей цинка и магнезии кристаллизацией не отделяется, так что в изоморфизме цинка и магния нет никакого сомнения. Притом цинк так же летуч, как и магний. Хлористый цинк так же разлагается водой, как и хлористый магний, соединяется с NH^4Cl, KCl и др. в двойные соли. Словом, сходство между цинком и магнием, в особенности, когда оба находятся в растворах, так велико, что, конечно, превышает сходство, существующее между магнием и кальцием. Но при этом и различие в некоторых соединениях этих металлов поразительно велико, как видно будет тотчас из описания самого цинка и его соединений.

Цинк встречается в природе преимущественно в соединении с серой, образуя, так называемую, **цинковую обманку,** ZnS. Она находится иногда большими массами, нередко окристаллованными в кубы, обыкновенно едва прозрачна, имеет металлический блеск, хотя не столь ясно развитый, как в многих других природных сернистых металлах, с которыми мы впоследствии познакомимся. Другая форма, в которой является цинк и преимущественно вырабатывается для применения, это есть углецинковая соль $ZnCO^3$ и кремнеземистое соединение окиси цинка $Zn^2SiO^4H^2O$. Смесь их известна под именем **галмея** и в этих последних формах окись цинка подобна тем формам, в которых встречается магний в природе.

Цинк, впрочем, несравненно реже магния и если имеет довольно значительную известность, то это только потому, что превращается из своих руд в металл, находящий непосредственное применение во многих случаях практики. Металлический цинк (или шпиаутер, как его иногда называют в тех-

нике) получается большей частью из своих кислородных руд, т. е. из галмея, находящегося иногда целыми пластами, например, в Польше, Галиции, в некоторых местах по берегам Рейна, в значительных массах в Бельгии и Англии. У нас не найдено значительных месторождений цинка, в центральных местностях России, а потому мы пользуемся привозным цинком. В Швеции еще в XV столетии перерабатывали бельгийский галмей в сплав цинка с медью (латунь или желтая медь) и из галмея Парацельз получил цинк, но техническая добыча самого металла, известного издавна в Китае, в Европе началась только с 1807 г., в Бельгии, когда аббат Дони открыл, что цинк летуч. С тех пор она возросла до производства 150 млн кг в год в одной Европе (около 9 млн пудов). Около половины этого количества добывается в Германии, преимущественно в Силезии.

Переработка цинковых соединений на металлический цинк совершается чрезвычайно легко, по сравнению с теми способами, какими извлекаются вышеописанные нами металлы, потому что окись цинка, в которую переводят все другие цинковые соединения, весьма легко восстановляется в металлический цинк посредством угля. Окись цинка с углем при краснокалильном жаре дает металлический цинк и окись углерода: $ZnO + C = Zn + CO$. Металлический цинк при этом получается в раздробленном состоянии и притом нечистый, а с подмесью других металлов, вместе с ним восстановляющихся. Способ, которым его обыкновенно выделяют из получающейся массы, основывается на летучести цинка. В белокалильном жару цинк **превращается в пар**, и если такой пар собрать и охладить, то получается цинк уже только с небольшим количеством подмесей, механически увлеченных струей выделяющихся паров цинка. Всю операцию производят в глиняных ретортах, изображенных на прилагаемом рисунке. В пространство *R* помещается измельченная смесь руды и угля,[1] и вся эта реторта вмазывается[2] в печь, отапливаемую каменным углем и дающую сильный жар. Пары цинка и газы, образующиеся при реакции, выделяются посредством трубки *a*, спускаются по нисходящей трубке и проводятся в пространство, в котором пары охлаждаются.[3] Они не будут

---

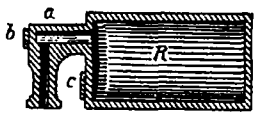
[1] Смесь вводят чрез отверстие, затыкаемое потом пробкой *c*.

[2] А именно до 10 реторт в одну печь, в которой расходуется на каждый килограмм цинка до 5 кило каменного угля.

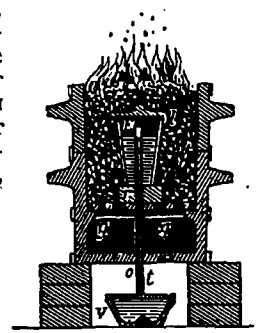
[3] Часть паров цинка и CO, выходящих из реторты, обыкновенно зажигают, чтобы нагреть шейку *ab* — иначе в ней застынет цинк. Под отверстием этой шейки находится ящик, куда стекает сгущенный цинк.

при этом приходить в прикосновение с воздухом, потому что в шейке реторты находится газообразная окись углерода, развивающаяся с парами цинка, и потому цинк не будет окисляться, а иначе его пары на воздухе вполне горят, превращаясь в окись цинка. Пары цинка, быстро взошедши в холодное пространство, сгущаясь, образуют порошкообразный цинк, или цинковый порошок. Но когда шейка реторты *ab* нагревается, то цинк получается в жидком виде и стекает на дно приемника в сплавленном состоянии, откуда и выливается в форме плит, в которых и поступает чаще всего в продажу.

Продажный цинк обыкновенно нечист, содержит в себе подмесь угольных частиц, увлеченных вместе с парами, а также железа и других металлов, увлекаемых вместе с парами, хотя они не летучи. Это зависит от быстроты перегонки, которая требуется для выгодности производства. Если желают получить из продажного цинка более чистый, то его подвергают новой перегонке,



Фиг. 9. Глиняная реторта для получения цинка перегонкой.



Фиг. 10. Перегонка цинка в тигле, помещенном в горн. *oc* — трубка, по которой идут пары и где они сгущаются. [1/20].

что производится в лабораториях посредством нагревания цинка в тигле, чрез дно которого проходит трубка. В тигле помещается металл, и крышка плотно примазывается, так что образующимся при нагревании металлического цинка парам есть только один выход чрез вмазанную в дно тигля трубку. По этой-то трубке пары цинка и спускаются. В этой же трубке они превращаются в жидкость, которая стекает в подставленный под нижнее отверстие трубки приемник. Такой очищенный цинк обыкновенно вновь сплавляется и отливается в палочки, и в этом виде он нередко употребляется для физических и химических исследований там, где требуется более чистый цинк. Впрочем, такой цинк хотя и однороден, но, однако, содержит еще некоторые подмеси, для отделения которых требуется уже получить какое-либо чистое цинковое соединение, превратить в углецинковую соль и эту последнюю подвергать перегонке с углем. Тогда получится чистый металл, если первоначальная соль была лишена всех других металлических подмесей.

Металлический цинк имеет синевато-белый цвет; блеск его сравнительно с многими другими металлами незначителен. В сплавленных массах он представляет пластинчатое сложе-

ние. Удельный вес его около 7, именно изменяется от 6.8 до 7.2, смотря по степени сжатия (например ковки, прокатывания и т. п.), которым он был подвергнут. При той твердости, которою он обладает, он, однако же, значительно гибок. Оттого при обработке напилком, он засоряет последний. Его ковкость весьма значительна, если он чист, но в обыкновенном нечистом состоянии, в котором он находится в продаже, при обыкновенной температуре его нет возможности плющить, потому что он легко рвется. Но при 100° он весьма легко подвергается всем подобного рода операциям и тогда легко вытягивается и в проволоку, и в листы.[1] Немного выше 100° он опять уже становится хрупким, при 200° цинк даже можно истолочь в порошок, до того теряется в нем связность частиц. Он плавится при 500° и перегоняется при температуре 1035°. Значительное расширение этого металла по отношению к другим металлам не позволяет его спаивать с ними, потому что при изменении температуры от различной степени расширения на местах спая происходят разрывы.

По своим химическим свойствам цинк походит во многих отношениях на магний (а также на железо), но в отличие от него и некоторых других металлов не изменяется вовсе на воздухе, так что в обыкновенном сухом воздухе может сохранять довольно долго свой блеск. Даже в сильно влажном воздухе он ржавеет только весьма незначительно и то не вполне. Оттого он пригоден для всех предметов, имеющих прикосновение только с воздухом и чистой водою, от влияния которой при обыкновенной температуре также не изменяется. Оттого цинковые листы могут служить отличным средством для покрышки зданий, и в этом отношении они имеют много преимуществ перед железными листами, чаще всего употребляемыми для этой цели (только в случае пожара цинковые кровли представляют то неудобство, что металл сплавляется, тогда как железо остается в несплавленном состоянии). Столь большое постоянство на воздухе показывает уже сравнительно небольшую энергию сродства по отношению к кислороду и по сравнению с описанными ранее металлами. Действительно, все предыдущие металлы способны отнимать кислород от окиси цинка и восстановлять его из растворов. Они играют по отношению к нему электроположительную роль в гальваническом токе. Но сам он к большинству других

---

[1] В практике цинк для проволоки и листов берется по возможности чистый и его пред вытягиванием сперва подогревают.

металлов играет эту роль, например, по отношению к железу, меди и т. п. Если при обыкновенной температуре цинк представляет металл, почти не обладающий кислородным сродством, зато при прокаливании он окисляется чрезвычайно легко и даже горит на воздухе в состоянии паров. При обыкновенной температуре цинк не разлагает воды, по крайней мере, когда он находится в виде сплавленной сплошной массы. Но уже при температуре 100° цинк разлагает чистую воду; из кислот же он легко вытесняет водород и при обыкновенной температуре, а из щелочей при нагревании. Впрочем, и в этом отношении действие его весьма различно, смотря по степени чистоты. Образованная им окись, однако, очень прочна, сравнительно с окисями многих других тяжелых металлов.

Слабая серная кислота (соответствующая содержанию $SH^2O^48H^2O$) почти вовсе не действует на химически чистый цинк при обыкновенной температуре: даже и более крепкая действует весьма медленно. При повышении температуры, а в особенности при предварительном слабом накаливании цинка так, чтобы его поверхность покрылась легким слоем окиси, химически чистый цинк уже легко действует на серную кислоту. Так, например, 1 см³ цинка в серной кислоте, имеющей состав $SH^2O^46H^2O$, при обыкновенной температуре растворяется в течение 2 часов только в количестве 0.018 г, при 100° растворяется около $3^1/_2$ г цинка. Если сравним с этим медленным действием ту быструю реакцию выделения водорода, какая существует при употреблении продажного цинка, то увидим, как велико здесь влияние тех подмесей, какие находятся в цинке. Каждая частица угля или железа, введенная в массу цинка, так же как и соединение цинка с куском другого электроотрицательного металла, помогает такому растворению, что, конечно, известно читателям из физики. Все кислоты действуют на цинк точно так, как серная кислота, т. е. выделяют водород, но выделяющийся водород может оказывать второстепенное раскислительное действие, если взятая кислота к тому способна, как например азотная, могущая восстановляться в низшие окислы и в аммиак.

Даже при действии самой серной кислоты может существовать подобное же второстепенное действие водорода в момент выделения, именно такой водород, действуя на серную кислоту, может отнимать от нее кислород и может образовать или сернистую кислоту или даже сернистый водород, но они происходят только в малом количестве и то, повидимому, только при нечистом цинке. Медленность действия H^2SO^4 на чистый Zn (и покрытый амальгамою) объясняется тем, что на поверхности металла тогда отлагается слой водорода, препятствующий прикосновению кислоты к металлу.

Действуя на кислоты и выделяя водород, цинк становится на место водорода кислот и образует цинковую соль, совершенно аналогичную с магнезиальными солями, т. е. в них 2 пая водорода кислоты замещаются 1 паем, или атомом цинка. Такое действие цинка на кислоты и образование чрез это цинковых солей препятствует применению его во многих случаях, в особенности для сохранения жидкостей, содержащих или могущих развивать кислоты. Оттого-то цинковые сосуды должно с большой осторож-

постью употреблять для приготовления и сохранения пищи. При сохранении пищи нередко развиваются кислоты, которые с цинком дают соли цинка, а эти последние ядовиты, так что могут производить случаи отравления. Оттого, например, цинковые сосуды не годятся для отстаивания и сохранения молока.

Цинк, как мы сказали, разлагает, хотя очень слабо, воду при температуре кипения, чем приближается уже к магнию, но в том мелком состоянии, т. е. в виде **цинковой пыли**, в котором он получается как побочный продукт при извлечении из цинковых руд, такая способность окисляться в цинке гораздо заметнее развивается. Цинковая пыль, впрочем, не состоит из одного металлического цинка, в ней нередко не более 40% цинка, а остальную массу составляет окись цинка (более $^1/_2$), металлический свинец, кадмий и другие подмеси. Такая цинковая пыль разлагает воду уже при обыкновенной температуре, хотя со слабым выделением водорода. Если цинковую пыль облить слабой серной или соляной кислотой, то окись цинка растворяется в кислотах и остается порошок металлического цинка, составляющий весьма энергическое восстановляющее вещество. Такая цинковая пыль во многих случаях может заменить даже столь сильное восстановляющее вещество, как натрий, перед которым представляет многие преимущества относительно удобства обращения, потому что на воздухе в хорошо закрытом сосуде она не изменяется, конечно, если не будет доступа влажности. Столь ясно замечаемое для цинка различие по степени его чистоты и измельченности, а также многократно замеченное различие относительно быстроты действия между таким цинком, которого поверхность растравлена кислотой, и таким, который уплотнен ковкой и прокаткой, — эти степени различия весьма важно заметить для суждения о том, что относительная мера энергии элемента не может быть определена ни быстротою, с которой он вступает в реакции, ни даже, иногда, температурой, потребной для начала реакции. Простое механическое измельчение уже имеет в этом отношении не малое влияние. Оттого, хотя цинк и медленнее окисляется, чем магний, но, однако же, представляет в этом отношении полное сходство с ним, и различия относительно действия кислорода на эти металлы в сущности не существует. Если же мы сравним цинк с бериллием, несомненно относящимся к группе щелочноземельных металлов и так же легким, как они, то увидим, что причину различия между магнием и цинком нельзя искать и в большей плотности цинка.

Цинк применяется в практике для отливки некоторых предметов, особенно украшений, также для покрытия железа, которое предохраняется этим способом от окисления (гальванизированное железо), чаще же всего в форме листов и в состоянии сплавов с различными другими металлами, особенно в сплаве с медью, называемом латунью или желтой медью.

Если в состоянии металла цинк сходен уже с магнием, то в состоянии **окиси цинка** ZnO представляет еще более разительное сходство. Окись цинка может быть получена всеми теми способами, какими получается окись магния, т. е. прокаливанием некоторых солей, например углекислой и азотнокислой соли, прокаливанием водной окиси, осаждающейся из растворов, совершенно так же, как и водная окись магния,

окислением металлического цинка и т. п. Чаще всего окись приготовляют этим последним способом, прокаливая цинк в тигле до начала кипения, причем пары цинка воспламеняются и образующаяся окись садится на края тигля в виде белой клочковатой массы, содержащей обыкновенно некоторое количество цинковой пыли. В практике при извлечении цинка из руд получают значительное количество нечистой окиси цинка. Для этого же иногда цинковую обманку обжигают, т. е. накаливают в присутствии воздуха. При этом сера, заключающаяся в ней, окисляется и выделяется в виде сернистого газа, а металл окисляется.

Окись, полученная из цинковой обманки обжиганием, содержит разнообразные подмеси, в ней находящиеся. Для отделения их можно пользоваться следующим способом: полученную окись размельчают и смешивают с водой, а в воду пропускают сернистый газ, образующийся при обжигании обманки. Сернистый газ, обладающий кислыми свойствами, переводит окись цинка в раствор, а именно в состояние двусернистоцинковой соли $ZnSO^3H^2SO^3$, растворимой в воде. Если раствор этой соли выпарить и полученный остаток прокалить, то он выделит сернистый газ и оставит окись цинка, лишенную уже всех тех подмесей, которые при обработке сернистым газом не перешли в раствор. Окись цинка представляет белый легкий порошок (желтое окрашивание зависит от подмеси железа), и только в сильном жару окись цинка получает желтый оттенок, теряющийся при охлаждении. Окись цинка представляет очень мелкий порошок, весьма постоянный и не изменяющийся почти на воздухе, а потому употребляется вместо белил. Чаще всего цинковые белила состоят именно просто из окиси цинка.

Окись цинка и по виду, и по свойствам очень похожа на магнезию и подобно ей растворяется в ничтожно малом количестве воды, а именно, по показаниям Фрезениуса, одна часть этой окиси для растворения требует 55 400 частей воды (по Дальтону, 16 000 [частей] обыкновенной и 36 000 [частей] кипящей воды). Тем не менее, и в таком слабом растворе окись цинка, перешедши, конечно, тогда в гидрат ZnH^2O^2, изменяет лакмусовую бумажку, что показывает довольно значительное развитие основных свойств в этой окиси. В водном состоянии окись цинка получается чрез прибавление к раствору солей цинка едкой щелочи, например: $ZnSO^4 + 2HKO = K^2SO^4 + ZnH^2O^2$. Тогда образуется белый студенистый осадок водной окиси цинка, обладающий способностью растворяться в избытке щелочи, чем ясно отличаются соли цинка от солей магнезии. Это растворение водной окиси цинка в щелочах происходит, конечно, от способности окиси цинка давать, хотя и непрочное, соединение со щелочами, т. е. указывает на то, что окись цинка принадлежит уже отчасти к промежуточным окислам. Окиси вышеописанных металлов этим свойством не

обладают. Способность самого металлического цинка медленно растворяться в едкой щелочи с выделением водорода [1] зависит от образования такого же соединения окиси цинка со щелочами, какое происходит и при растворении окиси его в щелочах.[2] Водная окись цинка растворяется не только в щелочах постоянных, каковы едкое кали и едкий натр, но и в едком аммиаке, чем она и отличается, например, от таких окислов, как глинозем, неспособных в аммиаке растворяться, и чем окись цинка приближается еще более к магнезии, подобно которой способна образовать двойные аммониакальные соли.[3] Так, при пропускании аммиачного газа чрез нагретый насыщенный раствор серноцинковой соли образуются клочковатые зерна соли, заключающей $N^2H^6ZnSO^4$, а оставшаяся жидкость при обыкновенной температуре выделяет прозрачные (выветривающиеся) кристаллы соли $N^4H^{12}ZnSO^44H^2O$, вероятно составленные так: $N^2H^6ZnSO^42NH^4OH2H^2O$. Смесь солей аммиака и цинка дает двойные соли, например, $ZnSO^4 \cdot N^2H^8SO^46H^2O$. Растворяясь в едком аммиаке, водная окись цинка образует, вероятно, соединение, соответственное калийному, а потому Zn растворяется в NH^3.

Окись цинка употребляется не только в медицине и для белил, но и в некоторых других случаях. Так, например, смесь

---

[1] Это растворение облегчается чрез прикосновение с платиной и железом. Безводная окись цинка растворяется с трудом в едких щелочах.

[2] Растворение водной окиси цинка ZnH^2O^2 в едкой щелочи, например в KHO (в крепком растворе), происходит тогда, когда эти гидраты взяты в пайном отношении, а потому должно предполагать, что в растворе образуется соединение $2ZnH^2O^2 + 2KHO - 3H^2O = Zn^2K^2O^3$ или, может быть, $ZnH^2O^2 + KHO - H^2O = ZnKHO^2$. Если такой раствор испарять досуха, то вода извлекает из сплавленного остатка одно едкое кали, как показал Боннэ. Раствор водной окиси цинка в крепкой щелочи выделяет при разбавлении большой массою воды всю почти растворимую окись цинка, а потому в слабых растворах требуется большее количество растворяющей щелочи, чем в крепких растворах. Этот интересный пример влияния массы растворителя достоин более подробного изучения. Если крепкий раствор облить спиртом, то выделяются кристаллы, содержащие ZnK^2O^2, легко растворимые в воде и при кипячении выделяющие соединение $Zn^2K^2O^3$, как утверждает Ло, но Фреми по прибавлении спирта получил только последнее соединение, разлагающееся с водой, на 2ZnO и 2KHO. Очевидно, что недостает точных сведений об этого рода соединениях. То же относится и до большинства других соединений оснований со щелочами, а между тем интерес этих соединений в ряду других солей весьма велик.

[3] Разность здесь та, что магнезия растворяется в аммиачных солях, но не в аммиаке, как окись цинка. Значит для последней образуется аммиачное соединение, растворимое в воде, тогда как для магнезии оно не происходит.

ее с раствором хлористого цинка образует белую краску и очень пластическую массу, могущую заменить, в особенности в смеси с крахмалом, замазку, на которую вода и обыкновенные деятели почти не действуют. Из соединений окиси цинка в технике чаще всего употребляются серноцинковая соль, основная углецинковая соль и **хлористый цинк** $ZnCl^2$. Последний обыкновенно употребляют в виде раствора, прямо растворяя цинк в соляной кислоте, и такой раствор служит в технике очень часто при спаивании металлов. Причина, по которой он употребляется, понятна из свойств хлористого цинка. Хлористый цинк, как само собой понятно, может быть получен также посредством растворения окиси и углекислой соли в соляной кислоте, также прямым соединением хлора с цинком. При выпаривании растворов выделяется сперва соединение с кристаллизационной водой, которое, однако, при дальнейшем нагревании теряет последние следы воды и образует маслообразную массу безводной соли, застывающей при охлаждении. Это вещество плавится при 250° и начинает превращаться в пары только при 400°. Сплавленный хлористый цинк представляет весьма жидкую массу, маслообразных свойств, что и заставляет применять хлористый цинк при спаивании металлов. Спаиванию металлов мешает слой окиси, если он на них появляется, а накаленные металлы легко окисляются, следовательно, трудно спаиваются. Чтобы легко их спаять, спаиваемую поверхность очищают от окиси и проковывают или каким-нибудь образом между сложенными поверхностями вводят припой, т. е. легкоплавкий металл. Но так как для превращения его в жидкое состояние все-таки требуется повышение температуры, то произойдет новая окись, а к окисленной поверхности припой не пристает. Чтобы не произошло окисления, употребляется хлористый цинк. Он при накаливании плавится, прикрывает своим маслянистым слоем металл от доступа воздуха, а если образуется окись, то свободная соляная кислота, находящаяся обыкновенно в хлористом цинке, растворяет образующуюся окись, и таким образом металлическая поверхность спаиваемых металлов сохраняется пригодной для прилипания жидкого припоя, который, застывши потом, и скрепляет спаиваемые вещи. Хлористый цинк обладает большим сродством к воде; он растворим не только в ней, но и в спирте, и разогревается при растворении в воде весьма значительно, подобно хлористому магнию и кальцию. Хлористый цинк способен отнимать воду, не только находящуюся в свободном состоянии, но даже в химическом соединении со многими веществами. Так, например, хлористый цинк употре-

бляют при исследовании органических соединений для отнятия от многих из них элементов воды. В смеси с окисью цинка он образует замечательную твердую массу, находящую применение в практике, например для живописи, не изменяющуюся от действия воды, или для склеивания таких предметов, которые назначены для пребывания в воде. При этом вероятно происходит особое соединение — хлор-окись цинка $ZnCl^2Zn^3O^32H^2O$ ($= Zn^2OCl^22ZnH^2O^2$), образующееся также из раствора $ZnCl^2$ при действии на него небольшого количества аммиака, после продолжительного нагревания полученного осадка с жидкостью. Подмесь аммиачных солей к смеси крепкого раствора хлористого цинка с его окисью делает такую массу не так быстро застывающей и потому наиболее удобною для подобных применений. Влажность и холод не изменяют застывшую массу этого вещества, и она сопротивляется также действию многих сильных кислот и жару 300°, что и делает такую замазку драгоценною во многих случаях. Масса наилучше застывает тогда, когда в хлористом цинке и окиси цинка находится одинаковое весовое количество цинка, а следовательно, она представляет состав Zn^2OCl^2. Для приготовления такой замазки можно брать, конечно, и одну окись цинка, прибавляя к ней надлежащее количество соляной кислоты, образующей уже хлористый цинк.

Одна из солей цинка, довольно часто встречающаяся, но находящая мало применения в практике, есть **белый, или цинковый купорос**, т. е. серноцинковая соль $ZnSO^4$, в кристаллическом состоянии представляющая полное подобие с горькой солью, как она, кристаллизующаяся с 7 паями воды, с ней вполне изоморфная, и, как она, при сильном жаре разлагающаяся на окись, сернистый газ и кислород. При обыкновенной температуре она растворяется в двух с половиной частях воды. Соль эта получается очень часто как побочный продукт, например при всяком растворении цинка в серной кислоте, что в гальванической батарее, и при получении водорода столь часто случается. В практике ее приготовляют также из цинковой обманки чрез окисление последней и чрез извлечение слабо обожженной обманки водой, причем ни окись, ни сернистый цинк не растворяются в воде.[1]

---

[1] В обыкновенной серноцинковой соли нередко находится подмесь железа, именно в виде серножелезистой соли $FeSO^4$, изоморфной с серноцинковой солью. Для выделения ее пропускают в раствор нечистой соли хлор. Тогда закись железа переходит в окись и к полученному и к прокипяченному раствору прибавляют окись цинка, которая по истечении некоторого времени осаждает всю окись железа, потому что последнее

Серноцинковая соль употребляется в медицине, например, в виде слабого раствора при воспалении глаз, для сохранения анатомических препаратов, а также в технике, например, при окрашивании в некоторые краски. Но, вообще говоря, сравнительно значительное ее количество не находит употребления и потому превращение ее в **основную углекислую соль**, а потом в окись или белила может быть полезным в практическом отношении. Если к растворимым цинковым солям прибавить угленатровой соли, то происходит совершенно то же самое, что и для солей магнезии, т. е. образуется основная углецинковая соль, которая обладает белым цветом, не изменяется на воздухе, как свинцовые белила, и потому с выгодою и относительно даже ценности может заменять эти последние. Не изменяется же в цвете эта соль на воздухе потому, что изменение свинцовых белил зависит от образования *черного* сернистого свинца при действии на свинцовые белила сернистого водорода, находящегося на воздухе, тогда как при этих обстоятельствах цинковые белила дают *белый* сернистый цинк, следовательно цвет при этом не меняется.[1]

Вместе с цинком встречается два металла: один почти всегда, а другой открыт только в недавнее время и находится в малых количествах, повидимому, в немногих цинковых рудах. Первый называется **кадмий**, другой индий. Кадмий, открытый в 1819 г. Германом и Штромейром, исследован очень хорошо и оказывается во многих отношениях сходным с цинком, индий же еще недостаточно хорошо обследован, чтобы можно был с достоверностью указать то место, которое он занимает в ряду других металлов. Пай цинка = 65.2, а кадмия = 112. В ряду щелочноземельных металлов они займут (по величине пая) место между Ca = 40, Sr = 87.6 и Ba = 137, потому что пай Zn почти занимает средину между паями Ca и Sr, а пай Cd между Sr и Ba.

Все почти цинковые руды содержат большее или меньшее количество соединений кадмия и этот последний при обработке цинковых руд получается вместе с цинком в металлическом виде, а при перегонке он перегоняется раньше цинка, потому что имеет низшую, чем этот, температуру кипения. В той цин-

---

основание способно вытесняться окисью цинка. Тогда, конечно, окись цинка перейдет в раствор, а окись железа может быть отделена процеживанием.

[1] Что касается до состава основной углецинковой соли, то он, по исследованиям многих, а особенно Розе, сильно изменяется, смотря по температуре и крепости растворов, но чаще всего образуется соединение $ZnCO^3 2ZnH^2O^2$.

ковой пыли, которая образуется в первое время перегонки, находится нередко до 5% кадмия. При перегонке металлического цинка в первых порциях перегонки получается почти весь кадмий, содержащийся в металлической смеси, но, конечно, с подмесью самого цинка, от которого, как увидим, легко можно отделить цинк по свойству его окиси и других соединений. Когда обжигают цинковую обманку, содержащую кадмий, то цинк переходит, как сказано выше, в состояние окиси, потому что сера, бывшая с ним в соединении, выделяется в виде сернистого газа; сернистый же кадмий, находящийся в руде, при этом легко окисляется, переходя в сернокадмиевую соль $CdSO^4$, довольно хорошо сопротивляющуюся действию жара, и потому, если обожженную цинковую обманку промывать водой, получается раствор сернокадмиевой соли, из которой весьма легко приготовить уже и самый металлический кадмий. Для выделения кадмия из его растворов может служить много способов. Между ними особенное внимание обращает на себя замечательное действие сернистоводородного газа на соли кадмия. Этот последний дает с ними **желтый осадок сернистого кадмия** CdS (по уравнению $CdSO^4 + H^2S = H^2SO^4 + CdS$), употребляющийся, вследствие своего характеристического цвета, как краска. Сернистый кадмий, извлеченный в отдельности, при сильном обжигании окисляется, потом теряет элементы серной кислоты и оставляет окись кадмия, из которой можно получить и самый металл совершенно так же, как и цинк. Должно заметить при этом, что серноцинковая соль не осаждает с сернистым водородом сернистого цинка или осаждает его очень мало. Металлический кадмий представляет белый металл, немногим только уступающий олову в белизне и блеске своего свежего разреза. Он столь мягок, что режется ножом, и ковок, так что легко вытягивается в проволоки, листы и прочее. Удельный вес его 8.65. При краснокалильном жаре он плавится, при повышении температуры перегоняется, он кипит при 860° (по Девиллю, по Беккерелю при 720°), пары его горят, образуя бурый порошок окиси кадмия. После ртути это наиболее летучий металл, а потому для него Девилль определил плотность паров, нагревая фарфоровый шар с кадмием в парах кипящего цинка (кипит при 1040° по Девиллю, при 890° по Беккерелю, определения которого, однако, едва ли точны), закрывая отверстие шара фарфоровою пробкою и потом запаивая это отверстие пламенем гремучего газа. Найденная плотность паров оказалась равной 3.94, по отношению к воздуху, по отношению к водороду она, значит, равна $3.94 \times 14.4 = 57.1$, а потому вес частицы по на-

блюдению = 114.2, следовательно в частице кадмия, как в частице ртути, заключается один атом, вес которого = 112. Согласие в определении и наблюдении столь велико, как только можно ждать для столь высоких температур. Весьма достойно замечания то обстоятельство, что в частице двух металлов нашли по одному атому. Может быть то же свойственно и другим металлам; не это ли составляет причину особых характеристических физических свойств настоящих металлов? Ни для одного металлоида не известно частицы, содержащей один атом, например, O^2, N^2, H^2, Cl^2, J^2, P^4, S^6, S^2.

Из соединений кадмия, чрезвычайно сходственных с соединениями цинка, должно упомянуть о **иодистом кадмие** CdJ^2, находящем значительное применение как в медицине, так и в фотографии потому именно, что эта соль очень хорошо кристаллизуется и весьма легко может быть получена в совершенно чистом виде, что дает, таким образом, очень легкое средство вводить иод в определенном количестве и вполне в состоянии иодистого металла, легко вступающего в двойные разложения. Такой иодистый кадмий легко приготовляется прямым действием иода, смешанного с водой, на металлический кадмий. Испаряя раствор, легко получают белые, блестящие, совершенно не изменяющиеся на воздухе кристаллы этой соли, 1 часть которой при 20° требует для насыщения 1.08 частей воды. Должно заметить, что хлористый кадмий требует, для растворения, при той же температуре, 0.71 частей воды, так что для этого металла иодистое соединение менее растворимо, чем хлористое, тогда как для вышеописанных щелочных или щелочноземельных металлов существует обратное отношение.

Окись кадмия, хотя слабо, однако растворяется в щелочах, но в присутствии винной и некоторых других кислот щелочный раствор окиси цинка не изменяется при кипячении, тогда как *разбавленный* щелочной раствор окиси кадмия в этом случае выделяет CdO, что и может служить для разделения соединений цинка от кадмия. Кадмий осаждается из своих солей цинком, что может служить также для выделения кадмия. По этой причине из смеси Zn и Cd кислоты сперва извлекают цинк. Во всех отношениях кадмий менее энергичен, чем цинк. Так, он с трудом разлагает воду и только при сильном накаливании. Даже на кислоты он действует медленно, но все же с ними выделяет водород. Должно обратить здесь внимание на то, что для щелочных и щелочноземельных металлов высший вес атома определяет и большую энергию, кадмий, имеющий больший вес атома, чем цинк, менее его энергичен. Соли кадмия бесцветны, как и Zn. Водная окись, осаждаемая щелочами, растворима в NH^3, но мало в KHO.

Индий, In, открыт Винклером во фрейбергской цинковой обманке посредством спектрального анализа, отчего и получил свое название, потому что дает весьма яркие синие спектральные линии при сожигании

и накаливании его солей в бесцветном пламени. Индий хотя и летуч, но труднее, чем цинк и кадмий, что уже одно может указать на его несходство с этими металлами, потому что пай его, если он справедливо определен, находится в средине между паями цинка и кадмия, а именно пай цинка равен 65.2, пай кадмия = 112, а пай индия равен 75.6. Отличается индий тем, что его окись не растворяется в аммиаке, как окиси двух предыдущих металлов. Его легко выделить, если обожженную цинковую обманку промывать водою и полученный раствор, заключающий в себе сернокислую соль In_2SO_4, разлагать при кипячении металлическим цинком, осаждающим индий из его раствора. Сернистый водород и сернистые щелочи осаждают индий в виде сернистого металла даже в присутствии кислот. Окись индия восстанавливается как углем, так и водородом. Но удобнее всего для восстановления служит металлический натрий, причем, конечно, получается индий с содержанием металлического натрия, но последний легко отделить, промывая водой и потом накаливая до сплавления на воздухе, причем натрий окисляется раньше индия. В чистом виде этот металл имеет удельный вес 7.42, плавится при 176°, не окисляясь на воздухе, но при повышении температуры покрывается слоем окиси и, испаряясь, дает бурую окись. Труднее окисляясь, чем цинк и кадмий, выделяясь последним из растворов в металлическом виде, индий, однако, отделяет еще с кислотами водород, как и цинк, но, однако, ни уксусная кислота, ни едкое кали на него не действуют, чем и отличается этот металл от цинка. При 300° он образует недокись индия, имеющую состав In^2O, имеющую вид черного легкого порошка, легко переходящего, при дальнейшем накаливании, в окись индия и, подобно другим недокисям металлов, выделяющую с кислотами водород, как самые металлы, так что эта недокись, повидимому, не имеет способности прямо образовать соответственные ей соляные соединения. При дальнейшем окислении получаются различные цветные окиси, повидимому, содержащие смесь недокиси индия с окисью. При прокаливании гидрата окиси, получающегося из соли чрез действие щелочи, получается окись индия InO, имеющая слабый желтый цвет. Щелочи в солях индия производят белый осадок водной окиси, растворимой в едком кали и в едком натре, но не в едком аммиаке. Индий дает в слабокислых или значительно разведенных водой кислых растворах осадок с сернистым водородом, имеющим лимонно-желтый цвет, но с сернистыми щелочами он дает осадок белого цвета. Ни одна из солей индия хорошо не кристаллизуется, что и составляет одну из его характеристик и не дозволяет получить этот металл в состоянии, совершенно очищенном от окислов железа, сопровождающих индий.

Другую группу металлов, сходных, по всей вероятности, с магнием, составляют весьма редкие церитовые металлы, входящие в состав немногих только и то довольно редких минералов.

Металлы, о которых мы хотим теперь сказать, носят в отдельности название церитовых металлов, куда принадлежат: церий, лантан и дидимий, и гадолинитов, куда относятся: иттрий, эрбий и тербий. К этой же группе металлов, повидимому, относится и торий, встречающийся, впрочем, не вместе с предыдущими металлами, тогда как названные шесть металлов, обыкновенно, друг друга сопровождают. Торий более сходен с цирконием, и потому будет описан далее.

Но ни один из них до сих пор не исследован с надлежащей полнотой, так что существует много сомнительного относительно их свойств и даже иногда настает сомнение и в существовании некоторых из этих металлов, как самостоятельных химических элементов, потому что свойства многих из соединений этих элементов столь сходственны между собою, что без полного тщательного изучения нельзя быть уверенным

в отсутствии тождества между ними. Таков, например, между ними тербий. Их находят в виде солей фосфорной кислоты и фтористых металлов и в виде кремнеземистых соединений во многих редких минералах, а именно: в церите, монаците, чевкините, гадолините, аланите, эшините и др. Первоначальная обработка этих минералов не представляет чего-либо характерного и будет понятна из знакомства с составом соответственных соединений и с теми приемами, какими и сходственные с ними соединения подвергаются переработке на окислы. Так, например, значительное число этих металлов получается в настоящее время из минерала гадолинита, находящегося в Швеции и разлагаемого в мелком порошке крепкою серною кислотою, причем кремнезем остается нерастворимым, а металлические окиси, бывшие с ним в соединении, переходят, в состоянии сернокислых солей, в раствор. К смеси раствора таких солей прибавляют щавелевой кислоты, причем цериты и гадолиниты осаждаются, а большая часть подмесей остается в растворе. Прокаливая образующийся осадок щавелевых солей, получают их окиси, которые уже и подвергают дальнейшему разделению в виде солей. Основное свойство обеих групп этих металлов состоит в том, что они дают сернокислые соли, способные с сернокалиевой солью давать двойные соединения. Это свойство замечается во всех металлах магнезиальной группы и потому их по справедливости должно отнести к разряду этих металлов. Но до сих пор изоморфизм с магнием для них недостаточно еще доказан. Различие же двух вышеназванных групп этих металлов (церитов и гадолинитов) состоит в свойстве получающихся таким образом двойных солей. Церитовые двойные соли нерастворимы в избытке раствора сернокалиевой соли, тогда как гадолинитовые соли растворяются. Впрочем, в этом отношении существует разноречие, весьма ясное из того, что в понятии о растворимости, конечно, заключается представление только об относительной степени растворимости. По указаниям одних (Де-Лафонтена), соль тербия трудно растворима в растворе сернокалиевой соли, так что находится вместе с церитами в нерастворимой части. По показаниям же других (как Бунзена и Бара), она растворяется вместе с иттрием. Вследствие этого разноречия даже отрицают существование тербия, как третьего металла из ряда гадолинитов. Вообще говоря, цериты более изучены, чем гадолиниты, тем более, что цериты встречаются и в бо́льшем количестве, и гораздо чаще, и раньше открыты, а именно: в 1809 г. Берцелиус открыл церий, а в 1839 г. Мозандер открыл лантан и дидимий. Поэтому мы остановимся подробнее над металлами этой группы, а относительно гадолинитов упомянем только о свойствах одного иттрия, как более исследованного из этих металлов, заметив, что окись иттрия белого цвета, а окись тербия (считаемая Бунзеном за окись эрбия) розового цвета, окись же эрбия желтого цвета. Характер соединений иттрия и отличие его от некоторых металлов, с ним сходных, определяется следующими важнейшими реакциями. В солях иттрия щелочи дают белый осадок водной окиси, нерастворимый в избытке щелочей, чем отличаются и другие гадолиниты от соединений алюминия, цинка и других. Но в этом отношении цериты сходны с гадолинитами. С Na^2CO^3 и со всеми растворимыми углекислыми солями иттрий дает осадок углесоли, сходно с другими гадолинитами и церитами. Щавелевая кислота осаждает иттрий из его солей в виде щавелевоиттриевой кислоты, но из смеси с эрбием и тербием осаждается сперва щавелевоэрбиевая, а потом щавелевотербиевая и только под конец щавелевоиттриевая соль. Этим гадолиниты отличаются от глициевых соединений, а также от соединений циркония и многих других металлов. От гли-

циевых соединений их можно отличить еще тем, что безводный хлористый глиций летуч, а хлористый иттрий не летуч. Должно заметить, что раствор нашатыря способен растворить свежеосажденную водную окись иттрия, что свойственно и многим другим водным окисям магнезиальной группы. Вообще говоря, иттрий осаждается из растворов позднее эрбия и тербия, что и служит вместе с цветом для характеристики этого гадолинита. Так, например, посредством аммиака сперва получается цветной осадок, эрбий и тербий заключающий, а потом бесцветный осадок водной окиси иттрия. Пай иттрия до сих пор весьма сомнителен, что, например, видно из того, что Де-Лафонтен дает пай 74.5, а Бунзен 71.7; Мозандер же дает 64.3. О величине пая эрбия и тербия, конечно, не может быть и речи, если существует даже сомнение в действительном нахождении одного из них. По показаниям Бунзена, пай эрбия, считаемого Де-Лафонтеном за тербий, равен 112.6. Разделение иттрия от эрбия (по Бунзену и Бару) может быть основано на том, что азотнокислые соли обоих при накаливании сперва дают основные соли,[1] а такая соль эрбия трудно растворима, тогда как соль иттрия легко растворяется; соли эрбия, как соли дидимия, дают спектр поглощения, тогда как соли иттрия их не имеют.

Гораздо более исследованы во всех отношениях цериты, тем более что существует и легкая возможность их отличия друг от друга. Церий характеризуется тем в своих соединениях, что его окись легко переходит в высшую степень соединения с кислородом, причем буреет и желтеет и в безводном состоянии, т. е. после прокаливания, не растворяется ни в слабом хлористом водороде, ни в других водных кислотах, а растворяется только в крепкой серной кислоте, образуя желто-красный раствор, в котором часть церия находится в состоянии высшей степени окисления, легко выделяющей свой кислород, подобно окиси марганца, с которым, повидимому, церий во многих отношениях сходен. Водная окись церия в присутствии щелочей окисляется хлором, образуя вышеупомянутую степень соединения, тогда как лантан этого не производит и его окись не дает такой высшей степени соединения и потому при упомянутой обработке хлором лантан остается в растворе, церий же выделяется из раствора. Прокаленная окись лантана, нерастворимая в воде, растворяется весьма легко в слабой, чистой азотной кислоте. Зависит это от того, что лантан не дает такой высшей степени соединения, какую дает церий, подобно тому, например, как магний не дает высшей степени соединения, тогда как марганец такую высшую степень соединения образует. Дидимий, судя по некоторым сведениям, также дает высшую степень соединения, но должно быть, очень непрочную. Его гидрат розового цвета отличается очень легко от бесцветного гидрата лантана, и таково же отличие лантановых солей от дидимовых; соли дидимия розового цвета. Отличить лантан от дидимия очень легко на основании не только этого свойства, но и того, что растворы солей дидимия обладают замечательным свойством поглощать некоторые лучи света, вследствие чего дают особый спектр (стр. 85), чего не производят соли лантана, так что этим весьма чувствительным способом можно пользоваться при разделении каким-либо способом соединений лантана от дидимия. Чтобы узнать присутствие солей дидимия, достаточно иметь хотя слабый раствор этих солей и в обыкновенной стклянке или в пробирной трубке поставить такой раствор перед щелью объективной трубки спектрального снаряда, дающего какой-либо

[1] Состав этой соли H^3YNO^5 или $YN^2O^6YH^2O^22H^2O$, считая, что средняя соль содержит, как соль магния, YN^2O^6.

непрерывный спектр, например от горящей свечи. Тогда лучи света, проходя чрез раствор дидимия, дают спектр поглощения, а потому в непрерывном спектре оказываются черные линии, до того вовсе в нем не существовавшие. Из этих черных линий особенно замечательны своей резкостью две: одна, находящаяся недалеко от места желтой линии натрия, а именно по направлению к оранжевой части спектра, а другая помещается в зеленой части спектра. Разделение лантана от дидимия основывается, между прочим, на свойстве раствора сернолантановой соли, насыщенного при 7°, выделять значительное количество этой соли при нагревании до 40°, что свойственно дидимию только в малой мере, и потому, имея смесь сернокислых солей обоих металлов, ее можно разделить, повторяя вышеуказанное разделение несколько раз. Церий можно также, по некоторым показаниям, отделить от лантана и дидимия в виде хромовых солей, смешивая окиси церитов с хромовой кислотой и накаливая такую смесь около 115°. При обработке водой церий остается в нерастворимом состоянии, лантан же и дидимий переходят в раствор. Из церитов наиболее исследован сам церий. О лантане можно заметить, что его соли бесцветны, но, впрочем, весьма сходны по реакции с солями церия.[1] Из хлористого церия, смешанного с хлористым калием и нашатырем, Вёлер получил при действии натрия **металлический церий**. Этот последний имеет вид серого металла, с оттенком промежуточным между железом и свинцом. Металл этот мягок, как свинец, удельный вес его при 12° 5,5; при накаливании он окисляется, а в порошкообразном виде загорается даже при слабом нагревании. Воду он разлагает только при температуре кипения и то весьма слабо, но из кислот весьма легко выделяет водород, крепкая же азотная кислота дает бурую его окись. Окись церия, как сказано уже выше, способна окисляться, особенно в водном состоянии или при прокаливании. Образующаяся при этом окись имеет состав $CeOCe^2O^3 = Ce^3O^4$. Такой состав, как мы увидим далее, представляют окислы очень многих других металлов магнезиальной группы, но для последних известна и в отдельности окись состава R^2O^3, для церия же все попытки получить эту окись остались безуспешны. Подобно соответственным соединениям марганца, соединения и все растворы, заключающие вышеназванную высшую степень окисления церия, способны с соляной кислотой выделять хлор и давать соединения, заключающие соль окиси церия CeO. Поэтому соединения бурой окиси церия легко перевести в нормальное соединение окиси церия. Должно заметить, что все растворы, заключающие бурую окись, действуют сильно окислительным образом: переводят, например, соль закиси марганца в перекись ее, хромовую окись в хромовую кислоту, из иодистого калия вытесняют иод, из сернистого водорода выделяют серу и т. д., чем доказывается большое непостоянство этой высшей степени окисления, которая от

[1] Весьма было бы интересно подтвердить справедливость того показания, что углебаритовая соль на холоду вполне осаждает соль лантана, что укажет, может быть, на необходимость изменить формулу, ныне придаваемую солям этого металла, потому что углебаритовая соль осаждает на холоду только окиси, имеющие состав R^2O^3, тогда как лантану, церию и дидимию приписывают в их окисях состав RO, а соли подобных окислов, сколько это до сих пор известно, на холоду не осаждаются углебаритовой солью. Притом замечательно для лантана то свойство, что его водная окись, сболтанная с малым количеством иода, дает сильное окрашивание, подобное окрашиванию, производимому крахмалом. И это показание требует еще подтверждения.

этого, вероятно, и не получена в отдельном состоянии; соединение же ее с окисью в виде бурой окиси очень постоянно и в отдельном состоянии. Из раствора солей церия, например $CeCl^2$, аммиак выделяет белый осадок гидрата окиси церия CeH^2O^2, желтеющий на воздухе. Этот осадок в избытке щелочи не растворим, так же как и осадок, производимый в солях церия углещелочными солями. Впрочем, избыток углещелочных солей растворяет осадок углецериевой соли. Заметим, для характеристики церия, что фтористый церий нерастворим в воде, а хлористый церий не летуч, что показывает опять сходство этого металла со щелочноземельными металлами.

Церий, лантан и дидимий, несомненно, чрезвычайно сходны между собой и даже находятся в природе во взаимном смешении. При этом они представляют близкие атомные веса, а именно, сколько то известно, вероятно, не совсем точно, пай церия равен 92, пай лантана 90 (по другим = 94), пай дидимия равен 95. Несомненно, что паи их близки между собой, и мы увидим впоследствии еще несколько других примеров этого же рода. Таковы никкель и кобальт, и их паи чрезвычайно близки; родий, рутений и палладий, с одной стороны, иридий, осмий и платина, с другой стороны, представляют также элементы, значительно сходные между собой и имеющие очень близкие атомные веса. Железо и марганец по свойствам близки друг к другу, и паи их также весьма близки. Из этого можно заключить, что в ряду элементов есть два класса, сходственных между собой, в одном классе элементов сходственные вещества представляют постепенное увеличение в атомном весе, сообразно с постепенным изменением в характере и в свойствах соединений. Пример этому мы знаем уже в галоидах, щелочных металлах, в металлах щелочных земель и будем видеть еще над многими другими простыми телами. Другой разряд сходственных элементов характеризуется тем, что при том большом сходстве, какое здесь существует, нет различия, или, правильнее сказать, нет значительного различия в величине атомного веса сходственных элементов. Причина различия в первом разряде сходственных элементов весьма понятна из значительной разности в весе атомов сходных элементов, но для металлов второго разряда причина замечаемого различия не лежит уже в величине и в весе атома, а конечно, в других внутренних различиях материи, входящей в состав атомов таких сходственных элементов, подобно тому различию, какое замечается между изомерными сложными телами. Между последними известна изомерия нескольких родов; один вид такой изомерии, называемый полимерностью, весьма легко понимается, потому что вес частицы полимерных тел не одинаков. Мы видели пример этому в углеродистых водородах, гомологических этилену (ч. I, стр. 550), но есть другой род изомерии, называемый метамерностью. Метамерные тела имеют один и тот же вес частицы, но между тем в них распределение частей или атомов внутри частицы, несомненно, не одинаково, потому что их реакции различны, и они распадаются при одинаковом влиянии на разные продукты. Пример этого мы видели в хлористом этилене и хлористом этилидене (ч. I, стр. 540) и в других изомерных соединениях, представляющих различное строение (ч. I, стр. 543). Число подобных примеров в органической химии весьма велико. В сходных по характеру элементах, представляющих близкие атомные веса, мы видим нечто подобное тому, что замечаем в этих метамерных соединениях. Между ними есть метамеры, очень близкие по своим свойствам [например CH^3CHCl^2 и CH^2ClCH^2Cl также укуснометиловый эфир $CH^3COO(CH^3)$ и муравьинометиловый эфир $HCOO(CH^2CH^3)$], но есть не мало и таких, свойства которых значительно различаются [например уксусная кислота $CH^3COO(H)$ и муравьинометиловый эфир

$HCOO(CH^3)$]. Так и между элементами, имеющими близкие атомные веса. Натрий (23), магний (24), алюминий (27), кремний (28), фосфор (31), сера (32) и др. представляют близкие атомные веса и при этом ясное различие в химическом характере, тогда как церий, лантан и дидимий, так же как железо, марганец, никкель и кобальт, имеют столь же близкие атомные веса и между тем представляют много сходного в своем характере. В особых последующих главах мы увидим более разработанные примеры таких групп, чем та группа, о которой мы говорили выше.

Выводы. Цинк (Zn = 65.2) есть тяжелый металл, сходный в своих реакциях и соединениях с магнием. Это сходство особенно явственно видно из изоморфизма соответственных соединений Zn и Mg.

Полнейший изоморфизм состоит в близости кристаллических форм, в способности давать одинаковые соединения с кристаллизационною водою и другими телами и в свойстве образовать кристаллические (изоморфные) смеси.[1] Так, $ZnSO^47H^2O$ изоморфна $MgSO^47H^2O$. По изоморфизму судят о сходстве атомного состава. Так GlO изоморфна MgO, Fe^2O^3 — Al^2O^3.

Смесь двух солей при кристаллизации может или разделиться (соли не сходны), или дает двойную соль (тогда между солями есть много качественного отличия, а в соединении существует пайное отношение), или образует изоморфную смесь (соли сходны и в кристаллах нет пайного отношения). Например, NaCl и Na^2SO^3, K^2SO^4 и $MgSO^4$; $MgSO^4$ и $ZnSO^4$.

Цинк встречается в виде цинковой обманки ZnS и галмея $ZnSiO^3ZnH^2O^2$ и $ZnCO^3$, восстановляется из окиси углем и перегоняется (1040°).

Цинк есть серый, трудно окисляющийся металл, твердый и вязкий, при 100° тягуч, выше вновь хрупок. Удельный вес 7.0.

Цинк разлагает воду и кислоты с отделением водорода, но менее энергичен, чем магний.

В отличие от соединений магния, ZnH^2O^2 растворяется в KHO и в NH^4HO, а ZnS нерастворим в воде.

Цинк дает с иодистым этилом C^2H^5J, летучий цинкэтил $Zn(C^2H^5)^2$, легко вступающий в реакции.

$ZnCl^2$ жадно соединяется с водой и ZnO. Последняя составляет цинковые белила.

Кадмий (Cd = 112) — спутник цинка, летучее его и менее его энергичен, из соединений восстановляется цинком, но весьма сходен с ним.

В частице паров кадмия содержится один атом. Кадмий белого цвета, мягок. Удельный вес 8.6.

Индий редко сопровождает цинк, имеет особый спектр, повидимому сходен с Zn, но дает разные степени окисления и не образует хорошо кристаллизующихся солей.

Гадолиниты (иттрий, эрбий и тербий) и цериты (церий, лантан и дидимий) находятся в редких минералах, сходны как между собой, так и с магнием. Сернокислые соли RSO^4 первых легко, а вторых трудно растворимы в растворе K^2SO^4.

---

[1] К признакам ближайших изоморфов можно прибавить близость частичных теплоемкостей и сходство химических реакций.

Шестая глава

МЕДЬ И СЕРЕБРО

Эти два металла как по своим свойствам, так и по величине атомного веса находятся в таком же отношении к щелочным металлам, в каком цинк и кадмий относятся к ряду металлов щелочных земель. Действительно пай меди 63.4 находится в промежутке между паями калия (39) и рубидия (85), так же точно, как пай цинка (65.2) стоит между паями кальция (40) и стронция (87.9). А пай серебра (108) настолько же почти превышает пай рубидия, насколько пай кадмия (112) превышает пай стронция. Если цинк и кадмий образуют соляные окислы, составленные как окислы щелочноземельных металлов (имеющих формулу RO), то окисленные соединения меди и серебра представляют немалое сходство с соединениями щелочных металлов. Для меди и серебра существуют окислы, составленные по формуле R^2O, как окислы щелочных металлов. Для меди, однако, известно, кроме этой низшей соляной окиси, другое основание, называемое окисью меди и составленное по формуле RO окислов щелочноземельных металлов. В солях окиси CuO медь представляет сходство и полный изоморфизм с последними, тогда как в солях закиси Cu^2O она представляет сходство с солями щелочных металлов и окиси серебра Ag^2O. Таким образом медь соединяет в себе атомную способность металлов щелочных и щелочноземельных и дает, посредством этого, одно из самых важнейших доказательств в пользу справедливости представления о составе металлических окислов обоих названных разрядов. Действительно, в состоянии окиси медь образует обыкновеннейшие свои соли, в которых представляет характер элементов магнезиальной группы и подобно им образует, например, серномедную соль $CuSO^4$, или медный купорос, который, кристаллизуясь с водой, выделяет последний пай воды с большим тру-

дом при высокой температуре и способен давать двойную соль с сернокалиевой солью, изоморфную с подобными двойными солями цинка, магния и проч. С сернокислыми солями магнезиальной группы медный купорос дает изоморфные смеси, в которых количество кристаллизационной воды изменяется легко, смотря по температуре,[1] и относительные количества металлов меняются в разнообразных пропорциях, как для всех других изоморфных смесей подобных металлов. Притом углемедная соль, соответствующая окиси, так же непостоянна, как углемагнезиальная соль, и, подобно ей, выделяется из растворов легко в состоянии основной соли. Сходство этих двух окисей, MgO и CuO, не подлежит ни малейшему сомнению. А между тем медь дает, кроме окиси CuO, и другую степень окисления, Cu^2O, закись меди, которая представляет основание, повидимому, еще более энергическое, чем окись меди, но до сих пор не исследованное подробно по той причине, что на воздухе соль закиси меди легко переходит в соли окиси, поглощая кислород воздуха. Легкая способность перехода от солей закиси в соли окиси и относительное содержание металлов в обоих соединениях дает возможность легко утвердить с точностью относительный состав этих обоих окислов меди, потому что, придавая окислу магнезиальной группы формулу RO, без сомнения должно придать закиси меди формулу окислов R^2O, свойственную щелочным окислам. В солях закиси меди, несомненно, большое сходство с солями окиси серебра, — так, например, хлористое серебро AgCl, как мы уже говорили несколько раз, характеризуется большой своей нерастворимостью и способностью соединяться с аммиаком. С ним чрезвычайно сходна полухлористая медь CuCl, потому что она также нерастворима в воде, соединяется с NH^3 и в нем растворяется и т. д. Формула полухлористой меди CuCl несомненна из предыдущего, так как она соответствует, как раз, закиси меди, из нее получается и ее образует, и эта формула аналогична с формулой хлористого серебра и с NaCl, KCl и т. п. Серебро во многих соединениях не только сходственно с натрием по составу, но даже изоморфно с кристаллическими солями последнего металла, так что этим опять подтверждается справедливость формулы, приписываемой окиси

[1] Медный купорос содержит 5 паев воды, $CuSO^45H^2O$, а в изоморфной смеси с $ZnSO^47H^2O$ содержится или 5 или 7 паев воды, смотря по тому, Cu или Zn преобладает. Если много Cu и если содержится $5H^2O$, то и форма изомерной смеси (триклиномерная) изоморфна с $CuSO^45H^2O$, а если много Zn (или Mg, Fe, Ni, Co), то и форма (ромбическая или одноклиномерная) близка с $ZnSO^47H^2O$.

серебра и закиси меди и соответственным их хлористым металлам. AgCl, CuCl и NaCl кристаллизуются в правильной системе. Сверх того теплоемкость самих металлов меди и серебра требует выражения состава окислов этих металлов в таком виде, какой по предыдущему им приписывается. В самом деле, теплоемкость металлического серебра равна 0.057, что по умножении на атомный вес серебра (108) дает число 6.15, такое же почти самое (6.78), какое получается для натрия и калия при помножении теплоемкости на атомный вес. Точно так же медь имеет теплоемкость 0.095, которой соответствует произведение 6.04, если принять за атомный вес меди 63.5. Притом изоморфизм подтверждает сходство в составе окиси серебра Ag^2O и *закиси* меди Cu^2O (а не окиси, как думали прежде, придавая меди пай 31.7 и *окиси* — формулу, одинаковую с окисями Na и Ag). Этим окислам соответствуют сернистые соединения Ag^2S и Cu^2S. Оба они являются в природе в кристаллах ромбической системы и, что всего важнее, в серебряно-медном блеске находится изоморфная смесь их обоих, сохраняющая форму медного блеска, при различных отношениях меди к серебру, а потому имеющая состав R^2S, где R = Cu, Ag. Таким образом величины атомного веса меди и серебра определяются с гораздо большею несомненностью, чем те же величины для многих других металлов, и этим утверждается и величина атомного веса, и атомный состав соединений многих других элементов, не столь хорошо известных, как упомянутые, а между тем аналогических с Cu или Ag.

При сходстве атомного состава соединений закиси меди и окиси серебра с соединениями щелочных металлов, представляется, однако, и значительная мера разницы между этими двумя разрядами элементов. Эта разность видна ясно в том, что щелочные металлы принадлежат к числу элементов, чрезвычайно легко соединяющихся с кислородом, разлагающих воду и образующих самые крайние электроположительные элементы, тогда как серебро и медь трудно окисляются, образуют в ряду металлов электроотрицательные члены и воды не разлагают не только при обыкновенной температуре, но даже при довольно возвышенной, даже из немногих только кислот вытесняют водород. Различие тех и других видно далее в неодинаковости свойств многих соответственных соединений. Так, окиси меди и серебра в воде нерастворимы или почти нерастворимы, углекислые соли и их хлористые металлы, составленные аналогично щелочным соединениям, также в воде нерастворимы. Сернокислые соли и окиси серебра и закиси меди также мало растворимы в воде. Азотно-же кислая соль

серебра есть обыкновенное растворимое его соединение и представляет постоянное вещество, хорошо кристаллизующееся, изоморфное с $NaNO^3$. Азотнокислая соль, свойственная закиси меди, не может быть получена, потому что закись меди при действии элементов азотной кислоты легко разлагает ее, образуя соль окиси меди и низшую степень соединения азота. Окись серебра легко и разлагается, окислы серебра и меди легко восстановляются. Эта разность в свойствах находится в тесном отношении к тому различию в плотности металлов, какое здесь существует. Щелочные металлы принадлежат к числу легчайших металлов, медь и серебро — к числу тяжелейших, и потому расстояние части этих металлов весьма неодинаково, а именно, для первых более, чем для вторых. Можно полагать, что вследствие рыхлости, если можно так выразиться, масса легких металлов реагирует энергичнее массы плотных, как бы сжатых тяжелых металлов, первая дает или оставляет доступ к ней другим веществам, образует, притом, и соединения преимущественно растворимые, тогда как вторая сама уже столь плотна, что доступ в нее посторонних веществ затруднен. Соединившись с легкими металлами, атомы других тел стягивают первые, уплотняют массу, образуют вещество прочное, тогда как примкнутые к тяжелым металлам те же атомы легко от них отрываются. Оттого-то окиси самых легких щелочных металлов занимают меньший объем и легче, чем сами металлы, тогда как окислы тяжелых металлов занимают бо́льший объем и легче самих металлов. Химические свойства при этом уподобляются чисто механическим. Легкий, как бы рыхлый металл уподобляется губке, всасывающей и могущей вмещать другие тела, тяжелый уподобляется плотной нескважистой массе. Тогда, по крайней мере, два свойства: плотность и энергия (способность легко вступать в соединения, трудно разлагаемые) металлов ставятся во взаимную связь, перестают быть отрывочными данными наблюдения, становятся в число признаков, могущих вести к более полному пониманию причины различия в химических свойствах простых тел. К сожалению, исследования этого рода мало обращают еще на себя внимание химиков.

Чтобы составить себе в этом отношении более определенное представление, необходимо ввести понятие об удельном объеме. Объемы тел относятся между собой при одном и том же весе обратно пропорционально удельным весам (т. е. чем плотнее тело, тем меньше его объем), а при разных весах прямо пропорционально весам, а потому, если P и P_1 суть веса, а d и d_1 суть удельные веса тел, то их объемы относятся как $\frac{P}{d} : \frac{P_1}{d_1}$, а потому, желая сравнивать объемы, необходимо

для каждого тела вес и удельный вес и частное из них подвергать сличению. Если в этом частном чрез P означим вес атома, а через d плотность (в твердом или жидком состоянии), то чрез их разделение получим величину, могущую служить для сравнения объемов, занимаемых атомами.[1] Такое частное и называется удельным объемом атома, или просто объемом атома. Вес атома серебра = 108, удельный вес серебра = 10.5, а потому объем его атома = 10.3; для меди вес атома = 63.4, уд. вес 8.8, а потому объем ее атома = 7.2. Вычислим объемы атомов для описанных нами элементов.

	Li	Na	K	Cu	Ag	Be
P	7	23	39	63.4	108	9.4
d	0.594	0.95	0.87	8.8	10.5	2.1
$\frac{P}{d}$	11.8	24.2	44.8	7.2	10.3	4.5
$\sqrt[3]{\frac{P}{d}}$	2.3	2.9	3.6	1.9	2.2	1.6

	Mg	Ca	Zn	Sr	Cd
P	24	40	65.2	87.6	112
d	1.74	1.58	7.1	2.5	7.61
$\frac{P}{d}$	13.8	25.3	9.2	35.0	13.0
$\sqrt[3]{\frac{P}{d}}$	2.4	2.9	2.1	3.3	2.4

Если известно отношение объемов, то легко уже узнать и относительное расстояние атомов, потому что объемы относятся как кубы линейных расстояний, а потому расстояния атомов[2] найдутся чрез извлечение кубического корня из их объемов. Эти последние величины и приведены в последней строке таблицы. Сличая эти числа, видим, что в энергических элементах (Na, K, Ca, Sr) атомы более удалены, чем в менее энергических, каковы, например, в ряду щелочных металлов *литий*, по сравнению с натрием и калием, бериллий и магний, по отношению к кальцию и стронцию. В ряде Li, Na, K[3] также Be, Mg, Ca, Sr мы видим единовременное увеличение веса и расстояния атомов вместе с возрастанием энергии, но, сравнивая Na и Cu, а также Mg и Zn, замечаем, что с увеличением атомного веса энергия уменьшается, что совпадает с уменьшением расстояния.[4] Во всяком случае, очевидна некоторая связь между энергичностью элементов и относитель-

[1] Сам атом может быть и мал, но принадлежащий ему объем велик, если атомы значительно удалены. Правильнее делать сличения для частиц, но для металлов мало известны веса частиц, притом два (стр. 186) металла в частице заключают по одному атому. Так как объемы частиц паров и газов одинаковы, то в данном их объеме находится одинаковое число частиц и центры их одинаково удалены между собой.

[2] Правильнее следовало бы сказать: расстояния атомных центров.

[3] Вероятно Rb и Cs.

[4] Для Ag в ряду Na, Cu, Ag и для Cd в ряду Mg, Zn, Cd расстояние и вес атомов возрастают, а энергия уменьшается. Это показывает, что она представляет не столь простую зависимость от веса и расстояния, как можно было бы представить á priori.

ным расстоянием их атомов. Эта связь понятна. Чем более сближены между собой атомы простого тела, тем труднее, при прочих равных условиях, разрываются они, тем менее возможности составляют они другим атомам вступать между ними, т. е. тем меньшую представляют энергию, в различных реакциях.

Понятие об удельных объемах и атомных расстояниях составляло предмет довольно большого числа исследований, но они привели до сих пор к немногим только обобщениям; некоторые из них я вкратце перечислю здесь,[1] о других скажу далее.

1) Сходные соединения, а между ними изоморфные, нередко имеют близкие объемы частиц.

2) Другие сходные по свойствам соединения представляют объемы частиц, возрастающие с весом частицы (Дюма).

3) Когда при соединении происходит сжатие в парообразном состоянии, тогда и в твердом или жидком состоянии замечается в большом числе случаев сжатие, т. е. сумма объемов действующих тел больше объема происходящего или происходящих тел.

4) При разложении происходит обратное тому, что совершается при соединениях.

5) При замещении (когда объемы в парообразном состоянии не изменяются) обыкновенно происходит ничтожное изменение объемов, т. е. сумма объемов действующих почти равна сумме объемов происходящих тел.

6) Поэтому нельзя по объему соединения судить об объеме составляющих, а по продукту замещения можно.

7) Замена водорода H^2 натрием Na^2 и барием Ba, так же как замена SO^4 посредством Cl^2 почти не меняет объема, а чрез замену Na—K объем увеличивается, чрез замену H^2—Li^2, Cu, Mg объем уменьшается.

8) Объемы в твердом и жидком состояниях Копп неосновательно и без всякого повода сравнивает при так называемых соответственных температурах, т. е. таких, при которых давление паров одинаково. Сравнения объемов производимы и при обыкновенных температурах, достаточны для отыскания законности в отношении объемов.[2]

---

[1] Подробности исторической и критической части помещены в моем сочинения «Удельные объемы», напечатанном (I часть) в Горном журнале за 1865 г. Часть дальнейших выводов помещена в отчетах Академии за 1858 г., часть не опубликована.

[2] Здесь говорится о крупных, если можно так выразиться, общих законах; для получения частных, детальных законов будет необходимо сделать поправки, род которых нам ныне неизвестен. Закон равенства объемов частиц паров и газов также не точен, не детален, в него должно будет со временем ввести поправки, как в законы Ге-Люссака, Дальтона, Мариотта, Дюлонга и Пти и др. тем не менее эти законы справедливы. Такие общие законы должно рассматривать как пределы, к коим стремятся приблизиться истинные детальные законы: это суть первые члены алгебраических строк, остальные части которых (а потому и суммы или самые детальные законы) неизвестны, но последние малы. Зависит это от того, что влияние разных причин, определяющих явление, весьма неравномерно. Некоторые причины оказывают преобладающее влияние, которое и подчиняется крупным законам, другие причины участвуют в определении явления, но их влияние невелико. Так, законы Кеплера не определяют всех деталей в движении планет и спутников, потому что движение их зависит не от одного взаимного притяжения солнца и планеты, но и от влияния планет и частей их друг на друга.

9) Персо, Шрёдер, Лёвиг, Плейфр и Джуль, Бодримон, Эймбродт и за ними многие другие напрасно искали простого отношения в удельных объемах твердых и жидких тел, полагая, что законы Ге-Люссака, справедливые для газов (ч. I, стр. 465 и 472), применимы для твердых и жидких тел. Такой простоты здесь не существует уже и потому, что атомы, сближенные в телых твердых и жидких, влияют друг на друга, без всякого сомнения, не только всею своею массою (целым весом частицы), но своими частями (т. е. отдельными атомами, входящими в частицы, и частями самих атомов), чего нельзя признать в значительной мере в газах. Очевидно, здесь должно ждать гораздо более сложных законов, чем для газов и паров.

10) Справедливость сказанного в предыдущем видна особенно ясно в сличении объема полимерных тел A^n и A^m. Объемы их частиц в парах равны, а в твердом и жидком состояниях относятся почти как $n : m$, что видно из близости удельных весов полимерных тел. Но обыкновенно сложнейший полимер плотнее простейшего. Так, в ряду $C^n H^{2n}$ низшие гомологи легче высших.[1]

11) Нельзя думать, что сумма объемов элементов равна объему их соединения,[2] потому что при соединении замечается часто сжатие (см. 3), иногда столь значительное, что объем соединения меньше объема одного из элементов.

Это последнее касается и нашего предмета, а потому приведем примеры для соединений калия, натрия, магния и кальция.

Формула . . .	Na^2O	NaHO	NaCl	$NaNO^3$	K^2O	KHO	KCl	KNO^3
Вес частицы .	62	40	58.5	85	94	56	74.5	101
Удельный вес .	2.8[3]	2.1	2.1	2.2	2.7	2.0	1.9	2.1
Объем частиц .	22	19	28	39	35	28	39	48
Расстояние . .	2.8	2.7	3.0	3.4	3.3	3.0	3.4	3.6

Расстояние атомов натрия = 2.9, а потому хлор и водяной остаток, присоединившись к натрию, не раздвинули его атомов, поместились между ними; не мудрено, что получились тела прочные. Элементы азотной кислоты NO^3, вставленные между атомами натрия, немного их раздвинули, объем $NaNO^3 = 39$, более объема натрия = 24. При образовании окиси натрия произошло огромное сжатие, сближение атомов, потому что Na^2O имеет объем 28, гораздо меньший, чем объем двух атомов натрия = 48.4. Когда атомы натрия были свободны, два атома занимали линейное протяжение ($= 2.9 \cdot 2 = 5.8$, а когда они соединились

[1] Удельный объем этих гомологов в зависимости от n при 0° очень близко выражается формулою $29.0 + n15.3$, например амилен C^5H^{10}, $n = 5$, объем вычисляется 105.5, а по наблюдению при 0° удельный вес = 0.665, объем = 105,3; для октилена C^8H^{16} $n = 8$, вычисленный и наблюдаемый объем = 151.4. Если бы удельный объем был независим от сжатия, а только от состава (как и полагает Копп), то выражение было бы проще $U = n \cdot a$, где a — постоянная величина. В сущности, выражение объема, конечно, еще сложнее: $U = a + nb + n^2c + \ldots$

[2] Копп и др. допускают это особенно часто в применении к соединениям углерода. Это развито в моей «Органической химии», стр. 56 (2-ое изд. [Соч. Д. И. Менделеева, т. 8, 1948, стр. 130]).

[3] Для окиси калия и натрия взяты числа Карстена. Они вероятно неточны, потому что в окиси содержится перекись, но близки к делу, потому что удовлетворяют замечанию, сделанному на стр. 75, 76. Если их отнести к перекисям, вывод будет, в сущности, тот же.

с кислородом, на расстоянии 2.8 уместились не только эти два атома, но еще и атом кислорода. Столь велико происшедшее при этом сближение. Все это повторяется еще в большей мере для калия и в меньшей мере для магния (объем Mg = 13.8, расстояние атомов 2.4) и кальция (объем = 25.3, расстояние 2.9), как видно по следующим данным.[1]

Формула . .	MgO	MgH^2O^2	$MgCl^2$	$MgSO^4$	CaO	CaH^2O^2	$CaCl^2$	CaF^2	$CaCO^3$
Вес частицы	40	58	95	120	56	74	111	78	100
Удельный вес . . .	3.7	2.34	2.2	2.7	3.17	2.2	2.1	3.2	2.7—3.0
Объем . . .	11	25	43	44	18	34	53	24	37—33
Расстояние	2.2	2.9	3.5	3.5	2.6	3.2	3.8	2.9	3.3—3.2

Здесь видно, что окиси имеют меньший объем, чем металлы, тогда как водные окиси уже значительно больший, чем и объясняется постоянство первых и непрочность вторых. В доказательство этого можно привести то, что барий (удельный вес 3.6), имеет объем (38) бо́льший, чем прочная водная окись (удельный вес 4.5, объем = 30) его, как и для настоящих щелочей. Объемы солей магния и кальция более объема металла, за исключением одного фтористого кальция, исключительные свойства которого и близость, не раз указанная, к кислородным соединениям это достаточно точно уясняют. Переходя затем к соединениям тяжелых металлов, увидим ясно, что здесь нет уже того, что заметили в щелочах, объем соединений всегда больше объема металла.

Формула	ZnO	PbO	Cu^2O	CuO	Ag^2O	ZnS	CuCl	AgCl	AgJ	HgJ^2
Вес частицы . .	81.2	223	142.8	79.4	216	97.2	98.9	143.5	235	454
Удельный вес .	5.6	9.3	5.7	6.2	7.2	4.0	3.5	5.4	5.3	6.2
Объем	15	24	25	13	32	24	28	26	44	73
Расстояние . .	2.5	2.9	2.9	2.4	3.2	2.9	3.0	3.0	3.5	4.2

Зная, что объемы Zn = 9, Pb = 18, Cu = 7, Ag = 10, Hg = 15, мы видим, что и для самых простейших соединений здесь объем больше, чем для металла. Мало этого, для таких соединений, как AgJ и HgJ^2, объем соединений (44 и 73) более суммы объемов составных начал, потому что объем иода (удельный вес 4.93) = 26, например для AgJ объемы составных начал 10 + 26 = 36, а соединения = 44. Значит в момент соединения произошло некоторое, хотя незначительное, расширение. Это тем достойнее замечания, что соответственные хлористые соединения имеют меньший объем и представляют сжатие и особенно поразительно при сличении с тем сжатием, какое существует при образовании иодистым металлом щелочей. Так, объем K = 45, J = 26, сумма = 71, удельный вес KJ = 3.06, объем = 54.

Может ли после этого идти речь о том, что объем соединения равен сумме объемов составных начал? Исследование может касаться, очевидно, только зависимости изменения объема с изменением свойств и, особенно, энергии, пока не будет ясным для нас тот сложный процесс, какой ведет к образованию соединений из элементов. Мы не упускали случая выразить, что простое тело в том виде, в каком оно нам

[1] Удельный вес соединений магния больше, чем таких же соединений кальция, как и для металлов. Отношение опять то же, как между Na и K (стр. 76, 122).

доступно, ничем не отличается по своей природе от сложного. При соединении простых тел может отделяться и поглощаться тепло, может происходить сжатие или расширение, убыль или прибыль энергии, как и при взаимном соединении, замещении и разложении, происходящими между сложными телами. Этим задача усложняется, простое тело вводится в ряд сложных, но лучше прямо видеть сложность явления, чем напрасно и ошибочно, без выгоды для дела, считать его проще действительности.

Из сказанного можно видеть разницу во многих реакциях и в степени прочности соответственных соединений щелочных и тяжелых металлов. Щелочные металлы восстанавливают все другие из их соединений, т. е. отнимают галоидные элементы от большого числа тел, тогда как медь и серебро, напротив того, большинством других металлических тел легко восстановляются. Не только щелочные металлы, но даже цинк, железо, фосфор, водород способны производить выделение этих металлов из их соединений. Потому и относят обыкновенно медь и серебро к разряду элементов, наиболее удаленных от щелочных металлов, и, что особенно характерно, цинк и кадмий, относящиеся вышеописанным образом к группе щелочноземельных металлов, ближе к этим последним по своим химическим реакциям, чем медь и серебро к щелочным металлам, что согласно с меньшей плотностью первых, по отношению к плотности вторых.

Вышеприведенные свойства меди и серебра делают их соединения весьма интересными для системы элементов, притом оба они характеризуются обыкновенно ясными реакциями и некоторыми особенностями, до сих пор не встречающимися в других соединениях, и потому мы остановимся над описанием этих элементов с несколько большею подробностью, что оправдывается тем значительным распространением, которое имеют в практике сами эти металлы и некоторые из их соединений. Предварительно опишем для каждого из них получение в свободном состоянии и свойства, тем более, что в этом (свободном) виде, оба они, как не окисляющиеся почти на воздухе, употребляются весьма часто и даже имеют преимущественное практическое употребление, сравнительно с применением их соединений.

Медь принадлежит к числу немногих металлов, давно известных в металлическом виде. Греки и римляне вывозили медь, преимущественно с острова Кипра, отчего и произошло латинское название меди cuprum. Ее знали в древности раньше железа и употребляли в особенности в сплаве с другими металлами для оружия и домашних предметов. Это будет понятно из того, что медь встречается в самородном состоянии и из некоторых других природных соединений легко извле-

кается. К разряду последних принадлежат кислородные соединения меди. Эти последние, накаленные с углем, легко отдают свой кислород углю и дают металлическую медь; даже водород в накаленном состоянии легко отнимает кислород от меди, что мы показывали уже, как один из примеров восстановления прямым действием водорода (ч. I, стр. 223, 301). В самородном виде медь встречается иногда с другими рудами во многих местах Урала и в Швеции и в значительных массах в Америке, в особенности около больших американских озер, также в Чили, в Японии и Китае. Кислородные соединения меди также довольно обыкновенны в некоторых местностях, в особенности знамениты в этом отношении некоторые месторождения на Урале, геологический период образования которых и характеризуется значительным распространением медных руд. Медь встречается в виде **закиси меди** Cu^2O и тогда известна под названием **красной медной руды**, потому что образует красные массы, нередко хорошо окристаллизованные в правильной системе. Гораздо реже она находится в состоянии *окиси меди* CuO и тогда носит название черной медной руды. В этом виде ее нашли на Верхнем озере в Америке. Чаще же всего медь встречается в соединении с кислородом в виде **основных углемедных солей**, соответствующих окиси. Образование подобных соединений, несомненно, водное, что видно не только из часто встречающихся образцов постепенного перехода от металлической, сернистой и окисленной меди в различные ее углемедные соли, но также и из содержания в них воды, а также из того напластованного образования, какое имеют многие из этих веществ и какое показывает постепенность испарения и притока растворов, способствовавших образованию углемедных солей. В особенности известен в этом отношении **малахит**, или **медная зелень**, употребляющийся как для украшений, по тому разнообразию оттенков, которое имеют различные слои отложенного малахита, так и в виде зеленой краски. Состав малахита соответствует такой основной углемедной соли, которая содержит по одной частице углекислой соли и гидрата меди, т. е. $CuCO^3CuH^2O^2$. В этой форме медь является нередко в подмеси к различным осадочным породам, образуя часто большие пласты, что служит подтверждением водного образования подобных соединений меди. Огромные местности в Пермской и соседних с нею губерниях, прилегающих к Уралу, имеют нередко пласты земли, проникнутые такой медною рудою. Впрочем, медь встречается в этих образованиях часто в виде **медной сини или лазури**, которая заключает те же элементы,

как и малахит, но только в другой относительной пропорции, а именно, состав медной лазури есть следующий: $CuH^2O^22CuCO^3$. Оба эти вещества могут быть получены и искусственным образом при действии углекислых солей щелочных металлов на растворы солей окиси меди при различных температурах. Такие природные углемедные соли служат у нас довольно часто для извлечения меди, тем более, что они дают весьма легко металлическую медь, при прокаливании выделяют воду и угольную кислоту и оставляют окись меди, легко выделяющую металлическую медь, как сказано выше. Медь встречается, однако, еще чаще в виде сернистых соединений. При этом сернистые соединения меди обыкновенно находятся в химическом соединении с сернистыми соединениями железа. Огромные количества железного колчедана FeS^2, встречающиеся иногда в природе, содержат довольно часто небольшое количество сернистой меди, и при обжигании железного колчедана на сернистую кислоту окись меди остается в остатке, из которого медь извлекают нередко посредством действия металлического железа на получающиеся растворы сернокислых солей, содержащих окись меди. Металлическое железо выделяет медь из растворов в металлическом виде, впрочем этим способом извлекается обыкновенно незначительное количество меди, больше же меди получается из других сернистых руд. Из этих последних реже встречается **медный блеск** Cu^2S. Этот последний обладает металлическим блеском, серым цветом, обыкновенно окристаллизован и является перемешанным с органическими веществами, так что, без сомнения, имеет происхождение, зависящее от восстановительного действия этих последних на растворы серномедной соли. **Пестрая медная руда**, кристаллизующаяся в октаэдрах, нередко составляет подмесь медного блеска, имеет красно-бурый цвет и металлический блеск; поверхность ее часто играет различными цветами, зависящими от окисления, происходящего на поверхности. Состав ее Cu^3FeS^3. В этих видах медь обыкновенно находится в смеси с различными углемедными солями. В особенности часто в различных породах находится **медный колчедан**, обыкновенная медная руда, кристаллизующаяся в квадратных октаэдрах и большей частью, однако, не окристализованная; она имеет металлический блеск, удельный вес 4.0 и желтый цвет. Состав ее $CuFeS^2$. Должно заметить, что сернистые руды меди, в присутствии воды, содержащей в своем растворе кислород, окисляются, образуя серномедную соль, или медный купорос, легко растворимый в воде. Если в такой воде будет заклю-

чаться углеизвестковая соль, то образуется при двойном разложении гипс и углемедная соль $CuSO^4 + CaCO^3 = CuCO^3 + CaSO^4$. Немудрено после этого, что сернистую медь в виде различных руд считают первоначальным продуктом, а многие другие медные руды второстепенными водными образованиями. Это подтверждается и тем, что в настоящее время вода, извлекающаяся из многих медных рудников, содержит в растворе медный купорос. Из такой воды легко извлекают известью окись меди, а железом и металлическую медь, которая также образуется чрез действие органических веществ и различных подмесей воды. Оттого иногда и в природных продуктах изменения сернистой меди находят металлическую медь, отложившуюся, может быть, от действия органических веществ, попавших в подобный раствор.

Извлечение меди из кислородных руд не представляет затруднений; как сказано уже выше, оно состоит в том, что медь при накаливании с углем восстановляется и при возвышенной температуре плавится, почему и отделяется от подмесей, ее сопровождающих. Такую выплавку меди производят в шахтенных или цилиндрических печах, прибавляя при этом к смеси руды и угля плавней, т. е. веществ, образующих с подмесью горной породы, находящейся в руде, легкоплавкое, стеклообразное вещество, называемое шлаком.[1] Медь восстановляется и плавится, а также подмесь руды сплавляется с плавнем и образует шлак, который стекает вместе с медью на дно печи. Медь тяжелее шлака и потому падает на дно печи, а шлак, не смешиваясь с медью, остается на ее поверхности. Расплавленная медь содержит еще подмесь серы, железа и некоторых других металлов, от которых она освобождается при сплавлении в пламенной печи, впуская на поверхность сплавленной меди воздух, окисляющий легче железо и серу, чем медь. Железо при этом выделяется в виде окислов, собирающихся в шлаки на поверхности сплавленной меди. Извлечение меди из сернистых руд гораздо труднее. Задача здесь состоит не только в удалении серы, но и железа, соединенного с серой и медью. Это достигается целым рядом операций, после которых иногда остается еще извлечь и металлическое серебро, сопровождающее медь в большинстве случаев, хотя в малом количестве. Эти процессы начинаются с обжигания, т. е. накаливания при доступе воздуха, причем имеют целью окислить часть серы и превратить ее в газообразный продукт SO^2. Должно заметить при

[1] Об образовании шлаков будет речь впереди.

этом, что сернистое железо легче окисляется, чем сернистая медь, а потому в остатке от обжигания бо́льшая часть железа находится уже не в состоянии сернистого, а в виде окиси железа. Обожженная руда смешивается потом с углем и кремнеземистыми плавнями, сплавляется в шахтенной печи. При этом железо переходит в шлак, потому что его окиси с подмешанным кремнеземом дают легкоплавкую массу, а медь в виде сернистой меди сплавляется, собираясь под шлаком. При этой плавке медь не переходит в шлаки, потому что окись меди, могущая получиться, в присутствии сернистого железа, оставшегося еще в массе, вступает в двойное разложение, образуя сернистую медь и закись железа, что зависит опять от большой энергии соединений меди с серой, а железа с кислородом, по крайней мере при высоких температурах. Вышеописанною плавкой удаляется из массы большинство железа. Полученный *роштейн* вновь обжигают, чтобы удалить из сернистой меди бо́льшую часть серы, а металл превратить в окись. Полученную массу вновь переплавляют. Такой процесс повторяют несколько раз, смотря по относительному богатству руды медью. При таких плавках часть меди получается уже в металлическом виде, потому что сернистая медь может окисляться, выделяя серу в виде сернистого газа, а образующаяся окись в присутствии угля и сернистой меди ($CuS + 2CuO = 3Cu + SO^2$) дает металлическую медь. Мы не описываем здесь ни тех приборов, в которых производится плавка, ни подробностей всего производства, потому что в вышеприведенных замечаниях находят себе объяснение те химические процессы, которые совершаются в разнообразных технических операциях, имеющих здесь место.

Кроме выплавки меди огненным путем, существуют еще и начинают в значительной мере распространяться приемы извлечения меди из растворов водным путем, как его называют. К такому процессу прибегают преимущественно тогда, когда медные руды бедны содержанием металла. Способы извлечения водяным путем состоят в том, чтобы перевести медь в раствор и выделить из раствора потом посредством металлического железа или другими способами. Приемы, при этом употребляемые, весьма разнообразны, так, например, обожженную руду накаливают с поваренною солью в присутствии водяного пара, чтобы превратить медь в хлористую медь, растворимую в воде. В других случаях серистомедные руды обжигают так, чтобы большая часть меди окислилась и перешла в состояние серномедной соли, причем стараются, чтобы соответственная соль железа по возможности разложилась. Подобный процесс основывается на том, что сернистые соединения меди поглощают кислород при накаливании в присутствии воздуха, образуя серномедную соль. Обожженную руду обрабатывают водой, к которой иногда прибавляют кислот, а после извлечения к полученному раствору, содержащему медную соль, прибавляют или прямо металличе-

ское железо, или известковое молоко, которое выделяет из раствора водную окись меди. Полученный в последнем случае осадок содержит, кроме водной окиси меди, еще и гипс, его подвергают выплавке с углем. Кислородные руды меди, бедные содержанием, могут быть обрабатываемы посредством слабых кислот для переведения окислов меди в раствор, из которого железом или известью легко уже выделить медь в осадок.

Медь, находящаяся в торговле, содержит нередко только очень незначительное количество подмесей. В настоящее время в этом отношении особенно славится чилийская медь. Между подмесями обыкновенно находятся: железо, свинец, серебро, мышьяк и иногда небольшое количество окислов меди. Так как медь, смешанная с небольшим количеством посторонних подмесей, теряет уже и некоторую степень своей вязкости, то для выделки самых тонких медных листов употребляют чилийскую медь, отличающуюся большой мягкостью, и потому, когда желают иметь такую медь, берут тонкую листовую медь; такая, например, медь употребляется для выделки ружейных капсюлей. Но если желают иметь наиболее чистую медь, то пользуются гальванопластической медью, т. е. осажденною из раствора действием гальванического тока. Такую медь в виде отброса легко достают на заводах, занимающихся гальваническим осаждением меди. Растворяя медь в серной кислоте и разлагая раствор гальваническим током, легко получить медь, свободную от Fe, Zn, As. Подмесь первого можно узнать по желтому осадку (Cu^2O, Fe, Zn), получающемуся при растворении такой меди без доступа воздуха в аммиачном растворе соли окиси меди, причем образуется бесцветный аммиачный раствор соли закиси меди.

Если в меди содержится серебро, что бывает нередко, то такую медь употребляют на монетных дворах для осаждения серебра из растворов его в серной кислоте. Fe и Zn восстановляют медь, а она восстановляет Hg и Ag. Тогда в осадке получится не только серебро, бывшее в растворе, но и все то, которое было в меди. Серебряные же растворы в серной кислоте получаются при отделении серебра от золота, из их сплавов, обрабатываемых серною кислотою, растворяющею одно серебро.

Медь характеризуется красным цветом, отличающим ее от всех других металлов. Чистая медь мягка и при обыкновенной температуре под ударом молота плющится, вследствие чего легко дает при прокатывании в накаленном состоянии между валами очень тонкие листы. Самые тончайшие листы меди просвечивают зеленым цветом. Вязкость меди также довольно велика, и после железа это есть один из наиболее прочных в этом отношении металлов. Медная проволока, имеющая радиус в 1 мм, разрывается только при весе 137 кг. Удельный вес меди 8.9, если только при сплавке меди не осталось внутри ее пустот, которые зависят от того, что сплавленная медь поглощает в жидком состоянии кислород воздуха, который при охлаждении выделяется и потому дает пузыристую массу, плотность которой тогда гораздо менее. Прокаленная и сплющенная медь, а также медь, осажденная гальваническим током, имеет сравнительно большую плот-

ность. При краснокалильном жаре медь плавится, но температура ее плавления довольно близка к белокалильному жару, хотя ниже той температуры, при которой плавятся многие виды чугуна. При высокой температуре она превращается в пары, которые сообщают пламени зеленый цвет, зависящий, по всей вероятности, от содержания окислов меди. Пламя, окрашенное медью, ясно характеризуется зеленым цветом [1]. Как природная медь, так и медь, охлажденная из расплавленного состояния, кристаллизуется правильными октаэдрами. При обыкновенной температуре медь не окисляется в сухом воздухе, при накаливании покрывается слоем окиси, но даже при самой высокой температуре медь не горит. Ее осколки при ударе не накаливаются, подобно тому как это производят, например, осколки железа. Накаленная медь на воздухе образует, смотря по температуре и количеству притекающего воздуха, или красную закись меди, или черную окись меди. В обыкновенном воздухе медь, как известно каждому, покрывается бурым слоем окислов или зеленым слоем солей, зависящих от действия влажного воздуха, содержащего угольную кислоту. Если такое действие будет продолжаться долгое время, то медь покрывается толстым слоем основной углемедной соли, или так называемою медною зеленью (vert-de-gris). Зависит это от того, что **медь**, почти неспособная окисляться сама по себе, **в присутствии воды и кислот**, даже столь слабых, как углекислота воздуха, **поглощает кислород воздуха и образует соли**, что для нее чрезвычайно характерно. **Воды же медь не разлагает** и не выделяет из нее водорода не только при обыкновенной температуре, но и при высокой. Точно так же и из кислот медь не выделяет водорода, а если эти кислоты действуют на медь, то двояким образом: или отдают часть содержащегося в них кислорода, образуя низшие степени окисления, или в присутствии воздуха. Так, азотная кислота, действуя на медь, выделяет окись азота, причем, как было уже объяснено (ч. I, стр. 450), медь окисляется на счет азотной кислоты. Точно так же медь превращает серную кислоту в низшую степень окисления, в сернистый газ SO^2. В этих случаях медь, окисляясь, дает окись меди, соединяющуюся с избытком взятой кислоты, и потому образует соли окиси меди. Слабая азотная кислота действует на медь даже при обыкновенной температуре, а при нагревании — чрезвычайно легко, но слабая серная кислота на медь не действует, если только не будет

[1] Спектры меди и ее соединений ясно различны между собой.

доступа воздуха. От доступа воздуха даже столь слабые кислоты, как угольная, производят на медь действие, а именно тогда медь легко поглощает кислород и дает окись меди, которая и вступает в соединение с кислотой и образует медную соль. В практике пользуются этим так: из меди, обливая ее стружки на покатых столах водяным раствором какой-либо кислоты, получают медные соли, например ярь-медянку, или основную уксусномедную соль $2(C^4H^6CuO^4)CuH^2O^25H^2O$, столь часто употребляющуюся как масляная (т. е. с вареным льняным маслом или олифой) зеленая краска, например для окрашивания кровель. Если кислоты в парах или в растворах действуют на медь, то медь обыкновенно покрывается слоем соли только на поверхности, и образующаяся соль, если она не будет удалена, предохраняет остальную массу меди от дальнейшего действия кислоты. Способность меди поглощать кислород в присутствии кислот столь велика, что этим способом (употребляя, например, тонкие стружки меди, смоченные серной кислотой) можно отнимать весь кислород, находящийся в воздухе, чем можно даже пользоваться для анализа воздуха.

Но замечательно для характера меди, что не только кислоты содействуют соединению меди с кислородом, но такое же действие производят и щелочи, хотя окись меди, повидимому, не обладает кислотным характером. Без доступа воздуха щелочи не действуют на медь, при доступе же воздуха происходит окись меди, повидимому не соединяющаяся с такими щелочами, как едкое кали и натр. Но в особенности явственно **действие аммиака**, как было упомянуто ранее (ч. I, стр. 403). При действии раствора аммиака на медь происходит, кроме поглощения кислорода медью, еще и действие кислорода на аммиак, и всегда определенное количество аммиака изменяется единовременно с переходом меди в раствор. При этом аммиак дает азотистую кислоту по реакции, состоящей в следующем: $NH^3 + O^3 = NHO^2 + H^2O$. Получающаяся при этом азотистая кислота переходит уже в состояние азотистоаммиачной соли NH^4NO^2. Когда, таким образом, 3 пая кислорода расходуется на окисление аммиака, 6 паев кислорода переходит к меди, образуя 6 паев окиси меди. Эта последняя также не остается в виде окиси меди, а соединяется с аммиаком. Крепкий раствор поваренной соли не действует на медь, но разбавленные и слабые растворы соли производят такое действие, а именно разъедают медь, переводя ее, повидимому, в хлористую медь, что совершается, по всей вероятности, только в присутствии воздуха. Такое действие соленой воды на медь очевидно в тех случаях, когда медными

листами обшивают подводную часть корабля. Из сказанного выше явствует, что медные сосуды нельзя употреблять для приготовления пищи, потому что в ней находятся и соли, и кислоты, в присутствии воздуха действующие на медь и дающие медные соли, а эти последние часто растворимы и ядовиты, а потому пища, приготовленная в медных нелуженных сосудах, может быть ядовита. Для этого и употребляется лужение медной посуды, т. е. покрытие ее тонким слоем олова, на которое кислые и соленые растворы не действуют. Все растворимые соединения меди ядовиты и производят особую болезнь, называемую медной коликой. По другим наблюдениям, медные препараты не отличаются большею ядовитостью, чем препараты других металлических солей, не считаемых ядовитыми.

Большинство металлоидов соединяется прямо с медью, таковы, например, фосфор, мышьяк, хлор и бром. Небольшое содержание фосфора и мышьяка делает медь хрупкою и придает ей более белый цвет. Уголь соединяется с медью, хотя в самой небольшой пропорции, и получающийся при сплавлении меди с углем металл весьма мало отличается от чистой меди. Хотя для меди и известны, кроме закиси Cu^2O и окиси CuO, еще две высшие степени окисления, а именно перекись и кислота, но мы остановимся исключительно на первых двух, тем больше, что обе последние совсем почти не исследованы.

Перекись меди (CuO^2 или CuO^2H^2O, может быть $CuHO^2$) получается при действии перекиси водорода на водную окись меди, причем зеленый цвет последней переменяется в желтоватый цвет. Она очень непостоянна и даже в кипящей воде разлагается, выделяя кислород, а при действии кислот дает соль окиси меди также с выделением кислорода. Медная же кислота, названная кислотой потому, что она способна соединяться со щелочами и образовать соли, почти не исследована, известно только, что поташная ее соль образуется при нагревании до краснокалильного жара смеси едкого кали и селитры с металлической медью и при растворении водной окиси меди в хлорноватисто-щелочных солях. Слабое нагревание образующейся растворимой соли достаточно для того, чтобы из нее выделился кислород и образовалась перекись меди в виде осадка. Судя по исследованиям Фреми, должно думать, что медноташная соль содержит K^2CuO^4, т. е. ангидрид медной кислоты составлен подобно ангидриду серной кислоты и содержит 3 пая кислорода CuO^3; что сходно с составом железной кислоты, которую опишем в следующей главе. Замечательно, что медь не имеет, повидимому, свойства давать окисла Cu^2O^3, столь постоянного для железа Fe^2O^3.

Два низшие окисла меди получаются легко и разнородными способами. На воздухе оба они постоянны, когда находятся в безводном состоянии. Оба они находятся, как сказано выше, в природе. Впрочем, в большинстве случаев медь полу-

чается в виде окиси меди и ее солей, таковы, например, медные соединения, которые употребляются преимущественно в практике. Это зависит от того, что **соединения закиси меди** на воздухе **поглощают кислород** и переходят в соединения окиси меди. Соединения окиси меди могут служить для получения закиси меди, потому что многие восстановительные вещества способны раскислять окись меди в закись. Между этими веществами чаще всего употребляются органические вещества, а именно — преимущественно сахаристые вещества, способные в присутствии щелочей окисляться на счет кислорода окиси меди и давать кислоты, соединяющиеся со щелочами. Тогда окись меди отдает органическому веществу половину своего кислорода, образует закись меди $2CuO - O = Cu^2O$. Впрочем раскисление меди в этом случае может идти и дальше, если только употребить при этом нагревание. Так, например, нагревая аммиачный раствор окиси меди с едким кали и патокой до кипячения, получают мелкий порошок металлической меди. Но если восстановляющее действие сахаристого вещества будет происходить в присутствии достаточного количества щелочей при не очень высокой температуре в растворе, то получается закись меди. Чтобы явственно видеть такую реакцию, нельзя взять всякую соль окиси меди, потому что от щелочей, необходимых для реакции, окись меди из раствора выделяется в осадок, — необходимо предварительно к соли меди прибавить некоторые вещества, препятствующие такому осаждению окиси меди в присутствии щелочей. Между ними первое место в практическом применении занимает, так называемая, винная кислота $C^4H^6O^6$. Она дает с медью растворимую соль, в особенности легко растворяющуюся в присутствии щелочей, потому что тогда происходит легко растворимая двойная соль окиси меди и щелочи. В присутствии винной кислоты к раствору солей окиси меди можно прибавить какое угодно количество щелочей, и осадка окиси меди не будет происходить. Если к такому щелочному раствору прибавить паточный сахар (так называемую глюкозу; ч. I, стр. 550), то даже при обыкновенной температуре, а в особенности при нагревании, происходит сперва желтый, а при слабом нагревании — красный осадок закиси меди, водной и безводной, смотря по температуре. Если такую смесь оставить при обыкновенной температуре на долгое время, то выделяются очень хорошо образованные кристаллы безводной закиси меди, принадлежащие к правильной системе. Действуя на синие растворы солей окиси меди сернистою, фосфористою кислотою и т. п. низшими степе-

нями окисления, можно также получить бесцветные растворы солей закиси меди. Особенно ясно и легко совершается это при помощи серноватистонатровой соли $Na^2S^2O^3$, которая при этом окисляется.

Закись меди, может быть получена не только чрез раскисление окиси меди, но также непосредственно из самой металлической меди, потому что эта последняя, окисляясь при накаливании на воздухе, дает *сперва* закись меди. Так она и приготовляется в большом виде, — нагревая медные листы, свернутые в спираль, в отражательной печи при некотором избытке воздуха. При этом требуется наблюдать, чтобы воздух не был в большом избытке и чтобы образующийся слой красной закиси меди не начал переходить в черную окись меди. Если затем окисленный лист меди разгибать, то хрупкая закись меди отлетает от мягкого металла. Полученная таким образом закись легко плавится. При этом плавлении нужно избегать доступа воздуха и, если в массе содержится некоторое количество окиси меди, то должно прибавить некоторое количество угля, восстановляющего окись меди. Полухлористая медь CuCl, соответствующая закиси меди, как хлористый натрий соответствует окиси натрия, дает при прокаливании с содой поваренную соль и закись меди, причем выделяется углекислый газ, потому что тогда с закисью меди он не соединяется. Эта реакция может быть выражена уравнением: $2CuCl + Na^2CO^3 = Cu^2O + 2NaCl + CO^2$. Самая окись меди при прокаливании с порошкообразной медью (а такой порошок меди получается многими способами, например, погружая в раствор медной соли цинк или прокаливая окись меди в водороде) дает легкоплавкую закись меди: $Cu + CuO = Cu^2O$. Природная и искусственная закись меди имеет удельный вес 5.6. Она в воде нерастворима, на воздухе (безводная) не изменяется. При прокаливании закись меди поглощает кислород, образуя CuO. При действии кислот закись меди разлагается, образуя раствор соли окиси меди и металлическую медь, например, $Cu^2O + H^2SO^4 = Cu + CuSO^4 + H^2O$. Впрочем, крепкая соляная кислота, растворяя закись меди, не выделяет металлической меди, что происходит вследствие того, что образующаяся полухлористая медь растворима в крепкой соляной кислоте. Закись меди растворяется также и в растворе аммиака и без доступа воздуха, получается тогда бесцветный раствор, синеющий на воздухе и поглощающий кислород от превращения закиси в окись. Посиневший раствор может быть обратно переведен в бесцветный раствор закиси, от погружения медной пла-

стинки, потому что тогда металлическая **медь** обратно **раскисляет окись в закись.** Закись меди характеризуется тем, что сплавленная со стеклом и солями, образующими стеклообразные сплавы, окрашивает их в красный цвет. Стекло, окрашенное закисью меди, нередко употребляется для украшения. При его приготовлении необходимо избегать доступа воздуха, потому что тогда стекло зеленеет, вследствие образования окиси меди, придающей стеклу зеленый цвет. Этим даже можно пользоваться для открытия меди посредством паяльной трубки, нагревая взятое медное соединение с бурою в пламени паяльной трубки; в восстановительном пламени получают красное стекло, а в окислительном пламени — зеленое, от перехода закиси в окись.

Гидрат закиси меди CuHO, соответствующий гидрату щелочей, получается в виде желтого порошка при превращении солей окиси в закись меди водным путем и при действии щелочей на соли закиси меди. Впрочем, ни состав этого гидрата, ни его свойства хорошо не известны. По замечаниям Миллона и Комайля желтый гидрат содержит меньше воды, чем требуется для образования гидрата, и, кроме того, еще некоторое количество окиси меди. Соли, соответствующие закиси меди, или бесцветны, или имеют желтый цвет. Они мало постоянны, на воздухе переходят в соли окиси и металлическую медь, что и составляет характер недокисей. Из этих соединений легче других получается полухлористая медь, о которой приходилось говорить несколько раз. Для приготовления ее существует много способов. Для испытания реакций солей закиси меди наиболее удобен раствор CuCl в пайном количестве серноватистонатровой соли, тем более, что он довольно постоянен, даже с кислотами на холоду не разлагается, а при нагревании дает сернистую медь.

Хлористая медь $CuCl^2$ при накаливании дает **полухлористую медь** CuCl, и потому во всех тех случаях, когда медь вступает во взаимодействие с хлором при высоких температурах, получается полухлористая медь. Так, например, накаливая медь с хлористой ртутью получают пары ртути и полухлористую медь. То же вещество получается при нагревании металлической меди в хлористоводородной кислоте, причем выделяется водород, но такая реакция происходит только с мелко раздробленною медью, а на сплошную массу меди хлористоводородная кислота уже почти не действует, а в присутствии воздуха дает двухлористую медь, т. е. соль, соответствующую окиси. Зеленый раствор двухлористой меди обесцвечивается посредством металлической меди, причем образуется уже полухлористая медь; но эта реакция совершается хорошо только тогда, когда раствор очень крепок и находится избыток соляной кислоты, потому что последняя растворяет CuCl. Прибавляя к полученному раствору воды,

выделяют CuCl, потому что в слабой HCl она менее растворима. Многие восстановляющие вещества способны отнимать от окиси меди половину кислорода, в ней заключающегося, в особенности легко производят это в присутствии соляной кислоты, потому что тогда выделяется из раствора нерастворимая полухлористая медь. Это происходит, например, от действия солей закиси олова, от действия сернистого газа и сернистощелочных солей, от действия фосфористой и фосфорноватистой кислот и многих тому подобных восстановляющих веществ. Обыкновенный способ, которым приготовляется полухлористая медь, состоит в пропускании сернистого газа в очень крепкий раствор хлористой меди, причем сернистый газ переходит в серную кислоту, разлагая воду $2CuCl^2 + SO^2 + 2H^2O = 2CuCl + 2HCl + H^2SO^4$. Полухлористая медь получается в бесцветных кубических кристаллах, нерастворимых в воде. Она легко плавится и даже улетучивается. От действия окисляющих веществ она переходит в соль окиси, в влажном воздухе она поглощает кислород и дает хлор-окись меди Cu^2Cl^2O (ч. I, стр. 232). Едкие щелочи, разлагая полухлористую медь, образуют желтый гидрат закиси меди. Едкий аммиак легко растворяет полухлористую медь, как и самую закись меди; раствор также синеет на воздухе. Аммиачный раствор полухлористой меди служит, таким образом, отличным поглощающим средством для кислорода. Но такой раствор поглощает не только этот газ, но и некоторые другие, например, окись углерода и ацетилен.

Растворимость полухлористой меди в аммиаке зависит от образования особых соединений, происходящих между аммиаком и полухлористою медью. Если легко нагревать полухлористую медь в струе сухого аммиака, то получается соединение, содержащее 2 пая CuCl и 1 пай аммиака. Это последнее вещество, растворяясь в соляной кислоте, дает призматические кристаллы, содержащие нашатырь и CuCl. Если пропускать сухой аммиак на сухую полухлористую медь при обыкновенной температуре, то оба вещества, соединяясь в одном пае, образуют вещество, также растворимое в соляной кислоте, причем образуется соответственная двойная соль полухлористой меди и нашатыря. Аммиачные соединения полухлористой меди происходят не только посредством действия аммиака на полухлористую медь, но также и при действии некоторого избытка аммиака на раствор CuCl в соляной кислоте. При этом выделяются очень хорошо образованные бесцветные кристаллы, имеющие состав: $CuClNH^3H^2O$. Полухлористая медь растворяется не только в аммиаке и соляной

кислоте, но также в растворах некоторых других солей, например в поваренной соли, в хлористом калие, в сернова-тистонатровой соли и некоторых других. Все растворы полухлористой меди действуют во многих случаях как весьма сильные раскисляющие вещества, так, например, посредством таких растворов легко выделять золото из его растворов в металлическом виде, причем, конечно, получаются соли окиси меди, на счет тех галоидных элементов, с которыми золото было в соединении, например, если действие происходит на хлористое золото, то получается двухлористая медь и металлическое золото по уравнению: $AuCl^3 + 3CuCl = Au + 3CuCl^2$.

Из других соединений, соответствующих закиси меди, весьма замечательна **полуиодистая** медь CuJ. Это есть бесцветное, в воде нерастворимое вещество, мало растворимое в аммиаке (как и AgJ), но способное его поглощать и в этом отношении подобное полухлористой меди. Замечательно оно в том отношении, что соответственное соединение окиси меди, а именно CuJ^2 чрезвычайно непрочно. Раствор CuJ^2 легко разлагается на иод и полуиодистую медь даже при обыкновенной температуре, тогда как двухлористая медь разлагается на хлор и полухлористую медь только при накаливании. Если смешать раствор соли окиси меди с раствором иодистого калия, то образующаяся двуиодистая медь тотчас разлагается на свободный иод и полуиодистую медь, выделяющуюся в осадок. При этом окись меди действует окислительно, подобно, например, азотистой кислоте, озону и др., выделяющим иод из KJ, но с тем различием, что она освобождает только половину иода, а те — весь иод иодистого калия: $2KJ + CuCl^2 = 2KCl + CuJ + J$.

Должно заметить также, что закись меди при действии плавиковой кислоты дает нерастворимую полуфтористую медь CuF. Полусинеродистая медь CuCN также нерастворима в воде и получается чрез прибавление синильной кислоты к раствору хлористой меди, насыщенной сернистым газом. Такая полусинеродистая медь дает двойные соли с синеродистым калием, совершенно так, как и синеродистое серебро. Эта двойная соль растворима в воде. Двойная синеродистаяя соль меди и калия довольно постоянна на воздухе и вступает в двойные разложения с различными другими солями, подобно тем двойным синеродистым солям железа, с которыми мы впоследствии познакомимся.

Из других солей закиси меди должно упомянуть о соли серной кислоты Cu^2SO^4. Эта соль малорастворима, подобно соответственной соли серебра. Она образуется при действии серной кислоты на металлическую медь и составляет бурый порошок, выделяющий с азотной кислотой окись азота, что и служит доказательством содержания в нем или самой металлической меди, или соли закиси меди, — может быть, это есть смесь солей закиси и окиси.

Закись меди до сих пор не удалось превратить в соли большинства других кислот; так, например, при действии азотной кислоты не получается соль закиси меди, потому что она тогда окисляется. Восстановительная способность закиси меди и ее соответственных соединений находится в явственной связи с способностью ее соединяться с многими веществами.

К разряду соединений закиси меди принадлежит также водородистая медь CuH. Она получена Вюрцем при смешении теплого (при 70°) раствора медного купороса с раствором фосфорноватистой кислоты H^3PO^2. Когда появится бурый осадок и начнется выделение газа, должно прекратить прибавление восстановляющей фосфорноватистой кислоты. Бурый осадок и состоит из водной водородистой меди. При слабом нагревании она выделяет водород, в воздухе дает закись меди, в струе хлора загорается, а с хлористым водородом отделяется много водорода: $CuH + HCl = CuCl + H^2$. Это — единственное в своем роде водородистое соединение; Zn, Ag, Hg, Pb и многие другие не образуют такого соединения ни в этих обстоятельствах, ни при действии водорода в момент разложения солей гальваническим током. Впрочем, палладий и даже железо, как и медь, в последних обстоятельствах дают, хотя мало прочное, как бы механическое соединение с водородом.

Когда медь окисляется значительным количеством кислорода при высокой температуре или при обыкновенной температуре в присутствии кислот, а также когда она разлагает кислоты, переводя их в низшие степени окисления (например, при действии азотной и серной кислот), тогда образуется **окись меди** CuO, а в присутствии кислот — ее соли. Медная окалина, или та черная медь, которая образуется на поверхности меди при ее накаливании, и состоит из окиси меди. Нередко при этом она смешана с закисью и даже с металлическою медью. Слой окисленной меди отделяется от металлической меди весьма легко, потому что он хрупок и легко отстает от меди при ударе и при погружении в воду. При этом получается, конечно, безводная окись меди. Эта последняя легко растворяется в кислотах, образуя соли окиси меди. Они во многих отношениях сходственны с солями магнезии; и потому, накаливая азотномедную или углемедную соли, можно получить окись меди. Так получается окись магния и сходственные с нею окиси. Прибавляя к раствору медной соли едкого кали или едкого аммиака, получают студенистую, нерастворимую в воде голубую водную окись меди CuH^2O^2. Впрочем, **при избытке аммиака** полученный осадок вновь **растворяется**, при этом образуется раствор весьма красивого **лазоревого цвета** и столь яркого окрашивания, что этим путем можно открыть незначительное количество солей меди. Избыток KHO или NaHO не растворяет CuH^2O^2. Прибавляя щелочей к раствору солей окиси меди, получают осадок водной окиси только тогда, когда раствор соли взят при обыкновенной температуре. Нагретый раствор дает, вме-

сто голубого, черный осадок безводной окиси, и образовавшийся осадок водной окиси меди при нагревании раствора становится зернистым и получает черный цвет. Это зависит от того, что голубая водная окись меди весьма мало постоянна и при слабом нагревании теряет элементы воды и дает черную безводную окись меди: $CuH^2O^2 = CuO + H^2O$. Этим способом можно выделить из раствора вполне всю окись, чем и пользуются для количественного определения меди в ее соединениях.

Окись меди, полученная водным путем или при накаливании углекислой соли, весьма гигроскопична и представляет очень рыхлый и мелкий порошок. Эти свойства делают такую окись меди мало удобною для применения ее как окисляющего вещества в точных количественных определениях, например, при сожигании органических веществ для определения их состава, потому что рыхлый порошок меди весьма гигроскопичен, притягивает много влажности воздуха и при накаливании выделяет воду, а потому и не дает возможности точного определения количества воды, происходящей при сожигании. Окись меди, полученная сильным прокаливанием или из металлической меди чрез окисление на воздухе, гораздо более плотна и потому для вышеуказанной цели более удобна, но последним способом нельзя получить ее в чистом виде, если не принимать надлежащих предосторожностей. Лучший способ для получения окиси меди чрез прокаливание состоит в выделении из растворов ее солей мелкой порошкообразной меди посредством цинка. Полученную медь необходимо промыть слабой серной кислотой для растворения последних следов цинка, промыв водою, потом окислять, накаливая в муфеле так, чтобы зола и другие подмеси не могли попадать на накаленную медь, а воздух имел бы непосредственный доступ. Для анализа также очень важно избежать подмеси хлористой меди, потому что она летуча и при прокаливании в струе газов уносится ими. Для этой цели, приготовляя окись из азотной соли, должно наблюдать, чтобы в азотной кислоте не было соляной.

Окись меди в сильном жару сплавляется и при охлаждении образует кристаллическую тяжелую массу, довольно вязкую, черную и непрозрачную. Окись меди в воде нерастворима, так же как и ее гидрат, и составляет основание малоэнергическое, так что не только окиси щелочных и щелочноземельных металлов ее вытесняют из соединений, но даже и такие окиси, как свинца и серебра, выделяют ее из растворов, что объясняется отчасти тем, что последние окиси хотя мало, но растворимы в воде. Окись меди, в особенности водная окись, легко, однако, соединяется даже с самими малоэнергическими кислотами, а с основаниями соединений не дает, но зато **образует легко основные соли** и хотя сходна во всех других отношениях с магнезией, но в этом отношении превышает ее, потому что дает с азотной, уксусной и со всеми другими кислотами основные соли, тогда как магнезия обра-

зует основные соли только с немногими кислотами, поэтому водная окись меди растворяется в растворе средних солей окиси меди.[1] Соли окиси меди обыкновенно голубого, синего или зеленого цвета, потому что и сам гидрат окиси окрашен. Но в безводном состоянии некоторые соли бесцветны.

Из основных солей меди особенно характерны соли азотной и угольной кислот. Средняя **азотномедная соль** $CuN^2O^6 3H^2O$, или медная селитра, получается в виде расплывающейся и растворимой в спирте соли голубого цвета при растворении меди или окиси меди в азотной кислоте. Она отличается своей легкою разлагаемостью при действии жара, и это разложение совершается столь легко, что даже нет возможности выделить из азотномедной соли содержащуюся в ней кристаллизационную воду, потому что раньше выделения ее она начинает разлагаться, оставляя медную окись. При накаливании средней соли образующаяся окись меди вступает в соединение с остальною неразложившеюся среднею солью и дает основную соль: $CuN^2O^6 2CuH^2O^2$. Та же самая основная соль получается, если к раствору средней соли прибавить некоторое количество щелочи или водной окиси меди, а также углемедной соли; даже при кипячении с металлической медью средняя соль разлагается, образуя основную соль в виде зеленого порошка, легко разлагающегося при действии жара и оставляющего окись меди. Соль, имеющая состав $CuN^2O^6 3CuH^2O^2$, в воде почти нерастворима, а потому при вышеописанных условиях выделяется из раствора в осадке.

Средняя **углемедная соль** $CuCO^3$ встречается в природе, хотя чрезвычайно редко. Если же смешивать растворы солей окиси меди с растворами углещелочных солей, то выделяется, как при магнезии, углекислый газ и образуются основные соли, притом, смотря по температуре и условиям реакции, различные соли. Смешивая холодные растворы, получают голубой объемистый осадок, содержащий эквивалентное количество углемедной соли и водной окиси меди, причем, конечно, выделяется углекислый газ. Эту реакцию можно выразить таким образом: $2CuSO^4 + 2Na^2CO^3 + H^2O = CuCO^3 CuH^2O^2 + 2Na^2SO^4 + CO^2$. Если полученный голубой осадок нагревать в жидкости, то осадок теряет воду и превращается в зернистую зеленую массу состава Cu^2CO^4, т. е. соединение средней

---

[1] Многие из основных солей окиси меди встречаются в природе, таковы, например, актамит $CuCl^2(CuH^2O^2)^3$, либетенит (основная фосфорномедная соль) $Cu^3P^2O^8 CuH^2O^2$, основная серномедная соль и различные основные углемедные соли.

соли с безводной окисью меди. При дальнейшем кипячении эта соль теряет и часть угольной кислоты, образуя черную окись меди, — столь непрочно ее соединение с CO^2. Водная соль вышеприведенного состава находится в природе и составляет малахит, или медную зелень. Она употребляется для украшений и как зеленая краска и имеет удельный вес 3.5. Другая основная соль, встречающаяся в природе, имеет состав $2(Cu^2CO^3)CuH^2O^2$, известна под именем медной лазури, или медной сини и употребляется также как краска, потому что обладает ярким синим цветом. При кипячении с водой она также теряет углекислоту, образуя сперва медную зелень, а потом и окись меди. Смешивая раствор $CuSO^4$ с полуторноугленатровой солью, сперва не получают осадка, а при нагревании образуется осадок состава малахита.

Из средних солей окиси меди наиболее обыкновенная соль есть **медный купорос**, т. е. средняя серномедная соль. Эта соль содержит 5 паев кристаллизационной воды $CuSO^45H^2O$. Она составляет продукт действия крепкой серной кислоты на медь, причем отделяется сернистый газ. Эта же соль получается в практике чрез осторожное обжигание сернистых руд меди, а также при действии на них воды, содержащей кислород. Та же соль составляет побочный продукт, получающийся на монетных дворах, когда посредством меди выделяют из сернокислых растворов серебро. Ту же соль получают, обливая медные листы слабою серною кислотою в присутствии воздуха и нагревая окись меди или углемедную соль с серной кислотою. При испарении раствора выделяется соль с вышеназванным содержанием кристаллизационной воды. Кристаллы этой соли принадлежат триклиномерной системе, имеют удельный вес 2.19, имеют красивый синий цвет и дают раствор такого же цвета. 100 частей воды растворяют при 0° — 15, при 25° — 23, при 100° — около 45 частей $CuSO^4$. При 100° эта соль теряет 4 пая кристаллизационной воды, удерживая только 1 пай, который теряется только при высокой температуре (220°), и тогда дает белый порошок безводной соли, а эта последняя при дальнейшем накаливании способна терять элементы серной кислоты, оставляя окись меди, как и все соли этой последней окиси. Выше выведенные свойства указывают ясную аналогию серномедной соли с подобными солями магнезиальной группы, и потому она, как другие соли этой группы, дает с сернощелочными солями двойные кристаллические соединения, изоморфные с соответственными двойными солями этой группы. Безводный (бесцветный) купорос употребляется иногда для поглощения воды, причем он

синеет. Его выгода в том, что он, будучи сильно прокален, удерживает и HCl, и H^2O, но не удерживает CO^2.

Медный купорос употребляется отчасти как лекарство; в более значительном количестве его употребляют для смачивания зерен для посева, что, по утверждению практиков, препятствует развитию некоторых паразитов на посеянных растениях. В практике употребляют также значительное количество серномедной соли для приготовления других медных солей, так, например, некоторых красок, а особенно значительное количество идет **в гальванопластике**, которая состоит в осаждении меди из раствора медного купороса при действии гальванического тока, причем металлическая медь осаждается на отрицательном электроде и принимает форму этого последнего, а потому, положив на место электрода форму желаемого изображения, получают слой металлической меди, отложенной на электроде и составляющий сплошную и даже плотную массу, если употребленный гальванический ток не будет чрезчур силен. Мы не описываем приемов гальванопластики, потому что это составляет скорее предмет прикладной физики.

Продажный медный купорос обыкновенно содержит подмесь железистой соли $FeSO^4$. Для очищения соль закиси железа переводят нагреванием с хлором или азотною кислотою в соль окиси, раствор выпаривают досуха и извлекают из остатка неизменившуюся $CuSO^4$; в остатке будет большая часть окиси железа. Остальное количество выделится, если к раствору медного купороса прибавить водной окиси меди и вскипятить, — окись меди CuO выделяет тогда окись железа Fe^2O^3, как сама выделяется окисью серебра. Но в растворе при этом получается отчасти основная соль меди, а потому к отцеженному раствору должно прибавить серной кислоты и соль очистить кристаллизациею. Кислой соли не образуется, а сам медный купорос имеет реакцию кислую. Основная соль получается легко, как и соль азотной кислоты.

Окись меди, а также ее соли способны давать хотя непрочные, но определенные **соединения с аммиаком.** Эта способность проявляется уже в том, что окись меди, равно как и другие медные соли, растворяется в едком аммиаке, а также в том, что соли меди поглощают аммиачный газ. Если к раствору какой-нибудь медной соли прибавить аммиак, то образуется сперва осадок окиси меди, а потом она растворяется в избытке аммиака. Полученный таким образом раствор при испарении обыкновенно выделяет кристаллы соли, содержащие в себе единовременно элементы взятой соли меди и аммиак. Таких соединений обыкновенно образуется даже несколько; так хлористая медь $CuCl^2$ образует с аммиаком, по показаниям Дегерена, четыре соединения,

а именно: пай двухлористой меди с одним, двумя, четырьмя и шестью паями аммиака способен образовать кристаллические соединения. Так, например, если пропускать аммиачный газ в кипящий и насыщенный раствор двухлористой меди, то по охлаждении выделяются небольшие октаэдрические кристаллы синего цвета, содержащие $CuCl^2(NH^3)^2H^2O$. При 150° это вещество теряет половину содержащегося в нем аммиака и всю воду, оставляя соединение $CuCl^2NH^3$. Подобные же аммиачные соединения дают и другие соли меди и при тех же обстоятельствах. Так, азотномедная соль образует соединение $Cu(NO^3)^22NH^3$. Это соединение при испарении раствора не изменяется. Подобно ей серномедная соль поглощает аммиачный газ и дает соединение, содержащее на 1 пай соли 5 паев аммиака. Если это соединение растворить в едком аммиаке, то выделяется кристаллическое вещество, содержащее $CuSO^4(NH^3)^4H^2O$. Это вещество при 150° опять теряет пай воды и половину аммиака. При накаливании все подобные соединения выделяют и остальной содержащийся в них аммиак в виде аммиачной соли так, что в остатке получается окись меди. Подобные аммиачномедные соединения рассматривают иногда, как аммониакальные соли, в которых часть водорода в аммонии замещена медью. Так, серноаммиачной соли $(NH^4)^2SO^4$ соответствует вышеупомянутая медноаммиачная соль, получающаяся при прокаливании и представляющая состав $N^2H^6CuSO^4$. Впрочем, от такого представления об этих солях не получается какой-либо выгоды относительно этих соединений, потому что, как мы знаем, аммиак способен соединяться с самыми разнородными веществами подобного рода. Притом и медные соли легко дают двойные соединения не только с аммиаком, но и с аммиачной солью, и с солями различных других металлов. Так, например, хлористый калий соединяется с хлористою медью, образуя октаэдрические кристаллы, имеющие состав $CuCl^22KCl2H^2O$, совершенно аналогичные и по виду, и по составу с $CuCl^22NH^4Cl2H^2O$. Некоторые из этих двойных солей очень хорошо кристаллизуются. Окись меди, и водная и безводная, растворима в едком аммиаке. Такой раствор замечателен по способности **растворять клетчатку** (ч. I, стр. 551), нерастворимую [ни] в воде, ни в слабых кислотах, ни в щелочах.

Если чрез окись меди, накаленную до 265°, пропускать сухой аммиачный газ, часть окиси меди остается неизменною, другая же часть дает **азотистую медь,** причем кислород окиси меди с водородом аммиака образует воду. Окись меди,

оставшуюся неизменною, легко удалить посредством промывания полученного продукта водным аммиаком, растворяющим окись меди. При этом остается азотистая медь нерастворенною; она имеет состав NCu^3 и представляет аморфный, зеленый порошок, разлагающийся при сильном накаливании, а при действии хлористоводородной кислоты дающий полухлористую медь и нашатырь. Азотистая медь, как и другие азотистые металлы, совсем почти не исследована, хотя для характеристики соединений азота было бы чрезвычайно важно ознакомиться с основными свойствами этих соединений. Из приведенного здесь состава азотистой меди ясно, что медь занимает в азотистой меди роль водорода, действуя, как одноатомный металл, т. е. соответственно закиси меди.

Медь употребляют в практике редко в чистом состоянии потому что, как было указано ранее, она не может быть отливаема в формы и, кроме того, изменяется, именно чернеет на воздухе. Сплавы же меди с некоторыми металлами, в особенности с цинком и оловом, обладают в этом отношении другими качествами; они хорошо отливаются и на воздухе гораздо более постоянны и оттого заменяют медь в практическом употреблении. Даже в древности употреблялась исключительно не чистая медь, а ее сплавы с названными металлами. Мы здесь упомянем преимущественно о сплавах меди с цинком, тем более, что эти сплавы имеют преимущественное применение. Их называют латунью, или желтой медью. Приготовляют латунь, или непосредственно сплавляя цинк с медью, или подвергая выплавке смесь меди с окисью цинка или галмеем. Впрочем, в настоящее время исключительно сплавляют непосредственно металлический цинк с медью. Такие сплавы производят в глиняных горшках или тиглях, а иногда и прямо в отражательных печах. При этом, конечно, стремятся по возможности устранить доступ воздуха, окисляющий оба металла. Латунь содержит около 32 или 33% цинка, обыкновенно в ней, однако, не более 65% меди. Остальную массу составляют свинец и олово, обыкновенно находящиеся, хотя в малом количестве, в латуни. Ковкая латунь содержит около 30% цинка. Прибавка цинка к меди изменяет значительно цвет ее: при некотором количестве цинка цвет меди становится уже желтым, а при более значительном количестве цинка получается зеленая медь, именно обладающая зеленоватым цветом. В тех сплавах меди с цинком, в которых находится более цинка, чем меди, уже исчезает желтый цвет и замечается серовато-желтый цвет. При сплавлении меди с цинком происходит сжатие, так что объем сплава менее, чем объем обоих металлов в отдельности. При продолжительном накаливании при высокой температуре цинк улетучивается, и остается одна металлическая медь. При накаливании на воздухе цинк окисляется раньше меди, так что этим способом можно также из меди выделить весь сплавленный с нею цинк. Важное преимущество латуни, содержащей около 30% цинка, состоит в том, что она мягка и ковка на холоде, но она несколько хрупка при накаливании. Прибавка цинка делает латунь более твердой, а прибавка олова еще более значительно увеличивает эту твердость. Без этой прибавки латунь засоряет напилок. Томпак есть латунь, содержащая около 15% цинка; цвет ее более красноватый, чем обыкновенной латуни. Удельный вес латуни изменяется от 8.0 до 8.8.

Медь в своих соединениях закиси представляет поразительное сходство с **серебром**, так что если бы не существовало для меди соединений окиси, или если бы для серебра существовали постоянные соединения высшей окиси AgO, то трудно было бы подыскать два других столь сходственных между собой металла. Для серебра соединения, соответственные окиси меди, даже вовсе неизвестны, хотя известна, так называемая, перекись серебра AgO, но она солей не образует и, следовательно, не может быть поставлена в ряд с окисью меди. В отличие от меди серебро есть металл, не окисляющийся в жару; его окислы Ag^2O и AgO при накаливании выделяют кислород. Серебро **не окисляется** и на воздухе и потому причисляется к разряду, так называемых, **благородных металлов**. Оно обладает белым цветом, гораздо более чистым, чем для всех других известных металлов, в особенности, когда оно имеет действительно химическую чистоту. В практике серебро употребляется в виде сплавов, потому что химически чистое серебро столь мягко, что стирается весьма легко, сплавленное же с небольшим количеством меди серебро, не теряя своего цвета, приобретает гораздо большую твердость.[1]

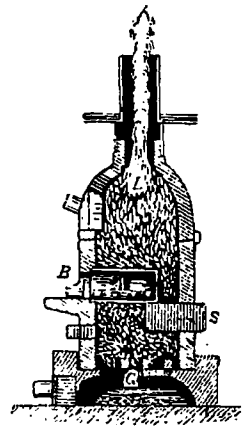
Так как ценность серебра зависит исключительно от содержания в нем чистого серебра и так как по внешнему его виду нет возможности узнать относительное количество содержащихся в сплаве подмесей, то во всех странах принято обозначать на данном серебре то количество чистого серебра, которое в нем содержится, посредством точных условных цифр, называемых **пробой**. Так, например, во Франции пробой серебра обозначают количество чистого серебра, находящегося в 100 частях по весу, а у нас 96, т. е. проба обозначает у нас число золотников чистого серебра, находящегося в 1 фунте лигатурного серебра. Обыкновенное наше серебро 84-й пробы содержит на 84 весовых частей серебра 12 частей меди и других приплавленных металлов. Французская монета содержит 90% (по нашей системе это будет 86.4 проба) по весу серебра; наша монета серебряная (рубли) имеет $83^1/_3$ пробу, т. е. в ней 86.8% серебра, а разменная мелкая монета 48-й пробы, т. е. в ней 50% серебра. Для украшения и различных поделок обыкновенно употребляется у нас серебро 84-й и 72-й пробы по нашей системе. Так как сплавы серебра с медью, в особенности подвергавшиеся действию жара, имеют не столь белый цвет, как чистое серебро, то их обыкновенно подвергают после отделки, так называемой, отбелке. Для этого отделяют с поверхности медь, для чего сделанный предмет подвергают темно-

[1] Замечательно, что мягких металлов немного: свинец, олово, медь и серебро, отчасти железо и золото, а в высшей мере калий, натрий. Щелочноземельные металлы уже звучны, тверды, многие другие даже хрупки, особенно висмут, сурьма. Но сколь мало значущи эти признаки для определения основных свойств тел — можно видеть из примера цинка, который при обыкновенной температуре жесток, при 100° мягок, при 200° хрупок.

красному калению, а потом погружают в разведенную кислоту. При накаливании медь на поверхности окисляется, а серебро такому окислению не подвергается. При обработке кислотой образовавшееся CuO в ней растворяется и на поверхности остается чистое серебро. Поверхность получает тогда матовый вид вследствие удаления части металла кислотою. При полировке отбеленного предмета такая поверхность приобретает желаемый блеск, а потому по белому цвету серебряного предмета нельзя судить о чистоте серебряной вещи. Для того, чтобы подвергнуть испытанию серебряную вещь, необходимо взять часть массы не с самой поверхности, а с некоторой глубины предмета. Определение содержания серебра, или пробы серебра, употребляющегося в практике, производят различными способами. Наиболее обыкновенный и чаще всего употребляющийся способ носит название капелирования. Он основан на различной способности меди и серебра к окислению. Капелью или купелью называют пористую чашечку с толстыми стенками, выделанную посредством сжатия из костяной золы. Пористая масса костяной золы впитывает в себя при плавке окислы, в особенности окись свинца, легко сплавляющегося в жару, но неспособна впитывать в себя неокисляющийся металл. Этот последний в капели приобретает в сильном жару форму капли и, легко после сплавления застывая, может быть вынут из капели и взвешен. В капель помещают отвешенное количество серебряного сплава и несколько таких капелей помещают в муфель. Муфелем называется глиняный полуцилиндрический сосуд. Плоскость этого сосуда составляет дно муфеля, верх его состоит из полуцилиндрической поверхности, задняя стенка закрыта, а передняя выставляется из печи: она может закрываться особенною крышкою. На боках муфеля делается несколько отверстий, дающих доступ воздуха в муфель. В такой муфель вмещают несколько капелей, а самый муфель помещается в печь (фиг. 13), где он сильно нагревается. При доступе воздуха, входящего в муфель, медь окисляется, но так как окись меди неплавка или, правильнее сказать, трудно плавится, то к сплаву прибавляют некоторое количество свинца, который так же, как медь, окисляется при доступе воздуха в сильном жару и дает окись легкоплавкую.

Фиг. 11. Разрез купели, или капели, т. е. чашечки из сжатой кости, для пробы серебра. 1/1.

Фиг. 12. Глиняный муфель. 1/25.



Фиг. 13. Переносная печь для нагревания муфеля *A* с капелями. *B* — заслонка муфеля. *G* — колосник. 1/30.

Окись меди сплавляется тогда с окисью свинца и поглощается стенками капели, серебро же остается в виде блестящей (бликующей) капли (королька) неокисленным и составляет остаток плавки. Если потом взвесить количество оставшегося серебра, то можно узнать количество чистого серебра бывшего в сплаве. Существо купелирования, значит, состоит в выделении окисляемых металлов от серебра, неспособного окисляться. При купелировании, впрочем, часть серебра также переходит вместе с окисью свинца в массу капели, а потому в остатке будет заключаться несколько меньше серебра, чем было в действительности. С другой стороны, остающееся в капели серебро удерживает некоторое количество свинца. Особыми предварительными опытами определено уже отношение между истинным количеством серебра и количеством серебра, остающегося действительно в капели. Из сказанного ясно, что вышеописанный способ определения пробы не может быть вполне точен. Гораздо более точный способ представляет испытание мокрым путем, введенное Гей-Люссаком и основанное на том, что хлористое серебро в воде нерастворимо, тогда как хлористая медь способна растворяться в воде. Для испытания содержания серебра в азотной кислоте растворяют отвешенное количество серебра и нагревают до полного растворения, тогда серебро и медь будут в растворе в виде солей азотной кислоты. К этому раствору прибавляют раствор хлористого натрия до тех пор, пока не получается осадок. При этом необходимо взбалтывать жидкость, потому что иначе хлористое серебро, получающееся в осадке, висит в жидкости, при взбалтывании же оно осаждается хлопьями на дно жидкости, так что получается столь светлая жидкость, что в ней можно легко наблюдать, производит ли прилитие нового количества поваренной соли осаждение или его не производит. Положим, мы израсходовали таким образом на известное a весовое количество данного серебра n частей раствора поваренной соли. Возьмем теперь некоторое количество совершенно чистого серебра и растворим его в азотной кислоте и узнаем, сколько требуется поваренной соли для полного осаждения раствора серебра. Положим, определим таким образом, что на 1 весовую часть (например $1/_{1000}$ г) потребуется m частей раствора поваренной соли. Разделяя n на m, мы получим, сколько частей чистого серебра находились в исследованном нами серебре. Если же в a частях нашего серебра находится $n : m$ частей чистого серебра, то легко узнать пробу, т. е. содержание чистого серебра в 96 частях взятого серебра.

Серебро находится в природе как в самородном состоянии, так и в виде некоторых соединений. Самородное серебро в рудах встречается, однако, довольно редко. Гораздо бо́льшее количество серебра находится в соединении с серою, в особенности в виде сернистого серебра Ag^2S, подмешанного к сернистому свинцу и сернистой меди и к рудам различных других металлов. В Америке, откуда получается в настоящее время наибольшее количество серебра, подвергают обработке руды, содержащие 0.002 или 0.005 доли серебра. Извлечение серебра, впрочем, выгодно иногда и при содержании в руде на более 0.0001 (= 0.01 %) доли этого металла. Если серебро находится в меди, то такую медь обрабатывают, как упомянуто на стр. 206. Большинство свинца, добываемого из свинцового блеска, содержит серебро и служит для его добычи. Так, например, близ Аррааса, во Франции перерабатывают руду, в 100 частях которой содержится около 65 частей свинца и 0.088 частей серебра, что соответствует содержанию 136 частей серебра в 100 000 частях свинца. Фрейбергские заводы в Саксонии перерабатывают (обогащенную механическою промывкою) руду, содержащую в 1000 частях около 0.9 [части] серебра, 160 частей

свинца и 2 части меди. Во всяком случае, первоначально из свинцовой руды добывают свинец, как о том будет описано в статье об этом металле, а в полученном свинце будет все серебро. Нередко и другие руды серебра смешивают со свинцовыми рудами, чтобы получить в результате серебристый свинец. Извлечение же малых количеств серебра из свинца облегчается тем (английский способ Паттисона), что при охлаждении сплавленного свинца сперва кристаллизуется свинец, падающий на дно охлаждаемого сосуда, а в незастывшей массе содержание серебра возрастает по мере извлечения первых кристаллов свинца. Так обогащают свинец до содержания в нем $^1/_{400}$ доли серебра, а тогда подвергают купелированию.

Руды серебра, содержащие большие его количества, кроме самородного,[1] преимущественно суть: серебряный блеск Ag^2S (удельный вес 7.2), серебряномедный блеск CuAgS, роговое или хлористое серебро AgCl, красная серебряная руда Ag^3SbS^3, блеклая руда,[2] полибазит M^9RS^6 (где M = Ag, Cu, а R = Sb, As) и серебристое золото. Последнее составляет обыкновенный вид, в котором встречается золото в рудниках и россыпях. Кристаллы золота из березовских рудников на Урале содержат 90—95 [частей] золота и 5—9 [частей] серебра, а в алтайском золоте нашли 60—65 [частей] золота и 36—38 [частей] серебра. В этих пределах изменяется содержание серебра в самородном золоте и других местностей. В серебряных рудах, встречающихся обыкновенно в жилах, находится чаще всего самородное серебро и различные сернистые соединения. Известнейшие серебряные рудники в Европе: в Саксонии (Фрейберг), производящий ежегодно по 26 г (в 1000 кг, или 60 пудов) серебра и в Венгрии и Богемии (41 т.). У нас добывается серебро на Алтае (очень мало) и в Нерчинске (17 т). Богатейшие серебряные рудники известны в Америке, особенно в Чили (до 70 т), Мексике (200 т) и особенно в западных Штатах Северной Америки. О богатстве этих мест можно судить по тому, что один рудник в штате Невада (Comstock близ Washoe и городов Gold Hill и Virginia City), открытый в 1859 г., вырабатывал (?) в 1866 г. до 400 т. Способы извлечения серебра из свинца и серебряных руд преимущественно двух родов: купелирование и хлорирование. Первый способ прилагается преимущественно к свинцовому блеску, к сернистому свинцу, или, правильнее, к извлечению серебра из свинца, содержащего серебро. Купелирование в большом виде не отличается от купелирования, выше описанного в малом виде, оно основывается на способности серебра не окисляться на воздухе при накаливании, тогда как свинец и другие смешанные с серебром металлы окисляются и дают легкоплавкие окислы, которые могут быть легко удалены от серебра. Вообще стараются при извлечении серебра перевести его в сплав со свинцом, который купелированием легко отделяется от серебра. Способ хлорирования состоит в переводе серебра, заключающегося в руде, в хлористое серебро. Такое превращение производят или мокрым, или сухим путем. Тогда, когда образовалось хлористое серебро, извлечение металла производится также двумя способами. Первый состоит в том, что хлористое серебро восстановляют в металлическое серебро посредством железа, причем прибавляют к массе ртути, растворяющей серебро, но не действующей на другие подмеси. Ртуть, содержащая в растворе серебро, перегоняется, серебро остается — ртуть улетучивается. Такой

[1] В нем обыкновенно Cu, Au, Fe, встречается также амальгама серебра, т. е. серебристая ртуть.

[2] Содержит изоморфную смесь сернисто-сурьмяных и сернисто-мышьяковистых соединений серебра, меди, ртути, цинка и железа.

способ называется амальгамацией. Другой способ, менее употребляющейся, состоит в том, что получают раствор хлористого серебра или в растворе поваренной соли или серноватистонатровой соли и потом выделяют серебро из раствора, например при посредстве железа. В Америке хлорирование производят единовременно вместе с амальгамацией, но мы не описываем и этот способ, тем более что в Европе употребляют обыкновенно другой способ, производя сперва хлорирование, а потом амальгамацию, при этом хлорирование производят посредством обжигания руды, содержащей серебро, в присутствии поваренной соли. Поваренная соль, испаряясь, действует на серебряные соединения, превращая серебро в хлористое серебро. Амальгамация же производится в бочках вращающихся, [в которых] смешива[ют] обожженную руду с водой, ртутью и железом. Железо при этом служит для восстановления хлористого серебра, отнимая от хлористого серебра содержащийся в нем хлор. Технические приемы этих способов описываются в металлургиях.

В практике обыкновенно встречается серебро, содержашее в себе подмесь меди и редко другие металлы. Для того, чтобы получить химически-**чистое серебро,** или подвергают серебро купелированию, или, поступают следующим способом: сперва серебро растворяют в азотной кислоте, причем медь и серебро переходит в состояние азотнокислых солей, а потом к зеленому (от меди) раствору прибавляют (кроме значительного количества воды, чтобы удержать хлористый свинец в растворе, если в сплаве был свинец) хлористоводородной кислоты. Медь и многие другие металлы остаются в растворе, тогда как серебро осаждается в виде хлористого серебра. Осадку дают отстояться, жидкость сливают, промывают осадок водой и потом сплавляют с содой. При этом происходит двойное разложение, образуется NaCl и углесеребряная соль, но последняя разлагается, образуя металлическое серебро, потому что и окись серебра в жару разлагается: $Ag^2CO^3 = Ag^2 + O + CO^2$.[1] Можно также хлористое серебро смешивать с металлическим цинком, серною кислотою и водою и оставлять некоторое время, тогда цинк отнимает хлор от AgCl, выделяя серебро в порошкообразном виде. Приведем еще другой практический способ, пригодный также для выделения серебра из растворов серебра, употребляющихся в фотографии; он состоит в осаждении серебра щавелевой кислотой. При этом нужно знать содержание серебра в растворе и на каждые 60 г серебра, находящихся в растворе в литре воды, прибавляют 23 г щавелевой кислоты, растворенной в 400 г воды. Тогда получается осадок щавелевосеребряной соли $Ag^2C^2O^4$, нерастворимый в воде, но растворяющийся в кислотах, а потому жидкость предва-

[1] Полухлористая медь при этом дает окись меди, потому что эта последняя не разлагается от нагревания.

рительно должна быть освобождена от кислот прибавлением соды, если были в ней свободные кислоты. Полученный осадок серебряной соли высушивают, смешивают с равным весом сухой соды и такую смесь бросают в слабо нагретый тигель. Выделение серебра тогда происходит без взрывов; сама же щавелевосеребряная соль разлагается со взрывом.

Получающееся мелкое серебро обыкновенно сплавляют.

Серебро, особенно химически чистое, имеет весьма чистый белый цвет.[1]

Серебро имеет удельный вес 10.5. При сплавлении оно сокращается, оттого кусок серебра плавает на сплавленном металле. Температура, около которой происходит плавление серебра, принимается за 1000°, а при высшей температуре, какая достигается посредством горения гремучего газа, серебро перегоняется. Употребляя серебро, восстановленное из хлористого серебра посредством молочного сахара и едкого кали, Стас получил при перегонке совершенно чистое серебро, которое оказалось чище серебра, полученного другими способами.[2] Пары серебра имеют очень красивый зеленый цвет, который виден, если серебряную проволоку накалить в струе гремучего газа. При сплавлении серебра замечается значительное поглощение кислорода, который выделяется при застывании серебра, один объем сплавленного серебра поглощает в себе и растворяет до 22 объемов кислорода. При этом замечается нередко подбрасывание металла, производимое струей выделяющихся газов. Должно заметить, что серебро, содержащее небольшое количество золота, теряет эту способность растворять кислород. Серебро принадлежит к числу металлов весьма ковких и вязких, из него могут быть выкованы листы толщиною в 0.002 мм. Проволока серебра может быть

[1] Если от нескольких серебряных зеркал отразить свет, то он кажется желтым. Может быть, однако, что при этих опытах взято не совершенно чистое серебро.

[2] Лучшим способом для получения серебра из его растворов Стас считает восстановление хлористого серебра, растворенного в аммиаке, посредством аммоникального раствора серноватистой соли закиси меди, при этом осаждается даже кристаллическое серебро. Можно вместо соли закиси меди брать прямо раствор сернистоаммиачной соли. При таком очищении остаются, однако, в серебре и другие легко восстановляемые металлы. Только после сплавления полученного металла в пламени гремучего газа, а потом перегоняя его нагреванием посредством пламени гремучего газа в куске извести, получают перегнанное серебро в чистом виде. Раствор полухлористой меди в серноватистонатровой соли выделяет из аммониакальных растворов серебра чистое металлическое серебро, если в меди не было железа, иначе оно будет и в серебре. Сплавлением хлористого серебра с мелом и углем получается серебро, содержащее $^{8}/_{10}$ долей процента подмесей.

вытянута до такой толщины, что [отрезок ее весом в] 1 г растягивается на $2^1/_2$ версты. В этом отношении серебро уступает одному только золоту. Проволока этого металла, имеющая диаметр в 2 мм, разрывается от тяжести в 20 кг.

Что касается до способности серебра к химическим реакциям, то в этом отношении оно замечательно по малой способности к соединению с кислородом, но по значительной при том способности соединяться с серою, иодом и некоторыми им подобными металлоидами. Ни при какой температуре серебро не окисляется, и его окись Ag^2O при высокой температуре разлагается, а поглощение кислорода сплавленным серебром, по всей вероятности, не зависит от образования каких-либо определенных соединений, а только от простого растворения: серебро действует в этом отношении как растворяющая жидкость.[1] Весьма важно заметить также, что серебро не окисляется кислородом ни в присутствии щелочей, даже при весьма высоких температурах, ни в присутствии кислот, по крайней мере слабых, что делает применение серебра весьма важным в химической практике для сохранения и сплавления щелочей, а в обыденной жизни и для применения при приготовлении пищи. При белокалильном жаре серебро, повидимому, разлагает воду, что замечается потому, что кислород поглощается серебром из паров воды, но мы знаем, что при этой температуре пары воды и сами собою разлагаются, так что здесь влияние серебра на разложение водяного пара едва ли существует.

Из кислот наибольшее действие на серебро оказывает азотная кислота, причем образуются окислы азота и азотносеребряная соль, растворяющаяся в воде и потому не препятствующая дальнейшему действию кислоты на серебро. Галоидные кислоты действуют на серебро, причем выделяется водород, но это действие скоро останавливается вследствие того, что галоидные соединения серебра нерастворимы ни в воде, ни в кислотах и потому предохраняют остальную массу металла от дальнейшего действия кислоты; вследствие этого действие галоидных кислот явственно только на мелко раздробленное серебро. Из галоидных кислот иодистый

---

[1] 22 см³ кислорода, способных растворяться в 1 см³ сплавленного серебра, если даже последний считать имеющим температуру 0°, весят 0·03 г, а 1 см³ серебра — по крайней мере 10 г, а потому нельзя и предположить при растворении серебра какого-либо определенного соединения серебра с кислородом. Такое соединение было бы нисколько не похоже на какую-нибудь исследованную окись, так как в ее составе должно было предполагать на 1 пай кислорода около 45 паев серебра.

водород действует особенно резко на серебро, причем освобождается водород. Серная кислота действует на серебро, подобно тому как на медь, только крепкая и при высокой температуре, причем выделяется не водород, а сернистый газ, но эта кислота вовсе не способна действовать при обыкновенной температуре даже и в присутствии воздуха. Из различных солей поваренная соль (в присутствии влаги, воздуха и углекислоты) и синеродистый калий (при доступе воздуха) яснее других действуют на серебро, превращая его в хлористое серебро и двойную синеродистую соль и обращая металлы в щелочь. Оттого-то серебро и не может служить для сохранения соли и серебряные солонки должны быть внутри позолочены.

Хотя серебро непосредственно не соединяется с кислородом, но с озоном оно уже дает соединение; притом косвенным путем из солей серебра, получающихся при действии кислорода на серебро, могут быть получены три различные степени соединения серебра с кислородом. Все они, однако, мало постоянны и разлагаются при накаливании на кислород и металлическое серебро. Эти три окисла серебра имеют состав: **закись или недокись** Ag^4O соответствует мало исследованным недокисям щелочных металлов; **окись серебра** Ag^2O соответствует окисям щелочных металлов и перекись серебра AgO соответствует окиси меди, окислам щелочноземельных металлов и перекиси водорода. Эта последняя носит название **перекиси**, потому что соответственных солей не образует, может быть, вследствие только того, что легко разлагается.

Закись серебра Ag^4O (или квадрантная окись, потому что окиси состава R^4O носят название квадрантных) получается из лимонной соли окиси серебра нагрева[нием] ее до 100°, при пропускании чрез нее водорода, причем происходит вода и лимонная соль недокиси серебра, мало растворимая в воде, однако дающая краснобурый раствор. При кипячении этого раствора происходит обесцвечивание, сопровождающееся выделением металлического серебра, причем образуется вновь соль окиси серебра. Прибавляя едкого кали к раствору вышеуказанной соли, Вёлер, открывший эту степень соединения серебра, получил черный осадок недокиси. Эта последняя с хлористым водородом дает бурое соединение Ag^2Cl. Такое соединение происходит из хлористого серебра при действии на него света. Другие кислоты не соединяются с недокисью серебра; действуя на нее, они дают соль окиси серебра и металлическое серебро. Таков характер и других недокисей. В этом смысле закись меди имеет некоторое сходство с недокисями.

Перекись серебра AgO или Ag^2O^2 получается при разложении слабого раствора азотносеребряной соли действием гальванического тока на положительном полюсе, где обыкновенно выделяется кислород при разложении растворов солей и самих солей. Кислород в момент выделе-

ния, по всей вероятности, в состоянии озона действует на окись серебра и образует перекись. Эта последняя является тогда в форме серых игл с металлическим блеском, которые достигают иногда довольно значительной величины. Она нерастворима в воде, при 150° разлагается на серебро и кислород и подобно перекиси свинца и других металлов действует сильно окислительно. При действии на перекись серебра кислот выделяется кислород и образуется соль окиси; если же кислоты способны подвергаться дальнейшему окислению, как, например, сернистая кислота, то выделяющийся кислород обращается на ее окисление. Оттого, например, перекись серебра поглощает сернистый газ, образуя серносеребряную соль $2(AgO) + SO^2 = Ag^2SO^4$. Хлористый водород действует на перекись серебра, выделяя хлор и образуя хлористое серебро, значит при этом перекись серебра действует, как перекись марганца. Аммиак восстановляет перекись серебра, а сам окисляется, образуя воду и газообразный азот. Позднейшие исследования, сделанные относительно кристаллов, выделяющихся при действии гальванического тока на раствор азотносеребряной соли, показывают, что в кристаллах находится еще азотносеребряная соль. Они, по анализам Фишера, имеют состав $(AgO)^4AgNO^3H^2O$. Во всяком случае, реакция недокиси и перекиси серебра весьма сходны с реакциями соответственных соединений натрия (стр. 48, 49).

Самая постоянная степень соединения кислорода с серебром есть окись Ag^2O, образующая ряд соответственных солей, происходящих каждый раз, когда серебро переходит в раствор при действии кислот. Окись серебра получается при прибавлении к раствору серебряной соли, например, к раствору $AgNO^3$, азотносеребряной соли, едкого кали, причем получается бурый осадок, по высушивании не содержащий воды. Повидимому, впрочем, выделяющийся осадок не есть гидрат, а прямо безводная окись серебра. Такое образование окиси серебра сходно с образованием всех других окисей при действии щелочи на раствор соли; происхождение же безводной окиси может быть поставлено в параллель с образованием безводной окиси меди при действии едкого кали на нагретые растворы меди. Это показывает, что водная окись серебра разлагается на воду и окись серебра даже при низких температурах, по крайней мере при 60° водная окись уже не существует, а образуется безводная окись.

Окись серебра нерастворима в воде, но, несмотря на то, несомненно, что это есть довольно сильная основная окись, потому уже что она вытесняет окиси многих металлов из растворимых солей и насыщает такие кислоты, как азотная, образуя с ними средние соли, даже не действующие на лакмусовую бумагу. Собственно говоря, вода растворяет малое количество окиси серебра, чем объясняется возможность действия ее на растворы солей, например, на растворы солей окиси меди. Окись серебра, разболтанная в воде, сообщает этой последней явственную щелочную реакцию. Окись

серебра отличается значительным непостоянством в жару, так что при слабом нагревании она уже теряет весь кислород. Водород восстановляет ее около 80°.[1] Незначительность сродства серебра с кислородом выражается уже в том, что окись серебра разлагается даже под влиянием света, причем отделяется кислород, оттого окись серебра должно хранить в темных сосудах. Представляя свойства основного окисла, окись серебра соединяется со всеми почти кислотами. Соли, образующиеся таким образом, бесцветны, разлагаются при действии жара, оставляя металлическое серебро, если элементы кислоты способны улетучиваться. Они имеют особый металлический вкус и весьма ядовиты, от действия света большинство их изменяется, в особенности в присутствии органических веществ, которые при этом окисляются. Эти соли узнаются по тому, что щелочи осаждают из их раствора окись серебра; углекислые щелочи дают белый осадок углесеребряной соли Ag^2CO^3, нерастворимый в воде, но растворяющийся в аммиаке и углеаммиачной соли. Едкий аммиак, прибавленный к раствору средней соли серебра, действует сперва, как едкое кали, но при избытке реагента осадок растворяется, как осадок водной окиси меди. В растворе $AgNO^3$, содержащем свободную кислоту, едкий аммиак вовсе не осаждает окиси серебра, по той причине, что сперва образуется аммониакальная соль, а с аммониакальною солью окись серебра дает растворимые двойные соли.[2] Должно

---

[1] По исследованиям Мюллера окись железа восстановляется водородом при 295°, окись меди при 140°, окись никкеля при 105°, а закись при 195° восстановляется в недокись никкеля Ni^2O, которая при 270° восстановляется в металлический никкель; окись цинка требует для восстановления столь высокой температуры, что стеклянная трубка, в которой производил Мюллер опыт, не выдержала этого жара; окись сурьмы требует для восстановления температуры 215°; желтая окись ртути восстановляется при 130°, а красная окись при 230°, окись серебра при 85°, а окись платины — даже при обыкновенной температуре.

[2] Если раствор серебряной соли осадить посредством едкого натра и капля по капле прибавлять раствора едкого аммиака до полного растворения, то жидкость, по испарении, выделяет фиолетовую массу кристаллической окиси серебра. Оставляя влажную окись серебра с крепким раствором едкого аммиака, получают черную массу, легко разлагающуюся, особенно при трении, с сильным взрывом. Образующееся черное вещество носит название гремучего серебра. Вероятно, это есть соединение, подобное другим соединениям окислов с аммиаком, а при взрыве кислород окиси серебра с водородом аммиака, вероятно, дает воду, причем, конечно, выделяется теплота и образуется газообразный азот. Пары воды и газообразного азота производят давление и составляют взрыв. То же самое гремучее серебро получается, если к раствору азотносеребряной соли в аммиаке прибавить едкого кали.

заметить, что щавелевосеребряная соль так же, как и серносеребряная соль, мало растворима в воде, также нерастворимы в воде и галоидные соединения серебра, оттого хлористый водород и хлористые металлы в солях серебра, как было говорено, дают белый осадок хлористого серебра. Иодистый калий дает желтоватый осадок иодистого серебра. Цинк выделяет из раствора серебряных солей все серебро в металлическом виде. Восстановляют серебро из раствора его солей также и многие другие металлы и восстановительные вещества, например органические. Из солей серебра особенно характерны растворимая азотносеребряная соль и нерастворимые в воде галоидные соединения, оттого мы над ними преимущественно и остановимся.

Азотносеребряная соль $AgNO^3$ известна в практике под именем **ляписа** (lapis infernalis); получается растворением в HNO^3 металлического серебра. Если для растворения взято нечистое серебро, то в растворе получается смесь азотномедной и азотносеребряной солей. Если такую смесь испарить досуха, а потом остаток сплавить до температуры начала красного каления, то вся азотномедная соль разлагается, а большинство азотносеребряной соли не изменяется. Обрабатывая сплавленную массу водой, извлекают эту последнюю, тогда как окись меди остается нерастворенною. Притом, если к раствору, содержащему соль меди и серебра, прибавить некоторое количество окиси серебра, то эта последняя вытесняет всю окись меди. Для такого выделения, конечно, не нужно чистой окиси серебра, а достаточно, налив часть раствора солей Cu и Ag, прибавить к нему едкого кали и полученный осадок окисей Ag и Cu смешать с остальною массою, содержащею смесь солей меди и серебра. Очевидно, что, прибавляя к такой смеси некоторое количество едкого кали, можно выделить сперва всю окись меди, но в таком случае в растворе получится и азотнокалиевая соль, которая не может быть кристаллизацией отделена от азотносеребряной соли. Сплавляя остаток от испарения азотносеребряной соли и подвергая вновь полученный раствор кристаллизации, легко получить азотносеребряную соль в совершенно чистом состоянии.

Таким образом мы встречаем здесь следующее явление: медь вытесняет серебро из растворов его солей, а окись серебра вытесняет окись меди из ее солей. Здесь уже не приложимо понятие о растворимости, потому что явление ясно совершается в разных и противоположных направлениях. Руководствуясь теми понятиями, которые высказаны в начале главы, можно дать себе в этом отчет. Объем атома серебра (стр. 197) = 10.3, меди = 7.2, окиси серебра (стр. 200) = 32, а окиси

меди = 13. При образовании CuO произошло большее сжатие, чем при образовании Ag^2O, потому что для первой (13—7 = 6) объем от присоединения кислорода увеличился очень немного, тогда как объем окиси серебра значительно более объема металла, в ней заключающегося (32 — 2 × 10.2 = 11.4). Значит, окись серебра составлена рыхлее (стр. 197) окиси меди, оттого она менее постоянна, чем окись меди, оттого медь вытесняет серебро, но зато между атомами окиси серебра осталось более промежутков, чем у окиси меди, оттого Ag^2O может давать соединения более прочные, чем такие же соединения окиси меди. Это оправдывается числами и наблюдениями реакций. К сожалению, нельзя взять числа для CuN^2O^6, потому что эта соль в безводном состоянии (стр. 217) не получена, но известны соли серной кислоты для обеих окисей, удельный вес серномедной соли в безводном состоянии = 3.53 (3.53 — Карстен, 3.35 — Филоль, 3.63 — Плейфр, Джуль), а серносеребряной соли = 5.36 (5.34 — К., 5.41 — Ф., 5.32 — П. и Д.), объем частицы первой соли $CuSO^4$ будет = 45, а второй Ag^2SO^4 = 58. Сравним теперь эти объемы с объемами окисей. Группа SO^3 в медной соли как бы заняла объем 45 — 23 = 22, а в серебряной соли объем 58 — 32 = 26, следовательно при образовании медной соли из окиси произошло меньшее сжатие, чем при образовании серебряной соли, следовательно последняя должна быть прочнее, чем первая. Потому окись серебра и может разложить соль окиси меди. По отношению же к металлам обе соли образовались почти с одинаковым сжатием, потому что в 58 объемах серебряной соли заключается 21 объем металла (разность = 37), а в 45 объемах медной соли — 7 объемов меди (разность = 38).

Следует заметить сверх того, что (стр. 219) окись меди вытесняет окись железа, как окись серебра вытесняет окись меди. Серебро, медь и железо вытесняют в виде окисей в написанном порядке и металлами в противоположном (Fe, Cu, Ag) из солей их окисей. Причина такого порядка вытеснения окисей лежит, между прочим, по нашему мнению, в их составе. Они имеют состав Ag^2O, Cu^2O^2 и Fe^2O^3, — окись с меньшим содержанием кислорода вытесняет ту, у которой больше кислорода, потому что с увеличением кислорода уменьшается основной характер. Так как при этом увеличивается кислотный характер, то из соединений со щелочами окислы, богатые кислородом, должны вытеснять беднейшие, если только в основных свойствах металлов будет такое же сходство, как между железом, медью и серебром. Порядок и явления вытеснения окислов друг другом заслуживают большего исследования, чем то, какое существует по сих пор.[1] Закиси меди и железа будут, вероятно, иначе относиться к солям окиси серебра, чем окиси, если при этом не будет явления восстановления. Можно думать что в последнем случае закись железа вытеснит и окись меди. Явления такого рода должны усложниться случаями обратного замещения. Все это достойно нового подробного исследования.

Азотносеребряная соль кристаллизуется в бесцветных и прозрачных, не изменяющихся на воздухе, квадратных пластинках. Воды не содержит. Удельный вес ее = 4.34. Она растворяется при обыкновенной температуре в равном весе воды,

[1] Предполагая заняться этим предметом, я думаю обратить особое внимание на вытеснение окислов различного атомного состава друг другом. Вероятно здесь получится соотношение с содержанием кислорода, а при разном атомном составе — с весом и расстоянием атомов.

а при температуре кипения воды — в половинном ее весе. От действия света чистая соль не изменяется, но она легко действует окислительным образом на большинство органических веществ, а потому нечистая или в присутствии органических веществ обыкновенно чернеет. Это зависит от того, что органические вещества окисляют азотносеребряную соль, и последняя восстановляется в металлическое серебро. Металлическое серебро получается при этом в мелкораздробленном виде, что и производит черное окрашивание. Этим пользуются для того, чтобы метить белье. По той же причине азотносеребряная соль употребляется для прижигания ран и разных наростов на теле. При этом она действует своею окислительною способностью, разрушая органические вещества, окисляя эти последние, что замечается по отложению на месте прижигания слоя черного металлического порошкообразного серебра. Должно заметить, что черные пятна, происходящие от восстановления металлического серебра, исчезают при действии раствора сулемы, а также синеродистого калия, потому что эти соли действуют на мелкораздробленное серебро. Из описания приготовления азотносеребряной соли видно уже, что соль плавится при начале краснокалильного жара без разложения и вылитая из расплавленного состояния в форму палочек она обыкновенно и употребляется для прижигания. При дальнейшем нагревании сплавленная азотносеребряная соль разлагается, образуя сперва азотистую соль, а потом и металлическое серебро, вполне разрушаясь. Восстановление азотносеребряной соли до металлического серебра производится также и многими другими веществами и при обыкновенной температуре; не только сильные восстановительные вещества, например, фосфор, даже уголь при обыкновенной температуре восстановляют при действии света азотносеребряную соль, а при нагревании это происходит очень легко.

Азотносеребряная соль растворяется в водном аммиаке, образуя бесцветные кристаллы, содержащие $AgNO^{3}2NH^{3}$. Такой состав, как видно, соответствует аналогическому соединению окиси меди, и это особенно явственно из того, что соли серебра, как и соли окиси и закиси меди, цинка и др., способны давать несколько соединений с аммиаком, так, например, азотносеребряная соль в сухом виде поглощает 3 пая аммиака. Из таких соединений аммиак обыкновенно легко выделяется действием жара.

Азотносеребряная соль под влиянием воды и галоидов дает азотную кислоту, галоидную соль серебра и серебряную соль кислородных кислот галоида. Так, например, раствор хлора в воде, смешанный с раствором азотносеребряной соли, дает хлористое серебро и хлорноватосеребряную соль. При этом, очевидно, реакция азотносеребряной соли тождественна

с реакцией едких щелочей, так как азотная кислота вся при этом освобождается и действует одна окись серебра, точно так же, как едкое кали действует на свободный хлор. Поэтому реакция эта может быть выражена следующим образом: $6AgNO^3 + 3Cl^2 + 3H^2O = 5AgCl + AgClO^3 + 6NHO^3$.

Здесь необходимо обратить внимание на то, что при работах с азотносеребряной солью должно остерегаться приводить ее в прикосновение с аммиаком и щелочью, потому что может образоваться гремучее серебро,[1] а также опасно нагревать азотносеребряную соль с азотной кислотой и со спиртом, потому что при этом образуется гремуче-серебряная соль, имеющая состав: $C^2N^2Ag^2O^2$, аналогический с гремуче-ртутной солью о которой будет в своем месте упомянуто.

Азотносеребряная соль не содержит кристаллизационной воды, подобно солям азотной кислоты, которые образуются со щелочными металлами; впрочем, и все другие соли серебра почти всегда выделяются без содержания кристаллизационной воды. Соли серебра характеризуются также еще и тем, что они **не дают ни основных солей, ни кислых,** вследствие чего получение серебряных солей составляет в большинстве случаев гарантию для определения истинного состава кислот, тем более что серебряную соль легко анализировать, определяя в ней серебро. Количество серебра определяется чаще всего просто при накаливании соли, в особенности с восстановляющими веществами, или же переводя серебро в хлористое. Представляя, что в серебряной соли серебро заменено посредством эквивалентного количества водорода, можно уже составить в большинстве случаев ясное представление о составе кислоты по составу ее серебряной соли.

Серебро дает с галоидами нерастворимые в воде и весьма прочные соединения. Они получаются двойным разложением весьма легко каждый раз, когда серебряная соль приходит в прикосновение с галоидными солями. В растворах азотносеребряной, серносеребряной и всяких тому подобных солей серебра хлористые, бромистые и иодистые металлы дают осадки, так же как и галоидные кислоты, потому что галоидные соли серебра нерастворимы в воде, ни в галоидных, ни в других кислотах. **Хлористое серебро** AgCl получается при этом в виде белого клочковатого осадка; бромистое серебро образует при искусственном свете белый осадок, а при дневном — желтоватый; иодистое же серебро имеет уже весьма ясный желтый цвет. Эти галоидные соединения являются иногда и в природе, образуются и сухим путем при действии галоидных соединений на серебряные,

[1] Как объяснено в предшествующей выноске на стр. 231.

в особенности при накаливании. Хлористое серебро совсем почти нерастворимо в воде, но в воде, содержащей в растворе хлористый натрий или соляную кислоту или другие хлористые металлы и многие соли, хлористое серебро уже отчасти растворимо, так, при 100° 100 частей воды, насыщенной поваренной солью, растворяют 0.4 части хлористого серебра. Бромистое и иодистое серебро в этом отношении обладают меньшей растворимостью, так же как относительно всех других растворяющих веществ. Должно заметить, что хлористое серебро растворяется в растворах аммиака, синеродистого калия и серноватистонатровой соли $Na^2S^2O^3$. Бромистое серебро совершенно почти сходно с хлористым, иодистое же серебро почти нерастворимо в растворе аммиака. При таких растворениях происходят, конечно, новые соединения серебра. Хлористое серебро поглощает, как мы уже знаем (ч. I, стр. 391) даже сухой аммиачный газ, образуя, впрочем, весьма непрочные аммониакальные соединения. Не только при действии жара эти соединения выделяют аммиак, но также и при действии всех кислот. Это показывает, что серебро не дает двойных солей с аммиачными солями или образует только непрочные такие соединения, но что с самим аммиаком оно способно давать растворимые в воде соединения, так что в этом отношении серебряная соль не сходна ни с солями меди, ни с солями магнезии, которые способны давать соединения не только с самим аммиаком, но и с аммиачными солями. С синеродистым калием и синеродистыми металлами хлористое серебро вступает в двойное разложение, образуя растворимые двойные синеродистые соли, как это далее мы опишем. Хлористое серебро весьма легко плавится, при 250°. Олажденное из расплавленного состояния, оно принимает вид довольно мягкой, режущейся ножом роговидной массы, отчего оно и получило название рогового серебра. При высших температурах оно испаряется. Раствор его в аммиаке при испарении аммиака выделяет кристаллическое хлористое серебро в форме октаэдров. Бромистое и иодистое серебро являются также в формах правильной системы, так что в этом отношении галоидные соли серебра сходны с галоидными солями щелочных металлов.

Бромистое и иодистое серебро во множестве отношений сходны с хлористым, но степень сродства серебра с иодом больше, чем с хлором и бромом. Это доказал Девилль многими способами. Так, хлористое серебро при действии иодистоводородной кислоты значительно разогревается

и выделяет соляную кислоту, образуя иодистое серебро, что показывает уже более значительное выделение тепла при образовании иодистого серебра, чем хлористого. Мелко раздробленное серебро выделяет водород при действии иодистоводородной кислоты, оно производит такое же разложение и хлористоводородной кислоты, но в значительно меньшей мере и только с поверхности. При действии HJ на серебро образуется кристаллическое иодистое серебро.

Это различие в прочности хлористого и иодистого серебра особенно замечательно потому, что при образовании первого происходит большее сжатие, чем при образовании второго. Объем AgCl = 26 (стр. 200), хлора = 27 (ч. I, стр. 758), серебра = 10, сумма = 37, следовательно произошло сжатие,[1] при образовании же иодистого серебра происходит расширение (стр. 200). Атомы хлора, не раздвигаясь, вместили атомы серебра, а атомы иода (расстояние их = 3) должны были раздвинуться, когда соединились с серебром (расстояние = 3.5). По отношению к серебру дело представляется иначе: расстояние его атомов в металле = 2.2, в хлористом серебре = 3.0, в иодистом = 3.5, следовательно его атомы в обоих случаях значительно раздвинуты. Бекетов в своем сочинении «Исследования над явлениями вытеснения» (Харьков, 1865) весьма последовательно применил такое рассуждение[2] к объяснению вытеснения одних металлов другими, утверждая, что легчайшие (судя по плотности и по весу атома) из них оттого и более энергичны, что представляют малое сопротивление этому раздвиганию по значительному расстоянию своих атомов и по малому их весу, сравнительно с более плотными и имеющими большой вес атома.

Для таких же случаев, как разбираемый здесь, Бекетов предложил новую, оригинальную гипотезу, которую мы изложим почти словами автора. Для глинния окись Al^2O^3 прочнее Al^2Cl^6 и иодистого Al^2J^6 металла. В окиси количество металла относится к количеству соединенного с ним элемента так, как 54.8 (пай Al = 27.4) относится к 48 или отношение = = 112 : 100, для Al^2Cl^6 оно = 25 : 100, для Al^2J^6 = 7 : 100. Для серебра окись (отношение = 135 : 100) менее прочна, чем хлористое (отношение = 33 : 100), а иодистое соединение (отношение веса металла к весу галоида = 85 : 100) есть наиболее прочное. Из этих и подобных им примеров видно, что наиболее прочными соединениями оказываются те, у которых веса соединяющихся тел одинаковы. Это отчасти может быть объяснено притяжением однородных атомов и после перехода их в соединение с другими. Это притяжение пропорционально произведению действующих масс. В окиси серебра притяжение Ag^2 к $Ag^2 = 216 \times 216 =$ = 46 656, а притяжение Ag^2 к $O = 216 \times 16 = 3456$. Притяжение однородных частиц таким образом противодействует притяжению разнородных. Первое, конечно, не побеждает последнего — иначе было бы распадение, но все-таки уменьшается прочность. В случае же равенства или близости величины соединяющих масс, притяжение однородных частей будет наименее противодействовать прочности соединения; иначе говоря, — при неравенстве соединенных масс частицы имеют наклонность перейти в элементарное состояние, разрушиться, чего нет в такой мере при равенстве соединенных масс. Поэтому существует стремление больших масс соеди-

[1] Серебро поместилось между атомами хлора, не заняв места в пространстве, как O в H^2, когда образуется пар воды, или как HO помещается между атомами натрия, когда образуется NaHO, стр. 199.

[2] В первый раз, если не ошибаемся, оно было высказано Робеном.

няться с большими, а малых с малыми. Оттого $Ag^2O + 2KJ$ дают $K^2O + 2AgJ$. На двойные разложения или замещения вес атомов имеет преимущественное влияние, потому что при них (стр. 198) объемы мало меняются и если изменяются, то происходит сжатие, замечаемое особенно часто при образовании нерастворимых соединений (Кремерс), возможность происхождения которых и определяет многие из них, как то высказал Бертолет. Особенно ясно влияние равенства масс на прочность при повышении температуры. Ag^2O, HgO, Au^2O^3, и т. п. окислы, составленные из неравных масс, разлагаются в жару, тогда как окислы легких металлов не так легко (как и вода) разлагаются в жару; $AgCl$ и AgJ приближаются к условию равенства масс — не разлагаются уже нагреванием. Самые прочные относительно действия жара окислы суть MgO, CaO, SiO^2, Al^2O^3, приближающиеся к условию равенства масс. По этой же причине HJ легче разлагается, чем HCl. Хлор не действует на MgO или Al^2O^3, но он действует на CaO, AgO и т. п. Это объясняется отчасти тем, что, принимая теплоту за движение и зная, что атомная теплоемкость простых тел одинакова, должно полагать, что количество движения атомов (их живая сила) одинакова, а так как оно равно произведению массы (весу атома) на квадрат скорости, то чем больше пай, тем меньше скорость (правильнее, ее квадрат) и если веса паев близки, то и скорости движения атомов близки. Потому, чем больше будут отличаться между собой веса соединенных атомов, тем больше будет различия в их скорости. С возрастанием температуры разности скоростей будут увеличиваться, и потому настанет температура разложения тем скорее, чем больше была первоначальная разность, т. е. чем больше разность весов соединенных тел. Чем ближе эти веса, тем сходственнее движение разнородных атомов и, следовательно, тем прочнее получающееся тело.[1]

---

[1] Несомненно, что для полного понимания химических явлений и для объяснения многих частностей (например, непрочность $CuCl^2$, NO, отсутствие соединений F с O, когда есть соединение O с Cl, бо́льшая прочность кислородных соединений J, чем Cl, прочность BN и непрочность CN и множество подобных) еще далеко недостаточно и тех дополнений к механической теории химических явлений, которые дает Бекетов, тем более, что в соображении его смешиваются понятия о равенстве соединенных масс с равенством паев (например в PCl^3 входят элементы с близкими паями, но соединенные массы весьма различны). Тем не менее в его способе объяснения относительной прочности соединений виден новый шаг на пути к решению важнейших вопросов химии. Оставаясь при изучении отдельных реакций, не отвлекаясь от разбора частностей, химии нельзя будет вступить на ту почву, на которой стоят многие другие части естествознания. В современном состоянии разработки (состоящем преимущественно в исследовании явлений двойных разложений) химия собрала уже богатый запас данных, лежащих *пока* почти без пользы для целей науки. Без такого запаса, конечно, немыслимо дальнейшее движение, как без огромного запаса данных, собранных алхимиками, было невозможно то быстрое движение, какое произошло в нашей науке в конце прошлого столетия, но едва ли нужно доказывать, что этот запас сделался общедоступным достоянием и оказал многоразличные влияния только с тех пор, как явилось для него теоретическое обобщение. Тогда, в течение нескольких лет возросло научное богатство в гораздо большей мере, чем в целое столетие до того. Такой новый период близок в химии. В приложениях к ней механических теорий мы видим попытки вступить в этот период.

Нагревая хлористое серебро с раствором щелочей, можно его разложить с выделением окиси серебра, а прибавляя к щелочи органического вещества, можно легко восстановить самое металлическое серебро, причем кислород от окиси серебра расходуется на окисление органического вещества.

Железо, цинк и многие другие металлы восстановляют хлористое серебро в присутствии воды. Полухлористая медь, полухлористая ртуть и многие органические вещества при накаливании способны также восстановлять серебро из хлористого серебра. Это показывает уже довольно легкую разлагаемость галоидных соединений серебра, но, однако, в этом отношении, иодистое серебро опять гораздо более постоянно, чем хлористое серебро. То же самое замечается и по отношению к **действию света.** Бесцветное хлористое серебро, выставленное на действие света, приобретает вскоре фиолетовый цвет, в особенности это происходит легко при прямом действии солнечных лучей. Хлористое серебро, изменившись от действия света, уже не вполне растворимо в аммиаке, от действия аммиака тогда получается металлическое серебро, из чего можно было бы думать, что действие света состоит в разложении хлористого серебра на хлор и металлическое серебро. Действительно, хлористое серебро, со временем, становится все более и более темным. Бромистое и иодистое серебро изменяются при действии света гораздо медленнее и, по уверению некоторых, в чистом виде даже вовсе не способны изменяться, по крайней мере они не переменяются в весе, изменившись от действия света, так что если в них и происходит изменение, то оно состоит в перемещении частей, а не в разложении, как для хлористого серебра. От действия света оно изменяется в весе, что показывает уже образование новых продуктов, а получение металлического серебра при растворении аммиаком показывает выделение хлора. Это последнее действительно совершается при действии света, но разложение не происходит на хлор и серебро, а сопровождается образованием полухлористого серебра, имеющего бурый цвет, Искусственно полученное из закиси серебра Ag^4O и хлористоводородной кислоты **полухлористое серебро** Ag^2Cl имеет те же самые свойства. Оно при действии различных веществ легко разлагается на металлическое и хлористое серебро. Аммиак производит то же самое разложение. Действие света на хлористое, бромистое и иодистое серебро, повидимому, изменяется, отчасти в присутствии других солей серебра. Такое изменение галоидных солей серебра от действия света служит основанием для фотогра-

фии. Мы не описываем здесь приемы этого производства, хотя в них находят применение некоторые химические реакции соединений серебра, потому что в отношении объяснения реакций, здесь происходящих, часто необходимо прибегать к весьма бойким гипотезам и еще потому, что технические приемы фотографии описаны в большинстве руководств физики.

Нерастворимость галоидных соединений серебра служит основанием для многих применений в химической практике. Так, посредством этой реакции можно получить из галоидной соли данного металла соли других кислот, в особенности же часто пользуются образованием галоидных соединений серебра при исследовании органических веществ: берут, например, какой-нибудь продукт металепсии, содержащий иод или хлор, и нагревают его с серебряной солью или с серебряной окисью, тогда серебро с галоидом дает галоидную соль, а элементы, бывшие в соединении с серебром, становятся на место галоидов во взятом продукте металепсии. Так превращают, например бромистый этилен $C^2H^4Br^2$ нагреванием с уксусно-серебряной солью $2C^2H^3AgO^2$ в уксусно-этиленовый эфир $C^2H^4(C^2H^3O^2)^2$ и бромистое серебро. И еще чаще пользуются нерастворимостью галоидных соединений серебра для выделения хлора и для определения количества серебра и галоидов. Если требуется, например, определить количество хлора в данном растворе, когда в нем хлор находится в виде хлористого металла, к нему прибавляют раствор азотносеребряной соли, пока образуется осадок. При этом жидкость взбалтывают, тогда хлористое серебро легко осаждается в виде тяжелых клочьев на дно жидкости. Таким образом можно вполне осадить весь хлор из раствора, не прибавляя даже избытка азотносеребряной соли, потому что в светлой жидкости можно ясно наблюдать, образуется или нет осадок, если прибавляется новое количество азотносеребряной соли, и потому можно достичь того, что весь хлор будет выделен из раствора, и притом серебро не будет взято в избытке.[1]

---

[1] Для того, чтобы избежать при этом продолжительного отстаивания, прибавляют к жидкости, содержащей хлористый металл, средней хромово-калиевой соли. Пока в жидкости находится еще хлор, не образуется нисколько хромо-серебряной соли, а если она образуется, то в растворенном хлористом металле тотчас разлагается при взбалтывании, если же весь хлор перейдет уже в состояние хлористого серебра, то новое количество прибавленной серебряной соли дает с хромовою солью кроваво-красный осадок хромо-серебряной соли, так что по образовании этого осадка можно легко узнать, что количество серебра достаточно для осаждения хлора. Пока нет избытка серебра — осадок бел, как только он есть — осадок становится красным.

Таким образом можно прибавить к раствору, содержащему хлор, столько серебра, сколько нужно для полного осаждения, и потому даже по количеству израсходованного раствора азотносеребряной соли, без выделения и взвешивания хлористого серебра, можно судить о количестве бывшего хлора, если предварительно будет известно содержание азотносеребряной соли в данном растворе. Пайные отношения и предварительные опыты с чистою солью, например, NaCl, покажут тогда, по количеству $AgNO^3$, количество хлора.

Точные опыты, преимущественно же исследования брюссельского профессора Стаса, показывают то отношение, которое существует между серебром и хлористыми металлами, вполне реагирующими между собой. Эти исследования ведут к определению паев Ag, Na, K, Cl, Br, J и др., а потому мы упомянем здесь об их сущности. Так как из хлористых металлов для осаждения серебра чаще всего употребляется поваренная соль, тем более, что ее легко получить в чистом виде, то мы и приведем здесь численные наблюдения, добытые Стасом, для указания соотношения между количествами хлористого натрия и серебра, реагирующих между собой. Он получил сперва совершенно чистую поваренную соль. Для этого была взята чистая каменная соль, содержащая только небольшую подмесь магнезиальных и известковых соединений и, сверх того, небольшое количество поташных солей. Такая соль была растворена в воде, и насыщенный раствор испарялся кипячением. При кипячении выделялся хлористый натрий, а кипящий маточный рассол, содержащий подмеси, был слит. К полученной соли прибавлены 65%-й спирт и хлористая платина, для того чтобы удержать в осадке все соли калия с некоторой частью солей натрия. Полученный спиртовый раствор, содержащий в себе хлористый натрий и хлористую платину, был смешан с раствором чистого нашатыря для того, чтобы удалить $PtCl^4$. После осаждения полученный раствор был испарен в платиновой реторте, а потом собраны отдельные части кристаллизации такой очищенной поваренной соли. Та же самая соль приготовлена была из сернонатровой соли, из винонатровой соли, из азотнонатровой соли и из двойной платиновой соли для того, чтобы иметь хлористый натрий, приготовленный различными способами и из различных источников, и все виды хлористого натрия были очищены и исследованы по отношению к серебру. Таким образом было собрано десять различных образцов поваренной соли различных способов приготовления и различных кристаллизаций от одного и того же приготовления. Все эти образцы для высушивания накаливались до краснокалильного жара в платиновом тигле и потом охлаждались в сухом пространстве над серною кислотою. Исследование всех их производилось таким образом, что отвешенное количество хлористого натрия растворялось в воде и смешивалось с раствором отвешенного количества совершенно чистого серебра (стр. 227) в азотной кислоте. Серебра бралось немного более, сколько следует для разложения поваренной соли, и когда, после прилития всего серебра, хлористое серебро осело, тогда жидкости давали устаиваться и в ней определяли посредством раствора хлористого натрия определенной крепости количество серебра, оставшегося в жидкости в избытке. Раствор поваренной соли прибавляется до тех пор, пока образуется осадок. Раствор хлористого натрия, необходимый для этого, составлен был из чистого хлористого натрия, растворенного в определенном весовом количестве воды, так что, прибавляя определенное количество раствора, легко было узнать,

сколько прилито поваренной соли. Таким образом, в результате определялось, скольким частям поваренной соли соответствует 100 частей по весу серебра. Результат десяти определений состоит в том, что на 100 частей серебра для полного осаждения требуется от 54.2060 до 54.2093 частей хлористого натрия. Разницы эти столь незначительны, что оказывают ничтожное влияние на дальнейший результат вычислений. В среднем, десять опытов показали, что 100 частей серебра реагируют с 54.2078 частями хлористого натрия. Таким образом было установлено точное отношение между поваренной солью и серебром. Чтобы знать отношение между хлором и серебром, должно определить было количество хлора, заключающегося в 54.2078 частях хлористого натрия, или, что все равно, количество хлора, соединяющееся со 100 частями серебра. Если эта величина будет известна, легко будет определить эквивалент между серебром и натрием. Для определения отношения между серебром и хлором Стас произвел ряд наблюдений над количеством хлористого серебра, получающегося из 100 частей серебра. Четыре синтеза сделаны были им в этом отношении. Первый синтез состоял в образовании хлористого серебра посредством действия хлора при краснокалильном жаре на серебро. Три определения этого рода показали, что 100 частей серебра дают 132.841, 132.843 и 132.843 хлористого серебра. Второй способ определения состоял в том, что данное количество серебра растворено было в азотной кислоте и осаждалось посредством газообразной хлористоводородной кислоты, пущенной на поверхность жидкости; полученная масса испарялась в темноте для удаления азотной кислоты и избытка соляной, а оставшееся хлористое серебро было сплавлено сперва в атмосфере хлористого водорода, а потом в воздухе. При этом хлористое серебро не промывалось, а потому никакой потери чрез растворение не могло происходить. Два опыта, сделанные в этом отношении, показали, что 100 частей серебра дают 132.849 и 132.846 частей хлористого серебра. Третий ряд определений сделан был также в растворах, осаждая раствор азотносеребряной соли некоторым избытком хлористоводородного газа. Осадок при этом промывался до тех пор, пока жидкость не имела кислой реакции. Полученное хлористое серебро затем сплавлено было в атмосфере хлористого водорода, а полученная жидкость испарялась без доступа воздуха, для того чтобы определить количество серебра, унесенное в растворе. Сто частей серебра при этом дали 0.0035 частей хлористого серебра, а всего хлористого серебра получено 132.848. Наконец, четвертое определение было произведено посредством осаждения растворенного серебра раствором нашатыря, причем в промывной воде оказалось значительное количество (0.3175) серебра, перешедшего в раствор; на 100 частей серебра получилось всего при этом хлористого серебра 132.8417. Таким образом из семи определений, столь незначительно различающихся между собой, оказывается в среднем результате, что 100 частей серебра дают 132.8445 хлористого серебра, т. е. 32.8445 частей хлора способны соединяться с 100 частями серебра и с тем количеством натрия, которое заключается в 54.2078 частях хлористого натрия. Все совокупленные вышеуказанные наблюдения показывают, что 32.8445 частей хлора соединяются с 100 частями серебра и с 21.3633 частями натрия. Посредством этих чисел, выражающих отношение между весами паев Cl, Ag и Na, можно было бы определить и атомные их веса, т. е. пайное количество названных элементов по отношению к 1 весовой части водорода или к 16 частям кислорода, если *б* был известен ряд таких же точных определений для реакции между водородом или кислородом с одним из названных элементов — хлором, натрием или серебром. Достаточно было изучить одну из таких реакций с точностью, чтобы узнать уже пайный вес трех названных элементов по отношению к водороду или

кислороду. Стас избрал для этого определение отношения к кислороду, что послужило и для поверки вышеприведенных отношений. Если определить количество хлористого серебра, получающегося из хлорноватосеребряной соли $AgClO^3$, то мы узнаем отношение между паями хлористого серебра и кислорода, так что, приняв количество кислорода за постоянную величину, мы можем по этой реакции узнать пай хлористого серебра, а по предыдущему — и пайное количество хлора и серебра, потому что отношение паев хлора и серебра предыдущими определениями было утверждено. Для этого нужно было получить сперва чистую хлорноватосеребряную соль. Для того Стас действовал газообразным хлором на окись серебра и углесеребряную соль, взболтанную в воде. Вот как описывает он явление, происходящее при этом: «Если в воде взболтать окись серебра или углесеребряную соль и прибавить избыток воды, насыщенной хлором, то все серебро превращается в хлористое, подобно тому, как это совершается с окисью ртути и углертутной солью; вода же содержит тогда, кроме избытка хлора, только одну чистую хлорноватистую кислоту без малейших следов хлорной или хлорноватой кислот. Если при постоянном взбалтывании пропускать струю хлора в воду, содержащую *избыток окиси серебра* или углесеребряной соли, то реакция тождественна с предыдущей: образуется хлористое серебро и хлорноватистая кислота. Но эта кислота остается не долго в свободном состоянии. Она мало-помалу действует на окись серебра и дает хлорноватистосеребряную соль. Если, спустя несколько времени, прекратить ток хлора, но продолжать взбалтывать, то жидкость теряет характерический запах хлорноватистой кислоты, сохраняя энергическую способность обесцвечивания, потому что образующаяся хлорноватистосеребряная соль легко растворима в воде. Эта соль в присутствии избытка окиси серебра сохраняется без разложения несколько дней, но она чрезвычайно непостоянна, когда нет окиси серебра или углесеребряной соли в избытке До тех пор, пока раствор хлорноватистосеребряной соли взбалтывается с окисью серебра, жидкость сохраняет свою прозрачность и белящую способность, но лишь только ее оставить в спокойном состоянии и окись осядет, жидкость сильно мутится и выделяет большие клочья хлористого серебра, так что сперва отсевшая темная окись серебра покрывается белым осадком. Жидкость теряет тогда белящую способность и заключает только хлорноватосеребряную соль в растворе, имеющем щелочную реакцию от небольшого количества растворенной окиси». Таким образом реакции, последовательно совершавшиеся при этом, могут быть выражены уравнениями:

$$6Cl^2 + 3Ag^2O + 3H^2O = 6AgCl + 6HClO;$$
$$6HClO + 3Ag^2O = 3H^2O + 6AgClO;$$
$$6AgClO = 4AgCl + 2AgClO^3.$$

На основании предыдущего Стас дает следующий способ получения хлорноватосеребряной соли. Действуют медленным током хлора на окись серебра, разболтанную в воде, приводимой в постоянное движение. По прекращении пропускания хлора продолжают взбалтывание, для того чтобы свободную хлорноватистую кислоту перевести в соль, тогда отделяют полученный раствор хлорноватистосеребряной соли от осадка избытка окиси серебра. Полученный раствор самопроизвольно разлагается на хлористое серебро и хлорноватосеребряную соль. Весьма оригинальные приемы были употреблены Стасом для того, чтобы осуществить эти условия, необходимые для получения чистой хлорноватосеребряной соли. Он при этом получил два образца ее: одни посредством углесеребряной

соли, а другой посредством окиси серебра. Растворимость получающейся соли дала возможность ее подвергать очищению. Чистая соль $AgClO^3$ не изменяется от действия света. Соль для дальнейшего употребления высушивалась в сухом воздухе при 150°. При этом просушивании необходимо устранить доступ всякого органического вещества; для этого воздух был процежен чрез вату и слой накаленной окиси меди. Разложение полученной хлорноватосеребряной соли производилось посредством действия на нее раствора сернистой кислоты. Предварительно соль была сплавлена осторожным нагреванием при 243°. Для анализа был употреблен насыщенный при 0° раствор сернистой кислоты. Сернистая кислота окисляется на счет хлорноватосеребряной соли в разбавленных растворах даже при низких температурах весьма легко при постоянном взбалтывании жидкости, причем получается серная кислота и хлористое серебро $AgClO^3 + 3SO^2 + 3H^2O = AgCl + 3H^2SO^4$. После разложения полученная жидкость подвергалась испарению, и остаток хлористого серебра был взвешен. Итак: берется определенный вес $AgClO^3$, превращается в AgCl, и вес этого последнего определяется. Анализ, произведенный этим способом, дал следующие цифры, означающие, как и в предыдущем, вес в безвоздушном пространстве, находимый чрез поправку взвешиваний (ч. I, стр. 20), полученных в воздухе. В первом опыте оказалось, что 138.7890 г. хлорноватосеребряной соли дали 103.9795 частей хлористого серебра, а во втором опыте, — что 259.5287 г соли дали 194.44515 г хлористого серебра, после сплавления которого оказалось 194.4435 г. Средний результат обоих опытов, переведенный на проценты, показывает что 100 частей хлорноватосеребряной соли содержат 74.9205 хлористого серебра и 25.0795 частей кислорода. Отсюда можно легко определить вес пая хлористого серебра, потому что при разложении хлорноватосеребряной соли образуется 3 пая кислорода и 1 пай хлористого серебра: $AgClO^3 = AgCl + 3O$. Принимая, что 3 пая кислорода весят 48, найдем, что пай хлористого серебра, судя по среднему результату, равен 143.395. Итак, принимая пай кислорода за 16, пай хлористого серебра равен 143.395, а так как в хлористом серебре заключается, судя по предыдущему, на 100 частей серебра 32.8445 частей хлора, то пай (по пропорции, если в 132.8445 частях AgCl заключается 100 Ag, то в 143.395 находится x) серебра будет 107.942, а пай хлора 35.453, а пай натрия определится из того, что в хлористом натрии, судя по предыдущему, на 21.3633 части натрия находится 32.8445 частей хлора, следовательно пай натрия равен, по пропорции, 23.0599. Такой вывод получается чрез анализ хлорноватосеребряной соли. Этот вывод проверен был посредством анализа хлорноватокалиевой соли, разлагая последнюю посредством нагревания и определяя вес получающегося KCl и производя то же самое разложение посредством прокаливания в струе хлористоводородной кислоты. Этим определяется пай хлористого калия, а другим рядом определений утверждено было отношение между хлором, калием и серебром, как ранее было указано определение отношения Na, Cl и Ag. Следовательно, можно было вывести пай хлора, серебра и калия, совокупляя эти данные с анализом хлорноватосеребряной соли и синтезом хлористого серебра. Согласие выводов показало, что определения, сделанные вышеприведенным путем, совершенно правильны и не зависят в значительной мере от тех приемов, которые были употреблены в предыдущем, так как паи серебра и хлора получились те же, как и вышеприведенные. Разница, конечно, получилась, но в таких величинах, которые уже, несомненно, зависят от погрешностей, свойственных каждому взвешиванию и опыту. Пай серебра был установлен Стасом также посредством синтеза сернистого серебра и анализа серносеребряной соли. Этим способом получено для него число 107.920.

Синтез иодистого серебра и анализ иодноватосеребряной соли дали для серебра число 107.928. Синтез бромистого серебра с анализом бромноватосеребряной соли дал число 107.921. Синтез хлористого серебра и анализ хлодноватосеребряюй соли дал в среднем общем результате число 107.937. Таким образом несомненно, что пай серебра равен 107.9; дальнейшие десятичные цифры может быть заключают погрешность, но во всяком случае незначительную, судя по согласию вышеприведенных чисел. В предыдущих определениях принимается, что пай кислорода равен 16. Вот таким-то способом Стас определил паи многих других элементов, так, например, лития, калия, натрия, брома, хлора, иода, а также азота, потому что определение количества азотносеребряной соли, полученной из данного количества серебра, дает уже пай азота. Принимая пай кислорода за 16, для этих элементов получаются следующие паи. Мы отбрасываем при этом тысячные доли величины атомных весов и даем только сотые доли, как их принимает на основании своих определений Стас. Для азота он получил 14.04, для серебра 107.93, для хлора 35.46, для брома 79.95, для иода 126.85, для лития 7.02, для натрия 23.04, для калия 39.14. Эти числа отличаются от тех, которые приведены были нами выше и обыкновенно употребляются при химических исследованиях, но отличаются незначительно. Они должны быть считаемы за числа точные, тогда как числа, употребляемые обыкновенно нами в химической практике, суть только приближенные величины атомных весов. Точные исследования, произведенные Стасом относительно атомных весов названных выше элементов, имеют еще важное значение и для разрешения вопроса о том: действительно ли атомные веса элементов могут быть выражены целыми числами, если за единицу атомных весов принять атомный вес водорода. Прут в начале этого столетия высказал такое предположение и утверждал, что атомные веса элементов кратны с атомным весом водорода. Последующие затем определения Берцелиуса, Пенни, Маршана, Мариньяка, Дюма и, в особенности, Стаса, показали несправедливость этого заключения, уже потому, что, например, для целого ряда элементов оказались атомные веса с дробной величиной, например для хлора около 35.5. Мариньяк и Дюма старались найденные числа подвести под другую гипотезу, а именно, они стали утверждать, что атомные веса элементов выражаются целыми числами в отношении к водороду или числами, в которые входят простые дробные величины $^1/_2$ и $^1/_4$, но исследования Стаса, произведенные с бблышею тщательностью, и это последнее предположение отрицают. Даже между паем водорода и кислорода не существует, судя по исследованию самого Дюма и Эрдмана, того простого отношения, какое стараются придать в смысле гипотезы Прута. Ясный смысл этой гипотезы, для подтверждения или опровержения которой произведено было столь много исследований, чрезвычайно важен и заслуживает того внимания, которое ей было придано. Действительно, если бы оказалось, что атомные веса всех элементов могут быть выражены целыми числами по отношению к водороду, или если бы, по крайней мере, они оказались соизмеримыми между собою, то можно было бы с уверенностью утверждать, что элементы, при всем своем материальном различии, образованы одной материей, различным образом сгущенною или сгруппированною в постоянные, неразрушающиеся в наших условиях группы, которые мы называем атомами простых тел. Сперва полагали даже, что простые тела суть не что иное, как сгущение водорода, но когда оказалось, что атомные веса элементов не могут выражаться целыми числами в отношении к атомному весу водорода, тогда можно было, однако, предположить, что существует некоторая материя, из которой составлены и водород, и все другие простые тела. — Если бы

представляли, что четыре атома этой материи образуют атом водорода, то атом хлора представлялся бы состоящим из 142 атомов этого вещества, вес атома которого равен 0.25. Но в таком случае атомные веса всех элементов должны были бы выражаться цельми в отношении к весу атома этой первоначальной материи. — Положим вес атома этой материи равным единице, — веса всех атомов должны выражаться целыми числами m, относительно к этой единице. Атом одного элемента, положим, весил бы m, другого n, но как m, так и n должны были бы быть целыми числами, следовательно атомные веса всех элементов должны бы находиться между собой в простых кратных отношениях, т. е. атомные веса всех элементов были бы соизмеримыми. Но достаточно взглянуть на числа, полученные Стасом, и убедиться в точности его определений, особенно приведенных для серебра, чтобы это увлекательное представление вполне разрушилось. Так что в настоящее время мы должны отказаться от уверенности в сложности известных нам простых тел. Эта уверенность не находит подкрепления ни в известных нам формах превращений (потому что ни разу ни одно простое тело не было превращено в другое простое тело), ни в соизмеримости атомных весов, свойственных элементам. Ее нельзя ни отрицать, ни допускать, по недостатку данных. Мариньяк старался, однако, пошатнуть заключения Стаса о несоизмеримости атомных весов, предполагая, что в его определениях, как и в определениях всех прочих наблюдателей, вкрались ошибки, вовсе не зависящие от наблюдателя, например азотную соль можно представить себе веществом непостоянным, изменяющимся при тех нагреваниях, выпариваниях и пр., которым она подвергается при реакциях для определения веса пая серебра; можно, например, представить себе, что в азотносеребряной соли содержится некоторая подмесь, не удаляющаяся никаким способом, можно полагать также, что часть элементов азотной кислоты выделяется при испарении раствора азотносеребряной соли и при ее сплавлении и что мы имеем дело не с средней азотносеребряной солью, а с несколько основною. При этом предположении наблюдаемый пай будет относиться не к действительно определенному химическому соединению, а к некоторой смеси, для которой не существует вполне точных пайных отношений. Такое предположение Мариньяк подтверждает тем, что выводы Стаса и других наблюдателей относительно паев, наиболее точно исследованных, весьма близки к представлению, вытекающему из гипотезы Прута, т. е. атомные веса близки к соизмеримым. Действительно, например пай серебра оказывается равным 107.93, так что только на 0.07 разнится от целого числа 108, которое признается обыкновенно для пая серебра; пай иода оказывается равным 126.85, т. е. разнится от 127 на 0.15; паи натрия, азота, брома, хлора и лития еще ближе к целым числам или круглым числам, которые обыкновенно принимаются. Но такое предположение Мариньяка не выдерживает критики, хотя и весьма остроумно. Действительно, если выразить паи элементов, определенных Стасом по отношению к водороду, то близость паев элементов к целым числам уже уничтожается, потому что 1 часть водорода соединяется в действительности не с 16 частями кислорода, а с 15.96 частями, а потому из вышеприведенных чисел мы получим, принимая $H = 1$, для пая серебра 107.66, для пая брома 79.75, для пая иода 126.53, величины, удаляющиеся уже более от целых чисел. Сверх того, если бы предположение Мариньяка было справедливо, то пай серебра, определенный посредством одной методы, например анализом хлорноватосеребряной соли, соединенным с синтезом хлористого серебра, не сходился бы значительно с паем того же элемента, определенным другим путем, например посредством анализа иодноватосеребряной соли и синтеза иодистого серебра. Тожде-

ство определения паев (понятно, в пределе неизбежных погрешностей) было бы невозможно, потому что нельзя предположить одинаковости изменения состава в разных случаях, или изменения состава каждый раз в одну и ту же сторону, — в одном случае могла бы получиться основная соль, в другом — кислая соль, и по анализу кислой соли получались бы другие числа, чем по анализу основной соли. Числа бы должны были быть в одном случае более настоящего числа, а в другом менее, в действительности же, как мы видели, получаются числа всегда одного и того же рода, хотя близкие к круглому числу, но всегда меньшие для серебра, чем 108, а именно всегда 107.9, а не 108.05 или, что-нибудь в роде этого. Таким образом соображения Мариньяка не могут служить опорой для оправдания справедливости гипотезы Прута. Из этого не должно выводить, однако, того заключения, что простые тела по своей природе совершенно разнородны и никакой соизмеримости не имеют, потому что такое заключение нет возможности чем-нибудь подтвердить.

В практическом отношении применение паев не только для технических, но даже и для обыкновенных химических исследований, может ограничиваться одними целыми числами, не касаясь дробей, потому что точность определений обыкновенно не достигает тех небольших различий, которые начинают проявляться только при самых тщательных исследованиях, а потому для всех обыкновенных исследований можно руководствоваться такими числами, которые приводятся обыкновенно для простых тел. Во всех обыкновенных исследованиях пай серебра считается за 108, пай натрия за 23, калия за 39, иода за 127 и т. д.

Мы коснулись вопроса о паях при серебре, а именно при хлористом серебре, потому что этот элемент и в этой форме чаще всего служит для определения пая или пайного веса всех других элементов. Для этого стоит только получить хлористое соединение данного элемента и определить количество хлористого серебра, которое получается двойным разложением с азотносеребряной солью. Зная количество хлористого серебра и его пайный вес, легко уже определить и пай данного элемента. Положим, известный элемент A дает с хлором соединение, которого частичная формула есть ACl^n. Получим это тело в чистом состоянии и раствор a весовых его частей смешаем с азотносеребряной солью, пока не получится осадка. Взвесим количество образовавшегося хлористого серебра и, положим, оно будет равно b; количество хлора, заключающегося в a частях взятого тела, равно $b \cdot 35.46 : (107.93 + 35.46) = b \cdot 0.2473$. Следовательно, если пай тела $A = x$, то в $x + n \cdot 35.46$ частях его заключается $n \cdot 35.46$ хлора, а потому имеем пропорцию $x + n \cdot 35.46 : n\,35.46 = a : b \cdot 0.2473$, откуда пай нашего элемента равен $x = (a \cdot n \cdot 35.46 : b \cdot 0.2473) - n \cdot 35.46 = (n\,35.46 : b \cdot 0.2473)\ \ (a - b \cdot 0.2473) = (n \cdot 143.39 : b)\ \ (a - n \cdot 0.2473)$.

Серебро служит не только средством для определения атомного веса многих элементов, но также и для определения состава кислот, а именно для определения содержания в них водорода, способного замещаться металлами. Для этого переводят кислоту в состояние серебряной соли и в этой соли определяют количество серебра. Получение серебряной соли во всяком случае важно при исследовании кислот, потому что серебро не дает кислых солей, а также и основных, а образует обыкновенно только среднюю соль, причем обыкновенно не содержащую кристаллизационной воды, а потому, определив содержание в серебряной соли металлического серебра, можно уже знать количество водорода, способного в кислоте замещать металлы. Это тем удобнее, что определение количества серебра производится весьма легко с помощью осаждения серебра в виде хлористого серебра, а для органических кислот для

этого требуется одно прокаливание, потому что все почти органические кислоты в виде серебряных солей при прокаливании оставляют чистое серебро. Для примера можно указать на уксусную кислоту. Анализ ее указывает, что в ней на 12 частей углерода по весу находится 2 весовых части водорода и 16 весовых частей кислорода, т. е. она имеет состав CH^2O. Если ее превратить в серебряную соль, то при прокаливании этой соли получается металлическое серебро, а именно 100 частей соли оставляют 64.7% серебра. Это показывает, что в CH^2O, т. е. в 30 весовых частях уксусной кислоты, находится 0.5 водорода, замещаемого серебром, потому что в уксусносеребряной соли находится 35.3 части всех элементов кроме серебра, а 64.7 части его эквивалентны с 64.7 : 108 или с 0.6 водорода, следовательно в 35.9 частях уксусной кислоты 0.6 металлического водорода, а потому в 30 частях — 0.5. Значит, в уксусной кислоте четвертая доля всего водорода (потому что в CH^2O, или в 30 частях находится 2 [пая] водорода) замещается серебром, а не половина, а потому в ней заключается по крайней мере 4 пая водорода, т. е. ее состав будет: $C^2H^4O^2$, а состав ее соли $C^2H^3AgO^2$.

С галоидными солями серебра весьма сходно **синеродистое серебро** AgCN. Получается оно, подобно хлористому серебру, чрез прибавление к азотносеребряной соли синеродистого калия. Тогда образуется белый осадок, едва растворимый в кипящей воде. Слабая кислота также не растворяет его, как и хлористое серебро, впрочем азотная кислота при нагревании его растворяет. Не только иодистый водород, но и хлористый водород изменяют синеродистое серебро, превращая его в хлористое, но щелочи не действуют на синеродистое серебро, хотя они и действуют на другие галоидные соли серебра. Аммиак так же, как и растворы синеродистых щелочных металлов, растворяет синеродистое серебро, как и хлористое серебро. В последнем случае образуются двойные синеродистые соли, например $KAgC^2N^2$. Испаряя раствор синеродистого серебра в синеродистом калии, получают эту соль в кристаллическом виде. Такая двойная соль гораздо постояннее самого синеродистого серебра, что подобно тому как и в других случаях двойные синеродистые соединения постояннее простых синеродистых металлов. Металлическое серебро, растворяясь в присутствии воздуха в растворе синеродистого калия, образует ту же самую двойную соль и едкое кали, а когда хлористое серебро растворяется в синеродистом кали, образуется, кроме $KAgC^2N^2$, еще хлористый калий. Двойная соль серебра и калия имеет среднюю реакцию и не изменяется на воздухе, не имеет запаха синильной кислоты, так что постояннее не только синеродистого калия, но и самого синеродистого серебра. Многие кислоты, действуя на раствор этой двойной соли, выделяют нерастворимое синеродистое серебро. Описываемая двойная соль употребляется в значительном количестве для гальванического

серебрения. Для этой цели к раствору ее прибавляют подмесь значительного количества синеродистого калия, иначе при действии гальванического тока на раствор такой двойной соли выделяется не серебро, а синеродистое серебро. Если в раствор синеродистого серебра, содержащий избыток синеродистого калия, будут погружены два электрода, один положительный — из серебра, а другой отрицательный — из меди, то на последнем будет отлагаться серебро, а серебро отрицательного электрода будет растворяться в жидкости, и таким образом она будет сохранять все то содержание металла, которое в нем первоначально заключалось, и серебро с положительного полюса как бы переносится на отрицательный. Если при этом вместо электрода взять какой-нибудь медный предмет, хорошо очищенный от всяких нечистот, то серебро отлагается на нем равномерным слоем, что и составляет тот вид **серебрения мокрым путем**, какой употребляется нередко в практике. Отлагающееся серебро может при этом представлять блестящую или матовую поверхность. Раствор 1 части азотнокислого серебра в 30 и до 50 частях воды, смешанный с раствором синеродистого калия в таком количестве, чтобы образующийся осадок синеродистого серебра вновь растворился, дает матовую поверхность серебра, но, употребляя вдвое большее количество воды, то же самое смешение дает блестящую поверхность.[1]

Серебрение мокрым путем, так же как и золочение, вытеснило уже в значительной мере прежний способ серебрения чрез огонь, потому что этот последний способ, состоящий в растворении серебра в ртути и в нанесении ртутного раствора амальгамы серебра на поверхность предмета, а потом в испарении ртути, представляет значительное неудобство — по ядовитости ртутных паров. Кроме этих способов существует еще способ серебрения, основанный на прямом вытеснении серебра из его соединений другими металлами, например медью. Медь восстановляет серебро из его соединений, и выделяющееся серебро отлагается на меди. Так, например, раствор хлористого серебра в серноватистонатровой соли в присутствии меди выделяет на поверхность последней слой серебра. Еще лучше для этой цели прямо брать чистую сернистосеребряную соль. Эта последняя приготовляется, смешива[я] раствор азотносеребряной соли с избытком аммиака и прибавляя насыщенного раствора серноватистонатровой соли, а потом спирта, который выделяет из раствора сернистосеребряную соль. Эта последняя и ее раствор разлагается медью весьма легко. Даже металлическое железо производит такое разложение, и с помощью раствора в серноватистонатровой соли можно легко серебрить железные и стальные предметы. Впрочем, медь и тому подобные металлы можно серебрить даже с помощью хлористого серебра, — если хлористое

[1] Прибавляя к раствору серебра некоторое количество сернистых соединений, придают серебру блестящую поверхность.

серебро с небольшим количеством кислоты растирать на поверхности меди, на последней осаждается серебро, восстановляемое медью.

Серебрение приложимо не только к металлическим предметам, но также к стеклу, фарфору и т. п. Серебрение стекла производится для различных целей: так, например, посеребренные внутри стеклянные шары служат для украшения и представляют зеркальную поверхность. Обыкновенные зеркальные стекла, посеребренные с одной стороны, составляют зеркала, имеющие большое преимущество перед обыкновенными зеркалами в том отношении, что дают изображения, более близкие к естественным цветам, вследствие белого цвета серебра. В оптических инструментах вогнутые зеркала для телескопов производят в настоящее время с помощью серебрения стеклянных вогнутых поверхностей, предварительно отшлифованных в надлежащие формы. Серебрение стекла основывается на том, что серебро, восстановляясь из некоторых растворов, ложится равномерно, совершенно однородною сплошною, хотя и весьма тонкою массою, образуя зеркальную блестящую поверхность. Свойством восстановлять серебро в таком виде обладают в особенности некоторые органические вещества. Из них особенно известны некоторые алдегиды, например обыкновенный уксусный алдегид C^2H^4O, который способен легко окисляться на воздухе и давать уксусную кислоту $C^2H^4O^2$. Окисление его совершается также легко на счет окиси серебра, когда в подмеси находится некоторое количество аммиака. Окись серебра отдает кислород алдегиду, и серебро, из нее восстановленное, отлагается в металлическом виде равномерно гладким слоем. Таким же образом действуют и многие другие органические вещества, в особенности некоторые сахаристые вещества, как паточный и молочный сахар и некоторые органические кислоты, например винная и т. п. Сущность процесса здесь та же: органическое вещество окисляется на счет AgO, находящейся в щелочном растворе, и выделенное серебро отлагается металлическим слоем на поверхности стеклянного предмета, в котором происходит реакция.

Приводим один из рецептов, дающий верный способ серебрения стекла, которое сперва должно быть очищено кислотами и спиртом, потом слабо нагрето (до 50—40°) и облито равномерным слоем сперва слабого, а потом крепкого раствора серебра, составленного следующим способом. 100 частей (все по весу) $AgNO^3$ растворяют в 500 частях воды и к раствору прибавляют 62 части едкого аммиака, имеющего удельный вес 0.88. Раствор процеживают, разбавляют 10 000 част[ями] воды и прибавляют к нему по каплям раствор 7.5 части винной кислоты в 30 частях воды. Более крепкий раствор содержит немного менее воды и вдвое более винной кислоты. Сперва на стекло поливают слабый раствор, в четверть часа отлагается уже слой серебра, раствор сливают, стекло промывают теплой водой и на него наливают более крепкого раствора. Через 15 минут, если температура не была ниже 40°, слой серебра уже достаточен для зеркала. Стекло смывают, сушат и тогда покрывают серебро слоем масляной краски, чтобы сохранить его от стирания.

Выводы. Медь дает два соляных окисла: закись Cu^2O и окись CuO, серебро один — окись Ag^2O. Окислы Cu^2O и Ag^2O изоморфны и сходны со щелочами, хотя в воде и нерастворимы.

Cu^2O происходит восстановлением CuO, например из щелочного раствора глюкозой; она и ее соли действуют восстановительно, потому что окисляются в соли окиси, растворяются в NH^3, особенно CuCl, которая нерастворима в воде.

Медь, разлагая кислоты и окисляясь на воздухе, особенно в присутствии кислот и щелочей, дает CuO и ее соли.

CuO черного цвета, в воде нерастворима, жаром не разлагается, а отдает свой кислород при накаливании C, H и др. Она есть основание, легко дающее зеленые и синие соли, соединяется с NH^3, образуя синие растворимые вещества, дает легко основные соли.

CuO получается накаливанием CuN^2O^6, $CuCO^3$ и окислением меди при накаливании.

В природе находится медь Cu, красная медная руда Cu^2O, основные углемедные соли — малахит и лазурь и сернистые руды, содержащие S, Cu и Fe. Получение меди из сернистых руд состоит в обжигании (S переходит в SO^2) и плавлении с плавнями, причем Fe окисляется и уходит в виде шлаков.

Медь красного цвета, тягуча и ковка, но мягка; отливается с пузырями и тускнеет, отчего и заменяется часто латунью, т. е. сплавом Cu с Zn (30%).

Медь из обыкновенных кислот не выделяет H и воды при нагревании не разлагает.

Медный купорос $CuSO^45H^2O$ дает изоморфные смешения и соединения с сернымн солями магнезиального ряда.

Серебро извлекается при помощи Pb или Hg, в которых растворяется. Оно не окисляется в жару, чем отделяется от Pb, оно очень трудно летуче, чем отделяется от Hg.

Серебро белого цвета, мягко и тягуче, употребляется в сплаве с медью. Водорода не выделяет, а разлагает HNO^3 и H^2SO^4.

Проба обозначает у нас вес серебра в 96 частях его сплава. Она определяется сухим путем — капелированием (смешеннем с Pb, окисленнем Cu и Pb, окислы коих всасываются капелью) или мокрым путем, осажд[ая] Ag посредством NaCl.

Ляпис $AgNO^3$ окисляет органические вещества при обыкновенной температуре, восстановляясь в Ag, получается из Ag при действии HNO^3, растворим, кристалличен, плавится, не разлагаясь, чем очищается от CuN^2O^6.

$AgNO^3$ с KHO дает бурую Ag^2O, разлагающуюся в жару на Ag и O, образующую довольно энергическое, почти нерастворимое основание, дающее средние, безводные и бесцветные соли, многие из коих разлагаются светом, почему и употребляются в фотографии.

AgCl нерастворимо в воде и кислотах, плавится (роговое серебро), восстановляется многими металлами в присутствии кислот и органическими веществами со щелочами, растворяется в NH^3, KCN, $Na^2S^2O^3$, от света разлагается на Cl и Ag^2Cl.

AgBr, AgJ и AgCN сходны во многом с AgCl.

Серебряные соединения служат для определения пая простых тел (определяя количество AgCl из MCl^n) и кислот.

Перекиси CuO^2 и AgO очень непостоянны.

Определяя количество Cl в AgCl и количество O в $AgClO^3$, утвердили пай серебра 107.93, близкий к 108, а по отношению Ag к NaCl и подобным солям паи Li, Na, K, Cl, J, Br, N и S.

Прут утверждал, что атомные веса элементов соизмеримы, т. е. кратны с атомным весом водорода, но точные исследования Стаса это опровергли, а потому нельзя еще утверждать, что простые тела составлены из одной материи.

Тяжелые металлы оттого и мало энергичны, что тяжелы.

В них расстояния [между] атом[ами] невелики. Соединяясь с другими элементами, они раздвигаются.

Атомы легких металлов более удалены, и при соединениях с другими телами или удаляются менее, чем атомы тяжелых металлов, или даже

сближаются. Оттого, вероятно, соединения их прочны. Оттого они вытесняют тяжелые металлы (Авогадро).

Zn и Fe вытесняют Cu из солей ее окиси, отделяя тепло, Cu вытесняет Ag, но Ag^2O вытесняет CuO, а CuO вытесняет Fe^2O^3 из соответственных солей.

При соединении равных или близких весов получаются *часто* тела более прочные, чем при соединении в весьма неравных количествах, например Ag^2O менее прочно, чем AgCl, а AgJ еще прочнее[1] (Бекетов).

---

[1] Может быть это зависит отчасти и от того, что в окиси три, а в галоидных солях два атома в частице. Оттого же Al^2O^3 прочнее Al^2Cl^6.

Седьмая глава

ЖЕЛЕЗО

Между металлами, в значительной мере сходными по химическому характеру с магнием, находится целая группа таких, которые имеют близкие между собой атомные веса и много общих физических и химических свойств. К этой группе металлов принадлежит железо, как важнейший ее представитель по огромному распространению в природе и практике. Его пай равен 56. К железу весьма близки по свойствам кобальт и никкель, пай которых равен 59. Они составляют по всем физическим и химическим свойствам переход от железа к меди, пай которой (63.4) больше пая этих металлов. С другой стороны, марганец (пай 55) и хром (пай 52) составляют переход от железа к таким металлам, как ванадий (пай 51) и титан (пай 50), которых окислы обладают уже весьма слабым основным характером и весьма развитым кислотным характером. Никкель и кобальт прочных кислотных окислов не образуют, железо, если и образует, то дает весьма неэнергическую и чрезвычайно непостоянную кислоту, тогда как марганец и хром образуют сравнительно прочные кислоты. Таким образом в рассматриваемой группе содержится 5 металлов, близких по паям и способных давать окислы состава RO, подобного по составу магнезии. Изоморфизм солей, образованных этой степенью окисления, с соответственными солями магнезии подтверждает то большое сходство, какое существует в этих металлах с магнием. Но, в отличие от него, металлы этой группы образуют не одну соляную степень окисления, а обыкновенно несколько. Впрочем, в кобальте, марганце и никкеле эта особенность меньше развита, чем в железе и хроме, эти последние металлы образуют окисел RO, весьма непостоянный не только в свободном виде, но даже и в солях, он способен

легко окисляться даже на воздухе и переходит в высшую степень соединения, имеющую состав R^2O^3. Такой переход совершается в особенности легко при действии окисляющих веществ, легче для CrO, чем для MnO и FeO. Так как образующийся окисел R^2O^3 обладает основными же свойствами, то ему придают название **окиси**, и окисел состава RO называют **закисью**. Кобальт и никкель дают окиси R^2O^3 очень непрочные, медь такой окиси не дает — порядок по величине веса атома Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu показывает порядок прочности окислов RO и R^2O^3. Кроме этих двух степеней окисления названные металлы образуют еще высшие степени окисления, заключающие большее количество кислорода, но в этих степенях окисления они или составляют перекиси, неспособные вступать в прямые соединения, или же обладают характером кислотных окислов, т. е. соединяющихся с основаниями. Это разнообразие в степенях окисления названных металлов придает им совершенно самобытный характер и заставляет группировать их в отдельности от магния и тому подобных металлов, неспособных давать различных степеней окисления. Мы опишем последовательно металлы этой группы, начиная с железа, как важнейшего представителя этих металлов.

Железо принадлежит к числу элементов, значительно распространенных в массе земной коры. Его окислы и различные их соединения, так же как его сернистые соединения, находятся в самых разнообразных частях земной коры, но здесь всегда находится железо, соединенное с каким-либо другим элементом. В свободном виде железо не находится в земной коре по той причине, что железо принадлежит к числу элементов, легко окисляющихся действием влажного воздуха. Его находят, впрочем, в самородном состоянии изредка в метеорных камнях, или аэролитах, падающих на землю. Метеорическое железо образовалось, несомненно, в условиях восстановления и, по всей вероятности, в присутствии водорода, потому что в нем окклюзирован водород, т. е. поглощается его порами, о чем мы имели случай говорить при водороде (ч. I, стр. 217). Значительное распространение водорода во вселенной, доказанное спектральными исследованиями, объясняет отчасти возможность появления таких условий, при которых может появляться неокисленное железо. На солнце еще много несоединенного водорода (ч. II, гл. 2), есть и железо. Но не таковы условия на земле: в ее атмосфере нет восстановляющих веществ, в ее массе преобладают окисленные тела, а потому на земной поверхности не находится металличе-

ского железа.[1] Руды железа весьма разнообразны, и притом наиболее распространенная руда железа в настоящее время не служит для его получения. В виде двусернистого железа FeS^2, или **железного или серного колчедана** железо в действительности наиболее распространено в природе. Оно находится в этом виде как в жильных горных месторождениях, так и в водных, напластанных образованиях и иногда встречается при этом громадными массами почти чистого колчедана. Железный колчедан представляет вещество серожелтого цвета с металлическим блеском, имеющее удельный вес 5.0, и принадлежит к правильной системе. То же соединение встречается впрочем и в другой форме, а именно в виде марказита, имеющего удельный вес 4.7 и обладающего, как и железный колчедан, металлическим блеском и другими общими свойствами, хотя ему и свойственна другая кристаллическая форма. Двусернистое железо, как все сернистые соединения металлов этой группы, в воде нерастворимо. Оно служит одним из важнейших материалов для получения соединений серы, в особенности для приготовления серной кислоты; но оно не употребляется для получения самого железа по той причине, что извлечение последних остатков серы из железного колчедана весьма затруднительно, а металлическое железо, содержащее серу, не обладает достаточной вязкостью, хрупко, и потому для извлечения железа стараются отыскивать такие руды, которые бы по возможности не содержали серы. В природе, в особенности в некоторых местностях, встречается немалое количество таких железных руд. Между ними преобладают окислы, т. е. кислородные соединения железа, и они-то именно и служат главным источником для получения металлического железа. Из руд железа наиболее замечательные содержат окись железа Fe^2O^3 или в свободном состоянии, или соединенную с водой, или в соединении с закисью железа FeO. Такие руды железа многочисленны и разнообразны. **Окись железа** в отдельности является иногда в кристаллическом виде и представляет тогда кристаллы ромбоэдрической системы, обладающие металлическим блеском и серостальным цветом; они хрупки, дают порошок красного цвета; удельный вес этих кристаллов около 5.25. Эта окись железа, как и все основные окислы тяжелых металлов, в воде нерастворима, в кислотах же растворяется, хотя и с трудом, отчасти уже и потому, что составляет весьма

[1] В метеорическом железе находится очень часто никкель.

слабое основание. Кристаллическая окись железа носит название **железного блеска**, но гораздо чаще она является в неокристаллизованном виде, в массах, представляющих красный излом и металлический блеск. Такая неокристаллизованная руда окиси железа называется **красным железняком**. В безводном виде окись железа составляет, однако, довольно редкий минерал, встречающийся преимущественно в жильных месторождениях. В водных или напластанных породах чаще находятся **гидраты окиси железа**, известные под названием **бурого железняка**; они обладают обыкновенно бурым цветом, дают бурый порошок, не имеют металлического блеска, а напротив того, имеют землистый вид, легче растворяются в кислотах, чем безводная окись, иногда проникают массы других пород, в особенности глины (такова, например, охра), являются иногда в виде желваков и тому подобных образований, очевидно водяного происхождения. Такова, например так называемая болотная или озерная руда, на дне болот и озер, а также под торфяниками и среди них. Она нередко представляет форму округлых желваков и носит иногда при этом название бобовой руды. Водное образование ее совершенно несомненно. Образовалась же она из водных растворов, попадающих из рек и ключей, содержащих в растворе железо, в болота и озера и там, по испарении воды, такая окись осаждается в виде водной окиси. В реках же и ключах железо находится в растворе при помощи угольной кислоты, а потому не удивительно, что существуют железистые минеральные источники (ч. I, стр. 106), заключающие довольно значительное количество окислов железа. Форма или вид, в котором водная окись железа находится в природе, двояка: довольно редко встречается она в форме кристаллического минерала, называемого **гётитом**, имеющего удельный вес 4.4 и представляющего состав $Fe^2H^2O^4$ или $FeHO^2$, т. е. на 1 пай окисла железа 1 пай воды: $Fe^2O^3H^2O$; чаще же всего она находится в состоянии бурого железняка, образующего в сплошных массах волокнистые желваки, содержащие $^1/_2$ пая воды, т. е. имеющие состав $Fe^4H^5O^9$. В бобовой же и тому подобных рудах чаще всего встречается смешение этой водной окиси железа с глиною и другими подмесями. Удельный вес подобных образований редко достигает 4.0. В некоторых случаях однако допускают, что водная окись железа содержит 2 и 3 пая воды, именно $Fe^2O^32H^2O$ $Fe^2O^33H^2O$.

Магнитный железняк $Fe^3O^4 = FeOFe^2O^3$ представляет одну из наиболее богатых руд железа и составляет естественный

магнит. Он имеет удельный вес 5.1, кристаллизуется часто отлично образованными кристаллами правильной системы и составляет нередко огромные массы, как, например, на Урале, в горе Благодать. Это есть одна из богатейших железных руд, содержащая мало посторонних подмесей и потому могущая давать весьма чистое железо. Магнитный железняк находится преимущественно в горных местностях и не встречается в водных образованиях; он трудно растворим в кислотах. Четвертую форму железных руд, наиболее часто вырабатываемых на железо, составляет **шпатовый железняк**, или углежелезистая соль $FeCO^3$, встречающаяся или как некристаллический напластанный продукт водного образования в довольно значительных массах, особенно среди пластов каменных углей, или как кристаллический шпат (стальная руда, особенно в Штирии). В первой форме наиболее замечательны сферосидериты, т. е. массы железного шпата, смешанного с глиной и находящегося в виде желваков, прослойками в каменноугольных образованиях, нередко рядом с местом нахождения каменных углей, например, в Стафордшире и Ньюкестле в Англии, что и составляет одну из важнейших причин успешного развития в этой стране выработки железа, а вследствие того — успех и многих других промышленных предприятий. Там нередко из одной и той же шахты получают и железную руду, и каменный уголь, необходимый для ее переработки. Находится железо также и в состоянии различных других соединений, например в некоторых кремнеземистых соединениях, в нескольких соединениях с фосфорною кислотою, но эти формы и сравнительно редки в природе в чистом виде и не имеют того технического значения, каким обладают названные выше природные соединения железа. В малом же количестве железо входит даже во всякую **почву**, во все горные породы и в этом случае находится обыкновенно в состоянии закиси или окиси железа. Так как закись железа изоморфна с магнезией, то здесь возможно и изоморфное замещение, а потому нередко находят такие минералы, в которых количество закиси железа, замещающее магнезию, значительно изменяется. В малом же количестве окислы железа входят в состав чрезвычайно большого числа минералов, таковы, например, пироксены, амфиболы, некоторые слюды и тому подобное. В почве, то есть остатке измененных и измельченных каменистых горных пород, всегда находится довольно окислов железа, и наиболее благоприятным обстоятельством для произрастания считается, когда окислов железа содержится не особенно много. При большом

их содержании, в особенности при содержании соединений закиси железа, почва неплодородна. Впрочем, механическая ее обработка, приводя в прикосновение закись железа с кислородом воздуха, благоприятствует превращению закиси в окись; тогда нередко почва улучшается. В нижних слоях почвы железо чаще всего находится в состоянии закиси, в верхних же, вследствие доступа воздуха, большей частью железо переходит в форму окиси. Хотя масса железных окислов вредна для развития растительности (потому, может быть, что окислы железа связывают, удерживают питательные начала растений, а отчасти вероятно и потому, что сами они переходят в значительном количестве в раствор), но без железа растения не могут произрастать, оно входит как необходимая составная часть в каждый организм; в золе растений находится всегда более или менее железных соединений; железо входит даже в кровь и составляет одну из причин окрашивания крови. 100 частей крови высших животных содержат около 0.05 [части] железа.

Руды железа, как и всякие другие вещества, извлекаемые из жил и пластов, добываются при помощи горнозаводских приемов, вертикальных, горизонтальных и наклонных выемок, которыми достигают и проникают жилы, пласты и прочие местонахождения руды. Выломанная масса руды поднимается на поверхность, потом сортируется или руками, или в особых сортировальных (чаще действующих водой, промывкой) снарядах и подвергается другим видам подготовки. Во всяком случае, в руде будет подмесь породы. При добыче железа, одного из наиболее дешевых металлов, обогащение руды в большинстве случаев мало выгодно — вырабатываются исключительно, руды, богатые содержанием железа, заключающие его по крайней мере 20%. Подробности, относящиеся к добыче металла, желающие найдут в руководствах к металлургии (например, в издаваемом переводе металлургии Штёльцеля) и к горному делу.

Что касается до переработки кислородных руд железа в металлическое железо, то в существе эта переработка весьма проста, потому что окислы железа при сильном накаливании с углем, водородом, окисью углерода и другими восстановляющими веществами, взятыми в избытке, легко восстановляются. Но дело усложняется тем, что железо в жару, развиваемом горением угля, не плавится и потому не отделяется от тех механических подмесей, которые находятся вместе с железною рудою и неизбежно должны нагреваться вместе с рудой в печах. Таким образом невозможно было бы добывать большие массы железа дешевым образом, потому что после каждого восстановления необходимо было бы очищать те приборы, в которых накаливалась руда с углем. Это устраняется следующим, весьма характеристическим и важ-

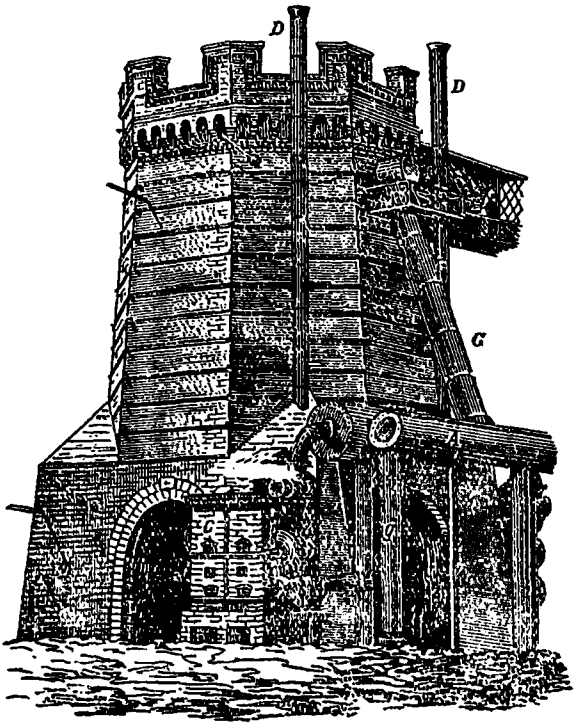
ным для практики свойством железа: оно способно при высокой температуре соединяться с небольшим количеством (от 2 до 5%) углерода и тогда дает **чугун**, способный уже легко **плавиться** в жару, развиваемом горением угля в воздухе. Это замечательное свойство железа служит к тому, что металлическое железо прямо из руд не получается, а образуется только чрез дальнейшую переработку чугуна, первый же продукт, извлекаемый из руд, есть чугун, который сплавляется в тех печах, где производится восстановление углем, и образует тяжелую, сплавленную массу, падающую на дно печи и располагающуюся на нем в самых низших точках, а именно под шлаками, т. е. сплавившимися в жару печи рудными подмесями. Если бы эти рудные подмеси не плавились, то они загромоздили бы печь, в которой производится выплавка руды, и тогда невозможно было бы непрерывное продолжение выплавки чугуна и все-таки требовалось бы периодически охлаждать и снова нагревать печь, а следовательно, напрасно тратить топливо, и потому при производстве чугуна стремятся получать все каменистые подмеси, сопровождающие руду, в виде сплавленной массы или **шлака**. В редких только случаях само рудное смешение доставляет уже массу, плавящуюся в жару; но эти случаи и невыгодны — в шлаке тогда уносится много окислов железа. Подмеси руд чаще всего состоят из некоторого однородного смешения, например из смеси глины с песком, или из смешения известняка с глиной, или с массою кварца, или из массы кремнезема и т. п. Эти рудные подмеси сами по себе в отдельности или не плавятся, как известь и кремнезем, или плавятся только в сильнейшем жару. Задача же производства состоит в том, чтобы получить легкоплавкий шлак,[1] в который бы перешла вся масса рудного смешения и стекала бы на дно печи, поверх более тяжелого чугуна. Этой цели достигают, примешивая к смешению руды с углем известных **плавней** или флюсов. Плавнем называется такое вещество, которое вместе с рудным смешением дает легкоплавкую, стеклообразную массу или шлак. Плавнем для кремнезема служит известняк с глиною, для известняка — кремнезем, для глины — смесь известняка с кремнеземом, как показали опыты, произведенные в этом отношении, и многолетняя практика выплавки чугуна. Состав шлаков, удобных для выплавки, более или менее приближается

[1] Но именно такой, который образовывался и плавился бы после восстановления железа, иначе шлак облечет руду и не позволит ей восстановиться.

к содержанию 50—60% SiO^2, 20—5 Al^2O^3, а остальную массу составляют MgO, CaO, MnO, FeO. Так, наиболее легкоплавкий шлак, по наблюдению Бодемана, содержит сплав $Al^2O^34CaO7SiO^2$. Потому, зная состав и количество подмеси, находящейся в руде, легко уже узнать и количество, и качество того плавня, который должен быть прибавлен для легкого образования шлака. Выплавка чугуна усложняется тем, что в шлаки и плавни входит кремнезем SiO^2, могущий с окислами железа дать шлак. Чтобы железо перешло в наименьшем количестве в шлак, необходимо, чтобы оно восстановилось раньше той температуры, при которой происходят шлаки (около 1000°), что и достигается, восстановляя руду не самим углем, а окисью углерода. Понятно после этого, что по свойству шлаков можно судить о ходе всей выработки. Таким образом, в печь, в которой производится переработка железных руд, должны быть введены: 1) руда, содержащая собственно окисел железа и рудную подмесь; 2) плавень или флюс, назначенный для образования из подмеси легкоплавкого шлака; 3) уголь, назначаемый: а) для восстановления окисла железа в металлическое железо, б) для соединения с восстановленным железом, т. е. для превращения его в чугун, и в) главным образом для накаливания, необходимого не только для восстановления и превращения железа в чугун, но также и для сплавления как шлаков, так и самого чугуна, — реакция восстановления совершается только при высокой температуре и 4) воздух, необходимый для горения угля, должен иметь доступ в печь для выплавки чугуна. Он вводится после предварительного нагревания для того, чтобы соблюсти экономию в топливе (ч. I, стр. 637) и чтобы достичь наиболее высокой температуры, притом он вводится посредством особых воздуходувных снарядов, вдувающих его под некоторым давлением. Это также возвышает температуру и позволяет вполне управлять степенью жара и ходом всей выплавки. Все эти составные части, необходимые для выплавки железа, должны помещаться, очевидно, в вертикальной, т. е. **шахтенной печи,** на дне которой должно находиться помещение для скопления образовавшихся чугуна и шлака, для того чтобы выплавка руды шла непрерывно. Стенки этой печи должны представлять большую массу огнепостоянного материала, если желают вести продолжительное время беспрерывную добычу чугуна, бросая в верхнее отверстие такой печи руду, уголь и плавень, вдувая в нижнюю часть печи воздух и выливая из нижних частей печи скопившиеся чугун и шлак. Все это достигается в печах, называемых

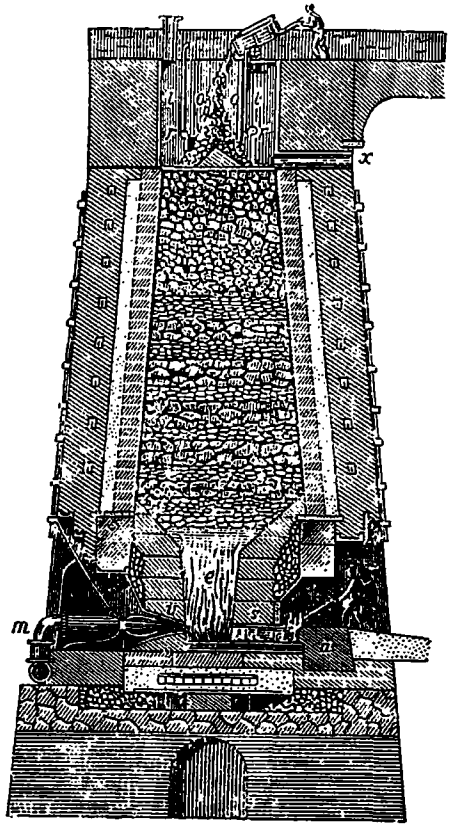
домнами, или доменными печами. Прилагаемые фигуры изображают наружный вид и вертикальный разрез такой печи. Размеры доменных печей бывают обыкновенно весьма большие, т. е. достигают нескольких саженей в вышину. Они часто прислаиваются к какой-либо возвышенности, для того чтобы иметь легкий доступ к верхним частям домны, откуда всыпается в нее руда и уголь или кокс. Домна в разрезе представляет два усеченных конуса, сложенных своими основаниями, при этом верхний конус обыкновенно более удлинен, чем нижний; нижний же конус кончается горном или почти цилиндрическим углублением, в котором скопляется чугун и шлак и в одной стенке которого находится отверстие, чрез открытие которого скопившиеся чугун и шлаки выливаются. Воздух вдувается в доменную печь особыми трубками, с нескольких сторон расположенными тотчас под подом, как это видно в разрезе. Этот воздух переходит первоначально ряд чугунных труб, накаливаемых горением той же окиси углерода, которая выделяется из верхних частей домны, дающей, как генератор (ч. I, стр. 584), окись углерода. Домна действует беспрерывно, пока не испортится; раза два в сутки выпускают из нее чугун, по временам дают немного охладиться, чтобы печь не так портилась от усилившегося жара и выдержала более долгую *кампанию.*

Чтобы получить более полное понятие о химическом процессе, совершающемся в доменной печи, должно рассмотреть путь движения засыпанной сверху массы и воздуха, проходящего чрез домну. Предварительно определяют отношение между количествами руды, плавня и угля, необходимыми для полного превращения руды в чугун и шлак; на 100 частей чугуна расходуется от 50 до 200 частей угля. Эти количества слоями насыпаются в верхнее отверстие домны: по мере того, как в нижних частях домны образуется чугун, стекающий на дно, все содержимое печи опускается, следовательно вверху образуется пространство, которое вновь наполняется вышеназванным смешением. Опускаясь в печи, это смешение мало-помалу встречает все более и более жаркие части печи. Это повышение температуры содействует первоначально выделению влажности из рудной смеси, потом ведет к образованию продуктов сухой перегонки угля, если он взят неокончательно прокаленный. Мало-помалу температура понижающейся массы достигает до того, что раскалившийся уголь реагирует уже с углекислотой, проходящей в печи снизу вверх, и превращает ее в окись углерода. Это и составляет причину того, что из домны не выделяется углекислый газ, а только исключи-



Фиг. 14. Общий наружный вид домны, или шахтенной печи для выплавки чугуна, в [1/230] натуральной величины. Внизу печи своды, дающие доступ к нижним частям. Сверху домны бросаются руда и [уголь], и плавень, снизу выливаются чугун и шлак. Для горения вдувается машиною воздух в резервуар *B*, из которого идет по трубе *h* в особую печь *C* для предварительного нагрева, а потом по трубам *m* (фиг. 15, их четыре) и фурме *v*, и в домну. Для нагрева его в печи *C* сожигают окись углерода, выделяющуюся из домны по трубе *x* (фиг. 15) и *G* (фиг. 14) в *A*, *g*. В фундаменте и массе стен (кожухе) оставлены продушины для отвода сырости. Внутренность из огнепостоянного кирпича. Кожух выводится выше колошника (напыльник) или верхнего отверстия самой печи. В колошнике вделан цилиндр *oo*, не доходящий до конической задержки, находящейся под ним. На цилиндре *oo* движется другой *rr* посредством прутьев *ll*. Это устройство назначено для правильного и полного улавливания окиси углерода, выделяющейся из домны и направляющейся в трубы *x* и *G* (фиг. 14). Когда засыпают руду и уголь или кокс, цилиндр *rr* поднимают, и руда падает в домну, а во все остальное время цилиндр *rr* опущен и газы домны не выходят из колошника иначе, как чрез *x*.

тельно окись углерода. Что касается до самой руды, то, нагревшись до 400—500°, она восстановляется на счет окиси углерода, поднимающейся в печи и образующейся от прикосновения угольной кислоты с накаленным углем, так что процесс восстановления в доменной печи совершается несомненно **на счет** образования и при помощи **окиси углерода**, а не самого угля, например: $Fe^2O^3 + 3CO = Fe^2 + 3CO^2$. Восстановившееся железо при дальнейшем опускании в прикосновении с углем сплавляется и дает в низших частях домны чугун, который и стекает на дно печи. В этих же низших слоях, где температура самая высшая, рудные подмеси с плавнями окончательно образуют шлак, также плавящийся. Вот процессы, совершающиеся с массою продуктов, засыпаемых сверху. Воздух же, вдуваемый снизу чрез, так называемые, фурмы, встречает в низших слоях домны уголь и сжигает его, превращая в углекислоту. Очевидно, что при этом развивается в этих низших слоях домны самая высшая температура, по той причине, что здесь происходит непосредственное горение угля на счет нагретого и притом сжатого воздуха. Это весьма важно в том отношении, что при содействии этой высокой



Фиг. 15. Вертикальный разрез домны. На фундаменте убивается глина, кладется кирпич с продушинами и подовый камень (песчаник), составляющий дно горна *e*. В горн входят фурмы *v*, вдувающие воздух и охлаждаемые (чтобы не сплавились) снаружи водой. Внутри кожуха выкладывается сама шахта, в промежутке между ними сухая угольная набойка, препятствующая охлаждению и дающая возможность расширения стенкам. Между камнями *s* и *a* находится отверстие для выпуска чугуна и шлаков, закрываемое камнем и глиной. 1/200.

температуры именно в этих низших частях печи оканчивается одновременно и процесс образования шлака, и процесс образования чугуна. Происшедшая в этих частях печи углекислота, поднимаясь выше, встречает накаленный уголь и дает с ним окись углерода. Эта накаленная окись углерода действует восстановительно на железную руду, а чрез то сама превращается вновь в углекислый газ; этот газ вновь встречает уголь, дает опять окись углерода, которая снова действует восстановительно. Окончательное же превращение происшедшей углекислоты в окись углерода происходит в таких частях домны, где восстановление окислов железа еще не происходит и где притом температура столь высока, что она достаточна для раскисления угольной кислоты. Поднимающаяся затем смесь окиси углерода с азотом воздуха высасывается чрез особые боковые отверстия, находящиеся в верхних, холодных частях стенок домны (см. фиг. 15 и подпись к фиг. 14). Высасываемая смесь азота и окиси углерода проводится трубами в те печи, которые назначены для накаливания воздуха, а также иногда и в другие печи, назначаемыя для дальнейшей переработки чугуна. Топливом в домнах служит уголь древесный (это лучший материал, потому что нет серы) и каменный, кокс, даже дерево и торф.

Рядом с описываемым процессом совершается и ряд других, более мелких, если можно так выразиться, процессов. Так, например, в доменной печи образуется значительное количество синеродистых соединений. Это происходит от того, что азот вдуваемого воздуха приходит в доменной печи в присутствие с накаленным углем и разнообразными щелочными веществами, находящимися в рудных смешениях. В особенности много образуется синеродистого калия тогда, когда для выплавки чугуна берут древесный уголь, заключающий золу, содержащую поташ.

Чугун, образующийся в доменных печах, имеет не всегда совершенно однородные свойства. Долго оставленный в печи, медленно охлажденной, он обладает мягкостью, серым цветом, неполною растворимостью в кислотах, он оставляет тогда при действии кислот остаток графита и составляет то, что называют **серым**, или мягким, чугуном. Это есть обыкновенная форма, в которой употребляется чугун для отливки разнообразных предметов, потому что в этом состоянии чугун не столь хрупок, как в виде **белого чугуна**, не оставляющего при растворении частиц графита, а выделяющего углерод, в нем содержащийся, в виде углеродистых водородов. Этот белый чугун характеризуется своим беловато-серым цветом,

матовым блеском, обыкновенно кристаллическим строением в изломе и, что всего важнее в практическом отношении, огромною твердостью, так что напилок с трудом берет этот металл. Белый чугун имеет удельный вес около 7.5. Серый чугун представляет гораздо меньший удельный вес, а именно около 7.0. В сером чугуне обыкновенно меньше марганца и больше кремния, чем в белом, но тот и другой содержат, кроме железа, от 2 до 5% углерода. Причина, по которой образуется то или другое видоизменение чугуна, зависит от того состояния, в котором находится углерод, входящий в состав чугуна. В белом чугуне углерод находится в соединении с железом, а именно, по всей вероятности, в виде соединения CFe^4, а может быть и в виде неопределенного химического соединения, подобного раствору. Во всяком случае, соединение углерода с железом, находящееся в белом чугуне, весьма непрочно, потому что оно разлагается, выделяя графит при медленном охлаждении, подобно тому, как раствор способен выделять при медленном охлаждении часть вещества, в нем растворенного.[1] Впрочем, выделение угля в форме графита при превращении белого чугуна в серый никогда не бывает полным; часть углерода остается в соединении с железом и именно в той форме, в какой углерод содержится в белом чугуне. Действительно, при обработке серого чугуна кислотой не весь углерод остается в виде графита, а некоторая часть его выделяется в виде углеродистых водородов, что и показывает содержание в сером чугуне химически соединенного углерода. Достаточно переплавить серый чугун и вновь его быстро охладить, чтобы он превратился в белый чугун. Таким образом, в расплавленном состоянии он имеет свойство белого чугуна, а при охлаждении только он может давать или белый, или серый чугун. Впрочем, не один углерод влияет на свойство чугуна; при содержании значительного количества серы чугун остается белым даже при медленном охлаждении. То же самое замечается в чугуне, весьма богатом марганцем (5—7%), и в этом последнем случае излом получающегося чугуна весьма явственно кристалличен и блестящ. Серый чугун, представляя большую неоднородность, гораздо более доступен разным деятелям, нежели сплошной и совершенно однородный белый чугун, поэтому последний медленнее окисляется на воздухе, чем первый.

[1] Понятно будет после этого, что при правильном ходе домны, когда температура в печи высока и когда руды не содержат много подмесей, получается серый чугун, при низкой температуре печи, скором охлаждении, подмесях — белый.

Чугун составляет материал или непосредственно употребляющийся в дело, а именно отливаемый из расплавленного состояния в формы, или поступает **в переделку на железо и сталь**. Эти последние отличаются от чугуна преимущественно тем, что содержат меньше углерода, а именно, в стали содержится около 1% углерода и гораздо меньше кремния и марганца, чем в чугуне; в железе обыкновенно не более $^1/_4$% углерода и всех остальных подмесей также не более $^1/_4$%, так что $95^1/_2$% железа состоят из чистого металла, и всех подмесей не более $^1/_2$%. Таким образом, сущность переработки чугуна в сталь и железо состоит в выделении из массы чугуна большей части углерода, в нем заключающегося. Это производится при помощи окисления, потому что кислород воздуха, окисляя при высокой температуре железо, образует с последним твердые окислы, а эти последние, приходя в соприкосновение с углеродом, находящимся в чугуне, раскисляются, образуя железо и окись углерода, выделяющуюся из массы в газообразном состоянии. Очевидно, что для такого окисления необходимо иметь расплавленную массу и перемешивать ее, чтобы таким образом привести кислород воздуха, перешедший на поверхности к железу, ко всей массе углерода, находящегося в чугуне. Значит, расплавленную массу чугуна должно подвергать окислительному действию воздуха и при этом перемешивать. Чугун гораздо легче плавится, чем железо и сталь, а потому, по мере выделения углерода, масса становится все более и более твердой, и, уже судя по этой степени твердости, можно судить до некоторой степени о количестве выделившегося таким образом углерода и вследствие этого можно остановиться или на стали, или на железе. Такой процесс выделения углерода из чугуна называется **пудлингованием**. Оно производится в отражательных печах вроде тех, которые изображены были при описании содового производства. На поду печи помещается масса чугуна, она плавится, и чрез особое окошко работник перемешивает окислившуюся массу чугуна, вдавливая окислы внутрь расплавленного чугуна. Это походит на замешивание теста, отчего такой процесс, введенный в Англии, и получил название пудлингования. Очевидно, что пудлинговая масса, или крица, представляет вещество неоднородное, полученное чрез перемешивание, а потому некоторая часть массы будет богата еще углеродом, другая будет бедна, в некоторых частях будет находиться окисел, еще не восстановившийся, и тому подобное. Дальнейшая переработка пудлинговой массы состоит в ее проковывании и вытягивании накаленной массы в полосы, чрез

перековку которых масса приобретает однородность, а чрез сваривание в жару нескольких полос и новое их проковывание получается еще более однородная масса. Достоинство стали и железа, таким образом полученных, зависит, между прочим, главным образом именно от их однородности. Неоднородность может зависеть от оставшихся внутри массы окислов и от неодинаковости в содержании углерода в разных частях. Эти неоднородности массы лишают металл вязкости и ведут к разрыву его частей, а потому все усилия заводчиков главным образом направлены к удалению этих недостатков. Для наиболее однородного металла, какой требуется в стальных вещах, стараются получить самые тонкие проволоки или прутья металла, связывают их пучками и потом опять сковывают. Как самую крайную форму такого производства можно привести поддельную дамасскую сталь, состоящую из сплоченных и перепутанных проволок, скованных потом в сплошную массу.[1]

Пудлингованием приготовляется из чугуна и сталь, и железо. Они, впрочем, готовятся не только этим способом, но еще и **кричным способом**, состоящим в том, что в горн, похожий на кузнечный, помещают уголья, которые раздувают мехом, и в этот горн всовывают мало-помалу чугунный брус, части которого плавятся и стекают на дно горна, приходя в прикосновение с струей вдуваемого воздуха, и таким образом окисляются при его помощи. Когда вся масса чугуна переплавится, ее перемешивают по возможности в горне и потом полученную таким образом крицу подвергают дальнейшей обработке. Очевидно, что кричный способ годится только в тех случаях, когда уголья горна не содержат подмесей, вредящих достоинству железа и стали, например, серы или фосфора; этим же свойством обладает только древесный уголь, поэтому кричный способ применяется только там, где переработка железа производится при помощи древесного угля. Каменный уголь и кокс содержат вышеназванные подмеси и потому дают хрупкое железо, вследствие чего необходимо было прибегнуть к пудлингованию, в котором топливо сожигается в особом очаге, в отдельности от чугуна, и таким образом подмеси топлива не имеют прикосновения с самим металлом. Переработка чугуна в сталь может быть также ведена

---

[1] Настоящая узорчатая сталь (вуц, амосовская сталь) может быть получена сплавлением лучшего железа с графитом ($^1/_{12}$) и железной окалиной, а полученное изделие вытравляют кислотою, — остается уголь в виде узора.

в горнах, но кроме того сталь производится еще и особым приемом, называемым **цементированием**, т. е. из железа, а не из чугуна. Для этого накаливают железные полосы, пересыпанные углем, в течение долгого времени; при этом железо с поверхности соединяется с углеродом, но внутри остается с малым его содержанием; после этого полосы железа перековывают, вновь вытягивают и вновь цементуют, повторяя это до тех пор, пока после новой перековки не получится сталь желаемого качества, т. е. с желаемым содержанием углерода. К этим способам приготовления чугуна и стали должно присоединить еще один, называемый **бессемерованием**, от имени Бессемера, изобревшего этот способ в 50-х годах. Способ этот состоит в том, что чрез расплавленный чугун, помещенный в, так называемых, ретортах, т. е. яйцеобразных сосудах, пропускают чрез мелкие отверстия струи воздуха, имеющего значительное давление. На счет пузырьков кислорода, проникающих таким образом чрез массу чугуна, происходит горение и железа, и угля. Но уголь сгорает в большем количестве чем железо, а потому получается масса, более бедная углеродом, нежели чугун. Если это горение совершается быстро в массе металла, то температура возвышается до того, что даже железо, могущее образоваться при этом, остается в расплавленном состоянии, а сталь, плавящаяся легче железа, остается весьма жидкою. Впрочем и бессемеровский металл, хотя сравнительно однородный, требует еще дальнейшей переработки посредством проковывания, вытягивания и так далее, для придания ему большей однородности. Наивысшею однородностью, конечно, будет пользоваться вновь переплавленный металл. Переплавку стали легче производить, потому что она в самодувных горнах в небольших массах, не превышающих 10—15 кг, плавится, хотя и с трудом, образуя жидкий металл, могущий отливаться в формы. Применяя одновременно плавку во многих горнах и тиглях, отливают и весьма большие стальные предметы, как, например, большие стальные орудия. Такая сплавленная и вследствие того однородная сталь носит название **литой стали**. Железо также может быть сплавлено, но в самодувном горне оно не плавится, потому что жар для этого недостаточен. В пламени же гремучего газа железо легко плавится. Оно может быть получено в сплавленном состоянии также из чугуна, если чугун сплавлять с селитрою при постоянном перемешивании. Тогда происходит внутри массы чугуна значительное окисление, и от этого температура до того возвышается, что образующееся железо остается сплавленным.

Всякому более или менее известно **различие в свойствах стали и железа**. Железо отличается мягкостью, гибкостью и малой упругостью, тогда как сталь характеризуется тем, что может приобретать упругость и твердость, если после прокаливания до определенной температуры будет быстро охлаждена, или, как говорят, если она *закалена*. Но если закаленную сталь снова нагреть и медленно охладить, то она становится мягкою, как железо, и тогда легко пилится напилком и выковывается, и вообще приобретает все формы, какие можно придавать мягкому железу. В этом мягком состоянии сталь называется *отпущенною*. Переход из закаленного в отпущенное состояние производится, значит, подобно тому переходу, какой замечается между серым и белым чугуном. Сталь, если она однородна, представляет значительный блеск и столь мелкое зернистое строение, что она способна к отличной политуре. Строение ее всегда зернистое, что легко замечается в изломе. Зернистость эта зависит от мелких кристаллов, из которых состоит вся масса этого металла. Способность стали закаливаться дает возможность приготовлять из нее разнообразные режущие и пилящие приборы и разные другие инструменты, потому что в отпущенном состоянии стали придают форму кованием, напилком и тому подобными способами, а потом только закаливают, полируют, натачивают и тому подобное. Способ и температура закаливания стали определяют ее твердость в закаленном состоянии. Она зависит и от быстроты охлаждения, происходящего при закалке. Так большой предмет закаливается гораздо значительнее с поверхности, чем внутри, по той причине, что внутренняя масса металла медленнее охлаждается, чем наружные части. Твердость зависит, кроме того, от температуры, до которой была доведена сталь пред охлаждением, и температуры, которую имеет та жидкость, в которую погружают накаленную сталь для закаливания. Закаливание стали до желаемой степени твердости производят двояким образом: или отпущенную сталь нагревают до появления на ее поверхности определенного цвета и тогда быстро погружают в охлаждающую жидкость, или закаленную сталь нагревают до появления определенного цвета, и тогда оставляют ее медленно охлаждаться. При нагревании стали до 220° появляется уже на ее поверхности желтый цвет; он имеет первоначально соломенный, а потом золотистый отлив; потом он переходит при температуре 250° в бурый, потом в красный, потом в светлосиний при температуре 285°, потом при температуре около 300° в индиговый и, наконец, в зеленый цвет морской воды при

температуре около 330°. Эти цвета суть не что иное, как явления цветов тонких пластинок, подобно, например, цветам мыльных пузырей и появляются на стали вследствие того, что на ее поверхности образуется тонкий слой окислов, первоначально просвечивающих и играющих цветами тонких пластинок. Сталь ржавеет медленнее железа, а в кислотах растворяется легче чугуна, но труднее железа. Удельный вес ее около 8.0.

Что касается до свойств обыкновенного железа, то они известны каждому. Лучшее железо есть то, которое наиболее вязко, а именно не разрывается при ударе молотом и при изгибе и в то же время довольно твердо. Впрочем, в последнем отношении различают мягкое и твердое железо. Обыкновенно, чем мягче железо, тем оно вязче и способнее к сварыванию, вытягиванию в проволоку, листы и тому подобное. Твердое, в особенности жесткое железо, нередко характеризуется тем, что при изгибе ломается и поэтому весьма трудно обрабатывается и сделанные из него предметы менее пригодны к употреблению во всех отношениях. Твердое, жесткое железо наиболее пригодно для немногих предметов, например для рельсов, шин и тому подобное; мягкое же железо наиболее применимо к вытягиванию в проволоки и листы и к выделке различных мелких предметов, например гвоздей. Мягкое железо характеризуется тем, что после перековки приобретает волокнистый излом, жесткое железо сохраняет и после этого зернистое сложение. Некоторые сорты железа, хотя при обыкновенной температуре довольно мягки, при нагревании становятся хрупкими и трудно свариваются. Эти сорты наименее удобны для переработки в мелкие предметы. Разнообразие в свойствах железа зависит от подмесей, в нем содержащихся. Вообще железо, употребляющееся в практике, содержит еще уголь и всегда некоторое количество кремния, марганца, серы, фосфора и др. При разнообразии в отношении этих составных частей могут изменяться и качества железа. Замечательно при этом то изменение, которое претерпевает мягкое железо, имеющее волокнистое строение, при продолжительных ударах и сотрясениях: оно становится тогда зернистым и хрупким. Это и объясняет до некоторой степени непрочность железных предметов, например осей в вагонах, которые после некоторого времени служения непременно должны быть перекованы, а иначе становятся хрупкими.

Железо, употребляющееся в практике, во всяком случае, как сказано уже выше, содержит подмеси. Чтобы получить **химически чистое железо**, можно пользоваться гальваническим током, осаждая железо из раствора (смеси $FeSO^4$ с $MgSO^4$)

медленным действием слабого тока, тогда железо может быть получено и в виде сплошной массы.[1] Если взять чистую окись железа, легко приготовляемую чрез осаждение щелочами растворов солей окиси железа, то посредством нее легко приготовить чистое железо, но в порошкообразном виде. Для этого окись железа, осажденную из растворов, промывают и прокаливают, а потом помещают в трубку и накаливают в струе водорода. Полученное порошкообразное железо представляет столь большую поверхность для окисления, что, выброшенное на воздух, даже загорается, что и составляет, так называемое, пирофорическое железо. Сплавляя небольшое количество железа посредством пламени гремучего газа в куске извести и с подмесью толченого стекла, можно получить сплавленное металлическое чистое железо, потому что в пламени гремучего газа железо не только плавится, но и горит, и при этом подмешанные к железу вещества окисляются раньше, чем все железо будет окислено. При этом получающиеся окислы или удаляются (CO) в газообразном виде, или (SiO^2, MnO и другие) переходят в шлак, т. е. сплавляются со стеклом. Чистое железо имеет серебристо-белый цвет и удельный вес 7.84, плавится оно при температуре, которая выше температуры плавления серебра, золота и стали. Но гораздо ранее сплавления чистое железо становится мягким, и обыкновенное железо тогда легко куется, сваривается и вытягивается в листы и проволоку, так что чистое железо может быть вытянуто в весьма тонкий лист, весящий не более, чем лист тончайшей бумаги. Эта вязкость и составляет важнейшее свойство железа во всех его видоизменениях, начиная от самого чистого железа до чугуна, в котором вязкость сравнительно с железом не велика, но это свойство по отношению к другим, например, каменистым веществам все-таки еще весьма значительно.

Что касается до **химических свойств железа**, то они нам уже отчасти знакомы из предыдущего. При обыкновенной температуре железо на воздухе **ржавеет**, т. е. покрывается слоем водных окислов железа; при этом, без сомнения, принимает участие влажность воздуха, потому что в сухом воздухе железо вовсе не окисляется и в особенности потому, что в железной ржавчине всегда находится аммиак, происходящий от действия водорода в момент его выделения на азот воздуха. Ржавление железа во всех его видоизменениях составляет одно из важнейших неудобств. Наиболее трудно

[1] Способ этот, предложенный и примененный г. Клейном, дает, как показал Р. Ленц, железо, содержащее водород, выделяемый накаливанием.

ржавеет хорошо полированная сталь, но и она в влажном воздухе, в особенности смоченная водой, легко покрывается ржавчиной. Так как ржавчина зависит от доступа влаги, то покрытие железных предметов веществами, не допускающими доступа влаги, предохраняет его от ржавчины. Сюда относится покрытие железа лаком, слоем сала и других маслянистых предметов, не допускающих влагу, а также покрышка железа разнообразными масляными красками, слоем графита и сплошным слоем разных металлов. Железные листы и предметы покрывают нередко оловом, медью, свинцом и тому подобными металлами, не допускающими прикосновения воздуха. Впрочем, все эти металлы предохраняют хорошо железо от ржавчины, когда составляют совершенно сплошную поверхность; в тех же местах, которые случайно или вследствие дальнейшей обработки будут отчасти освобождены от покрова, ржавчина появляется еще быстрее, чем на сплошной поверхности железа, так как железо относительно названных металлов занимает в гальванической паре электроположительную роль и потому притягивает кислород. Только покрытие цинком (стр. 179) не имеет этого неудобства. Угольная кислота воздуха также играет свою роль в образовании ржавчины железа: в ржавчину всегда входят ее элементы, конечно, в виде углежелезистой соли; но большая часть ржавчины состоит из водной окиси железа, имеющей краснобурый цвет, который она и сообщает всей ржавчине. Лишь только ржавчина началась, — она продолжается далее сравнительно быстро, пока не достигнет большой толщины, препятствующей проникновению воздуха. Это зависит от того, что слой ржавчины с остальным железом образует гальваническую пару, разлагающую воду таким образом, что кислород обращается к железу. Окислы железа происходят из металла легко и в сухом воздухе, при высокой температуре; образующееся вещество носит название **железной окалины**. Последняя состоит из соединения закиси и окиси железа Fe^3O^4. Для предохранения железа от окисления не только при обыкновенной, но и при довольно возвышенной температуре, употребляют также покрышку его легкоплавким стеклообразным сплавом, или эмалью. Для этого служат стеклообразные смешения, которые наносят на поверхность железа в виде теста и потом высушивают и подвергают высокой температуре до того, чтобы масса сплавилась.

Железо, как мы знаем, разлагает воду и кислоты с выделением водорода. Оно способно разлагать также соли и окислы многих других металлов, что и употребляется в тех-

нике при извлечении меди, серебра, свинца, олова и др. **Действуя на кислоты**, железо образует всегда соединения закиси, т. е. соответствующие магнезиальным соединениям и, значит, при этом 2 пая водорода замещаются 1 паем железа. Такие сильно окисляющие кислоты, как азотная, при этом могут переводить образующуюся закись в высшую степень окисления или окись, но это будет уже второстепенным явлением. В действии азотной кислоты на железо особенно замечателен тот факт, что железо, легко растворяющееся в слабой азотной кислоте, теряет эту способность, будучи погружено в крепкую, дымящуюся азотную кислоту; оно после этого теряет даже способность скоро растворяться в других кислотах, пока наружный слой, образовавшийся от действия крепкой азотной кислоты, не будет механически удален. Такое состояние железа называется пассивным. **Пассивность** железа зависит от образования на его поверхности особого окисла,[1] происходящего от действия на железо низших степеней окисления, находящихся в дымящейся азотной кислоте. Крепкая азотная кислота, не содержащая этих низших степеней окисления, не делает железо пассивным, но стоит только прибавить спирта или другого восстановляющего вещества, производящего эти низшие окислы, и тогда уже железо в такой кислоте приобретает пассивность. Энергическая способность железа окисляться проявляется в том, что оно восстановляет очень многие металлы, например медь, ртуть, серебро и свинец и тому подобные из раствора солей, причем само переходит в состояние этих солей, например: $CuSO^4 + Fe = FeSO^4 + Cu$.[2] Этой способности окисляться отвечает способность железа к соединению с различными другими металлоидами, например с хлором, иодом, бромом, серой и даже с фосфором и углеродом; но зато в железе мало развита способность соединения с металлами; вообще железо трудно сплавляется с металлами. Ртуть, действующая непосредственно на большинство металлов, не действует непосредственно на железо, и та железная амальгама, или раствор железа в ртути, которая употребляется для электрических машин, получается только особенным способом, именно при содействии амальгамы натрия, в котором железо растворяется, тогда как непосредственно сама ртуть на железо не имеет действия. Отсутствие способ-

[1] Вероятно, состава Fe^2O (ч. I, стр. 427).

[2] При этом, однако, может получиться (когда все железо растворится, а соль окиси меди еще будет в избытке) и соль окиси железа, потому что соли окиси меди восстановляются солями закиси железа. Чугун также растворяется.

ности к соединению с металлами находится, по всей вероятности, в связи с весьма высокой температурой плавления железа, подобно тому, как растворимость газов находится в связи с способностью их переходить в жидкое состояние.

Употребление металлического железа в его различных видоизменениях столь известно каждому, что нет нужды его перечислять. Должен заметить, что большинство химических соединений железа, употребляющихся в практике, получается именно при посредстве металлического железа, даже железный купорос, который столь легко может быть приготовлен из железного колчедана, чаще всего приготовляется при посредстве металлического железа. Мы опишем первоначально окислы железа и соответствующие им обыкновеннейшие соли железа, а потом остановимся над синеродистыми соединениями железа, как могущими служить образцом для целого ряда подобных двойных синеродистых соединений.

Железо при действии на кислоты, вытесняя при этом водород, образует соли закиси железа FeO, аналоги солей магнезии. Но эти последние, оставаясь на воздухе, а тем более в присутствии окисляющих веществ, переходят мало-по-малу (на воздухе не вполне) в соли окиси Fe^2O^3. Такая способность перехода закиси в окись еще более развита в самой свободной закиси и в ее гидрате. Если к раствору серножелезистой соли или железного купороса $FeSO^4$ прибавить едкой щелочи, то получается белый осадок водной **закиси железа** FeH^2O^2; но даже под водой, оставаясь на воздухе, она уже зеленеет, становится серою и под конец буреет, что зависит от окисления, с нею совершающегося.[1] Безводную закись железа в чистом виде почти не знают. Каждый раз, когда она образуется, часть ее окисляется. Водная закись железа весьма слабо растворима в воде, и раствор имеет щелочную реакцию, зависящую от того, что она есть довольно энергический, основной окисел. Во всяком случае эта закись гораздо более энергична, чем окись железа, так что если мы имеем в растворе смесь солей закиси и окиси железа, то от прибавления аммиака осаждается первоначально только окись железа и, пока она вся не осадится, закиси железа нисколько не осаждается. Углебаритовая соль $BaCO^3$, взболтанная на холоду с солями закиси железа, их не осаждает, т. е. не превращает в рас-

[1] При окислении закиси железа в окись замечают образование [водорода],* что намекает на окисление посредством воды, как и для металлического железа.

* В оригинале, повидимому, опечатка: написано «образование аммиака». [*Прим. Ред.*].

творимую углежелезистую соль, но, действуя на соль окиси железа, углебаритовая соль вполне на холоду выделяет всю окись железа, например: $Fe^2Cl^6 + 3BaCO^3 + 3H^2O = Fe^2O^33H^2O + 3BaCl^2 + 3CO^2$. Если водную закись железа кипятить с раствором едкого кали, то вода, разлагаясь, выделяет водород и закись железа также окисляется. Это показывает уже, что высшие степени окисления железа гораздо более обладают кислотными свойствами, чем закись железа. Если сама закись железа весьма мало постоянна, то ее соединения представляют сравнительно с нею гораздо больше постоянства вследствие, именно, довольно развитых основных свойств закиси. Соли закиси железа представляют во всех отношениях сходство с солями магнезии и цинка, они с ними и изоморфны, но в отличие от них водная закись железа не растворяется в едком кали и едком аммиаке. Впрочем, в присутствии избытка аммиачных солей, некоторая часть железа не осаждается щелочами и углещелочными солями, что указывает на образование двойных аммиачных солей; но, однако, бо́льшая часть железа при этом всеми реагентами выделяется. Соли закиси железа имеют **зеленоватый**, но не яркий цвет и дают растворы также слабо зеленоватого цвета, тогда как соли окиси имеют **бурый** или красно-бурый цвет. Едкие щелочи, как сказано, производят в солях закиси железа осадок водной закиси, буреющий на воздухе. Углекислые щелочи дают также белый осадок углежелезистой соли $FeCO^3$, который на воздухе зеленеет. Соли закиси составляют весьма явственные, восстановляющие реагенты, и потому их можно открыть несколькими восстановляющими реагентами. Так, например, хлористое золото $AuCl^3$ выделяет металлическое золото, азотная кислота превращается в низшие степени окисления. Высшие степени окисления марганца также переходят в низшие. Все эти реакции совершаются особенно хорошо в присутствии избытка кислоты. Это зависит от того, что, действуя восстановительно, закись железа FeO сама окисляется и переходит в окись Fe^2O^3, а в состоянии окиси она требует больше кислоты для образования средней соли, чем в состоянии закиси. Действительно, в средней сернокислой соли закиси на 1 пай железа находится 1 пай серы, в серной кислоте $FeSO^4$, а в соли окиси $Fe^2(SO^4)^3$ на 1 пай железа находится $1^1/_2$ пая серы в виде элементов серной кислоты. Из солей закиси железа наиболее употребимая есть серножелезистая соль, или **железный купорос**, кристаллизующийся из растворов, как и горькая соль, с 7 паями воды $FeSO^47H^2O$. Эта соль получается во многих случаях; она образуется не только

при действии железа на серную кислоту, но и при действии воздуха на колчеданы, предварительно обожженные $FeS^2 + O^2 = FeS + SO^2$ и в этом состоянии[1] поглощающие легко кислород воздуха ($FeS + O^4 = FeSO^4$). Выщелачивая полученную массу и выпаривая ее, получают кристаллы железного купороса. В тех местах, где медные руды обрабатывают серною кислотою и потом металлическим железом, получается, очевидно, раствор железного купороса, потому что осаждение меди железом основывается на замещении этих металлов друг другом. Железный купорос представляет, как и все соли закиси железа, бледный, зеленоватый цвет, в растворе почти незаметный, но в кристаллах ясно видимый. Если желают его сохранить без изменения, т. е. так, чтобы он не содержал окиси железа, то необходимо устранить вполне доступ воздуха. Лучшим средством для этого может служить вытеснение воздуха посредством сернистого газа или эфира; сернистый газ SO^2 отнимает кислород от окиси Fe^2O^3, могущей образоваться и переходить в серную кислоту, а потому в его присутствии окисления закиси не происходит.

В обыкновенном виде железный купорос буреет, переходя в соль окиси железа и поглощая притом кислород. Такой железный купорос не вполне растворим в воде, потому что при окислении его образуется часть свободной нерастворимой окиси железа: $6FeSO^4 + O^3 = 2Fe^2(SO^4)^3 + Fe^2O^3$. Для очищения такого изменившегося купороса от соединений окиси должно прибавить несколько серной кислоты и железа и смесь кипятить, тогда соль окиси опять переходит в соль закиси: $Fe^2(SO^4)^3 + Fe = 3FeSO^4$, и притом Fe^2O^3 с серною кислотою также дает соль окиси, которая восстановляется. Растворимость железного купороса в воде определяется следующими данными: 100 частей кристаллической соли растворяется при 10° в 164 частях воды, при 15° — в 143 частях, при 46° — в 44 частях, а при 100° — в 30 частях воды. Серножелезистая соль, как и подобные ей соли магнезиальной группы, легко теряет первые 6 паев воды, но последний пай выделяется с трудом. Если в раствор железного купороса приливать крепкой серной кислоты или спирта, то осаждается белый кри-

[1] Если обжигание колчедана FeS^2 было неполное, то остается в нем некоторое количество двусернистого железа. Это двусернистое железо должно развивать больше серной кислоты, чем следует для образования железного купороса ($FeS^2 + O^7 + H^2O = FeSO^4 + H^2SO^4$), а потому происходящая серная кислота действует на глинозем и другие основания, встречающиеся вместе с железным колчеданом. Этим пользуются при добывании квасцов.

сталлический порошок, также содержащий только 1 пай кристаллизационной воды. Если накаливать серножелезистую соль, то она разлагается, образуя сернистый и серный ангидриды и в то же время красную окись железа по уравнению: $2FeSO^4 = Fe^2O^3 + SO^3 + SO^2$. Этим пользуются для получения нордгаузенской серной кислоты, о чем мы будем говорить впоследствии. Серножелезистая соль характеризуется весьма явственною способностью к разнообразным соединениям, но кислой соли она не образует, двойные же дает весьма легко. Из этих двойных солей особенно легко образуются, по известному уже нам типу, двойные соли со щелочами, например, серножелезисто-аммиачная соль, имеющая состав: $N^2H^8SO^4FeSO^46H^2O$. Она представляет соль, весьма легко кристаллизующуюся и обладающую слабым зеленоватым цветом, притом труднее окисляющуюся, чем сам железный купорос. Но особенно явственно проявляется способность солей закиси железа к соединению в том, что раствор и кристаллы железного купороса поглощают, как и все соли закиси железа, значительное количество окиси азота. Количество это таково, что кислорода, заключающегося в окиси азота, достаточно для перевода закиси в окись. Происходящее соединение имеет темнобурый цвет и отличается чрезвычайным непостоянством. При действии щелочи на это вещество весь азот выделяется в виде аммиака, а при нагревании или испарении раствора, даже под колоколом воздушного насоса, окись азота выделяется в неизмененном виде. Железный купорос имеет применение для получения нордгаузенской серной кислоты и как средство для восстановления, так, например, для осаждения золота из его растворов, для перевода нерастворимого синего индиго при окраске им (в кубовую краску) в растворимое белое индиго. Он входит также в состав многих красок и, между прочим, служит для приготовления синей краски, называемой берлинской лазурью. Большая масса его употребляется также для дезинфекции, потому что он, с одной стороны, реагирует с аммиаком, выделяющимся при изменении азотистых веществ, при этом образует закись железа, поглощающую кислород, могущий действовать на остальную массу вещества. Притом железный купорос в присутствии аммиака поглощает и сернистый водород, как все подобные соли тяжелых металлов. Это есть самое простое и обыкновеннейшее средство для дезинфекции отхожих мест. Другие соли закиси железа весьма мало употребляются, и потому мы над ними не останавливаемся. Упомянем только о **хлористом железе**, которое в кристаллическом виде имеет состав $FeCl^24H^2O$.

Оно получается весьма легко, например при действии соляной кислоты на железо, а в безводном виде при действии хлористоводородного газа на металлическое железо, накаленное докрасна. Тогда безводное хлористое железо $FeCl^2$ улетучивается в виде бесцветных кубических кристаллов.

Превращение закиси в окись не совершается вполне на воздухе, тогда только некоторая часть закиси переходит в окись. Чаще всего при этом происходит, так называемая, **магнитная окись железа**, содержащая пайные количества закиси и окиси, а именно: $FeOFe^2O^3 = Fe^3O^4$. Это вещество встречается, как мы видели, в природе, образуется при окислении железа, например, содержится в железной окалине, отлетающей при ковке железа. Оно же образуется при накаливании на воздухе большинства солей закиси и окиси железа, так, например, если углежелезистую соль накаливать, то она выделяет элементы угольной кислоты и оставляет магнитную окись. В ржавчине содержится также магнитная окись, и при прокаливании ржавчины она остается в чистом виде. Эта степень окисления железа притягивается магнитом, от чего и получила свое название, но она не всегда обладает сама магнитным свойством.[1] Если магнитную окись растворять в какой-либо кислоте, например в соляной, не действующей окислительно, то первоначально образуется соль закиси железа и остается окись железа, которая сама также может переходить в раствор. Лучшим способом для приготовления гидрата магнитной окиси может служить разложение аммиаком смеси солей закиси и окиси железа, но тогда необходимо приливать эту смесь к аммиаку, а не наоборот, потому что в последнем случае первоначально осаждается только закись, а потом окись. Полученное соединение имеет яркозеленый цвет и при высушивании дает черный порошок. Известны также и другие степени соединений закиси железа с окисью железа, так же как и соединения окиси железа с другими основаниями. Так, например, известны соединения 4 паев закиси железа с 1 паем окиси и 6 паев закиси с 1 паем окиси. Они также магнитны и образуются при накаливании железа при доступе воздуха. Подобно им составлено магнезиальное соединение $MgOFe^2O^3$. Получено оно при пропускании газообразного хлористого водорода чрез накаленную смесь магнезии с окисью железа. Тогда получается кристаллическая окись

[1] Если соль закиси железа разложить щелочью и дать окислиться образующемуся осадку водной закиси, то хотя в нем и содержится и закись, и окись железа, но, однако, получающееся соединение ни до прокаливания, ни после прокаливания не обладает магнитными свойствами.

магния и черные, блестящие октаэдрические кристаллы, имеющие вышеприведенный состав. Это суть соли окиси, действующей здесь, как кислота.

Соли закиси железа под влиянием разных окисляющих средств переходят в соли окиси. Это составляет их характеристику и важнейшее отличие от многих, сходных с ними соединений. Простейшее окислительное средство для подобного превращения солей закиси в соли окиси составляет хлор в присутствии воды. Так, например, если будет взято хлористое железо, оно переходит под влиянием хлора в хлорное железо: $2FeCl^2 + Cl^2 = Fe^2Cl^6$, а это последнее так же соответствует окиси Fe^2O^3, как $FeCl^2$ соответствует закиси. Когда требуется произвести такое превращение, лучше всего прибавлять к раствору соли закиси железа бертолетовой соли и соляной кислоты; чрез их взаимодействие образуется хлор, который и действует в этом случае окислительно. Подобное же действие производит, хотя медленнее, азотная кислота. Самое полное и быстрое окисление солей закиси железа в соли окиси производится посредством некоторых высших степеней окисления, образованных металлами, как, например, посредством хромовой кислоты, или посредством марганцовой кислоты $HMnO^4$, которые в растворах непостоянны. Обе берут обыкновенно в виде солей, и так как эти последние очень постоянны, то прибавляют к ним или к соли закиси железа серной кислоты, освобождающей названные металлические кислоты. Эти последние в присутствии солей закиси железа переходят в низшие степени окисления, а именно в основные окислы, соответствующие названным металлам (хромовая кислота при этом переходит в окись хрома Cr^2O^3, а марганцовая кислота — в закись марганца MnO), а закись железа переходит в окись. Так, например, если будут взяты железный купорос и марганцовокалиевая соль, то реакция выразится следующим уравнением:

$$\underset{\text{Соль закиси железа}}{10FeSO_4} + \underset{\text{Марганцовокалиевая соль}}{2KMnO^4} + \underset{\text{Серная кислота}}{8H^2SO^4} = \underset{\text{Соль окиси железа}}{5Fe^2(SO^4)^3} + \underset{\text{Сернокислый марганец}}{2MnSO^4} + \underset{\text{Сернокалиевая соль}}{K^2SO^4} + \underset{\text{Вода}}{8H^2O}.$$

Эту реакцию легко наблюдать по изменению цветов, легко уловить и конец ее, потому что $KMnO^4$ дает растворы яркокрасного цвета, и если приливать их к раствору соли закиси железа, то *в присутствии кислоты* тотчас происходит написанная реакция и тогда раствор обесцвечивается, потому что

все происходящие вещества очень слабо окрашивают растворы. Лишь только вся FeO перешла в Fe^2O^3 — прилитый избыток $KMnO^4$ сообщит жидкости красный цвет.

Таким образом при действии окисляющих веществ соли закиси железа переходят в соли окиси, а при действии восстановляющих средств — обратно: соль окиси железа переходит в соль закиси, сперва образуя каждый раз смесь солей окиси и закиси. Для полного превращения солей окиси в соли закиси может служить сернистый водород, при действии которого на соль окиси железа выделяется сера, например: $Fe^2Cl^6 + H^2S = 2FeCl^2 + 2HCl + S$. Оттого при действии этого газа на раствор окиси железа образуется желтый осадок серы, нерастворимый в воде. Подобным же образом действуют некоторые низшие степени окисления серы и их соли, например, серноватистонатровая соль $Na^2S^2O^3$. Она восстановляет соль окиси железа, выделяя серу, например: $Fe^2Cl^6 + Na^2S^2O^3 + H^2O = 2FeCl^2 + Na^2SO^4 + 2HCl + S$. Металлическое железо или металлический цинк [1] действуют водородом, выделяемым ими в присутствии кислот, также восстановительным образом, и это может составить лучший способ для восстановления солей окиси в соли закиси, например: $Fe^2Cl^6 + Zn = 2FeCl^2 + ZnCl^2$. Таким образом **возможен всегда переход от соли закиси в соли окиси и наоборот.** Образующаяся окись железа есть основание, менее энергическое, чем закись, но требует она для образования средней соли большего количества кислоты, чем закись, а потому при всяком превращении закиси в окись должно прибавить кислоты, а иначе часть окиси может остаться в несоединенном виде. Здесь не мешает обратить внимание на то, что **количество кислоты**, удерживаемой основанием в обыкновенных или, так называемых, **средних солях, определяется количеством кислорода**, находящегося **в основной окиси.** Так, например, окись натрия и окись магния содержат по 1 паю кислорода, Na^2O и MgO, и в средних солях их заключается одинаковое количество кислотных элементов, например, SO^3, CO^2, N^2O^5 и так далее, например, Na^2SO^4 и

[1] Медь и ее закись также восстановляют окись железа в закись, а сами переходят в соль окиси. Сущность реакций выражается уравнениями: $Fe^2O^3 + Cu^2O = 2FeO + 2CuO$; $Fe^2O^3 + Cu = 2FeO + CuO$, этим пользуются даже при анализе медных соединений, причем о количестве меди судят по количеству полученной соли закиси железа. Для окончания реакции требуется избыток соли окиси железа. Здесь же мы имеем замечательный пример обратной реакции: закись железа или ее соль в присутствии щелочей переводит окись меди в закись и в самую медь, как наблюдали Леволь, Кнопп и др. Вероятно здесь требуется избыток меди. При этом обращаем внимание на стр. 233.

$MgSO^4$. Если основная окись содержит более кислорода, чем названные окислы, то в средней соли количество кислотных элементов увеличивается во столько раз, во сколько увеличивается содержание кислорода в основном окисле. Так, для образования средней соли окиси железа Fe^2O^3 требуется втрое больше кислотных элементов, чем для вышеназванных оснований, т. е. окись железа образует средние соли состава: $Fe^2(SO^4)^3$ $Fe^2(NO^3)^6$. Это выражается следующим практическим правилом, которое Берцелиус считал основным законом и которое действительно исторически играло весьма важную роль. Это правило выражается так: в средних солях данной кислоты между кислородом основного и кислотного окислов существует постоянное отношение, например, для солей серной кислоты это отношение равно 1 : 3 (например, $Na^2O : SO^3$ или $Fe^2O^3 : 3SO^3$); для солей угольной кислоты оно равно 1 : 2; для солей азотной кислоты 1 : 5 (например $Na^2O : N^2O^5$ или $Fe^2O^3 : 3N^2O^5$). Это правило, впрочем, не должно считать совершенно общим, потому что 1) существуют основные и кислые соли, кроме средних, и нет общего способа отличать основную и кислую соль от средней, а 2) потому что есть окислы, которые почти вовсе не дают средних солей, требуемых вышеуказанным правилом, такова, например, окись урана U^2O^3, в обыкновенных солях которой отношение втрое больше, чем в других средних солях той же кислоты; так, например в азотнокислой соли окиси урана на 3 пая кислорода в основании находится 5 паев кислорода в кислоте $U^2O^3N^2O^5$ или: $U^2O^2(NO^3)^2$, тогда как в других солях азотной кислоты отношение это = 1 : 5; 3) при этом есть целый ряд кислот, которые дают столь разнообразные отношения между основаниями и кислотою, что нет возможности выбрать какое-либо отношение, как нормальное или соответствующее средней соли. Такова, например, кремневая кислота; таковы же фосфорная, борная и другие. Тем не менее вышеуказанное правило дает в большинстве случаев руководящую нить для определения состава обыкновеннейших солей, образованных основаниями. Так, окиси железа соответствуют обыкновеннейшие соли, отвечающие закону Берцелиуса, хотя и существуют соединения другого вида, как мы увидим далее, для соли азотной кислоты, отвечающей окиси железа. Должно, впрочем, заметить, что окиси состава R^2O^3 все суть слабые основания, их нормальные соли всегда имеют кислую реакцию, и все они легко дают основные соли.

Здесь необходимо упомянуть также и о реакциях, которыми можно узнать, вполне ли произошло превращение соли закиси в окись или

обратно. Лучшими реакциями для этой цели служат два вещества: красная соль Гмелина $FeK^3C^6N^6$ и роданистый калий KCNS. Первая соль с солями закиси железа дает синий осадок нерастворимой соли, имеющий состав $Fe^5C^{12}N^{12}$, а с солями окиси не дает осадка, а дает только бурое окрашивание, и потому, когда превращают соль закиси в соль окиси, судят о полноте превращения посредством того, что берут каплю испытуемой жидкости на бумагу или на белый фарфоровый предмет и прибавляют к этой капле раствора красной соли. Если произойдет при этом заметное синее окрашивание, то еще осталась часть закиси, если же его нет, то, значит, вся закись превращена в окись. Роданистый калий с солями закиси железа не дает заметного окрашивания, а с солями окиси в самом разбавленном состоянии дает яркокрасное растворимое соединение, а потому, когда превращают соль окиси в соль закиси, поступают, как выше сказано, испытывая каплю раствора роданистым калием, и если не замечают при смешении пробуемой жидкости с роданистым калием красного цвета, тогда судят о полном превращении всей окиси в закись; если же окрашивание происходит, то превращение еще не совершено вполне.

Окись железа Fe^2O^3, являющаяся в природе, образуется в виде красного вещества и многими способами искусственно. Так, железный купорос при накаливании оставляет красную окись железа, называемую колькотаром, или мумиею, употребляющуюся в виде масляной красной краски, преимущественно для окраски кровель. То же вещество в виде мельчайшего порошка употребляется для полирования стекла, стальных и других металлических предметов. Если железный купорос смешать с избытком поваренной соли, то при накаливании образуется кристаллическая окись железа, темнофиолетового цвета, сходная с некоторыми природными видоизменениями этого вещества. Когда железный колчедан обжигается для получения сернистого газа (ч. I, стр. 455), то остается также окись железа. Если в раствор солей окиси железа прибавить щелочей, то осаждается бурый осадок водной окиси железа, при прокаливании выделяющий воду и оставляющий также красную, безводную окись железа. Если к крепкому раствору купороса прибавить щавелевой кислоты, то образуется осадок C^2FeO^4, который при прокаливании до 300° разлагается и оставляет очень мелкую окись железа $2C^2FeO^4 = Fe^2O^3 + CO^2 + 3CO$. Чистая окись железа не имеет магнитных свойств (они замечаются только в присутствии некоторого количества закиси железа, т. е. Fe^3O^4), но если ее накалить до белокалильного жара, то она выделяет кислород и дает целиком магнитную окись.[1] Безводная окись железа, накаленная

[1] С избытком водорода при накаливании Fe^2O^3 дает железо, но если чрез накаленную Fe^2O^3 пропускать смесь водяных паров (1 объем) с 1, 2 и даже 3 объемами водорода, то восстановление идет только до закиси

до высокой температуры, растворяется с трудом в кислотах (но в крепких растворима при нагревании, также при расплавлении с $KHSO^4$), тогда как водная окись железа, по крайней мере та, которая осаждается из солей окиси посредством щелочей, весьма легко растворяется в кислотах. При этом образуется водная окись, или **гидрат окиси железа**, имеющий состав $2Fe^2O^33H^2O$, или $Fe^4H^6O^9$. Если эту обыкновенную водную окись накаливать, то, теряя воду, она в некоторый момент как бы загорается, т. е. теряет некоторое количество тепла. Это зависит от какого-то молекулярного перемещения, происходящего при переходе из легко растворимого (в кислотах) состояния в трудно растворимое. Это не зависит в действительности от потери воды, потому что эта потеря происходит весьма легко и после этой потери уже замечается выше упоминаемое накаливание массы; притом существует другой гидрат или водная окись железа, столь же плохо растворимая в кислотах, как и сильно прокаленная безводная окись железа. Она, теряя воду при накаливании, не подвергается подобному нагреванию, потому что при этом не происходит того молекулярного перемещения, какое свойственно обыкновенной водной окиси железа. Гидрат окиси, трудно растворимый в кислотах, имеет состав $Fe^2O^3H^2O$. Этот гидрат получается при продолжительном кипячении воды, в которой взболтан гидрат, легко растворяющийся в кислотах. Переход одного гидрата в другой заметен по перемене цвета: гидрат, легко растворяющийся, имеет более желтый, а гидрат, мало растворимый — более красный цвет. **Два гидрата** характеризуются не только вышеуказанными свойствами, но также и тем, что первый гидрат с желтой солью $K^4FeC^6N^6$ тотчас дает синее окрашивание, зависящее от образования берлинской лазори, тогда как второй гидрат нисколько не реагирует с желтою солью. Если первый гидрат облить азотной, соляной или какой-либо другой кислотой, то он вполне растворяется, а второй гидрат в этих обстоятельствах дает (и то не всегда) жидкость кирпичного цвета, которая кажется мутною и характеризуется тем, что не дает реакций, свойственных солям окиси железа. Притом эта жидкость осаждает от малейшего количества щелочных солей водную окись железа. Таким образом, здесь не происходит в действительности раствора, а только мутная смесь окиси железа с кислотою. Пеан-де-Сен-Жиль и Шерер-Кестнер, открывшие эти факты, получили малорастворимую вод

FeO; так же действует смесь равных объемов CO и CO^2. Это пример действия масс (ч. I, стр. 290), Fe^2Cl^6 перегоняется в струе водорода, не изменяясь.

ную окись железа следующим, весьма замечательным способом: какую-либо соль закиси железа превращают в соль окиси посредством окисления и, прибавив к раствору щелочей, выделяют окись в растворимом ее видоизменении, а потом растворяют в уксусной кислоте. Получается раствор виннокрасного цвета, имеющий все реакции, свойственные обыкновенным солям окиси железа. Но если этот раствор (полученный на холоду) нагреть до температуры кипения, то его окрашивание весьма быстро возрастает, появляется запах уксусной кислоты, и в растворе тогда уже содержится новое видоизменение окиси железа. Если раствор продолжать кипятить, то уксусная кислота выделяется и из раствора осаждается измененная водная окись железа. Если воспрепятствовать (в закрытом сосуде) испарению уксусной кислоты и продолжительное время нагревать жидкость, то вся водная окись железа переходит в нерастворимое видоизменение, и тогда по прибавлении щелочной соли осаждается вполне вся окись железа в нерастворимом своем видоизменении. Это показывает, что водная окись железа образует с уксусной кислотой непрочное соединение, могущее при нагревании вполне разлагаться на уксусную кислоту и водную окись железа, являющуюся в этом случае в нерастворимом видоизменении. Этим можно пользоваться для выделения окиси железа из растворов ее солей.[1] Для этого к растворимой соли окиси железа прибавляется столько соды, чтобы не было кислоты, т. е. до тех пор, пока не появится осадка водной окиси железа. Затем прибавляют к такому раствору уксуснонатровой соли. Чрез двойное разложение тогда в жидкости образуется некоторое количество уксусной соли окиси железа. Если такой раствор нагревать или даже просто оставить на некоторое время, то осаждается водная окись железа, потому что здесь будет подмесь щелочной соли, в присутствии которой уксусная кислота не растворяет водную окись железа в ее не растворимом виде. Можно прибавить к этой жидкости и свободной уксусной кислоты и все-таки осаждение железа будет полное при кипячении. Азотная кислота представляет подобные же явления.

Нормальная **соль азотной кислоты** имеет состав $Fe^2(NO^3)^6$. Она получается при действии железа на нагретую азотную кислоту и при растворении водной окиси железа в азотной кислоте. При испарении из растворов она кристаллизуется призмами слегка желтого цвета, легко разлагаемыми при

[1] Этим же пользуются для отложения окиси железа на волокна тканей, как для протравы, о чем будет речь в статье о глиноземе.

действии жара. Эта соль, впрочем, разлагается уже легко даже при температуре 130°, чем и пользуются для удаления железа (а также и некоторых других окислов вида R^2O^3) от многих других оснований (вида RO), азотнокислые соли которых гораздо более постоянны. При сильном охлаждении раствора железа в избытке азотной кислоты осаждаются кристаллы названной соли, содержащие воду. Если к раствору этих кристаллов прибавить аммиака, то осаждается обыкновенная водная окись железа $2Fe^2O^33H^2O$. Эта окись растворяется в двойном противу взятого количества средней соли. Уже по этому можно судить, что в растворе содержится основная соль, в которой на 1 пай окиси железа находится не 6 паев элементов азотной кислоты, как в средней соли, а только 4 пая, остальная часть окиси железа в этой основной соли, вероятно, находится в соединении с водой. Образование этой соли следующее: Fe^2O^3 (в виде гидрата) $+ 2Fe^2(NO^3)^6 = 3Fe^2O(NO^3)^4$. Вероятно, в ее состав входит вода. Растворение гидрата в средней соли показывает явственно, что в растворе при этом образуется растворимая основная соль, но при значительном количестве окиси железа получаются нерастворимые видоизменения основной соли, содержащие различные количества водной окиси железа. Так, при кипячении раствора вышеуказанной основной соли выделяется осадок, содержащий $4(Fe^2O^3)2(N^2O^5)3H^2O$, который, вероятно, содержит $2Fe^2O^2(NO^3)^2 + (Fe^2O^3)^23H^2O$. Если раствор основных азотных солей запаять в трубку и потом погрузить в кипящую воду, то цвет раствора переменяется точно так же, как и при употреблении раствора в уксусной кислоте. Полученный раствор имеет сильный запах азотной кислоты и от капли серной или соляной кислоты осаждает нерастворимое видоизменение водной окиси железа.

Факты, изложенные здесь, показывают: 1) возможность существования различных основных солей, 2) существование различных видоизменений водной окиси железа и 3) доказывают весьма слабые основные свойства окиси железа. Это последнее подтверждается также и множеством реакций, свойственных солям окиси железа. Так, например, угольная соль окиси железа не получается, и если мы к раствору соли окиси железа прибавим соды, то выделяется, как для глинозема, углекислый газ и осаждается водная окись железа (стр. 26). Щелочи производят подобное же осаждение. Осаждающаяся водная окись железа нерастворима в щелочах и в аммиаке. Окись железа дает соли обыкновенно желтого или желтобурого цвета, редко красноватые и фиолетовые. Все ее соли

имеют кислую реакцию, легко дают основные соединения и осаждаются на холоду углебаритовою солью и даже окисью меди — все признаки неэнергического основания.

Окись железа характерна в том отношении, что легко дает двойные соли, некоторые из них постоянны и легко образуются. Такова, например, двойная соль, образованная серножелезной солью $Fe^2(SO^4)^3$ с сернощелочными солями. Эти двойные соли носят название **железных квасцов.** Поташные железные квасцы имеют состав $Fe^2(SO^4)^3K^2SO^424H^2O$, или $FeK(SO^4)^212H^2O$. Получаются они в виде почти бесцветных или слегка розовых больших октаэдров правильной системы при простом смешении раствора сернокалиевой соли с раствором серножелезной соли, получаемой растворением окиси железа в серной кислоте. Аммиачная соль имеет совершенно соответственный состав, и обе изоморфны и кристаллизуются в правильной системе, как и все квасцы. Эта соль весьма замечательна в том отношении, что служит признаком целого ряда других окислов, имеющих такой же состав R^2O^3, как окись железа. Таковы, например, окислы хрома и алюминия, образующие совершенно соответственные квасцы, хромовые и обыкновенные глиноземные. В квасцах можно заменить железо хромом и алюминием, а калий — аммонием, натрием, не переменяя ни кристаллической формы, ни содержания кристаллизационной воды. При этом все такие квасцы между собой образуют легко изоморфные смешения, чем и доказывается одинаковость атомного их состава.

Из соединений окиси железа наибольшее употребление в практике имеет **хлорное железо,** т. е. хлористоводородная соль, соответствующая окиси железа Fe^2Cl^6 = например: $2Fe^2O^33H^2O + 12HCl — 9H^2O$. В безводном состоянии оно получается при действии хлора на накаленное железо. Опыт производится в фарфоровой трубке, и тогда образуется твердое **летучее вещество** в виде блестящих фиолетовых чешуек, притягивающих весьма легко влажность воздуха, а при накаливании с водой разлагающихся на кристаллическую окись железа и хлористый водород $Fe^2Cl^6 + 3H^2O = 6HCl + Fe^2O^3$. Хлорное железо столь легко улетучивается, что его плотность паров можно было определить. При 440° она, по наблюдениям Девилля и Троста, равна 11.39 по отношению к воздуху, по отношению к водороду это будет 164.0, формуле Fe^2Cl^6 соответствует плотность 162.5. Таким образом, плотность пара утверждает ту формулу окиси железа и, следовательно, тот атомный вес железа, какой выводится по темплоемкости металла и по изоморфизму солей закиси железа с солями магне-

зии. Следовательно, и пай магния и аналогов его этим вновь утверждается.[1] Водяной раствор этой соли имеет бурый цвет. Он получается весьма легко при действии хлора на раствор хлористого железа, соответствующего закиси, получающейся при действии соляной кислоты на железо. $2FeCl^2 + Cl^2 = Fe^2Cl^6$. Та же самая соль образуется чрез растворение водной окиси железа в соляной кислоте. При испарении и охлаждении такого раствора выделяются кристаллы, содержащие 6 или 12 паев кристаллизационной воды. Хлорное железо растворяется не только в воде, но также и в спирте (сходно с $MgCl^2$) и эфире. Растворы в последних веществах, выставленные на действие лучей солнца, обесцвечиваются и осаждают хлористое железо $FeCl^2$, причем, конечно, выделяется хлор. Взбалтывая водяной раствор хлорного железа с эфиром, извлекают этим последним часть железа, и эфирный раствор приобретает желтый цвет. Водяной раствор хлорного железа, оставаясь долгое время, разлагается, оставляя осадок, вероятно, основной соли, что показывает непостоянство хлорного железа, как и других солей окиси железа. В виде двойных солей эта соль опять гораздо больше постоянна, как и все соли окиси железа и как соли многих других слабых оснований. Хлористый калий, хлористый аммоний дают с ним весьма красивые красные кристаллы двойной соли, имеющие состав $Fe^2Cl^64KCl2H^2O$. Впрочем эта соль при испарении раствора разлагается, выделяя хлористый калий. Раствор хлорного железа в воде составляет медицинское средство (oleum Martis) для введения солей железа в организм; оно употребляется так же как и наружное средство — для удержания крови при порезах, ранах и тому подобном; только для этого требуется сравнительно слабый раствор и незначительный избыток, потому что только такой раствор свертывает белковые вещества крови, т. е. приводит их в нерастворимое видоизменение.

Кроме окиси и закиси, железо дает еще одну степень окисления, содержащую вдвое больше кислорода, чем окись, но столь непостоянную, что ни в состоянии свободном, ни в виде гидрата этот окисел не получается, и каждый раз, когда наступают такие условия двойного разложения, что он должен выделиться в свободном состоянии, он разлагается на

[1] Замечательно при этом, что частичная формула хлорного железа содержит 2 атома его, а не один $FeCl^3$. Это подобно тому, что водородистый этил имеет частицу C^2H^6, а не CH^3, а потому железо можно счесть, как углерод, четырехатомным или другим четноатомным элементом.

кислород и окись железа. Известен он в виде солей, а именно постоянен только в присутствии щелочей, образует с ними соль, имеющую, впрочем, явственно щелочной характер, и потому он есть слабая кислота. Поташная соль этого рода имеет состав K^2FeO^4, а потому гидрат, отвечающий этой соли, должен иметь состав H^2FeO^4. Его называют **железною кислотою**. Ангидрид ее должен содержать FeO^3 или Fe^2O^6 — вдвое более кислорода, чем окись. Если раствор железнокалиевой соли смешать с кислотою, то должен образоваться свободный гидрат, но он тотчас разлагается, например, так: $2K^2FeO^4 + 5H^2SO^4 = 2K^2SO^4 + Fe^2(SO^4)^3 + 5H^2O + O^3$, но выделяется не озон, а кислород обыкновенный. Если взято будет мало кислоты или если раствор K^2FeO^4 нагревать с солями, растворами солей многих тяжелых металлов (также и глинозема, вероятно и магнезии), то выделяется окись железа, например $2CuSO^4 + 2K^2FeO^4 = 2K^2SO^4 + O^3 + Fe^2O^3 + 2CuO$. Обе последние окиси выделяются, конечно, в виде гидратов. Это показывает, что не только гидрат H^2FeO^4, но и соли тяжелых металлов, отвечающие этой высшей степени соединения железа, не образуются реакциями двойного разложения. Так как при таком изменении железной кислоты происходит кислород, то K^2FeO^4 должна действовать, как сильное окисляющее средство. Она и переводит MnO в MnO^2, SO^2 в SO^3, $C^2H^2O^4$ в CO^2 и т. д. Даже одно нагревание разрушает железнокалиевую соль, причем также выделяются кислород и гидрат окиси железа. Только при избытке щелочи раствор может сохраняться довольно долго. Понятно из этого, что самое получение чистой соли в твердом виде почти невозможно. О составе ее судят по количеству кислорода и окиси железа, развиваемых ею.

Железно-калиевая соль K^2FeO^4 получается (но нечистая) легко в твердом виде и в растворе при действии сильно окисляющих веществ на окись железа в присутствии избытка едкого кали. Так, она образуется при сильном[1] накаливании смеси KNO^3 с Fe^2O^3 или Fe при подмеси или без подмеси KHO. Здесь можно не брать KHO, потому что селитра, сама разлагаясь, дает небходимую щелочь. При доступе воздуха смесь KHO с Fe^2O^3 при продолжительном накаливании также дает K^2FeO^4. Если пропускать хлор чрез крепкий раствор едкого кали, в котором разболтана водная окись железа, то мутная жидкость приобретает темный, гранатно-красный цвет и содер-

[1] Если накаливание будет слабо, остается азотистая соль, которая раскисляет K^2FeO^4 при растворении.

жит железно-калиевую соль: $10KHO + Fe^2O^3 + 3Cl^3 = 2K^2FeO^4 + 6KCl + 5H^2O$. Хлор не должно пропускать в избытке, иначе соль вновь разрушается, хотя способ распадения при этом и не известен, впрочем, вероятно образуется Fe^2Cl^6 и бертолетовая соль. Замечателен еще один способ образования описываемой соли: гальванический ток (от 6 пар Грове) пропускают чрез чугунный и платиновый электроды в крепкий раствор едкого кали. Чугунный электрод соединяют с положительным полюсом, а платиновый электрод окружают глиняным цилиндром. Около чугуна должен бы отделяться кислород, но он идет на окисление и потому около него получается темный раствор K^2FeO^4. Замечательно, что при этом чугун нельзя заменить железом.[1]

Железо дает, таким образом, следующие степени окисления: RO, R^2O^3 и RO^3; можно было бы ждать промежуточных степеней RO^2 и R^2O^5, но они не известны для железа. Низшая степень окисления имеет ясный основной характер, высшая — слабый кислотный; в свободном виде постоянна только окись Fe^2O^3, а закись FeO поглощает кислород, FeO^3 выделяет его. То же имеем и для других элементов, характер каждого определяется относительною степенью постоянства известных степеней окисления.

Опишем теперь весьма замечательный **ряд синеродистых соединений железа.** Можно было бы между ними ожидать две степени соединения: FeC^2N^2, соответственно закиси и $FeCl^2$, и другую $Fe^2C^6N^6$, соответствующую окиси и Fe^2Cl^6. В действительности же кроме них известны многие другие степени соединения, гораздо более сложные. Они соответствуют двойным солям, столь легко образуемым синеродистыми металлами, как это было упомянуто в гл. 18, ч. I. Действительно известны, весьма постоянны, что употребляются и легко получаются две следующие двойные соли: **железисто-синеродистый калий, или желтая соль,** двойная соль синеродистого калия и синеродистого железа, соответствует закиси; ее состав FeC^2N^24KCN, в кристаллах содержит 3 пая воды $K^4FeC^6N^63H^2O$. Другая соль называется: **железно-синеродистый калий, или красная соль, или соль Гмелина;** содержит также синеродистый

[1] Относительно железной кислоты было выставлено сомнение, не происходит ли она на счет образования высшей степени окисления калия, т. е. не есть ли она известный вид соединения, отвечающий перекиси калия. Если представим себе, что K^2O^4 с Fe^2O^3 и 2KHO образует довольно постоянный раствор, то состав K^2FeO^4 будет этим объяснен. Допускать такое представление мы, однако, не имеем никакого повода, по аналогии с Cr и Mn.

калий с синеродным железом, отвечающим окиси; ее состав: $Fe^2C^6N^6 6KCN$ или $K^3FeC^6N^6$. В ее кристаллах не содержится воды. Вторая отличается от первой тем, что содержит не 4, а только 3 пая калия и получается из первой при действии хлора, отнимающего 1 пай калия. Прежде чем говорить о приготовлении и свойствах этих двух замечательных и весьма постоянных солей, должно обратить внимание на то, что ни в одной из них обыкновенные реагенты не производят таких двойных разложений, какие соответствуют другим солям закиси и окиси железа, и не оказывают свойств присутствующего в них KCN. Так, эти соли имеют среднюю реакцию, ни воздухом, ни слабыми кислотами, ни водою не изменяются, что свойственно KCN и даже некоторым его двойным солям. Сверх того, растворы этих солей с KHO не осаждают гидратов закиси и окиси железа, с Na^2CO^3 также не дают осадков. Это заставило прежних исследователей, особенно Либиха, признавать в них особые самостоятельные группировки. Считали желтую соль содержащею сложный радикал FeC^6N^6, соединенный с калием, а именно с K^4, а в красной соли признавали или другую степень соединения, а именно с K^3, или другой радикал $Fe^2C^{12}N^{12}$ соединенный с K^6. Это подкрепляли тем, что K в обеих солях можно заменить любым другим металлом и даже водородом, а железо в них так незаменимо, как в синеродистых, аммиачных или азотных солях. Азот не вступает в двойные разложения, находясь в виде сложных радикалов CN, NH^4, NO^2. Такое представление, однако, совершенно излишне для объяснения особенностей в реакциях таких сложных соединений, каковы двойные соли. Если соль магния, осаждаемая едким кали, не дает осадка в присутствии, например, нашатыря, то это очень явственно понимается из того, что нашатырь с солью магния образует растворимую двойную соль, не разлагаемую щелочами. Здесь нет нужды допускать образования особого сложного радикала. $MgCl^2 2NH^4Cl$ нельзя и представить в виде соли особого сложного металла, потому что тогда пришлось бы вообразить, что такая соль есть кислая. Можно думать, что Mg в 2 паях аммония может заменить 2 пая водорода, образуя магний-аммоний N^2H^6Mg, но такой сложный радикал должен был бы соединяться с Cl^2, а он в названной соли соединен, кроме того, с 2HCl. Никакого нет повода допустить существование такой соли, а потому нет возможности объяснить особенность реакции двойной соли образованием нового сложного радикала. Точно так же в присутствии избытка винной кислоты соли окиси меди не дают осадка с KHO, потому что

образуется двойная соль, на которую щелочь не действует. Это показывает только, что законы двойных соляных разложений не столь просты, как представляются они с первого раза. Не вдаваясь здесь в рассмотрение особенных случаев двойных разложений, мы можем ограничиться простым замечанием об особенностях реакций многих двойных солей, что составляет отличительное свойство элементов, входящих в их состав. Для синеродистых соединений эти особенности еще понятнее, чем для всех других, потому что во всех синеродистых соединениях, как непредельных, ясно проявляется склонность к усложнению, к образованию полимеров. В двойных солях эта склонность находит удовлетворение, а потому здесь могут проявляться некоторые особые реакции, не свойственные простым синеродистым металлам. Если в этом отношении замечается часто различие в свойствах весьма близких соединений,[1] то это не более удивительно, чем, например, то, что соли Ca осаждаются, а соли Mg не осаждаются реагентами в присутствии аммиачных солей. Проявление особого характера именно в синеродистых двойных солях тем удобнее понимается, что в самом KCN, равно как и в HCN, мы видели немало своеобразного, не встречающегося у тех галоидных соединений KCl и HCl, с которыми мы *привыкли* сравнивать синеродистые соединения. Если обратимся к сравнению синеродистых соединений с аммиачными, то эти особенности отчасти станут явственными. Так, и в присутствии аммиака реакции многих соединений значительно изменяются. Если прибавим к этому, что присутствие многих углеродистых (органических) соединений зачастую совершенно извращает реакции солей, то особенности многих двойных синеродистых солей еще менее покажутся нам странными, потому что они содержат углерод. А что присутствие в соединении углерода или другого элемента производит изменение в реакциях — это можно уподобить хотя бы тому, что кислород, входя в состав, так же и очень глубоко меняет реакции. Хлор не открывается азотносеребряною солью, если он входит в виде хлорноватой соли $KClO^3$, как он открывается в KCl, железо в закиси и окиси имеет разные реакции и т. д. Сверх всего этого должно обратить внимание также и на то обстоятельство, что изменчивость азотной кислоты в ее щелочных солях уничтожилась или значи-

[1] Так, кобальт дает двойные синеродистые соли, очень сходные с железными, а никкель таких не образует, как будет объяснено в следующей главе.

тельно уменьшилась и вообще свойства соли и кислоты часто во многом отличаются. А на всякую двойную соль должно смотреть, как на особый род солеобразных соединений. KCN есть как бы основание, FeC^2N^2 — как бы кислотный элемент. В отдельности они могут быть непостоянны, а соединенные вместе образуют постоянное двойное соединение; при акте соединения энергия элементов выделилась, они, как говорится, насытили друг друга. Конечно, все это еще не окончательные объяснения, но ведь допущение особого сложного радикала тем менее заслуживает этого названия. Наше мнение имеет по крайней мере ту выгоду, что сводит описываемый класс к разряду обычных явлений химии, а не выдвигает их в совершенно особливый разряд тел, не имеющий примеров в других классах. Коснулся я здесь этого вопроса по той причине, что нам придется вскоре говорить об нескольких подобных этим двойных соединениях и высказанные здесь замечания можно будет уже легко перенести и к этим веществам, не поражаясь теми особенностями, какие свойственны столь часто двойным соединениям.

Желтая соль $K^4FeC^6N^6$ происходит весьма легко при смешении растворов $FeSO^4$ и $2KCN$. Сперва образуется белый синеющий на воздухе осадок FeC^2N^2, но он растворяется в избытке KCN, образуя желтую соль. Действуя на смесь едкого кали и окиси железа синильною кислотою, получают ту же соль. Прокаливая животный, азотистый уголь, например роговой, из кожаных обрезков и т. п. с поташом в железных сосудах и кипятя потом на воздухе полученную массу с водою, получают ту же желтую соль, причем сперва происходит KCN и раздробленное железо, которое, растворяясь в KCN, особенно при доступе воздуха, дает желтую соль (стр. 69). Так получают на заводах большие массы желтой соли, называемой у нас **синь-кали** (prussiate de potasse, Blutlaugensalz — кровещелочная соль). При этом можно заменить азотистый уголь обыкновенным древесным, пропитывая его поташом и прокаливая в воздухе, а именно в азоте, и кипятя полученную массу в воде с окисью железа.

Та же желтая соль получается из берлинской лазори, кипятя с раствором едкого кали, из красной соли в присутствии щелочей и восстановляющих веществ (потому что красная соль есть продукт окисления, происшедший действием хлора, соль окиси, восстановляемая в соль закиси) и т. д.

Во всяком случае получаемый раствор имеет желтоватый цвет и при испарении выделяет большие гибкие кристаллы, содержащие 3 пая воды, легко выделяемой при нагревании

выше 100°. Сто частей воды растворяют при обыкновенной температуре 25 частей соли; удельный вес 1.83. При накаливании изменяется, как указано на стр. 66. Окисляющие вещества переводят в красную соль. Крепкая серная кислота дает окись углерода (ч. I, стр. 586), слабая серная дает при нагревании синильную кислоту (ч. I, стр. 606), причем: $2K^4FeC^6N^6 + 3H^2SO^4 = K^2Fe^2C^6N^6 + 3K^2SO^4 + 6HCN$, следовательно в желтой соли K^2 заменяется Fe^1. Калий желтой соли легко заменяется многими другими металлами. Водородная соль, или **железисто-синеродистая кислота** $H^4FeC^6N^6$ получается, смешива[нием] крепки[х] раствор[ов] желтой соли и соляной кислоты. Прибавл[яя] эфир и устраняя доступ воздуха, получают при этом кислоту прямо в виде белого едва кристаллического осадка, синеющего на воздухе (как и FeC^2N^2) от образования синих соединений FeC^2N^2 с $Fe^2C^6N^6$. Она растворима в воде и спирте, но не в эфире, имеет ясные кислые свойства, разлагает углекислые соли, что и дает возможность легко приготовить растворимые, имеющие среднюю реакцию и сходные с желтой, соли щелочных $R^4FeC^6N^6$ и щелочно-земельных $R^2FeC^6N^6$ металлов. Растворы этих солей с солями прочих металлов дают осадки, потому что железисто-синеродистые соли этих металлов нерастворимы. При этом вес K^4 желтой соли или только часть его заменяется эквивалентным количеством тяжелого металла. Так, прибавляя соль меди к раствору желтой соли, получают красный осадок, заключающий еще половину калия желтой соли: $K^4FeC^6N^6 + CuSO^4 = K^2CuFeC^6N^6 + K^2SO^4$, а если поступить обратно (тогда соль меди будет в избытке), то весь калий заменяется медью, образуется краснобурый осадок $Cu^2FeC^6N^69H^2O$. Реакция эта, равно и другие, подобные ей, очень чувствительны и могут служить для открытия металлов в растворах, тем более, что цвет осадков часто различается весьма ясно с заменою одного металла другим. Соли церитов и гадолинитов (гл. 5), Zn, Cd, Pb, Sb, Sn, закиси меди, Ag, Au дают **белые осадки,** соли окиси меди, урана, титана и молибдена — **краснобурые**, никкеля, кобальта и хрома — **зеленые. С солями закиси железа** желтая соль дает, как мы уже упоминали, **белый** синеющий осадок, $Fe^2FeC^6N^6$ или FeC^2N^2, а с **солями окиси** железа она дает **синий осадок**,

---

[1] Эта соль с слабой азотной кислотой при нагревании дает голубую также нерастворимую соль $KFe^2C^6N^6$, то есть красную соль, где Fe заменило K^2, а при продолжительном нагревании происходит $FeC^2N^2Fe^2C^6N^65H^2O$ зеленого цвета.

называемый **берлинской лазорью.** При этом весь калий меняет место с железом, а потому реакцию должно выразить так: [1] $2Fe^2Cl^6 + 3K^4FeC^6N^6 = 12KCl + Fe^4Fe^3C^{18}N^{18}$. Последняя формула и выражает состав берлинской лазори. Следовательно, это есть соединение $2Fe^2C^6N^6 3FeC^2N^2$. Для приготовления этого вещества и фабрикуют столь много желтой соли, а берлинской лазорью красят сукна, ткани, ее употребляют как синьку, словом — это есть одна из обыкновеннейших синих красок. Она нерастворима в воде, а потому окрашивание ею совершают, погружая ткань последовательно в раствор соли окиси железа (или просто и в купорос, — окисляясь и он даст соль окиси) и в желтую соль.[2] Берлинскую лазорь открыл в начале прошлого столетия берлинский фабрикант Дисбах. Ее приготовляли сперва, да и теперь иногда готовят, непосредственно из синеродистого калия, получаемого накаливанием животного угля с поташом. Полученную массу растворяют в воде и к раствору прибавляют квасцов, чтобы насытить свободную щелочь, а потом прибавляют раствор железного купороса, настолько изменившегося на воздухе, что в нем содержится и окись, и закись железа. Если раствор KCN смешать со смесью растворов солей двух степеней окисления железа, то и происходит берлинская лазорь, потому что она есть соединение синеродистого FeC^2N^2 и синеродного $Fe^2C^6N^6$ железа. Соль окиси железа с желтой солью дает лазорь, потому что от первой соли получается синеродное, а во второй находится синеродистое железо.[3] При ее приготовлении должно избежать щелочи по той причине, что иначе в осадке будут окислы железа. В сухом виде эта соль не имеет кристаллического сложения, образует массы синего цвета с красновато-медным металлическим блеском. Кислоты и щелочи действуют на берлинскую лазорь. Первое действие обращается на соль окиси, находящуюся в ней. Так, щелочи дают окись железа и

---

[1] Такие формулы составляются следующим образом: в соли железа 6 одноатомных галоидных групп (например Cl^2) или 3 двуатомных (например SO^4), а в желтой соли 4 атома калия, следовательно 1 частица желтой соли недостаточна для реакции, требуется $1^1/_2$ частицы, т. е. на 2 частицы соли окиси железа пойдет 3 частицы желтой соли.

[2] Для приготовления и окраски иногда берут прямо купорос и желтую соль и полученный осадок обрабатывают смесью белильной извести и HCl.

[3] Впрочем, тогда в осадке всегда содержится и часть K, в растворе также остается часть Fe; для полного осаждения должно брать смесь соли закиси и окиси: $FeCl^2Fe^2Cl^6 + 2K^4FeCy^6 = 8KCl + Fe^6Cy^{12}$, т. е. осаждается турнбульская лазорь.

железисто-синеродистый металл в растворе: $2Fe^2C^6N^6$, $3FeC^2N^2 + 12KHO = 2(Fe^2O^33H^2O) + 3K^4FeC^6N^6$.[1] Так можно приготовить разные железисто-синеродистые металлы.

Берлинская лазорь растворяется в воде, содержащей в растворе щавелевую кислоту, — это дает синие чернила. Они соединяются с NH^3, на воздухе при действии света теряют часть синерода, светлеют, но в темноте опять поглощают кислород и синеют, что замечается иногда с синим сукном. Избыток желтой соли переводит берлинскую лазорь в состояние, растворимое в воде, но не растворяющееся в растворах разных солей.

Красная соль $K^3FeC^6N^6$ носит название еще соли Гмелина, потому что получена этим ученым при действии хлора на раствор желтой соли: $K^4FeC^6N^6 + Cl = K^3FeC^6N^6 + KCl$. Смысл реакции тот, что соль закиси здесь при действии хлора переходит в соль окиси. Вероятно в частице красной соли находится $K^6Fe^2C^{12}N^{12}$. Из растворов выделяется в безводных отлично образованных квадратных призмах красного цвета, а раствор дает оливкового цвета, растворяется в 38 частях воды при обыкновенной температуре, на воздухе не изменяется. При ее приготовлении не должно брать много хлора, иначе разрушается. Легко узнать, когда должно прекратить действие хлора на желтую соль: стоит взять пробу жидкости и прибавить к ней раствора соли окиси железа, — если образуется синий осадок лазори, должно еще пропускать хлор, потому что еще есть желтая соль, красная же не дает осадка с солями окиси железа. Красная соль так же, как и желтая, легко меняет двойными разложениями свой калий на водород и разные металлы. С солями Sn, Ag, Hg она дает желтые, с солями Ur, Ni, Co, Cu, Bi — бурые осадки. Соль свинца при действии H^2S дает PbS и водородную соль или кислоту, соответствующую красной соли $H^3FeC^6N^6$, растворимую, кристаллизующуюся в красных иглах, очень сходную с $H^4FeC^6N^6$. Красная соль переходит от действия восстановителей, например H^2S, Cu, в желтую соль, особенно легко в присутствии щелочей, тогда составляет даже довольно энергическое окисляющее средство, переводящее, например, закись марганца в перекись. С солями закиси железа красная соль дает синий осадок: **турнбульскую лазорь,*** очень сходную с берлинскою, потому что содержит так же, как и она, синеродистое и синеродное железо, хотя и в другом отношении, а именно образуется так: $3FeCl^2 + 2K^3FeC^6N^6 = 6KCl + Fe^3Fe^2C^{12}N^{12}$ или

[1] Окись ртути с берлинской лазорью дает синеродистую ртуть.

* В настоящее время обычно называется турнбульская синь, а не лазорь. [*Прим. ред.*].

$3(FeC^2N^2)Fe^2C^6N^6$, тогда как в берлинской лазори 2 пая синеродного железа, — здесь один на 3 пая синеродистого, в берлинской лазури Fe^7 и Cy^{18}, здесь Fe^5 и Cy^{12}. Эта синяя соль очень сходна с берлинскою лазорью и употребляется на место нее. Соль окиси железа с красной солью должна дать синеродное железо $Fe^2C^6N^6$, а это последнее растворимо и потому осадка не происходит, только жидкость буреет.

Сличим, таким образом, реакции солей закиси и окиси железа:

Реагент:	Соли закиси, например $FeCl^2$:	Соли окиси, например Fe^2Cl^6
КНО и другие щелочи	Белый осадок гидрата FeH^2O^2, буреющий на воздухе	Бурый осадок $2Fe^2O^3\ 3H^2O$, легко растворимый в кислоте
$K^4FeC^6N^6$	Белый синеющий осадок FeC^2N^2	Синий осадок берлинской лазори $3(FeC^2N^2)\ 2Fe^2C^6N^6$
$K^3FeC^6N^6$	Осадок турнбульской сини $3(FeC^2N^2)Fe^2C^6N^6$	Нет осадка, раствор бурый, образуется $Fe^2C^6N^6$
KCNS (роданистый калий)	Нет окрашивания	Ярко красное окрашивание
Настой чернильных орешков .	Не реагирует	Темносиний осадок, **чернила**
$BaCO^3$ на холоду	Не осаждает растворов	Выделяет Fe^2O^3 в осадок
$AuCl^3$	Осаждает золото	Не выделяет ничего
H^2SO^4 и $KMnO^4$.	Обесцвечивают, пока реагент не прибавлен в избытке	От малого количества реагент окрашивается в красный цвет

Таким образом легко узнать, имеем ли мы в данном случае соль окиси или соль закиси, и даже узнать относительное их количество.

Нам остается упомянуть об особом ряде легко кристаллизующихся солей, образуемых желтой солью при действии азотной кислоты. Эти соли содержат элементы окиси азота и потому называются **натро-железисто-синеродистыми металлами.** Чаще всех получают хорошо кристаллизующуюся соль натрия $Na^2FeC^5N^6O2H^2O$. Эта соль по составу отличается от красной натровой соли $Na^3FeC^6N^6$ тем, что в ней NaC замещено кислородом O, и вероятно NaCN — окисью азота NO.[1]

Для приготовления желтую соль в порошке обливают $^5/_7$ по весу частями азотной кислоты, смешанной с равным объемом воды. Смесь оставляют сперва при обыкновенной температуре, а потом нагревают в водяной ванне. При этом сперва происходит красная соль (осадок с $FeCl^2$), а потом эта последняя исчезает (нет осадка с $FeCl^2$), и образуется зеленый осадок. Тогда охлажденная жидкость выделяет кристаллы селитры, а к остатку примешивают соды, кипятят, цедят, выпаривают, — кристаллизуется $NaNO^3$ и описываемая соль. Она выделяется в красных

[1] Каково распределение элементов в этой соли — и поныне сказать нельзя, хотя многие исследователи занимались этим предметом.

призмах. Щелочные и щелочно-земельные соли не дают осадков — растворимы, но соли Fe, Zn, Cu, Ag дают осадки, меняя Na на эти металлы. Замечательно, что с сернистыми щелочными металлами описываемая соль дает напряженное, яркое красное окрашивание. Ее изменения и даже состав еще недостаточно полно изучены. Открыт этот ряд соединений Плейфром в 1849 г.

К нему до некоторой степени близок ряд нитросернистых соединений, описанных Руссеном. Исходным соединением служат здесь черные кристаллы, получаемые так: смешивают растворы KHS с KNO^2 и прибавляют, помешивая раствор, Fe^2Cl^6,[1] кипятят и цедят, — при охлаждении выделяются черные кристаллы состава $Fe^3S^5N^4O^4H$. Они имеют слабый металлический блеск, растворимы в воде, спирте и эфире. Последний поглощают так же легко, как $CaCl^2$ воду. В присутствии щелочей кристаллы сохраняются неизменными, но с кислотами выделяют окислы азота. Здесь мы входим в разряды соединений азота, еще совершенно неисследованные и, вероятно, могущие представить со временем весьма поучительный материал для изучения природы этого элемента. На обычные в минеральной химии солеобразные соединения эти ряды тел столь же мало похожи, как и органические углеродистые соединения. Описывать эти ряды тел с подробностью нет нужды, потому что связь их с другими соединениями еще темна, но зато их изучение обещает открытие новых областей, ныне неизвестных. Часть подобных же сложных азотистых соединений мы укажем в главе о сере.

Выводы. В природе железо находится преимущественно в соединении с серою и кислородом. Рудами служат окислы. С углем и плавнями они в доменных печах дают чугун.

В чугуне, кроме других подмесей, 2—5% углерода, отчасти подмешанного (серый чугун) или соединенного (белый чугун) с железом. Сталь содержит около 1% углерода, а полосовое железо не более $^1/_2$%.

Чугун плавится легче, чем сталь, железо труднее их. Сталь способна твердеть при закалке.

Железо, удельный вес 7.8, ржавеет и окисляется при накаливании, с кислотами выделяет H и дает соли закиси FeO.

Из них $FeSO^47H^2O$, железный купорос, употребляется чаще других.

В солях закиси железо сходно с магнием, но способно давать высшую основную окись состава Fe^2O^3.

Она есть основание малоэнергическое, легко дающее основные соли и образующее непрочные соли с мало энергическими кислотами, например, уксусной. Средние соли окиси железа имеют состав: Fe^2X^6, где X = = галоиду одноатомному, HO, Cl, NO^3, и т. п., а $X^2 = SO^4$, CO^3, O, S, и т. п. Например, Fe^2Cl^6 есть летучая соль, плотность паров которой определена.

Из солей окиси железа щелочи выделяют гидрат $2Fe^2O^33H^2O$, растворимый легко в кислотах и способный при кипячении с водою давать трудно растворимый гидрат $Fe^2O^3H^2O$. Оба они при накаливании дают трудно растворимую красную безводную окись, причем первый гидрат разгорячается.

Из двойных солей окиси очень постоянны железные квасцы $KFe(SO^4)^212H^2O$ — тип ряда изоморфных квасцов, образованных другими окислами вида R^2O^3. В них Fe заменимо Al, Cr, Mn, а калий — Na, Rb, NH^4 и др.

---

[1] Если взять соль окиси, — при процеживании получается сера, а при солях закиси ее не образуется.

Соли окиси восстановляются в соли закиси железа посредством Fe и Zn, H^2S и другими восстановителями, а обратный переход производят Cl, HNO^3, $KMnO^4$, CrO^3 и другие окислители.

Синеродистое железо FeC^2N^2 белого цвета в воде нерастворимо, синеет на воздухе, с KCN дает растворимую и постоянную желтую соль $K^4FeC^6N^6 3H^2O$, в которой K^4 можно заменить H^4, Na^4, Ba^2 и другими, а также тяжелыми металлами. В последнем случае получаются нерастворимые соли, например $Cu^2FeC^6N^6$ красного цвета.

Желтая соль с солями окиси железа дает синюю, нерастворимую берлинскую лазорь, содержащую синеродистое и синеродное железо.

Желтая соль с хлором и другими окислителями дает растворимую красную соль $K^3FeC^6N^6$, соответствующую растворимому синеродистому железу $Fe^2C^6N^6$.

Красная соль с солями закиси железа образует турнбульскую лазорь, сходную с берлинской лазорью.

Красная соль, как соль окиси железа, может действовать окислительно, особенно в смеси с KHO, образуя желтую соль.

Соли закиси железа действуют часто, как восстановители, а соли окиси — как окислители.

Железо способно давать, кроме FeO и Fe^2O^3, их взаимное магнитное соединение, очень прочное в жару, и очень непрочную железную кислоту, ни гидрат, ни ангидрид которой не образуются, распадаясь на Fe^2O^3 и O^3.

Железно-калиевая соль K^2FeO^4 происходит, когда KHO с Fe^2O^3 накаливается при доступе кислорода, например с селитрой или в растворе при действии Cl. Раствор темнокрасного цвета. Сильное окисляющее средство.

Большинство солей FeO зеленоватого, а Fe^2O^3 краснобурого цвета.

В солях, называемых средними, существует постоянное отношение кислорода в основном и кислотном окислах, как показал Берцелиус.

Такие окислы, как Fe^2O^3, суть основания мало энергические, вытесняются легко другими, легко дают и основные соли, например $Fe^2O(NO^3)^4$ и $Fe^2O^2(NO^3)^2$, соответствуют средней соли $Fe^2(NO^3)^6$.

В присутствии или в соединении с NH^3, с органическими веществами и с синеродом реакции многих металлов значительно меняются, как и в разных степенях окисления.

Восьмая глава

АНАЛОГИ ЖЕЛЕЗА

Кобальт, никкель, марганец, хром (и уран)

Если натрий можно считать представителем особого, самобытного ряда простых тел, то в этом значении нельзя отказать и железу. Только его ближайшие аналоги обладают, кроме сходства в характере, еще и близостию атомных весов. Железо занимает между своими ближайшими аналогами среднее положение как по свойствам и способностям давать известные соляные окислы, так и по атомному весу. Мы уже знаем немало примеров того, что аналоги, представляющие промежуточные веса атомов, имеют и промежуточные свойства; достаточно припомнить F, Cl, Br, J, или Li, Na, K, Rb, Cs, или Be, Mg, Ca, Sr, Ba, но во всех них пан аналогов весьма различны. А в группе железа они близки. Тем разительнее видеть согласие в изменении свойств (преимущественно химических) с изменением атомного веса. С одной стороны к железу примыкают кобальт (59) и никкель (59.5) — металлы более основного характера, прочных кислот и высших степеней окисления не образующие, составляющие переход к меди (63.4) и цинку (65.2); с другой стороны, к железу примыкают марганец (55) и хром (52), дающие и основные, и кислотные окислы, составляющие переход к металлам, обладающим кислотными, металлоидными свойствами. Для характера этой группы металлов важно еще и то, что при близком весе атома они имеют и близкие удельные веса, так что и объемы их атомов и частиц их аналогических соединений близки между собой. Однако точных чисел здесь привести почти невозможно.[1] Избираем для самих металлов наиболее достоверные:

[1] Так, например, удельный вес хрома по Рихтеру = 5.9, Томсону = = 5.1, Бунзену = 7.0, Велеру = 6.8, по Loughlin = 6.2. Не менее сомни-

	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Вес атома	52	55	56	59	59	63.4
Удельный вес	6.8	8.0	7.8	8.5	8.6	8.8
Объем атома	7.6	6.9	7.2	7.0	7.0	7.2

Повидимому с увеличением пая и здесь, хотя мало, но все-таки удельный вес увеличивается, так что сходство свойств здесь находит свое оправдание в близости атомов (см. начало гл. 6) и их веса, т. е. двух главных влияний, от которых и должны зависеть свойства.

Сходство же названных элементов выражается в следующих свойствах.

Они дают закись RO, основания довольно энергические, изоморфные в своих соединениях с магнезиею, например соль $RSO^4 7H^2O$ сходна с $MgSO^4 7H^2O$ и $FeSO^4 7H^2O$, все дают двойные соли, кристаллизующиеся с $6H^2O$, способны давать двойные аммиачные соли и т. д.

Водные закиси Ni и Co довольно постоянны, трудно окисляемы (для Ni труднее, чем для Co, переход к Cu), для Mn и особенно сильно для Cr они окисляемы легче, чем для Fe, и переходят в высшие окислы.

Они образуют также окиси вида R^2O^3, притом для Ni, Co и Mn эта окись очень непостоянна и легче раскисляется, чем Fe^2O^3, а для Cr она очень постоянна и составляет обыкновеннейший вид основной окиси. Она изоморфна с окисью железа, дает квасцы, есть слабое основание и т. д.

Co щелочью и кислородом Cr и Mn легче окисляются, чем железо, образуя соль, сходную с железно-калиевой солью, а Co и Ni окисляются с трудом; кислоты их не известны с достоверностью и, вероятно, будут еще менее прочны, хромовая же очень постоянна.

Если образуются соединения R^2Cl^6 — они летучи, как Fe^2Cl^6. Синеродистые соединения, особенно для Mn и Co, весьма близки к соответственным соединениям железа.

Окислы трудно раскисляются в металл, притом окислы Ni и Co легче, чем Fe, а Mn и Cr — труднее, а самые металлы получаются с трудом в чистом виде, способны образовать род чугуна.

Получаемые металлы, серого, железного цвета весьма трудноплавки, но Ni и Co все же плавятся в горнах, легкоплавче железа, тогда как хром труднее плавится, чем платина (Девилль).

телен удельный вес марганца. Очень часто недостает наблюдений, достаточно согласных, и для удельных весов соответственных соединений этих металлов.

Металлы эти разлагают при накаливании воду, ржавеют, притом Ni и Co труднее Fe, а Cr и Mn — легче, кислоты разлагают, отделяя водород.

Соединения всех этих металлов окрашены в различные, иногда, особенно же высшие степени окисления, в яркие цвета.[1]

Вот сколь много общего и последовательного представляют эти металлы. Притом они и в природе часто встречаются вместе. Повсюду почти марганец сопровождает железо, а железо составляет примесь марганцовых руд. Хром находится преимущественно в виде хромистого железняка, т. е. особого рода магнитной окиси, где Fe^2O^3 заменено Cr^2O^3.[2] Никкель и кобальт столь же неразлучные спутники, как железо и марганец. Сходство их простирается даже до столь отдаленных свойств, каковы магнитные. В ряду этих металлов находятся наиболее магнитные железо, Ni и Co и соединения их, даже для хромовых соединений известна магнитная окись, какой не знают в других рядах.

---

[1] Повидимому высшие степени окисления имеют обыкновенно цвет, приближающийся к красному более, чем низшие степени. Низшие окиси зеленоватого, высшие — желтого, красного цветов. Окрашенные окислы образуются также металлами платинового ряда, сходными во многих других отношениях с металлами железной группы. Ампер в 20-х годах отделил эти металлы в особую группу, названную им Chroicolytes; кроме того он отличил группы Gazolytes и Leucolytes.

[2] Здесь не лишне заметить, что титан (50) и ванадий (51) — также спутники железа, но их выгоднее причислить к другим группам, их солиные окислы иного характера. Марганец и хром составляют переход от железа к ванадию и титану. Идя от меди к титану, мы встречаем в порядке элементов, последовательно расположенных по величине атома, элементы легче и легче образующие высшие продукты окисления (стр. 50), обладающие меньшим основным и бо́льшим кислотным характером. Здесь то же, что замечено было при сравнении Na и Mg, K и Ca, но только в обратном отношении: высший атомный вес влечет способность к образованию низшей степени окисления и придает более основных свойств, там — обратное. В доказательство общности этого явления можно привести примеры из других групп. Церий, лантан и дидимий имеют близкие атомные веса, как Fe, Co, Ni, и пай Ce меньше (92) паев La (94) и Di (95), как Fe меньше Co и Ni, и церий оказывается также более способным к окислению, чем La, а Di еще менее, точно как Fe, Co и Ni. Паи и соединения палладиевых (104—106) и платиновых (197—199) металлов недостаточно известны и столь близки между собой, что нет необходимости проверить применимости указанного здесь отношения к этим аналогам. Обратим внимание и на то еще, что группа железа имеет пай немногим меньший, чем $^1/_2$ пая церитов и палладия, а группа платины представляет величину паев, вдвое почти большую, чем у церия и палладия. Нельзя думать, что такие отношения случайны. Замечая и исследуя их, можно надеяться добраться до понимания причины аналогий.

При всем этом сходстве, каждый из четырех ближайших аналогов железа имеет настолько самостоятельных особенностей и применений в практике, что настоит необходимость описать их в отдельности, но заметим, что при этом мы будем обращать преимущественное внимание не столько на признаки сходства, сколько на признаки различия и на те соединения этих элементов, которые нашли практическое применение, потому что изложенное обобщение свойств уже достаточно выставляет меру сходства описываемых элементов между собой.

В природе **кобальт** встречается преимущественно в соединении с мышьяком и серой. *Мышьяковистый* или шпейсовый *кобальт* $CoAs^2$ встречается в блестящих кристаллах правильной системы, преимущественно в Саксонии. *Кобальтовый блеск* $CoAs^2CoS^2$ очень сходен с ним и также правильной системы; известны шведский и норвежский. Кобальтовые цветы, образованные основной мышьяковой солью закиси кобальта с водой, составляют кристаллы розового цвета, встречающиеся вместе с другими рудами кобальта. Главная руда **никкеля** есть *купферникель,* который есть мышьяковистый никкель, но составленный иначе, чем мышьяковистый кобальт, а именно NiAs, встречается в Богемии и Саксонии, имеет красно-медный цвет, редко кристалличен, название получил оттого, что саксонские рудокопы приняли его первоначально за руду меди (Kupfer), но этой последней не могли из нее извлечь. Соответственно кобальтовому блеску известен *никкелевый блеск*, NiS^2NiAs^2 и никелевые цветы. Никкель иногда сопровождает другие руды, в особенности руды кобальта и магнитные железняки, а также и цинковые руды. Почти всегда, хотя в малом количестве, кобальт сопровождает руды никкеля, так что эти два металла составляют взаимные спутники. Кобальт перерабатывается преимущественно в соединения кобальта, а никкель — преимущественно в металл. Но так как природа тех минералов, из которых приходится добывать оба рода соединений, одинакова, то мы единовременно и опишем простейшие способы обработки руд обоих металлов. Переработке на кобальтовые соединения подвергается преимущественно мышьяковистый кобальт и сернистомышьяковистый, которые сперва сортируют, отбирая горную породу, а потом обжигают. При этом обжигании бо́льшая часть серы и мышьяка удаляется, потому что при этом происходит окисление и окисел мышьяка (мышьяковистый ангидрид) улетучивается вместе с газообразным окислом серы (сернистый газ). Сам металл при этом также окисляется.

Остаток от такого обжигания кобальтовых руд носит название *саффлёра* и поступает часто в продажу. Отсюда добывают уже более чистые кобальтовые соединения. Никкелевые руды также сперва обжигают, а после окисел растворяют в кислотах, причем получается соль закиси.

Дальнейшая переработка кобальтовых и никкелевых руд облегчается, если мышьяк почти окончательно будет удален, для чего достаточно вновь обжечь саффлёр с небольшою подмесью селитры и соды; от действия селитры мышьяк окисляется и дает окисел, растворяющийся в сплавленной щелочи, образуется мышьяковистая соль и потому, промывая после того остаток водою, извлекают почти весь мышьяк в виде растворимой соли мышьяковистой кислоты, причем удаляется точно также и вся сода и селитра, употребленные при этой обработке. Остальную массу растворяют в соляной кислоте с небольшою подмесью азотной. В раствор переходят медь и сходные с нею металлы — железо, марганец, никкель и кобальт. Если желают получить чистые кобальтовые соединения, то поступают различными способами. Пропуская чрез раствор этих металлов сернистый водород, можно выделить в виде сернистых металлов медь, висмут, свинец, мышьяк, которые находились в растворе, но железо, кобальт, никкель и марганец остаются тогда в растворе (см. следующую главу). Отцедив осадок, к жидкости должно прибавить окисляющей азотной кислоты, чтобы перевести железо в окись, и тогда прибавляют соды. Окись железа осаждается раньше (стр. 275), чем угольные соли кобальта, никкеля и марганца. Если к оставшейся смеси солей названных металлов прибавить потом щелочного раствора белильной извести, то сперва осаждается весь марганец в виде перекиси марганца (см. далее), потом осаждается кобальт в виде водной окиси кобальта, а наконец, и никкель. При этом только нельзя ручаться за то, что произведено будет разделение полное, по той именно причине, что высшие окислы трех названных металлов все имеют черный цвет, но после нескольких проб легко можно узнать то количество белильной извести, которое осаждает марганец, и то количество, которое осаждает весь кобальт. Марганец можно удалить от кобальта также и тем способом, что смесь растворов обоих металлов (в виде солей закиси) осаждают сернистым аммонием и потом осадок растворяют в уксусной кислоте или в слабой соляной, в которых сернистый марганец легко растворяется, а сернистый кобальт вовсе почти нерастворим. Удаление никкеля от кобальта можно произвести также и несколькими другими способами: так, например, если к раствору уксусных солей никкеля и кобальта прибавить крепкий раствор азотистокалиевой соли, то весь кобальт осаждается в виде двойной азотистой соли калия и окиси кобальта, не растворимой ни в воде, ни в слабой азотной и уксусной кислотах. Соответственная соль никкеля в этих условиях не образуется.[1] Если в растворе будут вместе находиться соли никкеля и кобальта, то для разделения их можно прибавить к ним угленатровой соли, для осаждения угольных солей никкеля и кобальта, а потом обливать полученный осадок щавелевой кислотой для превращения их обоих в щавелевые соли. Смесь нерастворимых солей этой кислоты растворяют в едком

[1] Что касается до состава выделяющегося желтого соединения, то несомненно, что в нем содержится высшая степень окисления кобальта в виде азотистой соли, так же как и азотистокалиевая соль, но относительно содержания отдельных составных начал есть немало сомнительного. Кажется, что, смотря по обстоятельствам, состав меняется.

аммиаке, оставляют раствор стоять на воздухе; никкелевая соль тогда осадится в виде зеленых кристаллических корок, тогда как кобальтовая соль остается в растворе в виде красной жидкости (см. далее). Эту последнюю сливают и оставляют стоять еще некоторое время, и в последних порциях выделяющихся тогда кристаллов содержится уже некоторое количество кобальта. Этот способ прямо, значит, дает раствор чистой соли кобальта, из которого уже легко получить и другие соединения этого металла. Особенное отношение кобальтовых соединений к аммиаку и воздуху позволяет отделять кобальт от никкеля; так, например, прибавляют к смеси солей кобальта и никкеля нашатыря и потом избыток едкого аммиака и оставляют потом жидкость стоять на воздухе, пока она не примет пурпурового цвета, тогда прибавляют вновь кислоты и кипятят. Бо́льшая часть кобальта получается в виде красных кристаллов хлористого пурпурео-кобальтиака; этот последний при прокаливании оставляет хлористый кобальт, а в струе водорода дает металлический кобальт. То, что остается при этом в растворе, содержит не только никкель, но и железо, и марганец. Для разделения никкеля от кобальта и железа можно пользоваться также постоянством серно-кобальтовой соли при накаливании, которое она выдерживает, не разлагаясь, гораздо долее, чем соответственные соли двух сходных с нею металлов.

В технике часто употребляют, однако, довольно нечистые кобальтовые соединения, превращая их в шмальту. Шмальта — есть стекло с подмесью окислов кобальта; от этой последней подмеси стекло приобретает весьма яркий синий цвет, так что и порошок этого стекла может служить, как синяя краска, притом постоянная при высоких температурах, отчего она и употреблялась прежде очень часто как синяя краска, ныне для этого употребляют лазорь и ультрамарин. В настоящее время она идет исключительно для окрашивания стекла, фаянса и фарфора. Для приготовления шмальты употребляют нечистую кобальтовую руду, т. е. прямо саффлёр, который кладут в тигель с кварцом и поташом. Тогда образуется сплавленная масса кобальтового стекла, заключающая кремнезем, окись кобальта и окись калия, и металлическая масса на дне тигля, заключающая все почти посторонние металлы: мышьяк, никкель, медь, серебро и др. Эта металлическая масса носит название шпейса и употребляется как никкелевая руда для его добычи. Шмальта содержит обыкновенно около 70% кремнезема, около 20% кали и натра и около 5—6% закиси кобальта, остальную массу составляют окислы других металлов. Чистые кобальтовые соединения получаются разве в небольшом количестве для лабораторной практики, да еще для живописи на фарфоре и для самого лучшего кобальтового стекла. Никкель имеет, напротив того, применение в большем количестве, как металл, преимущественно в виде сплавов с медью. Первоначальная обработка его руд совершенно такая же, как и кобальтовых, и эти руды, будучи сплавлены с серой и поташом, могут давать также металл, свободный от мышьяка, потому что при этом сернистый мышьяк с сернистым калием дают солеобразное вещество, растворимое в воде, а сернистый никкель и кобальт образуют вещество, не растворяющееся в воде. Переводя вышеописанным способом никкель вместе с другими металлами в раствор, можно получить уже и чистую никкелевую соль, употребляя один из вышеописанных способов разделения кобальта от никкеля.

Имея соли никкеля и кобальта, легко получить самые металлы, потому что накаливанием никкелевые и кобальтовые соли, например хотя бы угольные, разлагаются, оставляя

закиси, а эти последние в струе водорода и даже при накаливании с нашатырем оставляют металлы. Если они получаются в порошкообразном виде, то легко окисляются. Накаливая же хлористые никкель и кобальт в струе водорода, получают эти металлы в виде блестящих чешуек. Должно заметить, что никкель восстановляется легче кобальта. Причисляли даже никкель к числу, так называемых, благородных металлов, потому что он легко восстановляется при неосторожном накаливании в тигле его окислов. При этом восстановление происходит на счет недогоревших газов лампы, на которой производится накаливание, но не от одного возвышения температуры, как полагали причисляющие его к числу таких металлов, как серебро и ртуть, которых окиси способны разлагаться от одного накаливания. Плавится никкель легче кобальта; в жару горнов никкель еще может сплавляться, и это плавление никкеля составляет даже способ для испытания способности горна давать возвышенную температуру. Кобальт плавится выше, чем никкель, а именно — немногим только ниже температуры плавления железа. Вообще кобальт ближе к железу, чем никкель; никкель ближе к меди. Никкель и кобальт имеют магнитные свойства, как железо, но слабее. Удельный вес восстановленного водородом никкеля = = 9.1, а кобальта = 8.9. Сплавленный кобальт имеет удельный вес 8.5, таков же вес и обыкновенного никкеля. Никкель имеет почти серебристо-белый цвет, блестящ и весьма тягуч, так что из него легко вытянуть весьма тонкие проволоки, сопротивление которых к разрыву не меньше железных. Цвет кобальта более темен и красноват; кобальт также тягуч, сопротивляется разрыву гораздо больше, чем железо. Слабые кислоты на никкель и кобальт действуют очень медленно, даже соляная и серная кислоты, разбавленные водою, медленно растворяют эти металлы; лучшим растворителем для них нужно считать азотную кислоту. Растворы, во всяком случае, содержат соли, соответствующие солям закиси железа, т. е. соли закиси никкеля и кобальта RO. Должно заметить еще, что слабый гальванический ток выделяет сплошную массу никкеля из раствора, содержащего двойную аммиачноникелевую соль серной кислоты, что может служить средством для покрытия других металлов слоем никкеля.

Обыкновеннейшие соединения, отвечающие кобальту и никкелю, суть **соли закиси** этих металлов, сходные с солями закиси железа, а по своим изоморфным отношениям и с магнезией, а также и с окисью меди. Обыкновеннейшие соли никкеля и кобальта суть сернокислые, заключающие, как и их

изоморфы,[1] 7 паев кристаллизационной воды: кобальтовый купорос $CoSO^47H^2O$ и никкелевый купорос $NiSO^47H^2O$, хлористый кобальт $CoCl^26H^2O$ и хлористый никкель $NiCl^26H^2O$ суть обыкновеннейшие соли кобальта и никкеля. Эти соли в воде растворимы, как и для всех металлов описываемой группы, сходно с магнезией. Соли кобальта имеют обыкновенно розовый цвет, а в безводном виде иногда синий. Водяной раствор их розового цвета, но раствор $CoCl^2$ в спирте синего цвета, хлористый кобальт легко растворяется в спирте и дает раствор очень интензивного синего цвета. Эта перемена цвета, зависящая, по мнению одних, от соединения с водой, по мнению других, — от изомерного превращения, дает повод употреблять раствор хлористого кобальта как симпатические чернила. Если написать разведенным раствором кобальта на белой бумаге, то написанное не будет видно, вследствие весьма слабого цвета, свойственного раствору кобальтовой соли; после высыхания написанное будет незаметно. Но если нагреть бумагу, приложив ее, например, к печи, то розовая соль переходит в безводную голубую, и написанное проявляется весьма явственно, при охлаждении оно опять пропадет. Соли никкеля в водном состоянии обыкновенно зеленого цвета и дают яркий зеленый раствор, безводные соединения чаще всего желтого цвета.

Сернониккелевая соль или никкелевый купорос из средних растворов при температуре 15—20° кристаллизуется в *ромбических* кристаллах, содержащих $7H^2O$. Форма ее тогда чрезвычайно близка к форме солей цинка и магния. В ч. I, на фиг. 15 и 17 изображены главные комбинации этих солей. Площади вертикальной призмы наклонены для соли Mg под углом 90° 30′, для соли Zn — под углом 91° 7′, для соли Ni — под углом 91° 10′. Такова же форма селеновых и хромовых солей Zn и Mg. Сернокобальтовая соль, содержащая 7 паев воды, выделяется в кристаллах одноклиномерной системы, как и соответственные соли железа и марганца. Угол вертикальной призмы для соли Fe = 82° 20′, для Co = 82° 22′, а наклонение горизонтального пинакоида к вертикальной призме для соли Fe = 99° 2′, а для соли Co = 99° 36′. Такую же форму имеют все

[1] Приводим данные о растворимости некоторых из этих солей в безводном виде, по определению Тоблера (не вполне согласные с некоторыми другими наблюдениями, но более полные). 100 [частей] воды растворяют соли магния (серномагниевой) при 0° — 24.7 [части], при 25° — 37.1, при 40° — 47.0, при 75° — 52.8 части; соли цинка при 0° — 41.3 [части], при 20° — 53.0, при 50° — 66.9, при 75° — 80.4 части; [соли] меди при 0° — 17.0, при 20° — 24.3, при 34° — 28.6, при 54° — 36.1 [части]; соли никкеля при 2° — 30.4 [части], при 20° — 39.7, при 50° — 52.0, при 70° — 61.9 [части], кобальта при 3° — 26.2, при 10° — 30.5, при 20° — 36.4, при 50° — 55.2, при 70° — 65.7 [части]; соли железа при 0° — 15.8, при 10° — 19.9, при 20° — 26.0, при 30° — 32.6, при 45° — 42.9, при 70° — 56.5 [части].

изоморфные смешения солей Mg, Cu, Fe, Co, Ni, Mn, если в них преобладают Fe или Co, если же изобилуют Mg, Zn или Ni, то кристаллы представляют форму ромбическую — горькой соли. Следовательно, купоросы диморфны, но для одних одна, для других другая форма более постоянны. Брук, Мос, Мичерлих, Раммельсберг и Мариньяк уяснили эти отношения. Брук и Мичерлих полагали притом, что в $NiSO^4 7H^2O$ соединяется способность принимать не только эти формы, но и форму квадратной системы, потому что в этой форме она выделяется, когда кристаллизуется из кислых и особенно слабо нагретых (30—40°) растворов. Но Мариньяк показал, что квадратные кристаллы содержат не 7, а 6 паев воды $NiSO^4 6H^2O$. При этом он заметил, что раствор, испаряющийся при 50—70°, выделяет одноклиномерные кристаллы, но иной формы, чем для $FeSO^4 7H^2O$, а именно угол призмы = 71° 52′, пинакоида = 95° 6′. Эта соль оказалась также с 6 паями воды, как и квадратная. С 6 же паями воды получил Мариньяк и соли магнезии и цинка, испаряя растворы их при несколько возвышенной температуре, и эти соли оказались изоморфны одноклиномерной соли никкеля. Должно заметить, сверх того, что ромбические, с $7H^2O$, кристаллы никкелевого купороса от действия тепла и света становятся мутными, теряют H^2O и переходят в квадратную соль. Одноклиномерные кристаллы со временем также мутятся, переменяют строение, так что квадратная форма этой соли есть самая прочная. Прибавим сверх того еще, что никкелевый купорос во всех формах дает кристаллы очень красивого изумрудно-зеленого цвета, при накаливании до 230° приобретает нечистый серо-желтый цвет и содержит тогда еще 1 пай воды. При этой температуре медный купорос уже теряет и последний пай воды, который выделяется от никкелевого только около 280°, и то, когда соль отчасти уже начинает разлагаться. Безводная соль $NiSO^4$ поглощает $6NH^3$, причем сильно разогревается и увеличивается в объеме, образуя массу слабо розового цвета, теряющую при температуре 160° и выше — 4 пая аммиака. Розовая безводная $CoSO^4$ также поглощает $6NH^3$, а соль железа $FeSO^4$ производит с трудом поглощение сухого аммиака, безводный же медный купорос $CuSO^4$ поглощает весьма легко и жадно $5NH^3$, как он соединяется и с $5H^2O$, образуя синефиолетовую весьма рыхлую массу.[1]

Для объяснения причины изменения в цвете кобальтовых солей в сухом виде при нагревании, Берш определил содержание воды при разных температурах в хлористом кобальте. Обыкновенные красные кристаллы соли содержат $CoCl^2 6H^2O$; они выветриваются в сухом воздухе. Раствор соли, сгущенный до температуры кипения в 111°, содержит это соединение и вполне застывает. При 116° получается из него невыветривающаяся соль $CoCl^2 4H^2O$, также красного цвета; при нагревании до 121° вся масса превращается в *синие* гигроскопические кристаллы $CoCl^2 2H^2O$, теряющие всю воду только выше 140° и дающие тогда голубую массу безводной соли, сильно нагревающуюся с водою и образующую с нею прямо первую соль. Если кристаллы $CoCl^2 6H^2O$ высушивать при обыкновенной температуре над серною кислотою, то они дают красные кристаллы $CoCl^2 2H^2O$, сильно притягивающие влагу; если же массу слабо нагреть, то появляются *без перемены веса* синие места и при 35° вся соль переходит в синюю массу, при охлаждении вновь краснеющую, а при 86° плавится в постоян-

[1] Сказанное в последних строках относительно соединения с H^2O и NH^3 подтвердилось и отчасти вновь найдено моими недавними наблюдениями, произведенными для сличения способности присоединения воды и аммиака к солям, о чем будет речь в конце этой главы и в статье о платине.

ную синюю соль. Из этого Берш заключает о существовании двух видоизменений кобальтовых солей, как существуют два вида солей окиси хрома. Было бы интересно проследить над этими солями все то, что сделано для хромовых: какие гидраты соответствуют им, весь ли хлор выделяется ими в обоих видоизменениях и т. п. Против существования двух самостоятельных видоизменений говорит то, что красная соль, растворяясь в спирте, дает синий раствор. Вероятнее, что изменение зависит от содержания воды.

Если к раствору солей кобальта прибавить раствора едкого кали, то образуется голубой осадок основной соли. В присутствии большого избытка аммиачной соли осаждение не происходит. Если раствор кобальтовой соли будет нагрет почти до кипения и кипящий раствор будет смешиваться с кипящим же раствором едкой щелочи, то прямо образуется **розовый осадок водной закиси кобальта** CoH^2O^2. Если при этом осаждении не будет вполне устранен доступ воздуха кипячением, то в осадке будет заключаться, кроме основной соли, еще бурая водная окись кобальта, происшедшая насчет дальнейшего окисления закиси кобальта. В этих обстоятельствах соли никкеля дают **зеленый осадок водной закиси никкеля**, образованию которого не препятствует аммониакальная соль, только в этом последнем случае требуется больше избытка щелочи для полного выделения никкеля. Прокаливая эти водные окислы, можно получить безводные закиси никкеля и кобальта, получающиеся также и из угольных, и азотных солей. Закись никкеля, полученная этим способом, представляет серый порошок, легко растворимый в кислотах и легко восстановляемый, но то же самое вещество получается и в кристаллическом видоизменении, как побочный продукт выплавки руд в правильных октаэдрах, с металлическим блеском, серого цвета. В этом состоянии кислоты на закись никкеля почти не действуют.

Замечательно **отношение** водной закиси кобальта и никкеля **к аммиаку**; едкий аммиак, осаждая сперва соли никкеля, растворяет образующийся осадок водной закиси. Голубой аммиачный раствор никкеля походит на такой же раствор окиси меди, но только имеет несколько красноватый отлив. Он характеризуется тем, что растворяет шелк, подобно тому как аммиачный раствор окиси меди растворяет клетчатку. Аммиак растворяет также осадок водной закиси кобальта, образуя буроватую жидкость, которая на воздухе становится темнее и под конец приобретает яркокрасный цвет. Подмесь нашатыря препятствует осаждению кобальтовых солей аммиаком, и тогда получается по прибавлении аммиака буроватый раствор, из которого, как и из предыдущего раствора, едкое

кали не выделяет закиси кобальта. В этом растворе происходят особые, сравнительно прочные, соединения, подобные до некоторой степени медноаммиачным соединениям. Эти соединения носят название аммиачно-кобальтовых, или **кобальтиаковых солей.** Исследованы они преимущественно Гентом и Фреми. Гент заметил, что кобальтовая соль, смешанная с избытком нашатыря, по прибавлении аммиака, оставаясь на воздухе, выделяет по истечении некоторого времени от прибавления соляной кислоты и кипячения красный порошок соли, а оставшийся раствор содержит оранжевую соль. Изучение этих соединений привело к открытию целого ряда подобных солей, причем некоторые соответствуют особым высшим степеням окисления кобальта. Если кобальтовая соль обрабатывается солью аммиака, то образуются двойные соли аммиака и закиси кобальта, имеющие обыкновенно светло-розовый цвет и часто способные давать отличные кристаллы. Например $NH^4ClCoCl^26H^2O$. Если при этом будет прибавлен аммиак, то без доступа воздуха происходят соединения аммиака с солями закиси. Эти соли поглощают кислород и тогда становятся бурыми, и в этом состоянии растворы выделяют, смотря по степени окисления, различные аммиачно-кобальтовые соли, заключающие и различное количество кислот, кислорода и аммиака. Замечательно здесь именно то обстоятельство, что закись кобальта в присутствии аммиака легко поглощает кислород, образуя соединения окиси Co^2O^3 и перекиси CoO^2 кобальта, которые, как и закись CoO, остаются соединенными с аммиаком.[1] Нельзя рассматривать получающиеся при этом соединения, как вещества, происшедшие на счет окисления азота, заключавшегося в этих соединениях, потому что все они могут выделять в конце аммиак в первоначальном состоянии. Никкель не обладает этой способностью поглощать в аммониакальном растворе кислород воздуха и не дает других высших степеней окисления, что столь легко производит кобальт.

Между кобальтиаковыми солями отличены в настоящее время следующие 7 классов:

1) **Аммиачнокобальтовые соли** суть не что иное, как прямые соединения кобальтовых солей с аммиаком, подобные разнообразным другим таким же соединениям, знакомым уже нам в рядах серебра, меди и даже кальция, магния и других. Они легко кристаллизуются из раствора аммиачной жидкости и имеют розовый цвет. Так, например, хлористый кобальт, смешанный в растворе с аммиаком до того, чтобы образовавшийся осадок

[1] Увидим далее, что марганец в присутствии щелочей (но не одного аммиака) также легко окисляется.

вновь растворился, выделяет октаэдрические кристаллы, имеющие состав $CoCl^2H^2O6NH^3$. Эти соли суть не что иное, как соединения с кристаллизационным аммиаком, если можно так выразиться, употребляя термин = кристаллизационной воде. Это часто ясно и по составу, и по способности отдавать аммиак при разных температурах. Важнее же всего заметить, что во всех этих солях на пай кобальта содержится именно 6 паев аммиака и, как сказано ранее, этот аммиак удерживается довольно прочно. Азотнокобальтовой соли CoN^2O^6 соответствует кристаллическое соединение с 6 паями воды, а в аммиачной соли содержится $2H^2O6NH^3$. Вода разлагает эти соли.[1]

2) Раствор предыдущих солей при действии воздуха становится бурым, поглощает кислород и покрывается кристаллической корой оксикобальтиаковых солей. Эти последние вообще мало растворимы в аммиачной жидкости, имеют бурый цвет и особенно характеризуются тем, что с холодной или теплою водою **выделяют** кислород, причем разлагаются, образуя соли следующего разряда. Примером этого рода солей может служить азотнокислая соль: состав ее $CoN^2O^75NH^3H^2O$. Нагретый едкий аммиак растворяет соль и выделяет ее в довольно больших призмах; эта соль расплывается и должна быть сохраняема без доступа воздуха. Едкое кали, действуя на эту соль, выделяет кислород и образует при этом бурую жидкость, а при нагревании — и окись кобальта. От азотнокобальтовой соли, отвечающей закиси, описываемая соль отличается одним лишним паем кислорода, это есть соль, отвечающая перекиси кобальта CoO^2, как первые соли отвечают закиси, в них 5, а не 6 [паев] аммиака, как будто NH^3 заменено O.

3) Лутеокобальтиаковые соли названы так потому, что имеют желтый (luteus) цвет. Получаются из солей первого рода, оставленных в слабом водяном растворе на воздухе; в этом последнем случае солей второго рода не происходит, потому что эти последние избытком воды разлагаются с выделением кислорода и образованием лутеокобальтиаковых солей. Крепкий раствор оксикобальтиаковых солей при действии небольшого количества воды образует бурый раствор, выделяющий по истечении некоторого времени желтые кристаллы лутеокобальтиаковых солей. Соли пятого рода (розеокобальтиаковые) при действии аммиака также дают лутеокобальтиаковые соли. Эти последние обыкновенно кристаллизуются легко и имеют желтый цвет, сравнительно гораздо более постоянны, чем предыдущие, и сопротивляются даже некоторое время действию кипящей воды. Кипящее едкое кали выделяет из них аммиак и водную окись кобальта: слабые кислоты выделяют лутеокобальтиаковые соли в кристаллическом виде. Все показывает, что эти соли соответствуют настолько же окиси кобальта Co^2O^3, насколько соли первого рода соответствуют закиси кобальта, а соли второго рода — перекиси. При действии едкого барита на раствор сернолутеокобальтиаковой соли $Co^2(SO^4)^312NH^34H^2O$ получается осадок сернобаритовой соли, а в растворе — водная лутеокобальтиаковая окись, растворимая в воде, сильно щелочная, притягивающая кислород воздуха и при нагревании разлагающаяся с выделением аммиака. Это соединение, значит, будет соответствовать раствору водной окиси кобальта в аммиаке. Но должно заметить, что окись кобальта свойствами соляных окислов не обладает или составляет основание чрезвычайно мало энергическое, как далее будет упомянуто. В лутеокобаль-

[1] Интересно было бы исследователь кристаллическую форму этих солей и сличить с формою соответственных водных солей. Определены только формы некоторых из следующих классов кобальтиаковых соединений.

тиаковых солях содержится, как в солях окиси, 2 пая кобальта и на них 12 паев NH^3, т. е. на каждый пай кобальта $6NH^3$, как в солях первого рода.

4) **Фузкобальтиаковые соли.** Аммиачный раствор кобальтовых солей на воздухе принимает бурый цвет, зависящий от образования этих солей. Они получаются также при разложении солей второго рода, они худо кристаллизуются и из растворов выделяются спиртом или избытком аммиака, при кипячении выделяют заключающийся в них аммиак и окись кобальта. Соляная и серная кислоты выделяют из раствора этих солей желтый осадок, который при кипячении становится красным, что и дает соли следующего разряда. Для примера приведем состав двух фузкобальтиаковых солей: $Co^2O(SO^4)^28NH^34H^2O$ и $Co^2OCl^48NH^33H^2O$. Очевидно, что фузкобальтиаковые соли суть аммиачные соединения основных солей окиси кобальта, точно так же существуют основные соединения окисей меди и железа. Средняя серная соль окиси кобальта Co^2O^3 должна (стр. 28) иметь состав (безводная) $Co^2(SO^4)^3 = Co^2O^33SO^3$, простейшие основные соли будут $Co^2O(SO^4)^2 = Co^2O^32SO^3$ и $Co^2O^2(SO^4) = Co^2O^3SO^3$. Фузкобальтиаковые соли отвечают первому виду основных солей.[1] Они превращаются (в крепком растворе) в оксикобальтиаковые соли, поглотив пай кислорода и образуя соединения соли $Co^2O^2(SO^4)^2$. Весь процесс окисления будет следующий: сперва в растворе Co^2X^4 соль закиси кобальта (X — одноатомный галоид, взято 2 пая соли), потом Co^2OX^4 — основная соль окиси (4-й ряд), потом $Co^2O^2X^4$ — соль перекиси (2-й ряд). Ряд основных солей с кислотой 2HX даст воду и среднюю соль Co^2X^6 (в 3, 5, 6-м рядах). Эти соли соединены с разным количеством воды и аммиака. Фузкобальтиаковые соли легко превращаются в многих обстоятельствах в следующий разряд солей. В солях описываемого ряда на пай кобальта — 4 пая аммиака, в следующем разряде — 5 паев, как и во 2-м разряде.

5) **Розеокобальтиаковые соли.** Они соответствуют опять, как и лутеокобальтиаковые соли, средним солям окиси кобальта, но заключают меньше аммиака, чем последние. Так, сернокислая соль, получающаяся из кобальтового купороса, растворенного в аммиаке и оставленного на воздухе до превращения в бурый раствор фузкобальтиаковой соли, по прибавлении серной кислоты выделяет кристаллический порошок[2] розеокобальтиаковой соли $Co^2(SO^4)^310NH^35H^2O$. Образование этой соли весьма понятно: кобальтовый купорос в присутствии аммиака поглощает кислород, и в растворе фузкобальтиаковой соли, получающейся при этом, будет, как в кобальтовом купоросе, на каждый пай кобальта пай серной кислоты. Для того, чтобы получилась розеокобальтиаковая соль, соответствующая

---

[1] Не отвечают ли до некоторой степени оксисоли второму роду основных солей этого рода? Фреми описал одну фузосоль, а именно: $CoO^2(NO^3)^25NH^32H^2O$.

[2] Над этими солями ясно подтверждается то, что мы высказали, говоря о составе аммиачнокобальтовых солей: можно полагать, что аммиак способен заменять воду. Если чрез X означим частицы воды и аммиака, то состав лутеокобальтиаковой и розеокобальтиаковой средних солей азотной кислоты выразится общею формулою $Co^2(NO^3)^6X^{12}$, где $X^{12} = 12NH^3$ в солях первого и $10NH^32H^2O$ в солях второго рода. Таково же отношение хлористых соединений $Co^2Cl^612NH^3$ и $Co^2Cl^610NH^32HO$. Судя по этому, в розеокобальтиаковой соли серной кислоты должно быть не 5, а 6 паев воды, потому что в лутеосоли — 4 (а может быть в последней 3 пая). Пурпурокобальтиковые соли не содержат этих 2 лишних паев воды, суть безводные розеосоли.

средней соли, надо прибавить еще серной кислоты, так что весь процесс получения этой соли выразится уравнением: $10NH^3 + 2CoSO^4 + H^2SO^4 + 4H^2O + O$. Эта соль образует квадратные кристаллы красного цвета, мало растворимые в холодной, но легко растворяющиеся в горячей воде. При некотором избытке кислоты эти соли и другие розеокобальтиаковые растворяются без изменения, но средние растворы этих солей легко выделяют аммиак и окись кобальта. То же разложение происходит при действии щелочей. С хлористой платиной растворы их дают оранжевые осадки двойных платиновых солей, а при действии на сернокислую соль баритовой воды образуется в растворе водная окись розеокобальтиака, поглощающая углекислоту воздуха. Существование этих и предыдущих солей показывает, что окись кобальта, довольно непостоянная в отдельном состоянии, постоянна в присутствии аммиака. Браун показал непосредственное образование этих солей при содействии водной окиси кобальта, аммиака и аммиачных солей, чем и подтвердил синтетически предполагаемое соотношение кобальтиаковых соединений с окисью кобальта. Это не служит ли ясным доказательством слабых кислотных свойств этой окиси, или собственно ее гидрата?

6) **Пурпурокобальтиаковые соли** суть также продукты прямого окисления аммиачных растворов кобальтовых солей. Легко происходят из розеокобальтиаковых солей при нагревании с крепкими кислотами. Это суть, повидимому, такие же соли, как розеокобальтиаковые, только с меньшим содержанием воды. Так, например, хлористый пурпурокобальтиак получается при кипячении оксикобальтиаковых солей с нашатырем. Состав этой соли, по анализам Фреми, есть $Co^2Cl^6 10NH^3H^2O$; по анализам других исследователей, в особенности Гибса и Гента, в этой соли вовсе не содержится воды, тогда она отличается от розеокобальтиаковой соли только тем, что последняя содержит 2 пая воды. Шифф и Браун считают эти соли основными. Раствор пурпурокобальтиаковых солей имеет фиолетовый оттенок, и эти последние меньше растворимы, чем первые. Кипячением раствор легко разлагается, выделяя, как и предыдущие, аммиак и окись кобальта. Ясно, что между солями этого рода и предыдущими существует такое же различие, как между разными соединениями $CoCl^2$ с водой.

7) **Ксантокобальтовые соли** открыты так же, как и предыдущие, Гиббсом и Гентом и образуются при действии окислов азота или непосредственно на аммиачные растворы кобальтовых солей или на аммиачные растворы пятого или шестого класса солей. При этом жидкость поглощает пары окислов азота и становится темнокрасною, а при охлаждении выделяет бурые кристаллы ксантокобальтовых солей. Эти последние растворимее в воде, чем соли третьего, пятого и шестого разрядов. При кипячении они труднее разлагаются, но все-таки выделяют аммиак, в особенности по прибавлении некоторого количества кислоты. Они содержат в своем составе окись азота (?). Желтая соль в растворе этих солей дает оранжевый осадок. Для примера приведем состав сернокислой соли $Co^2O(SO^4)^2(NO)^2 10NH^3H^2O$. Повидимому эти соли представляют фузкобальтиаковые соли, в которых SO^3 заменено N^2O^2. Все ксантокобальтовые соли заключают, по крайней мере, пай воды, и в них, может быть, заключается не окись азота, а азотистая кислота.

Что касается до строения подобного рода соединений, то относительно них должно заметить, прежде всего, что они мало чем существенным отличаются от других подобных аммиачных соединений, какие мы знаем уже для других металлов. Вся разница в том, что окись кобальта здесь получается из закиси в присутствии аммиака. Но мы знаем также, что и аммиачные растворы закиси меди поглощают кислород, образуя

соли окиси меди. Здесь вопрос во всяком случае проще, чем в двойных синеродистых солях. Те силы, которыми удерживается столь значительное число частиц аммиака при частице кобальтовых соединений, конечно принадлежат уже к разряду тех мало исследованных еще остаточных сродств, которые существуют даже в высших степенях соединения большинства элементов, это те же самые силы, насчет которых образуются соединения с кристаллизационною водою, двойные соли и, может быть, изоморфные смеси. Вельцин, Гентле, Шифф и Гент и многие другие исследователи стараются объяснить образование кобальтиаковых солей содержанием в них особых сложных аммиачных металлов, так, например, в лутеокобальтиаковых солях Вельцин принимает существование аммония N^2H^8, в котором 2 пая водорода замещены кобальтом и 4 других — аммонием же, т. е. признает существование радикала $N^2H^2Co(NH^4)^4$; 2 пая этого радикала он признает способными соединяться с 3 паями хлора, потому что Co находится в том виде, в каком он входит в соли окиси, а потому способен удерживать Cl^3 (правильнее 2 пая Co удерживают 6 [паев] хлора), а в 2 [паях] аммония он заменит только 2 пая водорода, следовательно способен еще соединиться с 1 [паем] хлора, а 2 [пая] аммония удерживают еще 2 [пая] хлора. Это можно представить так: типы есть CoX^3 и NH^4Cl, в CoX^3 заменим X^2 двумя остатками нашатыря, а третий — хлором, получим $CoCl(NH^3Cl)^2$, а в аммиаке по 2 водорода аммонием: $CoCl(NH^2)^2(NH^4Cl)^2$, — это и есть состав лутеокобальтиаковой соли. Но такое и подобные этому представления заключают по меньшей мере совершенно вольную гипотезу, едва ли вытекающую из наблюденных поныне фактов. Гораздо последовательнее взгляд Шиффа, который по существу своему, однако, не отличается от воззрения Вельцина. Клаус и некоторые другие смотрят на эти соединения, как на такие, в которых аммиак скрыл свои свойства, а потому все реакции определяются качеством входящего металла, чем объясняется способность кобальтиаковых соединений к таким же [реакциям], какие дают окислы кобальта. По этому представлению нельзя получить никакого понятия о содержании аммиака в подобных телах. Притом весьма трудно допустить, что и выставляет Кэн, чтобы аммиак не вступил, действуя на соль, в соединение с кислотой, а потому он считает, что почти во всех подобных аммиачно-металлических солях содержатся амиды и аммониакальные соли. Что касается до личного нашего мнения, то мы полагаем, что такого рода соединения ничем не отличаются от самой грубой формы аммиачных соединений, какие мы знаем для этого, весьма характерного тела. Аммиак, как вода, соединяется в разнообразных пропорциях с множеством тел, как мы старались указывать несколько раз. Хлористое серебро и хлористый кальций, как и хлористый кобальт, поглощают аммиак, точно так же, как и вода, образуя с ним малопрочные, легко диссоциирующие соединения в разных пропорциях, совершенно подобно тому, как вода присоединяется к некоторым веществам, образуя довольно прочные соединения, так называемые гидраты, с другими же образует менее прочные соединения, называемые соединениями с кристаллизационною водой. Конечно, способность образовать те или другие соединения с аммиаком, как и с водой, зависит от свойства тех элементов, которые входят в состав данного тела. Так, мы знаем, что серная кислота и окись бария образуют довольно прочные гидраты, так и кобальтовые окислы дают довольно прочные аммиачные соединения; но из этих последних, как и из серной кислоты, и как из гидрата извести, можно выделить аммиак и воду. Окись магния образует также гидрат, но весьма непрочный. Окись меди образует еще менее прочный гидрат, еще легче разлагающийся, чем многие соединения с кристаллизационной водой. До тех

пор, пока не родится какое-либо обобщение для соединений с кристаллизационною водою, нет возможности и думать найти объяснение для соединений солей различных металлов с аммиаком. Впрочем, сущность сводится в этом случае, как и в множестве других случаев, к определению степени прочности данных соединений. На эту сторону вопроса до настоящего времени почти не было обращено внимания, и в последующем изложении мы встретим еще не раз примеры, подтверждающие недостаточность ныне существующих представлений в этом отношении. Соединение с аммиаком указывает на некоторый кислотный характер окислов, каковы Co^2O^3, CoO^2 и т. п. Дальнейшее обобщение этого предмета помещено в следующих страницах этой главы и в статье о платиново-аммиачных соединениях.

Из других реакций солей закиси кобальта и никкеля приведем еще следующие: углещелочные соли калия и натрия дают в солях кобальта красноватый, а в солях никкеля — зеленоватый осадок основных солей, подобный тому, какой происходит во всех почти других солях оснований, изоморфных с магнезиею. Аммиак растворяет угленикелевую соль так же, как и углеаммиачная соль, образуя раствор голубовато-зеленого цвета. Углеаммиачная соль растворяет также и кобальтовый осадок, но образующийся раствор не буреет на воздухе. Сернистый водород осаждает соли никкеля и кобальта только в присутствии таких слабых кислот, какова уксусная, но в кислых солях серной, соляной и азотной кислот осадка не производит; чтобы произвести осаждение, нужно прибавить к раствору этих солей значительное количество уксуснонатровой соли, которая двойным разложением с солью данного металла дает уксусную соль, уже разлагаемую сернистым водородом. Еще легче и полнее такое осаждение производится при посредстве сернистого аммония; в этом последнем случае кислота кобальтовой или никкелевой соли соединяется с аммиаком взятого сернистого аммония, а кобальт и никкель — с серой, образуя черные гидраты сернистого кобальта и никкеля CoS, NiS, которые, хотя и не образуются в присутствии серной кислоты, но потом не растворяются этою кислотою, если она разбавлена довольно значительным количеством воды. Уксусная кислота вовсе не растворяет сернистого никкеля и сернистого кобальта, и это составляет такие признаки этих металлов, по которым их легко отличить от соответственных соединений железа и в особенности марганца, которого сернистое соединение легко растворяется даже в уксусной кислоте. Впрочем, цинк осаждается сернистым водородом в присутствии уксусной кислоты вполне, а никкель и кобальт не вполне чем их и можно отличить друг от друга.

Синеродистый калий производит в солях кобальта осадок, растворяющийся в избытке реагента и образующий зеленый раствор. При нагревании его с прибавлением некоторого количества кислоты образуется двойная соль, сходная с желтою солью и не разлагающаяся слабыми кислотами и щелочами. В растворе при этом содержится синеродистокобальтовая соль, соответствующая красной соли, и эта соль открыта Гмелиным. Образование ее сопровождается выделением водорода и основывается также на способности кобальта окисляться в щелочном растворе, развитие чего мы видели в столь значительной мере в кобальтиаковых солях. Процесс, происходящий при этом, может быть выражен следующим уравнением: $CoC^2N^2 + 4KCN$ образуют сперва $CoK^4C^6N^6$, потом эта соль с водой H^2O дает едкое кали KHO, водород H и соль $K^3CoC^6N^6$. Понятно вследствие этого, почему здесь так необходимо присутствие кислоты: она соединяется со щелочью. Из водяных растворов эта соль кристаллизуется в прозрачных шестигранных призмах желтоватого цвета, легко растворимых в воде. Реакции двойного разложения и даже образования соответствующей кислоты здесь совершенно те же, как и для красной

соли. Если точно так обработывать никкелевую соль, как указано тотчас для кобальтовой соли, то происходит разложение последней. Синеродистый калий сперва осаждает, а потом растворяет синеродистый никкель, но по прибавлении кислоты и после кипячения раствора весь синеродистый никкель разлагается вследствие того, что двойной соли соотвественной красной соли Гмелина никкель не образует. Зависит же это, вероятно, от того, что никкель не так легко образует высшую свою степень окисления и, следовательно, соли подобной соли окиси кобальта, не дает. Это замечается также и в том, что амминачный раствор никкеля не поглощает кислорода, как подобный раствор кобальта.

Для нас особенно важно обратить внимание на то, что кобальт легче образует высшую степень окисления, а именно **окись кобальта** Co^2O^3, чем никкель (как видно из предыдущего), даже и в присутствии хлорноватистой кислоты. Если к раствору соли кобальта подмешать углебаритовой соли и к раствору прибавить избыток хлорноватистой кислоты, или пропускать хлорный газ, то при обыкновенной температуре при взбалтывании выделяется весь кобальт в виде черной окиси кобальта. Реакция весьма понятна: например $2CoSO^4 + ClHO + 2H^2O = Co^2O^3 + 2H^2SO^4 + HCl$. В этих обстоятельствах окись никеля не дает тотчас черной окиси, а — спустя долгое время, и она также выделяется в виде окиси, но во всяком случае после кобальта. Зависит это от относительной трудности дальнейшего окисления закиси никкеля. Но, впрочем, и закись никкеля все-таки может окисляться; если, например, водную закись никкеля взболтать в воде и чрез жидкость пропускать хлорный газ, то образуется хлористый никкель, растворимый в воде, и окись никкеля, нерастворимая в воде, в виде черного осадка: $3NiH^2O^2 + Cl^2 = NiCl^2 + Ni^2O^33H^2O$. Та же окись получается, прибавляя к раствору соли никкеля хлорноватистонатровой соли, смешанной с едкой щелочью. Во всяком случае, в этих обстоятельствах получается гидрат, содержащий, повидимому, 3 пая воды. В этих же обстоятельствах получается и окись кобальта. Обе они черного цвета и обе не имеют способности соединяться с кислотами, по крайней мере окись никкеля до сих пор не соединена ни с одной кислотой, так что представляет свойства перекиси, и действительно, она выделяет кислород со всеми кислотами и вследствие этого-то выделяется в виде осадка в присутствии кислот, с соляной кислотой она дает хлор, совершенно как перекиси. Окись никкеля, растворяясь в едком аммиаке, выделяет азот, причем получается аммиачный раствор закиси никкеля. При накаливании окись никкеля выделяет кислород, образуя закись. Совершенно таковы же свойства и способы образования окиси

кобальта, но только с тем различием, что окись кобальта Co^2O^3 (с водою соединяется в разных пропорциях), образующаяся притом во многих случаях из кобальтиаковых соединений, представляет несколько больше постоянства, чем окись никкеля, и обладает слабыми основными свойствами: так, она растворяется в уксусной кислоте без выделения кислорода. Но обыкновенные кислоты, особенно при нагревании, выделяют кислород, образуя раствор соли закиси кобальта. Присутствие окиси кобальта в растворе солей закиси узнают по бурому цвету раствора и черному осадку, происходящему от прибавления щелочи, а также и по тому, что с соляной кислотой такие растворы выделяют хлор при нагревании. Окись кобальта может быть получена не только вышеописанными способами, но также при нагревании азотнокобальтовой соли, причем остается масса стального цвета, удерживающая некоторые следы азотной кислоты, а при стремлении их выделить накаливанием — она выделяет уже кислород, оставляя соединения окиси с закисью, подобные магнитному железняку.[1]

Окислы кобальта, как мы уже говорили, сплавленные, со стеклом, окрашивают последнее в интенсивный **синий цвет**; при большом количестве окисей получается стекло, совершенно непрозрачное, а только при малом количестве закиси или в тонких слоях оно просвечивает весьма приятным, известным каждому синим цветом. Из окрашенных стекол больше всего употребляются именно эти кобальтовые стекла. Измельченное кобальтовое стекло составляет синюю краску — **лазорь** (шмальта, синька), ныне мало употребимую и замененную при окрашивании тканей и обоев и прочего и в подмесь к белилам, — искусственным ультрамарином и берлинской лазорью. Шмальту употребляют только для окрашивания стекол. Реакция окрашивания стекла кобальтом столь чувствительна, что посредством ее можно легко узнать присутствие малого количества кобальта в его соединениях. Борная и фосфорная соль, сплавленные в ушке (ч. I, стр. 644) паяльной трубки в присутствии кобальтовых соединений,

---

[1] Действие аммиака и аммиачных солей на разные гидраты окиси кобальта, сколько то мне известно, до сих пор мало исследовано. Вероятно при этом образуются разные кобальтиаковые соли. Не исследовано также отношение разных гидратов окиси кобальта к кислотам, может быть одни из гидратов (судя по примеру окисей железа и хрома) будут давать соли, другие же не дадут. Вероятно также, что окись кобальта дает солеобразные соединения с основаниями. Смесь солей закиси кобальта с аммиаком и марганцевокалиевой солью дает кобальтиаки, потому что CoO переводится в Co^2O^3.

также окрашиваются в синий цвет. От никкелевых солей эти последние дают сплавленную массу, в окислительном пламени красноватого, а в восстановительном — черного цвета. Последнее зависит от того, что **никкель легко восстановляется** и черный цвет получает сплавленная масса от выделения в соли металлического порошка. При продолжительном накаливании никкель сплавляется внутри массы соли, а эта последняя обесцвечивается. Кобальт в этом случае не восстановляется, потому что его окислы не так легко отдают свой кислород. От присутствия олова восстановление еще более облегчается. Этим способом пользуются для узнания присутствия и даже приблизительного количественного определения кобальта и никкеля в их рудах. Необходимо заметить, сверх этого, что окись алюминия или глинозем, смоченный раствором азотнокобальтовой соли, при накаливании дает голубую массу, которая окрашена столь ярко, что может служить краскою. Вследствие этого раствор азотнокобальтовой соли употребляется для открытия глинозема в минералах. Должно заметить, что соли магнезии дают при этом розовое окрашивание, а соли цинка — зеленое окрашивание.

Для кобальта известна еще высшая степень соединения, вероятно состава CoO^2 и может быть другая, CoO^3 или Co^3O^5. Обе они в отдельности не получены, а получены в соединениях: первая — в аммиачном соединений, как было описано в оксикобальтиаковых солях, а вторая носит название кобальтовой кислоты. Эта последняя известна в виде соли, получающейся, если низшие окислы кобальта смешать с большим количеством едкого кали и нагревать в серебряном тигле, причем масса буреет и выделяет кристаллическое вещество. При этом поглощается кислород воздуха и образуется, вероятно, перекись калия, и если полученную массу растворять в воде, то избыток едкого кали и перекиси его удаляется и разлагается, в остаются черные ромбические кристаллы с металлическим блеском, растворяющиеся в соляной кислоте с выделением хлора. Они содержат (при 100°) $H^6K^2Co^9O^{19}$ ($= 2H^2O$, $2HKO$, $3Co^3O^5$); это соединение вовсе почти не исследовано.

Кобальт употребляется в виде окиси и шмальты для окрашиваний, а никкель употребляется в практике преимущественно в виде сплавов. Сплавы никкеля характеризуются свойствами, делающими их драгоценными для практики, поэтому получение никкеля, его практическая ценность возрастают, так что открытие никкеля, в недавнее время сделанное на Урале, должно обратить на себя со временем внимание. Из сплавов никкеля особенно замечателен сплав никкеля с железом. В природе такой сплав встречается в **метеорном железе.** Палласовская масса метеорного железа, хранящаяся в Петербургской Академии и выпавшая в Сибири

в прошлом столетии, весит около 50 пудов, содержит на 88% железа около 10% никкеля с небольшой подмесью других металлов. В практике употребляется преимущественно **аргентан,** или мельхиор, **новое серебро,** — сплав, содержащий никкель, медь и цинк в различных пропорциях; но обыкновенно в нем содержится около 50 частей меди, 25 частей цинка и около 25 частей никкеля. Характеризуется этот сплав тем, что имеет белый цвет, свойственный серебру и, подобно последнему металлу, не ржавеет, отчего и составляет металл, заменяющий серебро в большинстве его применения. Сплавы, содержащие, кроме никкеля, серебро, обладают еще в высшей мере свойствами серебра и начинают в последнее время все более и более распространяться; никкелевые сплавы стали уже употребляться и для производства разменной монеты, и если открыты будут богатые месторождения никкеля, то этому металлу предстоит обширное практическое применение как в чистом состоянии, так и в форме сплавов. Они тягучи.

Перейдем теперь к другим аналогам железа, образующим в высших степенях окисления кислоты. **Марганец** принадлежит к числу металлов, весьма распространенных в природе, хотя чаще всего он и встречается в незначительных количествах как подмесь к железным рудам, к магнезиальным и известковым соединениям; во многих минералах магнезия и известь заменяются отчасти изоморфными закисями железа и марганца. Известковый и магнезиальный шпаты, а также и железный шпат встречаются с подмесью марганцового шпата, который является также и в отдельности, хотя не столь часто. Вследствие этого будет понятно, что в почве и золе растений находится обыкновенно хотя незначительное количество марганца. При исследовании минеральных веществ обыкновенно марганец находят вместе с магнезией, потому что, подобно ей, закись марганца в присутствии аммониакальных солей остается в растворе, не осаждаясь реагентами. Способность этой закиси переходить в высшие степени окисления под влиянием щелочи и воздуха или окисляющих веществ дает легкий способ не только открытия марганца в подмеси к магнезии, но и позволяет отделить эти два, сходные между собою основания. Магнезия не способна давать высших степеней окисления, а марганец очень легко их дает. Так, например, в растворе солей закиси марганца *щелочной* раствор хлорноватистонатровой соли производит осадок перекиси марганца: $MnCl^2 + NaClO + 2NaHO = MnO^2 + H^2O + 3NaCl$, тогда как магнезия при этом не изменяется и остается в виде MgO, а образовавшаяся перекись марганца

осаждается. Если при этом от присутствия щелочи окись магния также осаждается, то она может быть растворена *в уксусной кислоте*, в которой перекись марганца не растворяется. Можно также узнать присутствие малых количеств марганца по тому зеленому окрашиванию, которое приобретают щелочи, накаленные с марганцовыми соединениями на воздухе. Это зеленое окрашивание зависит также от способности марганца подвергаться окислению. Его соединения в присутствии щелочей и кислорода дают зеленоватую марганцовистощелочную соль, например: $MnCl^2 + 4KHO + O^2 = K^2MnO^4 + 2KCl + 2H^2O$. Эта **способность окисляться в присутствии щелочей** составляет существенный характер марганца. Немудрено после этого, что марганец в природе встречается именно в состоянии различных окислов, содержащих значительное количество кислорода. Впрочем, руды марганца не так много распространены в отдельности, хотя соединения марганца и находятся почти всюду. Важнейшая руда марганца есть его **перекись**, MnO^2, называемая в минералогии **пиролюзитом**, о ней приходилось говорить несколько раз. Затем марганец встречается в виде окиси, соответствующей магнитному железняку, $MnOMn^2O^3 = Mn^3O^4$, составляющей минерал, известный под названием **гаусманита**. Окись марганца Mn^2O^3 встречается также в природе как безводная, под названием **браунита**, так и водная $Mn^2O^3H^2O$, называемая **манганитом**. Обе последние составляют часто подмеси пиролюзита. Легко понять причину, по которой окись марганца встречается обыкновенно в смеси с перекисью. Оба эти окисла имеют, как увидим далее, сходственный химический характер и образуются единовременно в многих реакциях. Сверх того марганец встречается в природе в виде марганцового шпата или углемарганцовистой соли $MnCO^3$ и в виде **орлеца** или кремнемарганцовистой соли $MnSiO^3$. Заметим, что сернистые соединения марганца не найдены в природе в отдельности. То же должно заметить о хроме, который также встречается только в кислородных рудах, так что и в этом отношении марганец и хром сходны между собой, как никкель с кобальтом; железо, встречающееся в виде сернистых и кислородных руд, занимает и в этом отношении средину между кобальтом и никкелем, с одной стороны, и марганцем и хромом, с другой: оно встречается соединенным и с O, и с S. Марганец образует несколько степеней окисления, как видно уже из предыдущего, но ни одна из встречающихся в природе степеней окисления не дает соответственных прочных солей, и **все окислы марганца, обработан-**

ные кислотами, дают соли, соответствующие низшей степени скисления, а именно, **закиси марганца** MnO. Окись марганца Mn^2O^3 есть основание весьма мало энергическое; правда, в соляной кислоте она растворяется и дает солеобразный темный порошок, но этот последний при слабом нагревании выделяет хлор и дает соль, соответствующую закиси марганца: $Mn^2O^3 + 6HCl = 3H^2O + Mn^2Cl^6$, а эта последняя разлагается на $2MnCl^2 + Cl^2$. Окись марганца вовсе даже неспособна растворяться в серной кислоте и при нагревании с нею выделяет кислород, образуя соль закиси марганца; но смешанная окись Mn^3O^4, соответствующая магнитному железняку, растворяется в серной кислоте, образуя темно-красный раствор, в котором содержатся единовременно соли закиси и окиси. Эта последняя с сернокалиевой солью дает марганцовые квасцы, в которых окись железа заменена изоморфною ей окисью марганца. Но и эти квасцы, как и самый раствор промежуточной окиси в серной кислоте, при слабом нагревании и новом растворении выделяет кислород и оставляет соль закиси марганца. Закись железа легко окисляется солями окиси меди и переходит в соль окиси, то же замечается и для хрома, но закись марганца этим способом не дает окиси. Из этого должно заключить, что окись марганца есть основание чрезвычайно слабое, подобное окиси кобальта и гораздо менее энергичное, чем окись железа, с которой, однако, окись марганца сходна не только по составу, но и по характеру, что явственно из образования марганцовых квасцов. Вот в этом отношении марганец не стоит между железом и хромом, потому что окиси R^2O^3 этих обоих гораздо постояннее, чем Mn^2O^3 и дают легко разные довольно постоянные соли. Перекись марганца еще в меньшей мере обладает основным характером, чем окись марганца, и от присутствия кислот выделяет или кислород, или галоид, образуя так же, как и окись, соли закиси марганца. Впрочем, если перекись марганца облить эфиром и в этот эфирный раствор пропускать хлористоводородный газ, охлаждая смесь, то эфир приобретает зеленый цвет вследствие того, что в нем растворяется соединение, соответственное перекиси марганца $MnCl^4$. Оно, впрочем, очень непостоянно и весьма легко разлагается с выделением хлора. Гораздо более постоянно соответственное фтористое соединение, полученное Никклесом. Во всяком случае, в перекиси марганца не замечается основного характера, сколько-либо развитого, скорее ей свойствен кислотный характер, особенно проявляющийся в упомянутых сейчас MnF^4 и $MnCl^4$.

Если высшие степени окисления марганца окисляются в присутствии щелочей, то происходит перекись, часто содержащая щелочь, например в присутствии кали образуется соединение, содержащее K^2O5MnO^2, указывающее на слабый кислотный характер этого окисла. Строго говоря, MnO^2 имеет характер весьма малоэнергического промежуточного окисла. Может быть, она есть и солеобразное соединение,[1] содержащее $MnOMnO^3$ или $(MnO)^3Mn^2O^7$, но для такого предположения нет твердых оснований, хотя и известно, что $MnCl^2 + KMnO^4$ в присутствии щелочи дают перекись.

Существуют еще более высокие степени окисления марганца, а именно, обладающие ясным кислотным характером. Они соответствуют марганцовистой и марганцовой кислотам и имеют состав MnO^3 и Mn^2O^7. Эти последние при действии кислот, при нагревании в присутствии веществ, которым могут отдавать кислород, отделяют его и переходят сами в закись марганца, а именно в соль закиси марганца, а в других случаях дают MnO^2 или Mn^2O^3. Таким образом, все высшие степени окисления не имеют основного характера, а в присутствии кислот действуют как окислительные вещества, отделяя кислород и превращаясь в соли низшей степени окисления марганца MnO. Вследствие этого **соли закиси марганца** легко получить, и их обыкновенно получают в виде остатка от применения перекиси марганца для получения кислорода и хлора. Для получения кислорода перекись марганца нагревают с серной кислотой: $MnO^2 + H^2SO^4 = MnSO^4 + H^2O + O$; или накаливают перекись марганца при высокой температуре; тогда из нее получается промежуточная окись: $Mn^3O^4 = 3MnO^2 - O^2$, а эта последняя с серною кислотою, как сказано выше, при нагревании также дает серномарганцовистую соль. Для приготовления хлора, перекись марганца или окись марганца (ч. I, стр. 700) нагревают с соляною кислотою и получают в результате хлористый марганец $MnCl^2$. Эти две соли закиси марганца и могут служить примером соединений описываемого основания. Серномарганцовистая соль, получающаяся из обыкновенной перекиси марганца, содержит, обыкновенно, различные подмеси, от большинства которых может быть отделена кристаллизациею, но особенно много в ней, обыкновенно, солей железа, составляющего всегдашнюю подмесь перекиси; кристаллизациею отделения произвести нельзя. Для очищения достаточно часть жидкости смешать с раствором угленатровой соли, тогда двойным разложением в этой части получится осадок углемарганцовистой соли. Этот осадок должно собрать и промыть, а потом при-

[1] Что ясно для ее аналога CrO^2, см. далее.

бавить к остальной массе нечистого раствора серномарганцовистой соли; при нагревании раствора с этим осадком выделяется в осадке все железо в виде окиси. Это зависит от того, что при растворении перекиси марганца в серной кислоте все железо переходит в состояние окиси (так как перекись марганца действует окислительно), а эта последняя, как весьма мало энергическое основание, осаждаемое углеизвестковою и другими сходными с нею солями, осаждается также и углемарганцовистою солью. Только после такого очищения раствор серномарганцовистой соли получается в чистом виде. Если он представляет яркое красное окрашивание, то это зависит от присутствия еще высших степеней окисления марганца, но для разрушения их достаточно раствор прокипятить, тогда кислород от окиси марганца выделится и получится соль закиси марганца. Раствор чистой соли $MnSO^4$ почти бесцветен. Эта соль замечательна по легкости, с какой дает различные степени соединения с водой. Испаряя почти бесцветный раствор **серномарганцовистой соли** при очень низких температурах и охлаждая насыщенный раствор при температуре около 0°, получают кристаллы, содержащие 7 паев кристаллизационной воды, изоморфные с кобальтовою солью и железным купоросом $MnSO^47H^2O$. Эти кристаллы даже при 10° теряют около 5% воды, а при 15° совершенно выветриваются, теряя около 20% воды. Испаряя раствор соли при обыкновенной температуре, но не выше 20°, получают кристаллы, содержащие 5 паев воды, изоморфные с медным купоросом, а при кристаллизации между 20 и 30° получают большие прозрачные призматические кристаллы, содержащие 4 пая воды. Кипящий раствор выделяет также эти кристаллы, вместе с кристаллами, содержащими 3 пая воды, а сплавлением первой соли или кипячением ее со спиртом получают кристаллы, содержащие 2 пая воды. Высушивая же кристаллы соли при температуре около 200°, Грем получил одноводную соль. Этот последний пай воды выделяется так же трудно, как и у всех солей, изоморфных с серномагнезиальною солью. Кристаллы, содержащие значительное количество воды, розового цвета, безводные — бесцветны. Одна часть безводной соли растворяется при 6° в 1.78 части воды, 1 часть водной соли при 6° требует для растворения 0.83, при 10° — 0.79, при 37° — 0.67, при 15° — 1.069, а при 101° — 1.079 части, так что при температуре кипения эта соль растворяется в количестве гораздо меньшем, чем при низших температурах, а потому насыщенный при обыкновенной температуре раствор при кипячении мутится. Нельзя не видеть, что это зависит от изменения соли в самом

растворе, т. е. от образования в растворе разных степеней соединения с водою, что мы знаем и для других солей. Серномарганцовистая соль, будучи сходственна с серномагнезиальной, разлагается, как и эта последняя, при накаливании, но оставляет при этом не закись марганца, а промежуточную окись Mn^3O^4; а с сернощелочными солями дает двойные соли. Замечательно также, что с серноглиноземною солью она образует блестящие, безводные тонкие и лучистые кристаллы, имеющие состав, сходный с составом квасцов, а именно: $MnSO^4Al^2(SO^4)^324H^2O$. Эта соль легко растворяется в воде и найдена в природе.

Хлористый марганец кристаллизуется с 4 паями воды, как соль Fe, а не с 6, как многие сходные соли, например Co, Ca, Mg — 100 частей воды растворяют 38 [частей] безводной соли при температуре 10°, а при 62° растворяют 55 частей соли. Спирт также растворяет хлористый марганец, и спиртовый раствор горит красным пламенем. Эта соль легко образует двойные соли, как и хлористый магний. Она составляет побочный продукт при получении хлора из перекиси марганца и соляной кислоты и может служить для этой же цели, как сказано на стр. 700, ч. I, она может служить для очищения светильного газа (ч. I, стр. 530), для обработки тяжелого шпата (стр. 163) и др. Другие соли закиси марганца не применяются и ничем особенным не замечательны, а потому мы считаем достаточным указать затем общий характер солей закиси марганца, чтобы перейти к самой закиси марганца и к другим соединениям этого металла.

Соли закиси марганца в безводном состоянии бесцветны или слегка окрашены в розовый или желтый цвет, а в водном состоянии имеют **розовый цвет**, однако столь слабый, что растворы солей закиси марганца почти бесцветны. От содержания высших окислов они окрашиваются в более темные цвета. Закись марганца есть основание, недостаточно энергичное для того, чтобы вполне насыщать такие кислоты, как серная, и потому серномарганцовистая соль имеет слабую кислую реакцию. $BaCO^3$ при нагревании, а MgO и без нагревания разлагают соли закиси марганца, но так как сама она трудно раскисляется, то растворы солей ее не выделяют металлического марганца с другими металлами. Из солей этого основания те же соли нерастворимы в воде, как и для закиси железа и магнезии, а потому углещелочные соли производят в солях закиси марганца белый осадок, но осаждается при этом бесцветная $MnCO^3$, а не основная соль. Желтая $K^4FeC^6N^6$ соль дает в солях закиси марганца белый осадок, если не содер-

жится нисколько подмеси железа или высших степеней окисления марганца. В этом осадке будет содержаться $Mn^2FeC^6N^6$. Синеродистый калий производит в солях закиси марганца желтовато-серый осадок MnC^2N^2, растворимый в избытке реагента, причем образуется двойная соль $K^4MnC^6N^6$, соответствующая желтой соли. При испарении этого раствора часть марганца окисляется и осаждается, а в растворе остается соль, соответствующая красной соли Гмелина: $K^3MnC^6N^6$. При испарении этого раствора осаждаются буровато-красные кристаллы этой соли, сходные по характеру с красной солью. Раствор их производит в солях закиси железа осадок светло-голубого цвета, а в солях свинца — бурого цвета, в солях окиси меди — серого цвета, с солями же окиси железа он не дает осадка, как и раствор красной соли. В солях закиси марганца раствор этой соли дает осадок желтовато-красного цвета, содержащий $Mn^5C^{12}N^{12}$, соответствующий турнбульской сини (стр. 295). Сернистый водород не осаждает солей марганца, даже уксусной соли закиси марганца, а сернистый аммоний производит осадок бледнокрасного (так называемого, телесного) цвета. Щавелевая кислота в крепких растворах закиси марганца производит белый осадок C^2MnO^4. Этот осадок, нерастворимый в воде, употребляется для получения самой закиси марганца, потому что при накаливании разлагается, подобно щавелевой кислоте (ч. I, стр. 586), образуя угольную кислоту, окись углерода и закись марганца. При этом **закись марганца** получается в виде зеленого порошка, который, однако, столь легко окисляется, что достаточно прикоснуться к нему накаленным телом, чтобы он загорелся в присутствии воздуха и превратился в красную промежуточную окись Mn^3O^4. Поэтому такой опыт должно производить в трубке без доступа воздуха. Едкое кали или едкий натр в растворе солей закиси марганца производят белый осадок гидрата MnH^2O^2, который, однако, в присутствии воздуха также поглощает весьма быстро кислород и дает бурую, промежуточную окись, или, правильнее сказать, ее гидрат, а потому этим способом закись марганца не может быть получена в чистом виде. Избыток едкой щелочи не растворяет закиси марганца, что не указывает, однако, на более основной характер закиси марганца, сравнительно, например, с ZnO и т. п. Едкий аммиак не вполне осаждает соли закиси марганца, совершенно точно так, как соли магнезии, а в присутствии избытка кислоты или аммиачных солей и вовсе не осаждает, вследствие того, что, как и для магнезии, образуются здесь двойные соли, не осаждаемые аммиаком. Но если гидрат закиси марганца рас-

творим в солях аммиака, как гидрат магнезии (вследствие того, что выделяет аммиак и образует двойную соль), то, в отличие от гидратов цинка и, особенно, окиси меди, он нерастворим в самом аммиаке. Хотя аммиак не действует на двойные аммиачные соли марганца, однако в присутствии его на воздухе происходит осаждение марганца в виде промежуточной окиси Mn^3O^4 (конечно, в виде гидрата). Это указывает уже ясным образом на различие характера марганца от кобальта.

Закись MnO может быть получена не только вышеописанным способом из щавелевомарганцовистой соли, но и из других высших окислов марганца при накаливании их в струе водорода, а также и из углемарганцовой соли в этих обстоятельствах, потому что прямо на воздухе эта последняя соль оставляет закись марганца, легко окисляющуюся и переходящую в промежуточные окислы. Прокаленная в присутствии водорода закись марганца приобретает большую плотность и тогда уже не так легко окисляется. Она может быть даже получена в кристаллическом виде, если при прокаливании углемарганцовистой соли, или какой-либо окиси марганца в струе водорода, пропускать самое небольшое количество сухого хлористоводородного газа. При этом она получается в виде прозрачных изумрудно-зеленых кристаллов правильной системы, но и в этом состоянии она легко растворима в кислотах.[1]

Закись марганца окисляется на воздухе или в присутствии воды, а также и в присутствии щелочей при обыкновенной температуре, дает, как выше упомянуто, промежуточную **красную окись марганца** Mn^3O^4. Эта последняя степень окисления есть самая прочная из всех окислов марганца; она постоянна не только при обыкновенной температуре, но и при высокой, т. е. не поглощает [и] не выделяет кислорода сама по себе. Все высшие степени окисления марганца переходят в нее при накаливании, отделяя кислород, а закись марганца — чрез окисление. В этом виде марганец лучше всего высушивать для определения его количества. Самостоятельных солей эта степень окисления не дает, как и магнитная окись. Ее рассматривают иногда как соединение перекиси марганца с закисью $MnO^2(MnO)^2$, а окись марганца — как соединение тех же степеней окисления по одному паю MnO, MnO^2. Но такое воззре-

[1] Углемарганцовистая соль может дать при накаливании закись марганца и на воздухе, если прибавить к ней некоторое количество нашатыря, который своим водородом действует восстановляющим образом. Сама по себе эта соль на воздухе почти не окисляется.

ние не имеет основания, потому что перекись марганца сама по себе почти не вступает в соединения. Прежде, чем перейти к этой последней, остановимся несколько на получении самого **металлического марганца.**

Уже из того обстоятельства, что при прокаливании в водороде окислы марганца дают не металлический марганец (тогда как, например, окислы никкеля дают металлический никкель), а закись, можно судить о том, что марганец имеет значительное сродство к кислороду, т. е. трудно восстановляется. Для этого, впрочем, достаточно угля и натрия, но требуется высокая температура. Смесь одного из окислов марганца с углем или углеродистыми веществами, в сильном жару, развиваемом коксом при искусственном дутье, дает металлический марганец, даже сплавленный. Так, в первый раз этот металл и был получен Ганом, после того как Потт и, особенно, Шеле в прошлом столетии указали различие марганцовых соединений от железных; прежде их смешивали между собой, отчего даже марганец и получил свое название, его руды считали сходными с магнитными рудами. Для получения марганца окисел его измельчают, смешивают с маслом и сажей и образованную массу сперва прокаливают, чтобы разложить органические вещества, а потом в угольном тигле сильно накаливают. Полученный таким образом марганец содержит, однако, обыкновенно значительное количество кремния, происходящего от тех тиглей, в которых плавится марганец. Такому марганцу приписывают удельный вес 8.0. Он имеет беловато-серый цвет, слабо металлический блеск, и хотя он значительно тверд, но все-таки напилком может быть обрабатываем. В этом состоянии он окисляется на воздухе весьма быстро, ржавеет, превращаясь в черный окисел, разлагает воду при обыкновенной температуре с отделением водорода и весьма быстро производит это разложение при кипячении. Другие наблюдатели, получая марганец иными способами, наблюдали в нем другие свойства. Это различие зависит, вероятно, от тех подмесей, которые растворяются при плавке в марганце. Очень может быть, и даже весьма вероятно, что, кроме кремния, марганец способен растворять еще и уголь, т. е. образовать нечто подобное чугуну, а потому и изменяться в своих свойствах. Девилль получил марганец, подвергая чистую перекись его, смешанную с чистым углем (из жженого сахара) в известковом тигле, сильному накаливанию, до сплавления образовавшегося металла; полученный металл представляет розовый цвет, подобно висмуту и, как он, также хрупок, хотя и чрезвычайно тверд. Он разлагает также воду при обыкновенной тем-

пературе. Но Бруннер получил марганец, имеющий удельный вес около 7.2, весьма слабо разлагающий воду при обыкновенной температуре, не окисляющийся на воздухе, способный принимать блестящую полировку, как сталь, имеющий серый цвет чугуна, очень хрупкий и столь твердый, что чертит сталь и стекло, как алмаз. Для этого Бруннер разлагал фтористый марганец (получаемый в виде растворимого соединения при действии плавиковой кислоты на углемарганцовистую соль) натрием, переслаивая эти вещества в тигле и покрывая уплотненную смесь слоем поваренной соли и плавикового шпата, после чего тигель первоначально нагревался слабо, пока реакция не начиналась, а потом весьма сильно, чтобы сплавить выделившийся металл. Во всяком случае марганец оказывается металлом, легче разлагающим воду, чем железо, никкель и кобальт; он выделяет из кислот водород, как эти последние, и обладает значительною твердостью.

Химический характер марганца и его значение в системе элементов обозначается резко вследствие того, что он дает высшие степени окисления. Притом окисел MnO^2 почти безразличен, а окислы MnO^3 и Mn^2O^7 имеют кислотный характер, как и следует по тому общему представлению о влиянии кислорода на характер окислов, которое выносится из сравнения различных кислородных соединений: высшие степени окисления суть кислоты. Образуя столь **много степеней окисления** и представляя в низшей степени изоморфизм с магнезией, марганец дает в то же время доказательство справедливости тех химических формул, т. е. того атомного состава, который придается многим другим кислородным соединениям. Действительно, в состоянии MnO марганец изоморфен с магнезиею и целым рядом окислов, с нею сходных, что мы видели, описывая серномарганцовистую соль. В состоянии Mn^2O^3 он изоморфен с окисью железа, глиноземом и вообще с окислами R^2O^3, подтверждением чего служит получение марганцовых квасцов. В состоянии перекиси марганец сходен с перекисью бария, свинца и тому подобных, и составлен одинаково с азотноватым окислом, углекислотой и сернистым газом RO^2. Последние имеют кислотный характер вследствие того, что элементы, соединенные в них с кислородом, обладают более ясными кислотными свойствами, чем марганец. Марганцовистый ангидрид MnO^3 в отдельности не получен, но известны соли, соответствующие этой степени окисления, и они, т. е. **соли марганцовистой кислоты, имеют** разительное **сходство с солями серной кислоты,** с которыми представляют и одинаковый атомный состав. Так, марган-

цовистокалиевая соль K^2MnO^4 изоморфна и сходна по реакциям двойного разложения с сернокалиевою солью, марганцовистонатровая соль не только сходна по реакциям, но даже и выделяется в кристаллах, содержащих 10 паев кристаллизационной воды, совершенно как сернонатровая соль. Эта соль так же растворима в воде, как и соответственная соль серной кислоты, однако марганцовистые соли бария и некоторых других оснований в воде нерастворимы, подобно соответственным солям серной кислоты. Этот атомный состав свойствен, как мы видели, и солям железной кислоты, и этот же характер, как увидим вскоре, еще в большей мере свойствен солям хромовой кислоты. Сверх того марганец образует окисел Mn^2O^7, соответствующий **марганцовым солям**, например марганцовокалиевой соли $KMnO^4$, и этому окислу, особенно его солям, **свойствен характер**, чрезвычайно близкий к характеру **хлорной кислоты** и ее **солей**, с которыми они имеют одинаковый атомный состав, например $KClO^4$, и представляют изоморфизм, как то доказали измерения Мичерлиха. Сходство проявляется не только в том, что соответственные соли имеют одинаковую кристаллическую форму, но также в том, что все почти соли марганцовой кислоты растворимы в воде, как и соли хлорной кислоты, а серебряные соли обеих кислот мало растворяются в воде. Даже удельный вес и объем соответственных солей марганцовой и хлорной кислот весьма близки между собой, так, например, хлорнокалиевая соль имеет удельный вес 2.54 и объем ее частиц = 54.6, а удельный вес марганцовокалиевой соли = 2.71, а объем = 58.3. Обе кислоты (марганцовая и хлорная) сами летучи, хотя и содержат много кислорода, почему обе сильно окисляют. Замечательно еще и то обстоятельство, что для марганца, как для хлора и иода, высшая кислота постояннее низшей — столь велик параллелизм этих соединений.

Это сличение ясно показывает, что физический и химический характер соединений определяется преимущественно числом и, если можно так выразиться, состоянием[1] элементов в соединениях, а не качеством эле-

[1] Не употребляю здесь слова «строение», потому что оно уже имеет определенный смысл. Под этим словом подразумевают, если можно так выразиться, известное статическое состояние атомов, проявляющееся и в реакциях, т. е. известное положение друг к другу атомов в частице. Под словами «состояние элементов» я желаю выразить совокупность условий, в каких находится атом, т. е. и его положение в отношении к другим и его род движения. Шпату и арагониту мы не имеем права придать различное строение, но несомненно, что состояние атомов в них неодинаково. В частном примере $KClO^4$ и $KMnO^4$ должно представить не только соединениями, в которых отношение и положение хлора и марганца к кисло-

ментов в отдельности, потому что марганец по своему характеру в отдельности представляет вполне металл, сходный с описанными ранее, и потому можно было бы ожидать только одного подобия его с железом, магнием и сходными с ними, но отнюдь не аналогии между его соединениями и соединениями серы и хлора, не имеющих металлических свойств. Резкий металл в низших степенях окисления, марганец сделался бы металлоидом в высших степенях окисления. Это тем разительнее, что марганец в то же время сам способен соединяться и с серой, и с хлором и потому, придерживаясь того мнения (ч. I, стр. 278 и др.), что химические соединения определяются полярным различием соединяющихся веществ, нельзя было бы никак ожидать сходства, ясно проявляющегося в марганце, с одной стороны, — с Na, Ca, Mg, а с другой, — с S, Cl. Приведенные факты по своему существу и по своему влиянию на ход химических представлений аналогичны с тем замещением водорода хлором, которое называется металепсией, которая столь много влияла на развитие химии. Хлор и водород также могут соединяться между собой и в то же время заменять друг друга, не изменяя основного характера, а в других случаях определять весьма значительную разность свойств. Так точно марганец и хлор способны взаимно соединяться, способны и заменять друг друга, а в других случаях — определять значительные разницы в свойствах своих соединений. Можно поэтому даже представить себе, что в хлорной кислоте хлор имеет металлический характер, так как он заменяет марганец, а этот последний способен заменять водород. Но здесь мы встречаемся с другим еще более важным обстоятельством: атом хлора заменяет атом водорода и атом марганца; можно было бы думать, что атом марганца будет заменять атом водорода. Но таких-то соединений ($Mn^2O — H^2O$, $MnCl — HCl$, $MnNO^3 — HNO^3$) марганец именно и не образует: в закиси и ее солях марганец заменяет 2 пая водорода, воды и кислоты ($MnCl^2 — H^2Cl^2$, $MnO — H^2O$, $MnSO^4 — H^2SO^4$); в это же время атом марганца соединяется с 2 паями хлора, а потому его должно считать элементом двуатомным, а между тем он заменяет и 1 атом хлора, следовательно действует, как элемент одноатомный. Содержа в перекиси марганца 2 пая

роду и калию одинаковы, но и формы движений соответственных атомов в частице одинаковы, хотя в других случаях между марганцовыми и хлорными соединениями нет этого сходства. Вот факт, уясняющий, по моему мнению, эти сложные отношения; объем атома хлора (27) гораздо более, чем марганца (= 7; ср. стр. 237 и 299), а между тем объем хлорнокалиевой соли (54.6) меньше, чем марганцовокалиевой соли (58.3). Значит, свободный марганец и свободный хлор иначе относятся к названным солям, — отдельные простые тела весьма различны, а их соединения аналогичны. Таково же отношение хрома и серы, серы и угля и целого ряда других подобных аналогов. При образовании хлорнокалиевой соли произошло общее значительное сжатие, потому что уже калий занимает объем 45 да хлор 27, а кислорода по крайней мере объем 55—39 = 16 (объем $KClO^4 — KCl$), а потому сумма объемов по крайней мере 89, а происшедший объем = 55. В то же время атомы каждого отдельного элемента раздвинулись (стр. 199 и 237), пришли в напряженное состояние, образовав эту непостоянную соль. Раздвигание атомов марганца, когда он дал марганцовокалиевую соль, еще больше, а сжатие, происшедшее со всей массой элементов, здесь меньше, чем в предшествующем примере. Оттого-то неодинаковые, неаналогические элементы могли дать сходные соединения. Раздвинутые друг от друга атомы марганца могли уподобиться по своему влиянию атомам хлора.

кислорода, он реагирует, как элемент четырехатомный, подобно углероду и олову, а в солях марганцовистой кислоты он действует, как сера, которую всего скорее можно считать, как элемент шестиатомный. Поэтому этот элемент можно считать единовременно и одноатомным в солях марганцовой кислоты, и двуатомным в солях закиси марганца, и, пожалуй, трехатомным в окиси Mn^2O^3, и четырехатомным в перекиси, и шестиатомным в марганцовистой кислоте. Из всего этого можно вывести несомненное заключение о том, что установить атомность элемента, т. е. определить количество сродств, которыми он обладает, и тем предугадать его определенные аналогии, — не только невозможно, но, вероятно, и совершенно ошибочно. Многочисленные примеры ясно показывают, что аналогии элементов проявляются иногда в немногих только соединениях их; при одинаковом численном атомном составе можно уже всегда ожидать аналогии свойств, изоморфизма и других видов сходства в свойствах и изменениях, хотя, конечно, не всегда аналогические по составу соединения имеют и аналогические реакции.

Перекись марганца MnO^2 может быть получена из солей закиси марганца действием окислительных веществ. Если гидрат закиси марганца, или углемарганцовистую соль взболтать в воде и в эту воду пропускать хлор, то не образуется хлорноватистомарганцовистой соли, как при некоторых других окислах, а происходит перекись марганца: $2MnH^2O^2 + Cl^2 = MnCl^2 + MnO^2H^2O + H^2O$. Вследствие того же самого, хлорноватистые соли в присутствии щелочей и уксусной кислоты дают в растворе солей закиси марганца гидрат перекиси марганца, как было выше указано. Азотная соль закиси марганца при накаливании до 200° также оставляет, по указаниям Девиля, перекись марганца. Раммельсберг получил ее, испаряя бромноватомарганцовую соль, причем, как и в предыдущей реакции, кислород разлагающейся кислоты присоединяется к закиси марганца. Красная окись марганца при действии крепкой азотной кислоты, по показаниям Бертье, образует также гидрат перекиси марганца $(MnO^2)^4H^2O$. Он получается также из марганцовистых и марганцовых щелочных солей, когда эти последние разлагаются или в присутствии малого количества кислот, разведенных водою, причем выделяется кислород и осаждается гидрат перекиси, или когда эти высшие степени окисления отдают часть своего кислорода окисляющим веществам, в особенности углеродистым, т. е. органическим и в присутствии щелочей. Так, большинство углеродистых водородов непосредственно окисляется в присутствии щелочей марганцовой солью, образуя перекись марганца. Так, например, ацетилен C^2H^2 поглощается щелочным раствором марганцовокалиевой соли и дает щавелевую кислоту и перекись марганца по уравнению: $3C^2H^2 + 8KMnO^4 = 3C^2K^2O^4 + 8MnO^2 + 2KHO + 2H^2O$ (все в виде гидратов, MnO^2 в осадке). Когда перекись марганца выделяется в присутствии щелочей, тогда она увлекает часть их и, повидимому, даже образует определенное соединение состава $K^2Mn^5O^{11}$, что показывает отчасти хотя и слабо развитый кислотный характер перекиси марганца. Но этой последней нельзя приписывать в действительности ни основного, ни кислотного характера, потому что прочных соляных соединений она не дает и под влиянием кислот переходит в соединение закиси, а под влиянием щелочей в присутствии окисляющих веществ — в соединение кислот марганца.

Перекись марганца в природе встречается кристаллическая, искусственно вышеприведенными реакциями получаемая в аморфном виде, во всяком случае черного цвета, ее порошок также черного цвета. Ее разложение в жару и под влиянием кислот отчасти мы уже знаем; повторим, впрочем, что с галоидными кислотами она выделяет галоиды,

с серною кислотою на холоду не реагирует, а при нагревании[1] выделяет половину кислорода; с смеси с ней служит отличным окисляющим средством, действующим на бо́льшую часть веществ, способных окисляться в водяном растворе. Азотная кислота почти не действует на перекись марганца, а такие кислоты, как щавелевая, способные окисляться, при нагревании с нею подвергаются окислению, образуя угольную кислоту. Уксусная кислота, разведенная водою, вовсе на нее не действует. Главным отличием ее от окиси марганца, водной и безводной, служит действие серной кислоты, которая не изменяет даже при нагревании окиси марганца (порошок окиси бурого цвета).[2] Природная носит название пиролюзита вследствие того, что подмесь перекиси марганца к стеклу уничтожает его зеленый цвет. Зеленый цвет стекла зависит от того, что в нем находится закись железа, перекись марганца, как окисляющее вещество, переводит закись в окись, весьма слабо окрашивающую стекло, и сама в то же время раскисляется в закись марганца, которая сообщает стеклу только слабый аметистовый оттенок. У нас, в России, перекись марганца найдена только на Кавказе и та почти не вырабатывается, а привозится к нам из Западной Европы, где добывается во многих местах, а именно во Франции около Макона, в Богемии, а преимущественно в Саксонии. В продаже ее обыкновенно называют просто марганцем или же черным марганцем. Достоинство продажного марганца определяется количеством перекиси, находящейся в нем. Это последнее можно узнать, определив количество хлора, развиваемого данным количеством руды. Для этого пробу марганца обливают соляною кислотою в реторте и нагревают, пропуская развивающийся хлор в раствор иодистого калия: хлор вытесняет иод, а количество иода определить уже легко, как было указано в первой части, на стр. 764.

Если перекись марганца или какую-либо низшую степень окисления марганца накаливать со щелочью в присутствии воздуха, то, как мы уже знаем (ч. I, стр. 231), эта смесь поглощает из воздуха кислород, образуя марганцовистощелочную соль зеленого цвета: $2KHO + MnO^2 + O = K^2MnO^4 + H^2O$. При накаливании выделяется действительно водяной пар; если бы он не выделялся, то, как мы знаем, поглощения кислорода не было бы.[3] Если вместо накаливания на воздухе, причем медленно поглощается кислород, прибавить к смеси щелочей с перекисью марганца

---

[1] Искусственная перекись марганца с крепкою серною кислотою при нагревании сперва дает кислород, потом при 110—130° перестает его выделять и образует зеленую соль окиси марганца $(Mn^2(SO^4)^3$, как показали Гесс и Кариус. Разбавленная водой эта соль выделяет водную окись, которая в серной кислоте не растворяется, а при нагревании с ней дает соль закиси и кислород.

[2] Красная окись дает смесь солей закиси и окиси.

[3] Может быть это-то выделение воды и заставляет Шёнебейна считать, что в марганцовистокалиевой соли находится соединение перекиси марганца с перекисью калия $K^2O^2MnO^2$. Но такое воззрение, так же как и упомянутое на стр. 315, 321, не имеет строгих оснований, потому что в перекиси марганца не замечается развитой способности к соединениям.

бертолетовой соли или селитры, то окисление будет совершаться, конечно, еще быстрее и этим способом можно приготовить **марганцовистокалиевую соль** K^2MnO^4 даже в горну, накаливая смесь солей до сплавления. Получающаяся масса при растворении в малом количестве воды дает темнозеленый раствор, который при испарении под колоколом воздушного насоса над серной кислотой выделяет зеленые кристаллы такой же точно кристаллической формы, какая свойственна и сернокалиевой соли, т. е. в форме шестигранных призм и пирамид. При новом растворении в воде состав кристаллов не изменяется, если взята будет совершенно чистая вода, лишенная растворенного в ней воздуха и не содержащая угольной кислоты. В присутствии же кислот, даже очень слабых, раствор этой соли изменяет свой цвет и становится красным, выделяя перекись марганца. Такое же разложение происходит при нагревании с водою, а при разбавлении большим количеством некипяченой воды перекиси марганца не выделяется, а раствор все-таки становится красным. Такая перемена цвета зависит от того, что марганцовистокалиевая соль, раствор которой имеет зеленый цвет, превращается в марганцовокалиевую соль, раствор которой красного цвета. Под влиянием кислот и большого количества воды, реакция такого распадения выражается следующим образом: $3K^2MnO^4 + 2H^2O = 2KMnO^4 + MnO^2 + 4KHO$. Когда находится свободная кислота в малом количестве, то она соединяется с освобождающейся при этом щелочью. Если кислота будет находиться в большом количестве и разложение будет сопровождаться нагреванием, то и перекись марганца, и марганцовокалиевая соль разложатся, образуя соль закиси марганца. Совершенно то же самое распадение, которое происходит при действии кислот, совершается и при действии серномагнезиальной соли, которая, как мы видели (стр. 139), во многих случаях реагирует как кислота. Когда на раствор марганцовистокалиевой соли действует вода, содержащая растворенный кислород воздуха, то этот последний непосредственно присоединяется к марганцовистокалиевой соли и образует марганцовокалиевую соль без выделения перекиси марганца: $2K^2MnO^4 + O + H^2O = 2KMnO^4 + 2KHO$. Таким образом, раствор марганцовистокалиевой соли подвергается весьма характеристическому изменению в цвете, переходит из зеленого в красный под влияниями весьма незначительными, отчего и получила эта соль название **минерального хамелеона.** Под этим именем знали ее уже в давнее время, но только благодаря исследованиям Шевилле

и Эдвардса, Мичерлиха и Форхаммера стало возможным точное объяснение изменений, происходящих при этом. Изменчивость в цвете марганцовистокалиевой соли зависит, значит, от ее малого постоянства и от распадения на два других марганцовых соединения, высшее и низшее: $3MnO^3 = Mn^2O^7 + MnO^2$.[1] Непостоянство соли доказывается тем, что органические вещества раскисляют ее, образуя перекись марганца и щелочь, так что, например, раствор этой соли нельзя процеживать чрез бумагу; присутствие избытка щелочей увеличивает постоянство этой соли, при нагревании она распадается в присутствии воды с выделением кислорода. Из предыдущего будет понятно, почему не получена до сих пор сама марганцовистая кислота: каждый раз, когда стремятся ее выделить посредством кислоты, она превращается в марганцовую кислоту, которая гораздо более постоянна, хотя содержит и больше кислорода, что подобно тому постоянству, которое мы знаем для высших кислот хлора. Двойными разложениями весьма легко получаются другие соли марганцовистой кислоты. Баритовая соль марганцовистой кислоты получается в виде нерастворимого зеленого порошка многими способами (предложена как краска), например, прокаливая смесь едкого барита с перекисью марганца на воздухе, или сплавляя бертолетову соль с едким баритом и перекисью марганца и промывая полученную массу после того водой.[2]

Из предыдущего понятен способ получения **марганцовокалиевой соли** $KMnO^4$. Существует много рецептов для получения этого вещества, так как оно приготовляется и для технического, и для лабораторного употребления в настоящее время в значительных количествах. Но существо способов приготовления во всяком случае одно и то же: сперва накаливают щелочную смесь с какой-либо окисью марганца (даже с водною закисью марганца, которую можно получить из хлористого марганца) в присутствии воздуха или окисляющего вещества (для скорости — с бертолетовою солью), полученную массу обрабатывают водой и нагревают, причем осаждается перекись марганца, а в растворе остается марганцовокалиевая соль. Этот раствор можно уже кипятить, так как в жидкости будет находиться свободная щелочь, но до

[1] Такой способ изображения будет выражать факт разложения в самой отвлеченной форме, в действительности реакция совершается в присутствии оснований, т. е. в солях, в присутствии воды и т. д.

[2] По показаниям некоторых, марганцовая кислота, смешанная с избытком баритовой воды, выделяет марганцовистобаритовую соль в хорошо образованных кристаллах, т. е. происходит раскисление.

окончательного испарения всей воды раствор доводить не следует, потому что крепкий раствор, как твердая соль, при нагревании разлагается. Окончательное испарение раствора должно производить под колоколом воздушного насоса. Марганцовокалиевая соль выделяется в отлично образованных, длинных призматических кристаллах, просвечивающих красным цветом, а блестящих зеленым металлическим цветом. Нередко в практике кали заменяют натром, даже и другими щелочными основаниями, но ни одна соль марганцовой кислоты столь хорошо не кристаллизуется, как соль калия, и поэтому в химической практике употребляют исключительно эту соль. Нередко, однако, употребляют не испаренный, а непосредственно образовавшийся красный раствор этой соли, который тогда содержит значительный избыток щелочей, что нужно принимать во внимание при его применении. Одна часть кристаллической соли растворяется в 15 частях воды при обыкновенной температуре. Раствор этой соли имеет чрезвычайно интензивный **красный цвет**, столь резкий, что при громадном разбавлении водою он еще явственно заметен. Замечательно разложение, к которому способна эта соль во многих случаях. В твердом состоянии она разлагается при накаливании, оставляя красную окись марганца и едкое кали с выделением кислорода. Раствор этой соли с избытком продажных нечистых щелочей обыкновенно приобретает зеленый цвет. Причину этого должно приписывать тому, что образуется марганцовистощелочная соль, причем часть кислорода переходит к веществам, примешанным к щелочи, но не передается самой щелочи, потому что чистые растворы щелочей не производят изменений в цвете, даже при кипячении и испарении. Множество веществ разлагает марганцовокалиевую соль, восстановляя марганец в перекись марганца; так действуют органические вещества, окисляющиеся при этом на счет части кислорода марганцовой соли. Так, раствор сахара разлагает на холоду раствор марганцовокалиевой соли. В малом количестве восстановление ведет к образованию марганцовистой соли, если будет прибавлен избыток щелочей, потому что $2KMnO^4 + 2KHO = O + 2K^2MnO^4 + H^2O$, от чего красная жидкость вновь становится зеленою. При значительном количестве сахара и более продолжительном действии раствор становится бурым и выделяет или перекись марганца, или даже окись. При взбалтывании раствора марганцовокалиевой соли, смешанной со щелочью, с большим количеством органических веществ происходит также окисление, обыкновенно с выделением

тепла и перекиси марганца. В этом случае окислительным образом действуют 3 из 8 паев кислорода соли: $2KMnO^4 = K^2O + 2MnO^2 + O^3$. Часть освобождающейся щелочи входит, как сказано выше, в соединение с перекисью марганца, а другая часть обыкновенно соединяется с окисляемым веществом, потому что это последнее чаще всего с избытком щелочей дает кислотное соединение. Раствор иодистого калия действует подобным же образом на марганцовокалиевую соль, превращаясь в иодноватокалиевую соль на счет тех 3 паев кислорода, которые выделяются этой солью. Смесь кристаллической марганцовокалиевой соли с фосфором и серой воспламеняется при трении и ударе, смесь с углем загорается только при нагревании, но не при ударе. При нагревании соли с мышьяком, сурьмой и многими металлами, также и с низшими степенями окисления, — происходит окисление, сопровождающееся иногда и воспламенением. Непостоянство соли проявляется также и в том, что раствор ее, выставленный на действие света, разлагается (может быть, вследствие присутствия посторонних веществ), осаждая на стенках сосуда перекись марганца. Оттого окислительная способность раствора со временем уменьшается.[1] После этих замечаний о реакциях марганцовокалиевой соли будет понятна применимость ее в множестве случаев окисления. Но прежде чем описывать их и этим дополнить характеристику ее, необходимо остановиться над действием кислот на марганцовокалиевую соль, тем более, что **в присутствии кислот** эта соль **действует окислительным образом** еще энергичнее, чем в присутствии щелочей. Во всяком случае, при этом она

---

[1] Раствор марганцовокалиевой соли, как сказано было на стр. 85, представляет отличный пример явления поглощенного спектра. Если свет, проходя чрез этот раствор, теряет в нем (если можно так выразиться) часть лучей, то это отчасти объясняется тем разложением, которое при этом происходит. Не должно, впрочем, думать, чтобы всегда, когда происходит поглощение света, совершалось некоторое химическое изменение, как можно представить себе из некоторых примеров химического действия света. Это совершенно подобно тому, что при нагревании всякое тело поглощает некоторое количество тепла; но в иных случаях это тепло расходуется для разложения, в других — только для одного перемещения частей, для увеличения напряжения колебаний и тому подобного, без перемены химического состава вещества. Заметим здесь сверх того, что слабый раствор марганцовокалиевой соли образует с солями никкеля бесцветный раствор, потому что зеленый цвет раствора никкеля составляет дополнительный цвет красному. Такой обесцвеченный раствор, содержащий много никкеля и мало марганцовой соли, разлагается со временем, выделяя осадок и приобретая вновь зеленый цвет, свойственный соли никкеля, как показали мне недавние опыты.

выделяет больше кислорода, а именно не $^3/_8$, как в присутствии щелочей, а $^5/_8$, потому что в первом случае образует перекись марганца, а во втором — закись, а именно соль закиси марганца. Так, например, в присутствии избытка серной кислоты разложение совершается следующим образом: $2KMnO^4 + 3H^2SO^4 = K^2SO^4 + 2MnSO^4 + 3H^2O + O^5$. Такое разложение, однако, не совершается прямо при смешении раствора соли с серною кислотою, даже кристаллы соли растворяются в купоросном масле без выделения кислорода, и такой раствор только со временем, мало-помалу разлагается. Зависит это от того, что серная кислота освобождает из марганцовой соли марганцовую кислоту, о которой мы будем тотчас говорить. Но если в присутствии кислот и марганцовой соли будет находиться вещество, способное поглощать кислород, например, способное переходить в высшую степень окисления, то такое восстановление марганцовой кислоты в закись марганца совершается иногда прямо, при одном смешивании, что замечается чрезвычайно явственно, потому что раствор марганцовокалиевой соли красного цвета, а раствор происходящей соли закиси марганца почти бесцветен. Такое явление совершается в присутствии множества низших степеней окисления, в особенности взятых в растворе. Так, например, азотистая кислота и ее соли превращаются в азотную кислоту, обесцвечивая кислый раствор марганцовой соли.[1] Сернистый газ SO^2 и соли, ему соответствующие, тотчас обесцвечивают марганцовокалиевую соль, образуя серную кислоту. Так же точно действуют соли закиси железа и вообще соли низших степеней окисления, способные подвергаться окислению в растворах. Сернистый водород также окисляется в серную кислоту, даже ртуть окисляется на счет марганцовой кислоты и обесцвечивает ее раствор, превращаясь в окись ртути. Реакции эти столь явственны и так легко могут быть прослежены до конца, что посредством марганцовой соли легко можно даже определить количество окисляющегося вещества, находящегося в растворе. Особенно замечательно в этом отношении определение железа, находящегося в состоянии закиси; к раствору его прибавляют значительное количество серной кислоты (стр. 279) и приливают из бюретки (т. е. трубки с делениями) раствора марганцовокалиевой соли до тех пор, пока жидкость не окрасится

[1] Щелочный раствор марганцовой соли поглощает окись азота, образуя также азотную кислоту. Реакция марганцовокалиевой соли с азотистой кислотой составляет лучшее средство для определения количества этой последней.

в слабый розовый цвет. Первые порции прилитой соли тотчас обесцвечиваются, потому что закись железа переходит в окись, а остающееся красное окрашивание наступает только тогда, когда в жидкости не находится уже ни малейших следов закиси железа, что легко узнать по реакциям (стр. 296), ей свойственным. Если один раз взять отвешенное количество железа или соли его закиси превратить его в соль закиси,[1] и узнать, какое количество раствора марганцовой соли идет для полного окисления взятого количества железа, то в другой раз, взявши неизвестное количество железа и узнавши, сколько израсходовано для окисления его того же раствора марганцовой соли, легко определить это неизвестное количество железа. Этот способ, данный Маргеритом, составляет весьма важное аналитическое средство, позволяющее чрезвычайно быстро определять количество железа, притом не отделяя его от таких окислов, которые неспособны к дальнейшему окислению, каковы, например, окислы цинка, глинозем, известь и т. п. Конечно, требуется, чтобы при этом в жидкости, содержащей закись железа, не было других веществ, способных окисляться так же, как и она, и притом, чтобы в жидкости был большой избыток серной кислоты. Нужна именно серная кислота, потому что малоэнергические органические кислоты сами способны окисляться на счет перекиси марганца, азотная кислота сама действует окислительно, а соляная кислота, реагируя с марганцовокалиевой солью, дает хлор, часть которого может удалиться из жидкости: $KMnO^4 + 8HCl = KCl + MnCl^2 + 4H^2O + 5Cl$. Впрочем, если жидкость будет значительно разбавлена водой и при окончании реакции нагрета, то хлор подействует так же окислительно, как марганцовая кислота. Установив посредством железа титр (т. е. узнавши количество окисляющего вещества в данном объеме или весе раствора), можно тем же раствором пользоваться и для определения количеств других веществ, способных окисляться.

Если в чистой серной кислоте растворить марганцовокалиевую соль без повышения температуры, то получается зеленовато-желтый раствор, который при нагревании до 60° выделяет фиолетовые пары, чрезвычайно сходные с парами иода по цвету. Эти пары при сгущении дают жидкость зеленоватого цвета, не содержащую серной кислоты, а состоящую

[1] Берут часто двойную серноаммиачную соль, а лучше, мне кажется, отвешивать чистые железные квасцы, растворить в воде и восстановить в растворе окись в закись цинком.

из улетучившейся марганцовой кислоты. Неизвестно, впрочем, гидрат ли это $HMnO^4$ или ангидрид Mn^2O^7, потому что сухой не получен, притом этим способом невозможно приготовить значительное количество кислоты. Накопляясь в значительной массе, она разлагается со взрывом, выделяя кислород и оставляя красную окись марганца. Если к раствору твердой марганцовой соли в серной кислоте прибавить воды в самом малом количестве, то всплывают маслянистые зеленоватые капли, имеющие металлический блеск и способные затвердевать. Они состоят также из марганцовой кислоты. Марганцовобаритовая соль при действии слабой серной кислоты дает раствор той же самой кислоты, а такая соль барита может быть приготовлена, действуя $BaCl^2$ на малорастворимую марганцовосеребряную соль $AgMnO^4$, осаждающуюся при смешении крепкого раствора калиевой соли с азотносеребряной. Серебряная соль при действии хлористого бария образует баритовую соль, а эта последняя с серною кислотою дает самую марганцовую кислоту.[1]

Раствор ее образует яркокрасную жидкость, просвечивающую темнофиолетовым цветом, если раствор густ; слабый раствор окрашен в красный цвет, совершенно сходный с цветом раствора калиевой соли. От действия света он выделяет перекись марганца, так же как и при нагревании выше 60°, и тем скорее, чем разбавленнее раствор. Окислительная способность его проявляется, как сказано выше, во множестве случаев. Даже водородный газ поглощается раствором марганцовой кислоты (?); уголь и сера также окисляются ею, как марганцовокалиевою солью.[2] Мелкоизмельченная платина тотчас разлагает марганцовую кислоту. С иодистым калием она выделяет иод (который потом может окисляться в иодноватую кислоту), так что марганцовая кислота представляет явственное сходство с перекисью водорода. Это, однако, не может служить поводом к допущению в ней присутствия перекиси водорода или тому подобного, потому что и другие окисляющие вещества часто реагируют сходно с ней. Достаточно припомнить, что соли окиси меди с KJ выделяют иод. Насыщенная основаниями, она образует вновь соли марганцовой кислоты, которые все в воде растворимы, а наименее

---

[1] Перекись свинца в присутствии серной кислоты и серномарганцовистой соли образует также в растворе марганцовую кислоту.

[2] Этим можно пользоваться для анализа пороха, который при обработке посредством раствора марганцовокалиевой соли переводит всю серу в серную кислоту, а весь уголь пороха в угольную кислоту.

растворимая есть соль серебра. Только аммиак не образует соответственной соли, потому что марганцовою кислотою окисляется, образуя азот. Не дает она также солей с низшими степенями окисления, потому что переводит их в высшие. Окислительное действие марганцовой кислоты в крепком растворе может сопровождаться и воспламенением, которое в таком случае ведет к образованию фиолетовых паров марганцовой кислоты; так, крепкий раствор ее воспламеняется с бумагою и спиртом, с сернистощелочными солями, с жирами и т. п.

Окислительные свойства марганцовой кислоты и марганцовых солей заставляют употреблять их не только для химических исследований, но для многих практических целей, так что в настоящее время приготовляется уже значительная масса марганцовокалиевой и марганцовонатровой солей. Окислительная способность их позволяет употреблять их для беления тканей, которые должны быть потом обработаны слабою серною кислотою, чтобы удалить оседающие на ткани низшие окислы марганца. Особенно значительное количество этой соли употребляют для дезинфекции (ч. I, стр. 110, 384) и для разложения органических веществ, подмешанных к воде. Дезинфицирующая способность этой соли особенно важна в том отношении, что эта соль мало ядовита, не выделяет вредных паров, а действует, между тем, как хлор, правда, только на вещества, непосредственно приведенные с нею в прикосновение. Многие органические вещества могут быть очищаемы посредством этой соли от подмесей, например при взбалтывании с раствором этой соли очищаются от многих подмесей, способствующих их изменению. В химической практике она составляет в то же время весьма важный реагент для окисления многих веществ; так, азотистую кислоту, соли закиси железа и многие тому подобные низшие степени окисления легко узнать по тому обесцвечиванию, которое производят они на раствор марганцовой соли, с ее помощью соли закиси кобальта с NH^3 переводятся в кобальтиаки, и т. п.

Хотя марганец и образует две кислоты, но обе они, как видно из предыдущего, мало прочны, в особенности в отдельном состоянии, однако, во всяком случае, они несравненно более прочны, чем железная кислота. **Хром**, сходный с железом и марганцом по способности окисляться и давать закись, окись и кислоту, образует притом весьма прочную кислоту, хромовую.[1]

Это уже видно из того, что в природе находится, так называемая, красная свинцовая руда, это есть хромосвинцовая соль $PbCrO^4$. Исследуя эту соль, в конце прошлого столетия французский химик Вокелен получил хромовые соединения в первый раз. Элемент, находящийся в этой соли, он

[1] Судя по составу ее ангидрида CrO^3 и по тому, что существует, вероятно, Cr^2O^7, ее должно бы назвать хромистою, а не хромовою, как MnO^3, но тогда и железную кислоту следовало бы назвать — железистою.

назвал *хромом* (от греческого слова — краска), потому что все соединения его окрашены яркими цветами, преимущественно желтым, красным, зеленым и синим. Но красная свинцовая руда есть редкий минерал, встречающийся на Урале да еще в немногих других местностях. В малом количестве хром в виде своей окиси Cr^2O^3 составляет красящее начало многих минералов, даже серпентинов, или змеевиков, составляющих горную породу. Впрочем, распространение хрома гораздо более ограничено, чем марганца. Главную руду, из которой в настоящее время вырабатываются большие количества хромовых соединений, составляет **хромистый железняк**, находящийся в больших количествах на Урале и оттуда вывозимый даже в Западную Европу, а также встречающийся в Америке, Швеции, Франции и других местах; на берегах Волги также найден хромистый железняк. Это есть магнитный железняк, в котором окись железа замещена окисью хрома, т. е. состав его $FeOCr^2O^3$.

Хромистый железняк встречается иногда большими сплошными массами, кристаллизуется октаэдрами, удельный вес 4.4, имеет весьма слабый металлический блеск, серо-черного цвета, дает бурый порошок; хотя составлен, как магнитная окись, но не имеет магнитных свойств и разве потому обладает ими в малой степени, что содержит отчасти изоморфное замещение окиси хрома окисью железа и другими, соответственными окислами.[1] Кислоты на него действуют очень слабо, но при сплавлении с кислою сернокалиевою солью (стр. 63) он дает массу, в воде растворимую и содержащую, кроме сернокалиевой соли, железный купорос и соль окиси хрома. В технике, впрочем, переработка хромистого железняка производится преимущественно для получения солей хромовой кислоты, а не окиси хрома, а потому мы проследим историю этого элемента, начиная с хромовой кислоты, а именно с обработки железняка на **двухромовокалиевую соль, или хромпик** $K^2Cr^2O^7$, как обыкновеннейшую соль хромовой кислоты. Должно заметить, что окисел хрома, соответствующий солям хромовой кислоты, т. е. хромовый ангидрид CrO^3, может быть легко получен в безводном состоянии, не только в водяном растворе, и сохраняется неопределенно

[1] Здесь говорится о деятельном, если можно так выразиться, магнетизме, каким обладает, например, магнитный железняк. Пассивный или возбуждаемый другим магнитом (или током?) магнетизм свойственен, повидимому, всем элементам железного ряда и всем почти их соединениям, как о том известно по исследованиям Фарадея, Плюккера, Беккереля и Видемана и о чем будет далее речь.

долгое время без всякого изменения и только восстановляющими веществами переводится в низшие степени окисления. Соли хромовой кислоты хотя и действуют окислительно, но отличаются также постоянством и в то же время способностью легко давать безводные соли, содержащие на 1 пай основания 1, 2 и даже 3 пая ангидрида. Так, из солей калия известна средняя или желтая хромовокалиевая соль K^2CrO^4, соответствующая и вполне изоморфная с сернокалиевою солью, легко образующая с ней изоморфные смеси и потому неудобная для фабрикации, при которой приходится выделять соль из смеси, содержащей серную кислоту. Так как в присутствии некоторого избытка кислот, основания легко дают двухромовые соли, то и стараются получить такую двухромовую соль, которая уже не изоморфна с сернопоташными солями,[1] а потому фабрикуется преимущественно эта последняя соль, тем более, что в ней более элементов хромовой кислоты, чем в средней соли. Для этой фабрикации употребляется исключительно хромистый железняк. Первоначально его тщательно сортируют, потом измельчают в весьма тонкий порошок, что необходимо для возможно скорого и полного действия как в этом случае, так и во всех подобных случаях, когда нерастворимое вещество желают заставить быстро реагировать на раствор или сплавленную массу. Измельченный хромистый железняк при накаливании со щелочью поглощает кислород едва ли еще легче, чем смесь окислов марганца со щелочью. Поглощение это определяется присутствием окиси хрома, которая, окисляясь, переходит в хромовый ангидрид, соединяющийся со щелочью. По мере окисления и образования хромовой соли масса окрашивается *в желтый цвет*. Железо при этом также окисляется, но не дает железной кислоты, потому что способность хрома к окислению несравненно более велика, чем способность железа. Для такого окисления чаще всего накаливают смесь поташа с измельченным хромистым железняком в низких отражательных печах, дающих возвышенную температуру. Но такой процесс мало удобен в техническом отношении по многим причинам: 1) потому что при этом расходуется весьма ценная щелочь, особенно при получении двухромокалиевой соли (в печи при накаливании образуется только средняя соль); 2) потому что она легко плавится и в расплавленном состоя-

[1] Правда, серная кислота образует и безводную двусернокалиевую соль, но не в присутствии воды, как хромовая кислота, а обыкновенная кислая соль $KHSO^4$ отличается содержанием воды, которой нет в хромпике.

нии из смеси осаждается хромистый железняк, так что необходимо постоянное перемешивание массы; 3) потому что расплавленная щелочь действует на стенки печи, разъедая и переводя часть глинозема и кремнезема печных материалов в сплавленную массу. Поэтому в последнее время заменили поташ известью, смешивая 1 часть ее с 2 частями хромистого железняка. Смесь накаливают в отражательной печи при доступе большого избытка воздуха и при краснокалильном жаре в течение многих часов, пока масса не станет желтоватою, тогда в ней находится средняя хромоизвестковая соль $CaCrO^4$, нерастворимая в воде при избытке извести. Но при большем количестве хромовой кислоты, известковая соль растворима в воде, что можно видеть из того, что раствор хромовой кислоты растворяет известь. Полученную массу основной соли, если можно так выразиться, измельчают и обливают водою и серной кислотой. Избыток извести дает гипс, а в раствор переходит растворимая двухромовоизвестковая соль $CaCr^2O^7$, вместе с большею частью железа. Раствор сливают и к нему прибавляют мелу, от чего осаждается окись железа (в печи FeO переходит в Fe^2O^3) и образуется новое количество гипса, а хромовая кислота не переходит в осадок, т. е. не образует средней хромовоизвестковой соли. Тогда в растворе уже остается довольно чистая кислая хромовоизвестковая соль, которая может чрез двойное разложение давать все другие хромовые соли, так, например, с раствором поташа она дает осадок углеизвестковой соли и раствор двухромовокалиевой соли, который при испарении и кристаллизуется.[1]

Приготовляют обыкновенно калиевые, а не натровые соли хромовой кислоты, потому что первые гораздо лучше кристаллизуются и притом в безводном состоянии. **Двухромовокалиевая соль** $K^2Cr^2O^7$, как сказано, употребляется чаще других. Она кристаллизуется в отлично образованных, призматических красных кристаллах, при краснокалильном жаре

---

[1] Когда обработку производят посредством поташа, то прокаленную желтую массу растворяют в воде и насыщают какой-либо кислотой, однако не до конца, так, чтобы в растворе образовалась кислая хромовокалиевая соль, что узнается по красному цвету раствора и по слабой кислой его реакции. Тогда при испарении кристаллизуется двухромовокалиевая соль. Хромистый железняк можно разложить также накаливанием его смеси с хлористым калием при белокалильном жаре в присутствии перегретых водяных паров, причем образуется хромовокалиевая соль и хлорное железо, которое улетучивается. Вероятно реакция совершается по уравнению: $2FeCr^2O^4 + 8KCl + 4O^2 = 4K^2CrO^4 + Fe^2Cl^6 + Cl^2$.

плавится и при очень высокой температуре выделяет кислород, оставляя окись хрома и среднюю соль, не изменяющуюся при высокой температуре: $2K^2Cr^2O^7 = 2K^2CrO^4 + Cr^2O^3 + O^3$. 100 частей воды при обыкновенной температуре растворяют около 10 частей этой соли; с повышением температуры растворимость увеличивается. Раствор ядовит, особенно от того резкого окислительного свойства, которое принадлежит этой соли. Она действует в сухом виде и в водяном растворе во множестве случаев окислительно, но вовсе не так резко, как соли марганцовых кислот. При прокаливании с серой и органическими веществами и многими металлами эта соль раскисляется, образуя хромовую окись. Раствор действует окислительно на многие вещества, в особенности на такие, которые способны образовать энергические кислоты, например на сернистый газ, сернистый водород и тому подобное. Окислительное действие на органические вещества особенно явственно при нагревании и под влиянием света. Последнее свойство послужило поводом к употреблению этой соли для получения фотографических изображений на тканях: ткань смачивают солью, покрывают стеклом с изображением или фигурами (или фотографическим негативом) и выставляют на свет. В тех местах, где свет проходит, получается окисел хрома, не растворимый в воде. После обработки ткань смывают, неизменившаяся соль удаляется. Весьма замечательно, что хромовая кислота, соответствующая, как увидим из дальнейшей ее истории, серной кислоте, образует двухромовую соль (не содержащую воды $= K^2CrO^4 + CrO^3$), а не кислую, соответствующую $KHSO^4$. Даже растворяясь в воде, она не нагревается, а производит охлаждение, т. е. и тогда с водой, повидимому, не дает определенного соединения. Красная хромовая соль служит и в технике, и в химической практике средством для получения всех других хромовых соединений. В технике ее перерабатывают в желтые краски посредством двойного разложения с солями свинца, барита и цинка, потому что хромовые соли этих оснований в воде нерастворимы и при смешении раствора соли названных металлов с красной хромовой солью (при окрашивании чаще всего в смеси с содою для образования средней соли) выделяются в нерастворимом виде и притом в состоянии средних солей, например $2BaCl^2 + K^2Cr^2O^7 + H^2O = 2BaCrO^4 + 2KCl + 2HCl$. Это показывает уже, что эти соли в слабых кислотах нерастворимы, но полного осаждения (как с среднею солью) тогда нет. Почти все соли хромовой кислоты, кроме щелочных да кислых солей некоторых щелочных земель,

в воде нерастворимы и обладают желтым и красным цветом. Так, баритовая и цинковая соли лимонно-желтого цвета, еще более интензивен цвет свинцовой соли, переходящей в разные оттенки оранжевого. Серебряная соль Ag^2CrO^4 яркокрасного цвета (стр. 240). Двухромовокалиевая соль служит средством для приготовления самой хромовой кислоты и других хромовых солей. Так, смешанная с едким кали или с поташом (выделяется CO^2), она образует среднюю соль K^2CrO^4; это есть желтая хромовая соль, образующаяся также и при непосредственном приготовлении хромовых солей вышеописанным способом, при действии поташа. Удельный вес ее 2.7, почти как и красной соли. При растворении ее поглощается тепло. Одна часть растворяется в 1.75 частях воды при обыкновенной температуре, раствор желтый. Смешанная даже с столь слабыми кислотами, как уксусная, не говоря уже об обыкновенных кислотах, она дает красную соль; смешивая же раствор этой последней с избытком азотной кислоты, Грем получил трихромовокалиевую соль $K^2Cr^3O^{10} = K^2CrO^42CrO^3$. Она употребляется в фотографии.

Натровые соли хромовой кислоты могут быть получены совершенно, как калиевые. Средняя соль замечательна тем, что соединяется с 10 паями воды, как и глауберовая соль, с ней изоморфная. Выше 30° раствор выделяет также безводную соль. Аммиачные соли хромовой кислоты получаются из самой кислоты при насыщении аммиаком. Кислая соль получается, если 1 часть кислоты насытить аммиаком, а потом прибавить другую часть кислоты и испарять под колоколом воздушного насоса. Средняя и кислая соль при накаливании оставляет окись хрома. Замечательна поташно-аммиачная соль NH^4KCrO^4, получающаяся в виде желтых игл при растворении двухромовокалиевой соли в едком аммиаке. Она теряет аммиак и дает двухромовую соль не только при накаливании, мало-по-малу и при обыкновенной температуре — свойство замечательное, потому что показывает и малую энергичность CrO^3, и способность ее давать прочные двухромовые соли. Магнезиальная соль растворима только в воде, так же как и стронциановая. Известковая также несколько растворима, но баритовая почти нерастворима. Изоморфизм с серною кислотою проявляется для хромовой соли уже и в том, что магнезиальная и аммиачная соли образуют двойную соль с 6 паями воды, совершенно изоморфную с соответственной солью серной кислоты. Магнезиальная соль кристаллизуется с 7 паями воды в больших кристаллах. Берилловая, церитовая, кобальтовая соли хромовой кислоты в воде нерастворимы. Хромовая кислота растворяет углемарганцовистую соль, но при испарении раствора выделяется окись марганца, происходящая на счет раскисления хромовой кислоты. Хромовая кислота окисляет также закись железа, и окись его растворяется в хромовой кислоте. Должно заметить, что хромовые соли недостаточно изучены.

Из того, что хромовая кислота дает безводные кислые соли, уже очевидно, что она сравнительно постоянна; это особенно ясно из того, что она может быть получена и в от-

дельности. Если к раствору средней хромовой соли прибавить кислоты, то при выпаривании раствора кристаллизуется двухромовая соль. Эта последняя при обыкновенной температуре кристаллизуется из кислых растворов.[1] Если же раствор хромовой соли будет сильно нагрет с избытком кислоты, например серной или соляной, то выделяется хлор[2] или кислород и образуется раствор соли окиси хрома. В этих обстоятельствах, значит, хромовая кислота не образуется, однако ее можно получить многими способами в отдельности. Один из первых способов, которым была получена хромовая кислота, состоял в превращении ее солей в летучий **шестифтористый хром** CrF^6. Это соединение, полученное Унвердорбеном, может быть приготовлено, смешивая хромовосвинцовую соль с плавиковым шпатом в сухом виде и обливая дымящеюся серною кислотою в платиновом сосуде: $PbCrO^4 + 3CaF^2 + 4H^2SO^4 = PbSO^4 + 3CaSO^4 + 4H^2O + CrF^6$. Серная кислота берется дымящаяся и в значительном количестве, именно потому, что фтористый хром, образующийся при этом, весьма легко разлагается водою. Он летуч и образует весьма едкие, ядовитые пары, сгущающиеся при охлаждении в сухом платиновом сосуде в красную, чрезвычайно летучую жидкость, весьма сильно дымящуюся на воздухе.[3] Пары этого вещества, проведенные в воду, разлагаются на фтористый водород и хромовую кислоту: $CrF^6 + 3H^2O = CrO^3 + 6HF$. Если воды будет взято очень немного, то фтористый водород в воде не растворяется, а хромовая кислота в безводном состоянии прямо выделяется в виде кристаллов. Так же разлагается хлорангидрид хромовой кислоты CrO^2Cl^2, о котором скажем вскоре. Обрабатывая нерастворимую в воде хромовобаритовую соль эквивалентным количеством серной кислоты, можно получить раствор хромовой кислоты и осадок сернобаритовой соли, что не показывает, однако, относительно большую энергию серной кислоты, сравнительно с хромовою кислотою, потому что и здесь разложение, вероятно, не доходит до конца, как следует по законам Бертолета. Сернобари-

---

[1] Ясный признак малой энергии и растворимости. То же подтверждается тем, что серная и углесвинцовая (и подобные ей) нерастворимые соли дают с раствором (конечно не до конца) двухромовой соли — хромосвинцовую соль. Но в то же время ее энергия и не очень велика, как видно из выделения аммиака двойною солью KNH^4CrO^4.

[2] Это дает легкую возможность определять количество хромовой кислоты, как перекиси марганца.

[3] Может быть это есть просто фторокись хрома CrO^2F^2, аналог хлорокиси, которую далее опишем.

товая соль остается окрашенною в желтый цвет от содержания некоторого количества неизмененной хромобаритовой соли; при этом получается водяной раствор хромовой кислоты. При осторожном испарении такого раствора выделяются кристаллы ангидрида. Но этими способами в настоящее время никогда не получают хромового ангидрида, потому что Фрицше дал весьма удобный способ получать произвольное количество этого вещества. Этот способ основывается на отношении хромовой кислоты к серной. Крепкая серная кислота растворяет при обыкновенной температуре и хромовый ангидрид, и хромовокалиевую соль. Но если к раствору прибавлено будет некоторое количество воды, то выделяется хромовый ангидрид; если количество воды будет увеличено, то выделившийся хромовый ангидрид вновь растворяется. Когда на 1 пай серной кислоты находится в растворе 2 пая воды, то тогда хромовый ангидрид почти весь выделяется из раствора. На этом основано много способов приготовления хромового ангидрида. Так, например, приготовляют насыщенный раствор двухромовокалиевой соли при обыкновенной температуре, и этот раствор тонкою струею приливают к равному объему чистой серной кислоты. Эта последняя не должна содержать окислов азота, потому что они (ч. I, стр. 427) восстановляют хромовый ангидрид в окись хрома. При смешении, разумеется, температура повышается. При медленном охлаждении хромовый ангидрид выделяется в длинных, игольчатых кристаллах красного цвета, иногда больше сантиметра длиною. Чтобы освободить кристаллы от маточного раствора, их кладут на пористую глиняную массу, например, на кирпич. Ни процеживания, ни промывания здесь употребить нельзя, потому что бумагою хромовая кислота восстановляется, а промыванием — растворяется. Весьма важно обратить здесь внимание на то, что при разложении хромовых соединений никогда не выделяется гидрата хромовой кислоты, а всегда **ангидрид**, CrO^3. Соответственный гидрат CrH^2O^4 или какой-либо другой даже вовсе не известны. Тем не менее несомненно, что хромовая кислота двуосновная, потому что она образует соли изоморфные, совершенно, значит, аналогические с солями, производимыми серною кислотою, которая есть лучший пример двуосновных кислот. Она дает притом хлорангидрид с 2 [паями] хлора, как следует для двуосновной кислоты.

Хромовый ангидрид представляет красное кристаллическое вещество, при нагревании дающее черную массу; при накаливании до 190° плавится, а выше 250° выделяет кисло-

род и оставляет перекись хрома CrO^2,[1] а при еще более возвышенной температуре — и окись хрома. Хромовый ангидрид чрезвычайно легко растворяется в воде, притягивает даже влагу воздуха, но определенного соединения с водой, как сказано выше, не образует. Удельный вес кристаллов равен 2.7, сплавленные имеют удельный вес 2.6. При растворении в воде также не заметно нагревания. Раствор хромовой кислоты, однако, представляет совершенно ясные кислотные свойства. Из угольных солей она выделяет угольную кислоту, в солях бария, свинца, серебра и ртути производит осадок нерастворимых солей, вытесняя другие кислоты, словом, действует как энергическая кислота. Для характеристики ее свойств служат не только образование соответственных солей, но и другие реакции, которые, мы теперь и перечислим, начиная с менее всего исследованной.

При действии **перекиси водорода** на раствор хромовой кислоты или двухромовокалиевой соли образуется голубой раствор, который обесцвечивается весьма скоро по мере выделения кислорода. Баревилль считает, что при этом образуется высшая степень окисления хрома Cr^2O^7, соответствующая марганцовому ангидриду. Она замечательна тем, что растворяется весьма легко в эфире и в эфирном растворе

---

[1] Эта же самая перекись хрома может быть получена при смешении растворов солей хромовой окиси с раствором солей хромовой кислоты, например $Cr^2Cl^6 + 3K^2CrO^4 = 6KCl + Cr^2O^33CrO^3$. Впрочем, последнее соединение ие образуется, а в выделяющемся буром осадке находится только соединение $Cr^2O^3CrO^3$ эквивалентных количеств окиси и хромового ангидрида. При этом, вероятно, часть хромовой кислоты остается в растворе. Если взять самую CrO^3, или двухромовую соль, реакция будет явственнее. Бурый осадок CrO^2 содержит воду. Такое же вещество получается при неполном раскислении хромовой кислоты различными восстановляющими веществами. Окись хрома при накаливании в кислороде поглощает кислород и дает, повидимому, то же самое вещество. Ее азотнокислая соль дает при накаливании то же самое тело. При накаливании этого вещества сперва выделяется вода, потом кислород, и остается окись хрома. Это вещество действительно соответствует перекиси марганца $Cr^2O^3CrO^3 = 3CrO^2$, в доказательство чего Крюгер обрабатывал его смесью поваренной соли и серной кислоты, причем выделяется только хлориый газ и не образуется хлористого хромила, чего можно было бы ожидать, если бы это была соль хромовой кислоты. Раствор хромовой кислоты разлагается также при действии света, выделяя бурую перекись. Органические вещества, смешанные с хромовою кислотою, под влиянием света весьма легко разлагают хромовую кислоту, чем пользуются для получения фотографических изображений. На коже и тканях при обыкновенной температуре хромовая кислота оставляет бурые пятна, происходящие, вероятно, от разложения такого же рода. Хромовая кислота растворяется в спирте, содержащем воду, но этот раствор под влиянием света разлагается подобным же образом.

гораздо более постоянна, так что, взбалтывая перекись водорода, смешанную с небольшим количеством хромовой кислоты и эфиром, можно перевести в этот последний все количество образовавшегося голубого вещества. Постоянных солей, впрочем, эта степень окисления не дает, получена только одна постоянная соль, соответствующая хинину, на основании которой Баревилль придает вышеназванную формулу образующемуся голубому веществу. Впрочем, может быть, что происшедшее соединение есть не высшая, а низшая степень окисления хрома, которая, как мы увидим далее, действительно дает голубые растворы, а в перекиси водорода, как нам уже известно (ч. I, стр. 325), существует не только окислительная, но и восстановительная способность.

Берцелиус заметил, а Розе подробно изучил замечательную реакцию, происходящую между хромовою кислотою и поваренною солью в присутствии серной кислоты. Если смешать 10 частей поваренной соли с 12 частями двухромовокалиевой соли, массу сплавить для полного удаления воды и равномерного смешения, охладить, разбить на куски и облить в реторте 20 частями дымящейся серной кислоты, то происходит сильная реакция, сопровождающаяся образованием бурых паров хромового **хлорангидрида** или **хлористого хромила** CrO^2Cl^2 по уравнению: $CrO^3 + 2NaCl + H^2SO^4 = Na^2SO^4 + H^2O + CrO^2Cl^2$. Такое же вещество получается каждый раз, когда какой-либо хлористый металл нагревается в присутствии хромовой кислоты или ее солей, в присутствии серной кислоты. Образование этого летучего вещества легко замечается по тому бурому цвету, который свойствен его парам, притом оно перегоняется, имеет характеристический запах и вообще совершенно определенные и самостоятельные свойства. Сгущая пары в сухом приемнике, получают жидкость, имеющую уд. вес 1.7,[1] кипящую при 118°, дающую пары, имеющие плотность 5.5 по отношению к воздуху, что составит по отношению к водороду плотность 79, что и соответствует вышеприведенной формуле, которая таким образом выражает частичный вес этого летучего соединения. Оно при накаливании разлагается, выделяя окись хрома, кислород и хлор $2CrO^2Cl^2 = Cr^2O^3 + O + 2Cl^2$, но перегоняется без разложения. Таким образом при накаливании это вещество

[1] По новым наблюдениям Thorpe удельный вес = 1.92, а потому удельный объем равен с объемом SO^2Cl^2 (удельный вес 1.66), но это показание, кажется, требует новой проверки, потому что в других случаях удельный объем соединений хромовой кислоты более, чем соответственных соединений серной кислоты.

будет действовать единовременно — и как сильное окисляющее, и как хлорирующее вещество, чем и можно пользоваться при исследовании многих веществ, в особенности органических. Это вещество есть хлорангидрид хромовой кислоты, т. е. $CrO^2(HO)^2$, в котором 2 водяных остатка заменены хлором, или, что все равно, это есть хромовый ангидрид, в котором 1 [пай] кислорода заменен 2 [паями] хлора, точно так, как существует соответственный хлорангидрид угольной, серной и тому подобных кислот. Это видно из того, что при действии воды это вещество сперва падает на дно, а потом разлагается на соляную и хромовую кислоту, как все хлорангидриды $CrO^2Cl^2 + H^2O = CrO^3 + 2HCl$. Приведенное в соприкосновение с горючими веществами, оно их воспламеняет: так, например, оно действует на фосфор, серу, терпентинное масло, аммиак, водород и др. Влагу воздуха притягивает с большою энергиею и потому должно быть сохраняемо в запаянных сосудах. Оно растворяет иод и хлор, с последним образует даже твердое соединение (не указывает ли это на способность хрома давать еще высшую степень окисления?).

Весьма замечательна большая аналогия, какая существует между хлористым хромилом CrO^2Cl^2 и хлористым сульфурилем SO^2Cl^2. Последнее вещество получается при действии хлора на сернистый газ. SO^2 — тело газообразное, потому и можно было бы ждать, что хрому будет соответствовать также свой летучий окисел CrO^2, тем более, что между свойствами хромового ангидрида и ангидрида серной кислоты существует весьма большое физическое сходство, как и между свойствами соответственных соединений хромовой и серной кислот. Впрочем, хромовый ангидрид нелетуч, тогда как серный ангидрид летуч. Можно думать, однако, что перекись хрома, о которой упомянуто в примечании на стр. 345, представляет полимерное видоизменение вещества, имеющего состав CrO^2, что очевидно и из способа его образования. Заметим здесь также ту особенность хромовой кислоты, что она выделяется в безводном состоянии даже из своего хлорангидрида, совершенно подобно тому, как из фосгена выделяется безводная угольная кислота. Образование последней в безводном состоянии по справедливости можно приписать той диссоциации, которая существует при обыкновенных температурах для гидрата угольной кислоты. Эту диссоциацию для угольной кислоты легко понять, зная газообразные свойства ее ангидрида. Для хромовой кислоты это отсутствие гидрата указывает на возможность такой же диссоциации и без образования упруго-газообразного вещества.

Если 3 части двухромовокалиевой соли смешать с 4 частями крепкой соляной кислоты и с небольшим количеством воды, то при слабом нагревании все переходит в раствор и еще не происходит выделения хлора; тогда при охлаждении жидкости выделяются весьма постоянные на воздухе красные призмы, называемые **солью Пелиго**. Она имеет состав

$KClCrO^3$ и образуется по уравнению: $K^2Cr^2O^7 + 2HCl = 2KClCrO^3 + H^2O$. Вода ее разлагает, и раствор при испарении выделяет двухромовокалиевую соль и соляную кислоту. С серною кислотою дает хлористый хромил. Это последнее обстоятельство, также и то, что Гейтер получил соль Пелиго из хромовокалиевой соли и хлористого хромила, заставляет думать, что это есть соединение двух названных веществ: $2KClCrO^3 = K^2CrO^4 + CrO^2Cl^2$. Рассматривают иногда описываемое вещество, как двухромовокалиевую соль, в которой 1 [пай] кислорода замещен хлором, т. е. $K^2Cr^2O^6Cl^2$, соответственно $K^2Cr^2O^7$. Это вещество при нагревании до 100° выделяет весь содержащийся в нем хлор, а при дальнейшем нагревании образует вполне окись хрома.

Если раствор хромовой кислоты приливать к холодному раствору слабой соляной кислоты, то образуется бурая жидкость, содержащая, вероятно, шестихлористый хром. Этот последний, однако, чрезвычайно непостоянен в водяном растворе (а безводный не получен) и при очень слабом нагревании выделяет хлор, оставляя зеленый раствор соли, соответствующей окиси: $2CrO^3 + 12HCl = Cr^2Cl^6 + 3Cl^2 + 6H^2O$. Таким образом, смесь хромовой кислоты с соляною выделяет хлор и составляет окислительное вещество, как и смесь хромовой кислоты со всеми другими кислотами. В этом случае хромовая кислота всегда дает соль окиси хрома, а не закиси, чем и отличается, например, от солей марганцовой кислоты, которые оставляют соль закиси. С кислородными кислотами хромовая кислота выделяет кислород: так, например, реакция с серною кислотою: $2CrO^3 + 3H^2SO^4 = Cr^2(SO^4)^3 + O^3[+ 3H^2O]$. Понятно вследствие этого, что **смесь хромовой кислоты** или **ее солей**, в особенности двухромовокалиевой соли, с **серною кислотою** составляет отличное **окисляющее средство**, которое употребляется часто в химической практике, также и в технике, для некоторых случаев окисления, например, для окисления красок, при очищении масла. Понятно, почему хромовая кислота может действовать как сильное окисляющее вещество: она переходит в окись и отдает при этом половину содержащегося в ней кислорода: $2CrO^3 = Cr^2O^3 + O^3$. Таким образом и сама хромовая кислота есть весьма сильное окисляющее вещество, от того-то она и употребляется на место азотной кислоты в гальванических парах, причем окисляется водород, выделяющийся на угле, что дает нелетучий продукт раскисления, тогда как азотная кислота дает летучие низшие степени окисления. Окислительная способность хромовой кислоты и ее солей в присутствии

кислот, проявляется, например, в том окислении, которое производят они на низшие степени окисления серы: SO^2, H^2S и различные их соединения, переводя их в серную кислоту. Органические вещества более или менее полно окисляются посредством хромовой кислоты, хотя чаще для этого требуется некоторое нагревание, и окисление не идет в присутствии щелочей, а совершается обыкновенно только в присутствии кислот, так что менее энергично, чем окисление кислотами марганца. Но во всяком случае хромовая кислота составляет драгоценное из окислительных веществ, потому что здесь с определенною точностью можно передать известную массу кислорода и при медленном нагревании окисляемому веществу. Можно пользоваться также этим для исследования веществ, способных окисляться. Так, раствор двухромовокалиевой соли переводит соль закиси в соль окиси и по количеству израсходованного раствора можно узнать о количестве железа, бывшего в растворе, испытывая при этом окончание реакции посредством красной соли Гмелина. Действуя на раствор иодистого калия, хромовая кислота выделяет иод, причем на каждые выделяющиеся 3 пая кислорода освобождается 6 паев иода, чем можно пользоваться во многих анализах, так как количество иода может быть с точностью определяемо. Накаливая хромовый ангидрид в струе аммиачного газа, получают тоже окись хрома, воду и азот. Во всех случаях, когда хромовая кислота действует окислительно при нагревании и в присутствии кислоты, продукт ее раскисления составляет соль хромовой окиси Cr^2O^3, характеризующаяся зеленым цветом своего раствора, так что **красный** или желтый **раствор** соли хромовой кислоты **переходит** при этом **в зеленый** раствор соли окиси хрома.

Так как для окисления чаще всего употребляется двухромовокалиевая соль в смеси с серною кислотою, то в растворе обыкновенно происходит двойная сернокислая соль окислов калия и хрома, т. е. **хромовые квасцы**, изоморфные с известными уже нам железными и глиноземными квасцами: $K^2Cr^2O^7 + 4H^2SO^4 + 20H^2O = O^3 + K^2Cr^2(SO^4)^4 24H^2O$ или $2KCr(SO^4)^2 12H^2O$. Для приготовления их растворяют двухромовокалиевую соль в слабой серной кислоте и к ней прибавляют спирта и слабо подогревают или в такой раствор пропускают сернистый газ. В этом последнем случае не требуется большого количества серной кислоты, потому что сернистый газ сам, окисляясь, дает серную кислоту. Приливая спирт к холодной смеси двухромовокалиевой соли и серной кислоты, замечается отделение большого количества приятно

пахнущих, летучих продуктов окисления спирта, а в особенности много алдегида C^2H^4O. Если температура разложения не превышает 35°, получается **фиолетовый** раствор хромовых квасцов, в противном случае получается раствор тех же квасцов **зеленого** цвета. Так как хромовые квасцы для растворения требуют 7 частей воды при обыкновенной температуре, то, употребляя довольно крепкий раствор двухромовокалиевой соли (на 1 часть берут 4 части воды и $1^1/_2$ части крепкой серной кислоты), получают уже столь крепкий раствор хромовых квасцов, что они выделяются при охлаждении без дальнейшего испарения жидкости. **Если** при вышеописанном приготовлении, равно как и при всех других случаях раскисления хромовой кислоты, **жидкость будет нагрета** довольно значительно, например, до температуры кипячения воды, или если такому нагреванию будет подвержен образовавшийся фиолетовый раствор соли окиси хрома, **то** она приобретает яркий **зеленый цвет** и тогда при испарении та же смесь, которая при низких температурах столь легко выделяет кубические кристаллы хромовых квасцов, вовсе **кристаллов не дает. Если** же **оставить зеленый раствор** в течение долгого времени, например, нескольких недель, **то** из него выделяются **фиолетовые кристаллы** квасцов. Зеленый раствор при испарении дает некристаллическую массу. Если фиолетовые кристаллы хромовых квасцов оставить при температуре около 20°, то они теряют половину воды, но не приобретают зеленого цвета, а высушенные при 100° они теряют еще больше воды и приобретают зеленый цвет. Если из кристаллов будет удалено больше половины воды, то они становятся весьма мало растворимыми в воде. Если зеленую массу, полученную при высокой температуре, испарять досуха и нагревать до 30° в струе воздуха, то остается не больше 6 паев воды. Из этого Ловель, как и Шрётер, заключает, что зеленое и фиолетовое видоизменения квасцов зависят от различных степеней соединения с водою, что можно уподобить различным соединениям сернонатровой соли с водою и различным гидратам окиси железа.

Однако вопрос здесь не столь прост, как увидим далее. Не для одних хромовых квасцов, а для всех **солей окиси хрома** известны также два, если не три, **видоизменения.** Несомненно, по крайней мере, существование двух, зеленого и фиолетового видоизменений. Утверждают, что существует и третье, красное изменение.[1] Зеленые соли окиси хрома происходят при нагревании раствора фиолетовых солей, фиолетовые растворы

[1] Судя по тому, что сказано будет далее о хлорном хроме, можно думать, что красные видоизменения суть основные соли.

происходят при долгом сохранении растворов зеленых солей. Уже это одно превращение при нагревании фиолетовых солей в зеленые указывает довольно ясно на возможность объяснения различных этих изменений различным содержанием воды и притом меньшим содержанием воды для зеленых солей, чем для фиолетовых. Впрочем, существуют и иные объяснения того различия, которое замечается для двух видоизменений солей окиси хрома. Окись хрома есть основание, подобное окиси железа, и потому может давать и основные, и кислые соли. Предполагают, что различие зеленых и фиолетовых солей основывается именно на этом. Такое мнение Крюгер подтверждает тем, что спирт из зеленого раствора квасцов выделяет соль, содержащую меньше серной кислоты, чем ее содержится в средней фиолетовой соли. С другой стороны, Лёвель показал, что из зеленых солей окиси хрома нельзя выделить подходящими реагентами всю кислоту так легко, как она выделяется из того же раствора фиолетовых солей, так баритовые соли не осаждают всей серной кислоты из раствора зеленых солей. По другим исследованиям, причина разнообразного видоизменения солей окиси хрома заключается в различии основания, в них заключающегося, т. е. сопряжена с видоизменением свойств самой окиси хрома. Впрочем, это последнее касается только до гидратов, а так как гидраты сами суть не что иное, как особые виды соли, то наблюденные в этом отношении до сих пор различия гидратов подтверждают только общность различия, замеченного над всеми соединениями окиси хрома.[1]

---

[1] Многим кажется наиболее вероятным искать причину различия в разных степенях соединения с водой, согласно с мнением Шретера и других и отчасти согласно с исследованиями Лёвеля, Лефорга и других Может быть здесь существует такое же отношение, какое замечается в разных степенях соединений с водой хлористого кобальта: в голубом и разовом хлористом кобальте, в розовых и пурпуровых кобальтиаковых соединениях и др. Пизани заметил, что органические кислоты, препятствующие осаждению окиси хрома из растворов ее солей посредством щелочей, производят перемены цветов, соответственные видоизменениям хромовых солей. Так, кислая щавелевая кислота в смеси с солями окиси хрома дает фиолетовый раствор, который зеленеет от прибавления аммиака и не осаждается этим реагентом. Очень вероятно, что при этом образуется аммиачно-хромовое соединение, подобное кобальтиаковым соединениям. Фреми в недавнее время получил такие соединения окиси хрома. Действуя на гидрат окиси аммиаком и аммиачными солями, получают фиолетовый раствор, из которого спирт выделяет соль, растворимую в воде и не осаждаемую щелочами. Раствор приобретает фиолетово-красный цвет, не имеет почти щелочной реакции, хотя и содержит на 3 пая окиси хрома 8 паев аммиака и 3 пая аммиачной соли; оставленный на воздухе, раствор выделяет соединение состава $Cr^2O^32NH^312H^2O$. Это вещество дает розовые аммиачно-хромовые соли. Для определения справедливости или неверности того мнения, что аммиачные соединения соответствуют гидратам, было бы чрезвычайно важно исследовать именно хромовоаммиачные соединения, так как для окиси хрома получаются и аммиачные, и прямые гидратные соли. По нашему мнению, объясненному при кобальтиаках и развитому на следующих страницах, первые должны заключать меньше кристаллизационной воды, чем вторые. Заметим еще, что для окиси хрома полезно было бы более изучить, чем то известно поныне, ее видоизменение, соответствующее гидрату окиси

Имея одну из солей окиси хрома, легко из нее выделить гидрат, а посредством его легко получить все другие соли окиси хрома, поэтому мы прямо укажем общий **характер солей окиси хрома,** и потом перейдем к безводной окиси.

Как и квасцы, все соли окиси хрома являются в зеленых, некристаллизующихся, и в фиолетовых более постоянных и часто кристаллических изменениях, как это будет еще раз указано при описании хлорного хрома Cr^2Cl^6, соответствующего окиси хрома.

Соли окиси хрома, как и окиси железа, легко разлагаются, легко дают основные и двойные соли, имеют кислую реакцию, что показывает относительную неэнергичность окиси хрома, как основания.

В солях окиси хрома **едкое кали** и натр производят **осадок** гидрата. Фиолетовые и зеленые соли дают при этом **гидрат, растворимый в избытке реагента,** но в этом зеленом растворе гидрат удерживается очень слабыми средствами, так что при слабом нагревании и разбавлении водой уже часть гидрата выделяется, а при кипячении происходит полное его выделение, чем пользуются, например, для отделения окиси хрома от окиси алюминия. В щелочном растворе гидрат окиси хрома под влиянием перекиси свинца, хлора и других окислителей легко превращается в хромовую кислоту и дает желтую соль ее. Если вместе с окисью хрома будут находиться такие окислы, как магнезия или окись цинка, то при выделении из раствора окись хрома выделяется в соединении с этими кислотами, например образуя $ZnOCr^2O^3$. В присутствии 80 частей окиси железа 100 [частей] окиси хрома становятся уже нерастворимыми в едких щелочах. Это показывает вновь на способность окиси хрома соединяться с основаниями. Едкий аммиак, действуя на раствор хромовых солей, выделяет также гидрат, растворимый в избытке реагента, однако, повидимому, только в присутствии аммиачных солей; раствор также выделяет при кипячении гидрат. Что касается до состава и свойств выделяющегося гидрата, то в этом отношении показания разных исследователей не совсем однообразны. Во всяком случае несомненно, что в разных обстоятельствах гидрат окиси хрома, выделяемый аммиаком, содержит неодинаковое количество воды.

железа, выделяющемуся из уксусной соли. В дальнейшем изложении, говоря, о глиноземе и кремнеземе, мы еще раз остановимся на этом предмете.

Осаждая аммиаком фиолетовый раствор хромовых квасцов, получают осадок, содержащий $Cr^2O^36H^2O$, а при осаждении из кипящего раствора в едком кали получают гидрат, содержащий 4 пая воды, как показывает большинство исследователей. Но Фреми утверждает, что в первом случае выделяется гидрат, содержащий 7, а во втором — 8 паев воды. Лефорт и Фреми утверждают также, что и состав, и свойства гидратов различны, судя по изменениям солей, из которых они выделены. Фиолетовые соли при осаждении аммиаком выделяют фиолетовый гидрат, растворимый даже в уксусной кислоте и легко растворяющийся в аммиаке; при кипячении с водою и даже оставаясь на воздухе при обыкновенной температуре, а в особенности при высушивании, этот гидрат теряет способность растворяться в уксусной кислоте и слабых щелочах и содержит меньше воды, чем первый. Фреми полагает, что при этом происходит уже изомерное изменение окиси хрома, и потому первый гидрат называет метаокисью хрома, а второй — просто окисью хрома. Он полагает, что зеленые видоизменения соответствуют окиси хрома, а фиолетовые — метаокиси.

Углещелочные соли осаждают из солей окиси хрома основные соли, которые растворяются (?) в избытке реагентов. Сероводород не действует на растворы солей окиси хрома, а сернистый аммоний осаждает гидрат, как и в солях глинозема (см. следующую главу). Углебаритовая соль осаждает окись хрома, как и другие виды окислов R^2O^3. Сплавленные с бурою соли окиси хрома дают зеленое стекло. Такое же окрашивание получает и обыкновенное стекло от подмеси окиси хрома. Истолченное хромовое стекло может служить, как зеленая краска при большом содержании окиси хрома.

Говоря о гидратах окиси хрома, нельзя не упомянуть о гюинетовой зелени, составляющей одну из быстро распространяющихся зеленых красок, заменивших в последнее время с большою пользою ядовитые, прежде значительно употреблявшиеся медно-мышьяковистые краски, какова, например, швейнфуртская зелень. Гюинетова зелень имеет весьма яркий зеленый цвет и отличается чрезвычайным постоянством не только относительно действия света, но и даже относительно действия реагентов; щелочные растворы ее не изменяют, также и азотная кислота на нее не действует, по крайней мере разбавленная водою. До температуры 250° эта краска вовсе не изменяется; она содержит $Cr^2O^32H^2O$ и обыкновенно кроме того некоторое количество щелочи. Она приготовляется сплавлением 3 частей борной кислоты с 1 частью двухромовокалиевой соли, причем отделяется кислород и получается зеленое стекло, заключающее смесь борных солей окиси хрома и калия. Стекло после охлаждения измельчают и обрабатывают водой, извлекающей и борную кислоту и щелочь и оставляющей названный гидрат окиси хрома. Этот гидрат только при краснокалильном жаре теряет воду, оставляя безводную окись.

Гидраты окиси хрома при накаливании теряют воду, подвергаясь разгорячению, так же как и обыкновенные гидраты окиси железа. Не известно только, все ли видоизменения окиси хрома дают это явление.[1] Выделив воду, окись хрома

[1] Вообще, вопрос об окислах хрома требует новых, более полных исследований, могущих много содействовать разрешению сомнительных пунктов в истории этого рода соединений. Судя по гюинетовой зелени,

Cr^2O^3 становится чрезвычайно трудно растворимою в кислотах, если только она подверглась вышеуказанному самопроизвольному накаливанию. Если же она потеряла воду или бóльшую ее часть, но еще не подверглась этому самопроизвольному разогреванию, то тогда она растворяется в кислотах. Ни вода, ни растворы щелочей ни в каком случае не растворяют безводной окиси; водород ее не восстановляет. Она легко получается в разнообразных кристаллических состояниях множеством способов. Мы выше уже упомянули несколько раз о получении окиси хрома при накаливании и самой хромовой кислоты и различных ее солей. Очень удобный способ для ее получения дают соли летучих оснований кислоты, например, хромово-ртутная соль и хромово-аммиачная соль при накаливании оставляют окись хрома. В первом случае выделяется кислород и ртуть, во втором — азот и вода: $2Hg^2CrO^4 = Cr^2O^3 + O^5 + 4Hg$ или $(NH^4)^2Cr^2O^7 = Cr^2O^3 + 4H^2O + N^2$. Эта последняя реакция чрезвычайно энергична и сопровождается образованием рыхлой массы окиси хрома, потому что образующиеся газы и пары разъединяют частицы разлагающейся соли. Накаливая двухромовокалиевую соль с равным по весу количеством серы, получают сернокалиевую соль и окись хрома $K^2Cr^2O^7 + S = Cr^2O^3 + K^2SO^4$. Водою легко извлечь последнюю соль, и тогда остается светлозеленая окись, которая имеет тем больше яркий цвет, чем ниже была температура разложения. Вот такая то окись хрома и употребляется, как зеленая краска для фарфора и глазури. Безводная окись хрома, полученная из хлористого хромила CrO^2Cl^2 имеет удельный вес 5.21 и представляет почти черные кристаллы, дающие, однако, зеленый порошок. Они столь тверды, что режут стекло и имеют металлический блеск. Кристаллическая форма окиси хрома одинакова с формою окиси железа и глинозема, с которыми она и изоморфна; все принадлежат к ромбоэдрической системе. Подобные же свойства имеют и другие виды окиси хрома, полученные при весьма высоких температурах. Такова, например, окись хрома, полученная Фреми при прокаливании средней хромовой соли в струе хлора, причем отделяется кислород и образуется хлористый калий. В этих видоизменениях безводная окись хрома, имеющая некоторые следы кристаллизации, вполне нерастворима в кислотах и только при

должно думать, что существуют и нерастворимые гидраты, что отчасти и согласно с наблюдениями Фреми. Может быть, что и степени соединения с водой и свойства самой окиси играют роль в образовании разных видоизменений окиси хрома.

сплавлении с кислою сернокалиевою солью переходит в растворимое видоизменение. Окись хрома, полученная в мелком кристаллическом виде, обладает значительною твердостью и потому употребляется для точения и полирования.

Из соединений, отвечающих окиси хрома, наибольшего внимания заслуживает **хлорный хром** Cr^2Cl^6, известный и в безводном, и в водном состоянии.

Он подобен во многих отношениях хлорному железу, но как окись хрома образует более прочное, труднее раскисляемое основание, чем окись железа, то и хлорный хром имеет свойства, отчасти отличающие его от хлорного железа. Наиболее замечательно здесь то огромное различие, которое замечается между безводным и водным хлорным хромом: первый в воде нерастворим, второй легко растворяется и при испарении его растворов образует гигроскопическую массу, притом весьма мало прочную и легко изменяющуюся при нагревании с водой. Это различие столь резко, что большинство исследователей согласно думать, что не только при этом существует два разных изомерных видоизменения соли окиси хрома, но даже признают в водном хлорном хроме соединение окиси хрома с соляной кислотой $Cr^2Cl^6 + 3H^2O = Cr^2O^36HCl$. Последнее находит отчасти подтверждение в некоторых реакциях водного хлорного хрома и в особенности в том различии, которое замечается для него, согласно с различными видоизменениями окиси хрома и в том обстоятельстве, что он легко выделяет соляную кислоту. Но допуская в этом частном и резком примере такое различие водной и безводной соли, мы должны предполагать нечто подобное и в других солях; тогда и хлористый натрий, например, в водяном растворе должно будет рассматривать как соединение едкого натра с хлористым водородом. В частных случаях такое представление не содержит в себе противоречия с общеизвестными фактами, но, как общее, оно требует таких радикальных изменений в представлении об образовании солей, что его должно принимать с осторожностью. Правда, что не один хлорный хром с водою разлагается; мы видели этому примеры и в хлористом магнии, и в азотной соли окиси железа, и в целом ряде сходственных соединений; мы знаем также, что хлорангидриды кислот, существующие в отдельности и даже образующие нередко вещества летучие, под влиянием воды разлагаются, образуя хлористый водород и гидрат кислоты. Между хлорангидридами кислот и хлорангидридами оснований, или хлористыми металлами, мы знаем, не существует резкой границы, как не существует ее и между

самыми основаниями и кислотами, а в окиси хрома кислотный (слабый основной) характер мы замечаем во многих случаях, поэтому нельзя видеть в высказанном предположении противоречия большинству известных фактов, позволяющих резко разграничить свойства безводных и водных соединений. Но если допустить такое разграничение для всех случаев и принять, что соль в водяном растворе представляет только известную постоянную смесь или известный постоянный раствор, вроде того, который мы имеем для некоторых растворов газов в воде, то представления о реакциях солей настолько изменятся, что вся история минеральных соединений должна будет получить совершенно новый вид. Мы полагаем, что такой период может настать в изучении этого класса соединений, но для последовательного проведения этого начала в настоящее время чересчур мало фактов, в особенности в ряду тех явлений, которые составляют переход от неопределенных соединений к таким определенным и прочным соединениям, какими представляются обыкновенные соли и какими они в действительности нередко оказываются в присутствии воды. В истории этого вопроса соли, отвечающие окисям железа,[1] хрома и им подобным (много кислорода заключающим и слабым основаниям, представляющим переход к кислотам), должны занять весьма видное место, а потому мы и разберем с некоторой подробностью реакции, относящиеся к хлорному хрому. Делаем это и потому еще, что в дальнейшем изложении нам встретятся такие металлы (олово, сурьма, висмут, глиний и др.), которых соли очень часто еще легче изменяются водой, чем хлорный хром, и те изменения, какие происходят с ними, очень сходны с изменениями хлорного хрома под влиянием воды. Окись урана даже и не дает соединения, отвечающего безводному хлорному хрому, а дает только основную соль, какая столь легко получается и для хлорного хрома.

Вёлер дает следующий способ получения безводного хлорного хрома: приготовляют тесную смесь безводной окиси хрома с углем и углеродистыми веществами, ею наполняют широкую тугоплавкую стеклянную или фарфоровую трубку, которую нагревают в печи, употребляющейся для органического анализа (ч. I, стр. 567), один конец трубки сообщают с аппаратом, выделяющим хлор, пропускаемый чрез несколько склянок с серною кислотою для полного его высуши-

[1] Разложение уксусной, азотной и других солей окиси железа под влиянием воды есть явление этого рода, уже знакомое нам.

вания. При нагревании того места трубки, где находится смесь, и при пропускании хлорного газа, получается малолетучий возгон хлорного хрома. Это вещество образует **фиолетовые пластинки,** перегоняющиеся в сухом хлоре без изменения, но, однако, требующие для перегонки краснокалильного жара; они жирны наощупь и в воде не растворяются. Но если эти пластинки растереть и долгое время кипятить с водою, то они переходят в **раствор зеленого цвета.** Крепкая серная кислота не действует на безводную соль или действует только чрезвычайно медленно, подобно воде. Даже царская водка и другие кислоты не действуют на кристаллы, и щелочи оказывают только весьма слабое действие. Удельный вес кристаллов = 2.99. При сплавлении с содою и селитрою кристаллы дают поваренную и хромовокалиевую соль, а при накаливании на воздухе выделяется хлор и образуется зеленая окись хрома. В струе аммоникального газа накаленный хлорный хром образует, кроме нашатыря, азотистый хром CrN.[1] Моберг и Пелиго показали, что хлорный хром при накаливании в водороде отдает ему $^1/_3$ хлора, образуя хлористый хром $CrCl^2$, т. е. восстановляя соединение, соответствующее окиси хрома Cr^2Cl^6 в соединение, отвечающее **закиси** CrO, точно так, как водород при накаливании превращает хлорное железо в хлористое. **Хлористый хром** вследствие того имеет состав $CrCl^2$; при этом фиолетовые кристаллы хлорного хрома превращаются в бесцветные кристаллы хлористого хрома. Водород, употребляющийся для реакции, должен быть

[1] Азотистый хром сходен с многими азотистыми элементами, например с азотистым бором, титаном и тому подобное. Весь хлор при указанной реакции отнимается с трудом. В чистом виде CrN образует черный тяжелый порошок, который при накаливании в кислороде сгорает при температуре около 200°, образуя окись хрома и азот. Такое же разложение происходит при накаливании с окисью меди. Без доступа воздуха азотистый хром выдерживает довольно сильный жар, но все-таки разлагается на хром и азот. На него не действуют ни разбавленная щелочь, ни разбавленные кислоты, даже и крепкая азотная кислота не оказывает на него влияния, но крепкая серная кислота растворяет его, образуя красноватую жидкость, содержащую окись хрома и аммиак; окислители превращают его в соединения хромовой кислоты, а хлор — в хлористый хром. Последнее превращение совершается, хотя медленно, также при содействии сухого хлористого водорода при накаливании. $2CrN + 8HCl = Cr^2Cl^6 + 2NH^4Cl$. Это последнее уравнение объясняет до некоторой степени и то отношение, которое существует между азотистым хромом и окисью хрома. Это есть соединение, действительно отвечающее окиси хрома. Можно это выразить таким образом, что в хлористом хроме хром трехатомен, т. е. один его атом соединен с 3 атомами хлора, а азот есть также трехатомный элемент, а потому оба эти трехатомные элемента соединяют по одному атому: $Cr^2Cl^6 + 8NH^3 = 2CrN + 6NH^4Cl$.

совершенно свободен от воды и кислорода, иначе в продукте реакции будет содержаться кислород. При этом температура не должна быть весьма высока, иначе часть хрома перейдет в металлическое состояние. Хлористый хром, полученный этим способом, представляет вещество, легко растворяющееся в воде, что сопровождается значительным нагреванием и образованием голубой жидкости, способной чрезвычайно легко поглощать кислород воздуха и переходить тогда в соединение окиси хрома.

Голубой раствор хлористого хрома может быть получен также при действии металлического цинка на зеленый раствор водного хлорного хрома, цинк при этом отнимает хлор, как и водород. Он должен быть взят в большом избытке. При его действии на хлорный хром выделяется также и окись хрома, хотя бы раствор хлорного хрома был взят средний. При реакции выделяется водород от действия цинка на воду, образующийся при этом гидрат окиси цинка и вытесняет часть окиси хрома. Раствор хлористого хрома не должно оставлять долгое время с цинком, потому что тогда выделяется весь хром из раствора в виде хлорокиси хрома. Другие соли окиси хрома, так же как хлорный хром, восстановляются цинком в соли закиси хрома, подобно тому, как соли окиси железа переводятся цинком в соли закиси. Соли закиси хрома чрезвычайно непостоянны и, легко окисляясь, переходят в соли окиси; оттого восстановительная способность этих солей чрезвычайно велика. Из солей окиси меди они выделяют соли закиси, из солей закиси олова — металлическое олово; соли окиси ртути восстановляют в соли закиси; так же и для железа.

С хромокалиевою солью они дают бурый осадок перекиси или гидрат окиси, смотря по относительному количеству взятых веществ: $CrO^3 + CrO = 2CrO^2$ или $CrO^3 + 3CrO = 2Cr^2O^3$. Реакции солей закиси хрома сходны во многих других отношениях с реакциями соответственных солей железа, так, например, едкое кали выделяет бурый осадок гидрата закиси, причем часть ее окисляется на счет кислорода воды и выделяет водород, образуя[1] водную окись, сходную с магнитною окисью железа. Едкий аммиак дает голубой осадок, а в присутствии аммиачных солей получается голубая жидкость, краснеющая на воздухе от окисления.[2]

---

[1] Для образования этой окиси $CrOCr^2O^3$ надо, чтобы раствор соли был приведен в соприкосновение с едким натром без доступа воздуха. Сухая окись мало изменяется кислотами и воздухом, а при накаливании сперва теряет воду, а потом загорается, превращаясь в окись хрома. Это совершается также без доступа воздуха на счет воды, содержащейся в гидрате. Вёлер получил ее с магнитными свойствами, пропуская хлористый хромил CrO^2Cl^2 в парах чрез трубку, весьма слабо накаленную; при высокой температуре получается окись хрома. Вёлер полагает, что в этом веществе заключается подмесь перекиси хлора.

[2] При этом должны образоваться соединения, сходные с кобальтиаковыми. Было бы весьма интересно подвергнуть их более подробному анализу, потому что окись хрома и ее гидраты известны в отдельности гораздо более полно, чем окись кобальта. Вообще соединения закиси хрома, синеродистые и двойные их соединения вовсе почти не исследованы.

Раствор $CrCl^2$ с нагретым насыщенным раствором уксуснонатровой соли $C^2H^3NaO^2$ дает после охлаждения прозрачные красные кристаллы уксусной соли закиси хрома $C^4H^6CrO^4H^2O$. Эта соль также сильно окисляется, но хорошо сохраняется в сосуде, наполненном угольной кислотой.

Нерастворимый в воде безводный *хлорный хром* от малейшего количества (0.004) *подмешанного* к нему *хлористого хрома* весьма легко *переходит в раствор*. Это замечательное явление наблюдено Пелиго и объясняется Лёвелем следующим образом: хлористый хром способен поглощать и кислород, и хлор, как низшая степень окисления, соединяющаяся с различными веществами. $CrCl^2$ способен разлагать многие хлористые соединения, отнимая от них хлор; так из раствора $HgCl^2$ он осаждает HgCl, а сам при этом переходит в хлорный хром $2CrCl^2 + 2HgCl^2 = Cr^2Cl^6 + 2HgCl$. Представим себе, что такое же точно явление совершается и тогда, когда безводный хлорный хром будет смешан с раствором хлористого хрома. Последний отнимает от первого часть хлора и перейдет сам в растворимый гидрат хлорного хрома (*хлористо-водородную окись хрома*), а при этом первоначальный безводный хлорный хром перейдет в хлористый хром; образующийся таким образом вновь хлористый хром будет действовать на следующее количество хлорного хрома и таким образом переведет его вполне в раствор в виде гидрата. В доказательство этого можно привести, что и другие хлористые металлы, способные, как хлористый хром, поглощать хлор, также переводят нерастворимый хлористый хром в раствор. Даже хлористое железо $FeCl^2$ и полухлористая медь способны производить такое действие. Присутствие цинка также помогает растворению хлорного хрома по той причине, что переводит часть его в хлористый хром. Раствор хлорного хрома в воде, получающийся этим способом, совершенно одинаков с тем, который происходит при растворении водной окиси хрома в соляной кислоте, а также и при действии соляной кислоты на хромовую кислоту и ее соли при нагревании, причем отделяется хлор.

Испаряя полученный таким образом **зеленый раствор**, получают зеленую массу, содержащую воду, а эта последняя при дальнейшем нагревании оставляет растворимую хлорокись хрома, а при накаливании образует сперва нерастворимую хлорокись, а потом и самую окись хрома; безводного же хлорного хрома Cr^2Cl^6 при нагревании водяного раствора хлорного хрома нисколько не получается, что и составляет важнейший факт для вышеуказанного представления о том, что зеленый

раствор хлорного хрома есть не что иное, как хлористоводородная окись хрома.[1]

Состав зеленого гидрата при 100° $Cr^2Cl^6 9H^2O$, а при испарении получаются кристаллы с 12 паями воды, красная масса, получающаяся при 120°, содержит $Cr^2O^3 4Cr^2Cl^6 24H^2O$. Большая часть ее в воде растворима так же, как и той массы, которая получается при 150°. Эта последняя содержит $Cr^2O^3 2Cr^2Cl^6 9H^2O = 3(Cr^2OCl^4 3H^2O)$, т. е. представляет состав хлорного хрома, в котором 1 пай кислорода заменяет 2 пая хлора. Если же рассматривать гидрат хлорного хрома, как $Cr^2O^3 6HCl$, то получающееся вещество должно быть рассматриваемо, как $Cr^2O^3 4HCl$, соединенное с водою H^2O. Прибавляя к раствору хлорного хрома щелочей, например барита, получают тотчас осадок, но получающийся осадок при взбалтывании вновь растворяется потому именно, что образуется одна из тех хлорокисей, которые тотчас упомянуты и которые могут быть рассматриваемы, как **основные соли.** Должно заметить, что образование таких основных солей для окислов, содержащих много кислорода, при таком воззрении понимается весьма легко. Оно связано часто и с образованием различных степеней соединения с водою. По прибавлении барита получается раствор, который после испарения при обработке спиртом дает хлорокись, имеющую состав $Cr^2Cl^6 2Cr^2O^3 9H^2O = 3(Cr^2O^2Cl^2 3H^2O) = 3(Cr^2O^3 2HCl 2H^2O)$. То же самое вещество получается при продолжительном взбалтывании раствора хлорного хрома с избытком гидрата окиси хрома и при нагревании; без нагревания в растворе образуется, повидимому, прежде упомянутая хлорокись. Таким образом, мы можем представить продукты изменения хлорного хрома под влиянием воды и жара следующими формулами: сперва образуется $Cr^2O^3 6HCl$ или $Cr^2Cl^6 3H^2O$, потом происходит $Cr^2O^3 4HClH^2O$ или $Cr^2OCl^4 3H^2O$; затем образуется $Cr^2O^3 2HCl 2H^2O$ или $Cr^2O^2Cl^2 3H^2O$. Во всех трех случаях содержится на 2 пая хрома по крайней мере 3 пая

---

[1] Впрочем, при накаливании зеленой массы гидрата в струе хлористого водорода получаются безводные (?) красноватые кристаллы хлорного хрома (основной соли?), весьма легко растворимые в воде и даже притягивающие влагу воздуха, а потому, может быть, составляющие особое видоизменение этого вещества, соответствующее, может быть, растворимому видоизменению хромовых солей, тогда как описанный безводный хром, может быть, отвечает фиолетовым солям. Между тем для зеленого раствора хлористоводородной окиси хрома до сих пор наблюден с положительностью переход в фиолетовое видоизменение, какое существует для всех солей окиси хрома.

воды. Можно рассматривать описанные тела как переходные от гидрата окиси к хлорному хрому: хлорный хром Cr^2Cl^6, первая хлорокись $Cr^2(HO)^2Cl^4$, вторая $Cr^2(HO)^4Cl^2$, гидрат $Cr^2(HO)^6$, т. е. хлор заменяется водяным остатком.[1]

Весьма важно заметить здесь, что не весь хлор в упомянутых соединениях выделяется азотносеребряною солью из растворов; так, средняя соль состава $Cr^2Cl^69H^2O$ выделяет только $^2/_3$ хлора, почему Пелиго и полагает, что в средней соли содержится хлорокись, соединенная с соляной кислотой: $Cr^2Cl^6 + 2H^2O = Cr^2O^2Cl^24HCl$, причем предполагается, что хлор, содержащийся в виде хлористого водорода, реагирует с серебром, а хлор, содержащийся в хлорокиси, не вступает в эту реакцию, подобно тому, как в безводном хлорном хроме мы замечаем весьма мало развитую способность к реакциям. При этом Пелиго полагает, что вышеназванные две хлорокиси образуются чрез последовательную потерю сперва двух, а потом еще новых 2 паев хлористого водорода. Для получения фиолетового раствора хлористоводородной окиси хрома Лёвель разлагал фиолетовую серно-хромовую соль с хлористым барием. Из этого фиолетового видоизменения азотносеребряная соль осаждает весь хлор, но если фиолетовый раствор кипятить, превратив в зеленый, то серебряная соль выделяет только часть хлора. Эти факты, конечно, должно принять во внимание при полном решении вопроса о причине разных видоизменений солей окиси хрома. Заметим, что зеленое видоизменение хлорного хрома не дает двойных солей с хлористыми металлами, тогда как фиолетовое видоизменение образует соединения Cr^2Cl^62RCl, — где R = щелочным металлам, — получающиеся при нагревании хромовых солей с избытком соляной кислоты и спирта и при испарении раствора до тех пор, пока он не примет фиолетового цвета.

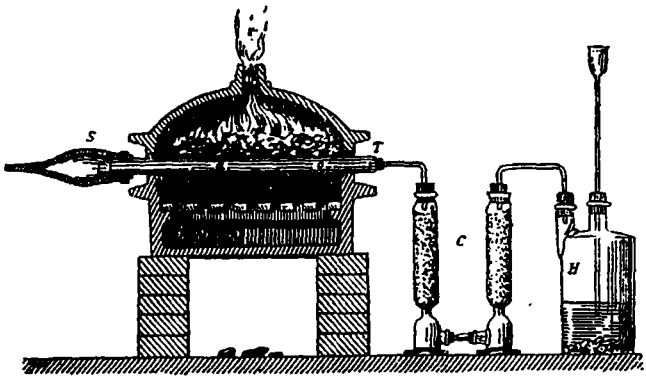
Восстановление окиси хрома ведет первоначально к образованию закиси, как мы видели это, говоря о хлорном хроме, превращающемся водородом и цинком в хлористый хром. Но при более энергическом восстановлении окись хрома и соответствующие ей соединения дают и самый металлический хром. Девилль получил его при восстановлении углем окиси хрома при столь высокой температуре, которой достаточно для плавки платины, но при этом самый металл еще не плавится. Тот же металл, полученный другими исследователями,

[1] Было бы важно проследить образование из этих хлорокисей аммиачных производных.

имеет стальной цвет и значительную твердость. Бунзен получил также металлический хром в виде чешуек серого цвета, разлагая раствор хлорного хрома гальваническим током. Вёлер получил кристаллический хром, накаливая смесь хлорного хрома с измельченным цинком, хлористым натрием и хлористым калием до температуры кипения цинка. После охлаждения цинк можно растворить в разбавленной азотной кислоте, причем остается серый кристаллический хром. Фреми также приготовил кристаллический хром, действуя парами натрия на безводный хлорный хром в струе водорода, употребляя прибор, представленный на прилагаемом рисунке, и помещая в отдельных фарфоровых лодочках натрий и хлорный хром. Трубка с этими лодочками накаливается только тогда, когда вся будет наполнена сухим водородом. Получающиеся в трубке кристаллы металлического хрома имеют черный цвет, кубическую форму, значительную твердость и сопротивляются, по показаниям Фреми, действию самых энергических кислот, даже царской водки. Но показания других исследователей не вполне согласны с этими. Такой хром, который получается при действии угля, также сопротивляется кислотам, не изменяется ни щелочами, ни селитрой, а также и накаливанием на воздухе; тот, который получается при действии щелочных металлов и гальванического тока, напротив, подвергается изменению в этих обстоятельствах. Нельзя утверждать, чтобы это зависело от изомерного состояния, потому что при изготовлении хрома легко могут от тигля, лодочек и тому подобного, попасть в него различные нечистоты, например кремний, и, может быть, тот хром, который сопротивляется действию кислот, есть не что иное, как сплав хрома с кремнием. Хром, полученный Вёлером, окисляется на воздухе, но не так легко, как железо, а при накаливании сгорает, как железо. Накаленный с окислителями дает соли хромовой кислоты; с соляною и с серною кислотою выделяет водород и образует соль закиси, как железо, но азотною кислотою не изменяется, при накаливании же в хлоре дает хлорный хром. Воду разлагает при накаливании и имеет удельный вес 6.81. Другие исследователи дают другие числа (стр. 299).

Хром из группы железа представляет переход к таким металлическим телам, как теллур, и к таким металлоидам, как сера, потому что не только образует кислоту такого же атомного состава, как и эти последние, изоморфную с ними в солях, но даже дает и летучую хлорокись RO^2Cl^2, как и самая сера. Как для серы серная кислота составляет высшую

постоянную степень окисления, так, повидимому, и для хрома — хромовая. Но в низших степенях эти элементы не сходны между собой, SO^2 есть газ и кислотный ангидрид, CrO^2 есть перекись (это не могло бы составить еще признака различия, потому что между перекисью и кислотой нельзя положить резкой границы), не соединяющаяся с основаниями и тело твердое нелетучее, в жару разлагающееся. Сера притом не дает окислов, какие постоянны для металлов железной группы, для нее мы не знаем ни SO, S^2O^3. Эти низшие сте-



Фиг. 16. Прибор для получения металлического хрома при накаливании в фарфоровой трубке *T* лодочек с хлорным хромом и натрием в струе сухого водорода, развиваемого в приборе *H*.

пени окисления, неизвестные для серы и столь характерные для описанных металлов, должны бы обладать основными свойствами; обыкновенно считают, что сера этих последних вовсе не имеет, т. е. принадлежит вполне к числу металлоидов. Но: 1) теллур, вполне аналогичный с серой, уже по внешнему виду есть металл, как хром, и его окисел имеет уже отчасти основной характер и даже нелетуч, а 2) в органических соединениях серы отчасти проявляется основной характер: SR^3HO (где R есть углеводородный остаток, например этил C^2H^5) есть щелочь и притом весьма энергическая. Правда, в ней много углеводородных спиртовых групп, от влияния которых, вероятно, немало зависит этот основной характер, но хлор, кислород и даже самый углерод — истинные металлоиды — и таких соединений не образуют; их углеродистые соединения обладают разве весьма слабыми основными свойствами. Таким образом, хотя в сере проявляются не замечаемые в ряде железа свойства, но тем не менее между грун-

пою серы и группою железа существует, по крайней мере в высших степенях соединения, явственное сходство, а низших степеней соединения сера не дает; вероятно, если будут получены эти последние, аналогия не уменьшится, хотя, конечно, и нельзя ожидать полного подобия. Хром, наиболее сходный из группы железа с серою, нелетуч, сера летуча; с водородом хром до сих пор не соединен, сера же прямо соединяется и дает газ, обладающий, хотя слабыми, кислотными свойствами. Можно думать, что уран составляет наиболее близкий переход от серы к хрому, но его соединения недостаточно полно исследованы, а потому мы перейдем к подробному описанию серы и ее аналогов, сделав краткое описание урана.

Сделаем, однако, сперва несколько общих замечаний, относящихся к вышеизложенному.

Как все соединения углерода могут быть произведены из углеводородов, представляя замену водорода различными простыми и сложными радикалами, так для металлов, не дающих соединений с водородом, легко составить представление о всех их соединениях по составу и свойствам кислородных соединений. Как между углеводородами мы знаем предельные C^nH^{2n+2} и не достигшие до предела C^nH^{2n}, C^nH^{2n-2}, C^nH^{2n-4} и т. п., так для металлов мы можем отыскать предельные формы кислородных соединений, и как для ряда тел, происходящих чрез замещения из известного рода углеводородов $C^nH^{2n-2^m}$, существует множество общих родовых признаков, так и для ряда производных, отвечающих известному виду окислов, существует множество общих признаков. Так, родовые признаки соединений, отвечающих закиси железа, отличают их как от соединений закиси марганца, так и от соединений окиси железа. Соединения, отвечающие известной степени окисления данного элемента, получающиеся из нее реакциями замещения, дающие ее чрез такие же реакции — назовем стадией. В группе железа мы имеем следующие стадии:

Закись RO, окись R^2O^3, перекись RO^2, низшая кислотная стадия RO^3, высшая стадия R^2O^7.

Нельзя быть уверенным в том, что закись RO не имеет частичной формулы R^2O^2 или вообще R^nO^n, можно даже думать, судя по тому, что хлорное железо заключает в частице Fe^2Cl^6, а не $FeCl^3$, что два атома металлов этой группы трудно разрываются, а потому может быть во всех соединениях этих элементов заключается не по одному, а по два атома металла. Это можно было бы доказать, если бы получить определенные соединения, например, следующих родов: $FeZnO^2$, $FeZnOCl^2$, $FeNa^2OX^2$, Fe^2XCl^2, Fe^2ClX^3 и т. п., как получены для стадии окиси железа соединения: Fe^2O^3, Fe^2Cl^6, $Fe^2(SO^4)^3$, $Fe^2O(SO^4)^2$,[1] $Fe^2(NO^3)^6$,

[1] Получается при смешении крепкого раствора средней серножелезной соли с раствором извести, пока образующийся осадок окиси железа вновь растворяется в жидкость при взбалтывании.

$Fe^2O(NO^3)^4$, $Fe^2O^2(NO^3)^2$, уксусная соль $Fe^2O(C^2H^3O^2)^4$,[1] $Fe^2Cl^2(C^2H^3O^2)^4$, $Fe^2(NO^3)^2(C^2H^3O^2)^4$ и т. п. Но соответственных многокислотных или основных солей для стадии закиси не известно с достоверностью и в достаточном количестве. Тем не менее, для удобства сравнения, лучше всего представить все стадии с содержанием 2 атомов металла, а именно:

$$R^2O^2,\ R^2O^3,\ R^2O^4,\ R^2O^6,\ R^2O^7.$$

Тогда очевидно, что недостает для железного ряда только двух стадий, известных нам с достоверностью для других рядов, а именно R^2O и R^2O^5. Недостаток первой понятен из аналогии с магнезией, которая также не дает R^2O, хотя для меди (даже для никкеля; стр. 231) и эта стадия известна. Но особенно явствен недостаток стадии R^2O^5, соответствующей азотной и хлорноватой кислотам.

Зная же, что железо и его аналоги дают вышеназванные стадии, зная притом, что пай кислорода соответствует 2 паям водорода, хлора, синерода, водяного остатка, остатка азотной кислоты и т. п., и 1 паю остатков серной, угольной и тому подобных кислот,[2] зная сверх того, что калий и его аналоги отвечают одному, а магний, кальций и т. п. —2 атомам водорода, мы легко представим себе состав всех соединений одного из элементов железной группы. В стадии закиси можно ждать соединений R^2X^4, R^2X^3X, R^2X^2Y, R^2Y^2, и т. п., где R = Fe, Mn, Co и т. п., X = H, Cl, HO, NO^3, HSO^3, CN, K и т. п. Y = O, SO^4, CO^3, Mg, Ca и т. п. Можно ждать также соединений других родов, если и они могут быть получены из стадии закиси замещением.

Так точно и в каждой другой стадии. Такими соображениями и этой системой выражается ясно **количественное разнообразие** состава и количественная связь между соединениями одной стадии. Но дело гораздо более сложно и по сих пор почти не решено вопросов о качестве соединений известных стадий и известных элементов. Мы имеем для азота в стадии R^2O^3 и NH^3, и NCl^3, и $NO(HO)$, и $NH^2(HO)$, и N^2C^2, NH^2X, и NH^2R и т. п. Для стадии закиси, хотя бы железа, немыслимо в наше время такое разнообразие соединений. Известны нам Fe^2O^2 или FeO, Fe^2Cl^4 или $FeCl^2$, $Fe(HO)^2$, $Fe(NO^3)^2$, $FeSO^4$, но нет намеков на Fe^2H^4 или FeH^2, Fe^2K^4 или FeMg, FeKCl или хотя бы Fe^2KCl^3, в стадии же Fe^2O^6 мы не знаем ни самой Fe^2O^6, ни Fe^2Cl^{12}, ни $Fe^2(HO)^{12}$, знаем только $Fe^2O^4(KO)^4$ или $FeO^2(KO)^2$.

Но когда мы получаем $FeCl^24H^2O$, не имеем ли мы соединений стадии $FeCl^2H^4(HO)^4$, следовательно стадии FeX^{10}, или Fe^2O^{10}? Если соеди-

---

[1] Растворяя гидрат окиси в крепкой уксусной кислоте, а при растворении в смеси соляной кислоты с уксусной получается [в растворе] следующее соединение, а смешивая с раствором ляписа — оно дает раствор уксуснозотной соли, указанной далее.

[2] Соответствие это выражают, называя водород одноатомным, кислород двуатомным. Так как в учении об атомности элементов мы видели уже много неясного и сомнительного, то предлагаем объяснить этот факт в более общем виде. Два пая водорода соответствуют одному паю кислорода, потому именно, что обыкновенное соединение этих элементов есть вода H^2O, частичный состав водорода H^2 и кислорода O^2. Поэтому если мы имеем частицу RH^{2n}, то замещение кислородом произойдет так: $RH^{2n} + O^2 = RO\ \ nH^2O$, причем $n+1$ частиц действует и столько же происходит и состояние окисления (стадии) не переменилось, произошло замещение между H^2 и O.

нения стадии Fe^2O^6 мы знаем немного и те непрочные, не в праве ли мы думать, что в стадиях еще высших будет еще менее число возможных, постоянных при обычных условиях соединений и что эти соединения будут еще менее прочны? А таковыми и представляются нам соединения с кристаллизационною водою и с аммиаком. Им не соответствует окислов, хлорных и тому подобных соединений, но это не устраняет возможности существования малопрочных соединений, отвечающих определенному высшему типу, как соединения закиси или окиси отвечают типу низшей стадии. При рассмотрении аммиачных соединений кобальта я старался привести некоторые доказательства этого положения, сравнивая разные соединения с водою и аммиаком, которые указывают на постоянство в содержании частиц этих веществ в известных типах солей. Для подтверждения припомним еще следующие факты. Окислы магнезиальной группы дают, как нам известно, изоморфный ряд солей состава RSO^47H^2O, а в двойных солях этих же металлов содержится только 6 паев воды, например $RSO^4K^2SO^46H^2O$, причем соль K^2SO^4 ясно заменила свой пай воды. Медный купорос кристаллизуется в синих кристаллах $CuSO^45H^2O$ и получен при высушивании в виде зеленой соли с 2 [паями] и бесцветной соли с 1 паем воды, теряющимся выше 220°. Безводный медный купорос поглощает или 5 паев воды, или 5 паев аммиака, образуя синее соединение, как наблюдал Г. Розе. Берцелиус анализировал соединение $CuSO^4H^2O4NH^3$, получающееся при осаждении спиртом крепкого раствора купороса, к которому прибавлено столько аммиака, чтобы осадок окиси вполне растворился. Нагревая эту соль, получили зеленую $CuSO^42NH^3$, а при 205° Грем получил $CuSO^4NH^3$, совершенно как соединения с $2H^2O$ и H^2O. Зеленое соединение $CuSO^42NH^3$ притягивает на воздухе влагу и дает опять голубую соль $CuSO^42NH^43H^2O$. Итак имеем соединение синего цвета и общего состава $CuSO^4X^{10}$, где X^{10} или $= 5H^2O$, или $= 5NH^3$, или $= H^2O4NH^3$, или $= 2NH^33H^2O$; [1] здесь H^2O и NH^3 заменяют друг друга совершенно в роде того, как в углеводородах можно заменять водород хлором. Эти степени соединения меди выражают тип, не существующий в свободном виде стадии CuX^{12}, или окисла Cu^2O^{12}, как соль K^2MnO^4 отвечает неизвестной окиси Mn^2O^6 или стадии MnX^6. Этой стадии меди свойствен синий цвет, как солям марганцовой кислоты — красный, а марганцовистой — зеленый. Для полноты развития всего этого вопроса следовало бы изучить соотношение между пределами соединений разных степеней окисления с водою и постараться получить различные другие соединения тех же типов, заменяя, например, H^2O — NH^3 — HCl солями, кислотами, основаниями. Вероятно, что те силы, на счет которых

---

[1] Прежние исследователи не могли заметить выставленного здесь замещения, потому что не прилагали к объяснению химических соединений проводимого мною понятия о стадиях или пределе и потому что многие употребляли старые паи, Cu = 31.7, O = 8, H = 1, S = 16. Тогда медный купорос $CuSO^45H^2O$ оказывался несоответственным с $CuSO^4HO2NH^3$, $(CuSO^4)^2(NH^3)^5$, $CuSO^43HONH^3$, а этими формулами и должно изобразить названные в тексте соединения. Так они изображены, например, в известном сочинении: L. Gmelin, Handbuch der anorganischen Chemie, 5 Aufl., III, стр. 422, 423. Выставленное мной здесь представление о соотношении между содержанием аммиака и воды и о качестве сил, управляющих такого рода образованиями, а также и факты, подтверждающие эти соображения, сообщены в мартовском заседании Химического общества 1870 г. и поставлены в связи с пределом и замещениями углеродных соединений.

происходят основные, двойные и кислые соли, сходственные с теми, на счет которых образуются соединения с кристаллизационною водою и аммиаком, и тогда в количестве кристаллизационной воды и кристаллизационного аммиака, присоединяющихся к таким солям, должна быть некоторая связь с содержанием тех же веществ в средних солях. Должно заметить сверх того, что в настоящее время понятия о количестве присоединяющейся воды и аммиака не связывались ни между собою, ни с представлением о пределе соединений; сведения об этих соединеннях были чисто эмпирическими, никакого предугадывания или обобщения в отношении их не было выставлено.

Эти виды непрочных соединений считаются даже большинством исследователей как особый класс, так называемых, частичных или молекулярных соединений. Их предполагают составленными простым сопоставлением целых частиц в одно непрочное целое, не переходящее в пар и неспособное к самостоятельным реакциям. Конечно, нельзя соединения с кристаллизационною водою считать столь же прочными, как большинство обыкновенных соединений, но и эти последние обладают разной степенью прочности. В стадии окиси RX^3 все металлы группы железа дают непрочные соединения, соединения окиси меди и даже окиси серебра также непрочны, перекиси серебра, натрия, бария также непрочны, и нашатырь, испаряясь, разлагается, но это не мешает им быть таким же родом соединений, как и более прочные при нагревании соединения, отвечающие FeO, Cu^2O, NH^3 и многие другие. Никто не станет выставлять различия в прочности $Ba(HO)^2$ от $Ca(HO)^2$ или $Mg(HO)^2$ как признак, по которому можно было бы гидрат бария считать иным родом соединений, чем гидрат кальция или магния. Поэтому непрочность соединений, отвечающих стадии кристаллизационных соединений, нельзя выставить причиной для их особливого рассмотрения. Это соединения того же сорта, как и все прочие. Силы, действующие энергично при образовании Cu^2X^2, действуют слабее при соединении с новым количеством X^2, но природа их та же самая. Вот пример, это ясно подтверждающий. Уксусная кислота $C^2H^4O^2$ с водой H^2O дает гидрат, более плотный (1.07), чем составные части (вода 1.00, уксусная кислота 1.06), но соединение мало прочно, при перегонке вода отделяется. Таково же соединение щавелевой кислоты с кристаллизационною водою $C^2H^2O^4 2H^2O$. Эти два соединения легко предугадываются, если исходить из углеводорода C^2H^6, в котором можно замещать, как мы знаем, водород последовательно хлором и водяным остатком. Первое замещение $C^2H^5(HO)$ — прочно, это обыкновенный спирт, второе $C^2H^4(HO)^2$ также перегоняется без изменения, но может разлагаться уже на H^2O и C^2H^4O (окись этилена или алдегид), кипит оно около 197°, тогда как первый гидрат — при 78°, разность около 100°.[1] Соединение $C^2H^3(HO)^3$ будет третий продукт такого замещения, он должен кипеть около 300°, но этой температуры не выдерживает — разлагается на H^2O и $C^2H^4O^2$, где остался только один водяной остаток, а другой пай кислорода находится в том же состоянии, в каком в C^2H^4O. На это есть и доказательство. Гликоль $C^2H^4(HO)^2$ кипит при 197° и дает воду и окись этилена, кипящую при 13° (алдегид, ее изомер при 21°), следовательно продукт, выделившийся при распадении гидрата, кипит на 184° ниже, чем гидрат $C^2H^4(HO)^2$. Так точно и гидрат $C^2H^3(HO)^3$, дол-

[1] Такова же почти для C^3H^3 (кипит гораздо ниже 0°), $C^2H^7(HO)$ кипит при 95°, $C^3H^6(HO)^2$ — при 188° и $C^3H^5(HO)^3$ (глицерин) кипит при 290°, как показали мои определения. Замена H—HO возвышает температуру кипячения около на 100°.

женствующий кипеть около 300°, распадается на воду и продукт $C^2H^4O^2$, кипящий при 117°, то есть около на 183° ниже, чем гидрат $C^2H^3(HO)^3$. Но этот гидрат раньше перегонки распадается. Еще меньше можно ждать постоянства от следующих гидратов: $C^2H^2(HO)^4$, этот также распадается на воду и гидрат (в нем два водяных остатка), называемый гликолевою кислотою $C^2H^2O(HO)^2 = C^2H^4O^3$.

Следующий продукт замещения будет $C^2H(HO)^5$, он распадается на воду H^2O и глиоксалевую кислоту $C^4H^4O^4$ (три водяных остатка). Последний гидрат, долженствующий получиться из C^2H^6, имеет состав $C^2(HO)^6$ — это и есть кристаллическое соединение щавелевой кислоты $C^2H^2O^4$ (два водных остатка) с водой $2H^2O$, о котором говорено выше.[1] Гидрат $C^2(HO)^6 = C^2H^2O^4 2H^2O$ должен бы кипеть, судя по вышесказанному, около 600° (потому что гидрат $C^2H^4H^2O^2$ кипит около 200°, а замена четырех H четырьмя водными остатками повысит температуру кипения на 400°). Этой температуры он не выдерживает, а распадается на воду $2H^2O$ и гидрат $C^2O^2(HO)^2$, который сам еще способен выделять воду.[2] Но, не останавливаясь на дальнейших соображениях, относящихся сюда, заметим, что образование гидратов или соединений с кристаллизационною водою уксусной и щавелевой кислот нашло здесь точное объяснение, что мы и хотели доказать, утверждая, что соединения с кристаллизационною водою управляются такими же силами, какие ведут к образованию других сложных тел, а легкое выделение кристаллизационной воды есть только особенность совершенно частного свойства, а не главнейший родовой признак. Заметим при этом, что все вышеуказанные гидраты C^2X^6 или продукты их распадения получены действительно при окислении первого гидрата $C^2H^5(HO)$, или обыкновенного спирта азотною кислотою.[3]

Сверх того замегим, что C^2H^6 соответствует C^2H^5Cl. $C^2H^4Cl^2$, $C^2H^3Cl^3$... C^2Cl^6, которые действительно отвечают указанным выше гидратам, если принять во внимание возможные здесь (ч. I, стр. 541) случаи изомерии. Так при действии солей и пр. из хлористого этилена $C^2H^4Cl^2$ получается гидрат $C^2H^4(OH)^2$ или алдегид C^2H^4O, а из $C^2H^3Cl^3$ — уксусная кислота. Это показывает, что в указанных здесь отношениях существует не одно арифметическое сближение, а действительное, подтверждаемое реакциями выражение истинных химических отношений. А потому такое непрочное соединение, как соединение щавелевой кислоты с водою, для нас есть такой же гидрат, как и $C^2H^5(OH)$, с той особен-

---

[1] Такое объяснение для гидрата щавелевой кислоты, развиваемое давно мною на лекциях, находится, как я потом узнал, в недавно вышедшем сочинении иенского профессора: A. Geuther. Lehrbuch der Chemie. 1869, стр. 175, 176, но, однако, он не доказал его и не приложил этого воззрения ни к промежуточным соединениям, ни к действительным явлениям окисления спирта, которые с особою подробностью разобраны Дебусом и Соколовым.

[2] Судя по аналогии, $C^2H^2O^4$ должна кипеть около 230°, но она и этого жара не выдерживает.

[3] Вышеприведенное сопоставление ясно показывает, что углерод сам по себе есть элемент кислотный, его высшие гидраты суть кислоты. Если низшие $C^2H^5(HO)$ и $C^2H^4(HO)^2$ суть спирты, имеют, значит, отчасти основной характер, то это зависит от содержания большого количества водорода. Гидрат $C^6H^5(HO)$ уже мало заключает водорода, и он уже обладает слабыми спиртовыми свойствами, в нем проявляются уже кислотные. Это есть фенол или феновая кислота (ч. I, стр. 554).

ностью, что этот последний улетучивается без разложения (но в жару и он разлагается), тогда как гидрат $C^2(HO)^6$ мало прочен и в пар не переходит.

Наиболее ясно подтверждается вышеизложенное тем, что последовательное проведение выставляемого мною замещения $NH^3 - H^2O$, (или $H - HO - NH^2$), объясняет способность вышеупомянутых тел соединяться не только с водою, но и с аммиаком. Мы видели, что C^2H^4O (алдегид, окись этилена) есть гидрат $C^2H^4(HO)^2$ без воды. Прямо с водою алдегид и не соединяется, но он легко соединяется с аммиаком, образуя $C^2H^4ONH^3$. Алдегид получится чрез отнятие воды и в нем не утратилась способность к соединениям: он соединяется с H^2, с O, с NH^3 и со множеством других тел. Один пай воды способен здесь замениться NH^3 или H^2, потому что это эквивалентные частицы: $HH - H(HO) - H(NH^2)$. Из гидрата $C^2H^3(HO)^3$ получается уксусная кислота $C^2H^4O^2$ выделением H^2O, но она, как одноосновная кислота, соединяется с NH^3, образуя среднюю соль $C^2H^4O^2NH^3$. Эту последнюю мы представляем как соль аммония $C^2H^3(NH^4)O^2$, считаем ее не молекулярным соединением, а сходным со всеми другими солями, хотя она и разрушается при нагревании, образуя воду и амид $C^2H^3O(NH^2)$. Важнее же всего заметить нам, что из гидратов $C^2H^3(HO)^3$, $C^2H^2(HO)^4$ и $C^2H(HO)^5$ выделяется *пай воды* и происходят кислоты $C^2H^4O^2$, $C^2H^4O^3$, $C^2H^4O^4$ *одноосновные*, а потому способные соединяться с *одним паем аммиака*, тогда как из гидрата $C^2(HO)^6$ происходит щавелевая кислота $C^2H^2O^4$ выделением *двух паев воды* и она *двуосновна*, т. е. способна соединяться *с двумя паями аммиака*. Ясно, что потерянная вода заменяется аммиаком, та сила, которою при $C^2H^2O^4$ удерживается $2H^2O$, определяет и способность удерживать $2NH^3$. При этом это дает и простейшее осязательное объяснение основности упомянутых кислот.

Что сказано здесь об производных C^2H^6, то применимо и к производным других углеводородов, то справедливо и для соединений других элементов. Я думаю, что SO^3 соединяется с H^2O и с $2H^2O$ по тем же причинам, по которым и с NH^3, и с $2NH^3$, полагаю далее, что образование амидов (ч. I, стр. 404) из гидратов состоит в том, что аммиак действительно заменяет воду (или $HO - NH^2$), потому что гидрат + аммиак — — вода = амиду и т. д. Привел же я пример, подтверждающий проводимое здесь начало, из ряда углеродистых веществ по той причине, что сведения об этом роде тел многочисленнее и наиболее ясны, как это видно из знакомства с современным состоянием этой части химии.

Из сказанного можно уже вывести следующее заключение: так называемые частичные соединения, например соединения с кристаллизационною водою, образуются на счет тех же самых сил, какие управляют образованием других химических соединений, потому что последовательное применение таких начал замещения, какие объясняют образование обыкновенных химических соединений, одинаково применимо и для понимания соединений с кристаллизационною водою, и для объяснения способности давать соли, и для определения количества аммиака, способного соединяться с телом, равно как и для понимания образования обыкновенных гидратов.

Обратим внимание на ту щавелевую кислоту, о которой здесь вновь упоминается. Ей соответствует гидрат $C^2H^6O^6$, ее ангидрид должен иметь состав C^2O^3. Это все аналоги из стадии окиси железа и сходных с ним. Мы знаем гидраты $Fe^2H^6O^6 = Fe^2O^33H^2O$, также $Fe^2H^2O^4 = Fe^2O^3H^2O$ и ангидрид Fe^2O^3 и то же для других металлов. Но в щавелевой кислоте $C^2H^2O^4$ водород легко заменяется металлами, в гидратах окиси железа — с трудом; хотя C^2FeO^4 соответствует магнитной окиси Fe^2FeO^4, однако подобие состава здесь не вызывает подобия в реакциях, физических

свойствах и т. п. Скорее щавелевая кислота подобна железной, хромовой и марганцовой, по реакциям по крайней мере. Но тогда должно признать, что Fe или Cr аналогично C^2, а следовательно должно было бы заключить, что атом Fe или Cr действует в образовании кислоты, как 2 атома углерода, а потому, если можно так выразиться, железо и хром кислотнее углерода. Однако, сличая Fe^2O^3 с C^2O^3, видим прямо противоположное, железо более основный, углерод (как и сера) более кислотный элемент, чем железо и его аналоги. Очевидно из этого сравнения, как много влияют на свойство соединения и формы соединения (состояние стадии) и основной характер элемента. Иметь в виду и изучить эти две причины, обусловливающие главнейшие свойства соединений, составляет первую обязанность при знакомстве с химией.

В этом сочинении я и стараюсь провести указанные начала. K^2O как основание энергичнее CaO или Cr^2O^3 не только потому, что в них металлы разной энергии, не только оттого, что расстояние [между] атом[ами] некоторых из соответственных соединений этих металлов различно, но и оттого, что они находятся в разных стадиях соединения. В K^2O меньше кислорода, чем в Ca^2O^2, и если бы нам была известна Ca^2O, то она может быть была бы энергичнее Na^2O и т. п. Причины, влияющие на характер сложного тела, гораздо многочисленнее, чем может казаться с первого раза. По этой же причине Fe^2O^3 — менее энергичное основание, чем FeO или Fe^2O^2. Но при равенстве атомного состава, при одинаковости стадии — характер соединения определяется, конечно, качеством содержащихся в нем элементов. Так, энергичность BaO сравнительно с CaO или MgO зависит от природного различия Ba от Ca и Mg и связано, как мы старались показать в прошлой главе, с механическим строением самих соединений. Слабо притягиваясь друг к другу, занимая потому больший объем, атомы бария доступнее атомам других простых тел, чем Ca или Mg. Вот в этом-то смысле весьма поучителен переход хрома к сере. В этом отношении весьма важно заметить, что хром имеет гораздо меньший объем ($^{52}/_7 = 7.4$), чем сера ($^{32}/_2 = 16$) в свободном состоянии, а между тем соответственные соединения серы имеют меньший частичный объем, чем те же соединения хрома, например CrO^2Cl^2 имеет объем $155 : 1.71 = 91$, а SO^2Cl^2 — объем $135 : 1.66 = 81$, объем $K^2CrO^4 = 194 : 2.7 = 72$, а для $K^2SO^4 = 174 : 2.66 = 65$.[1] Соли хромовой кислоты имеют почти тот же удельный вес, как и соли серной, например $MgCrO^47H^2O$ — 1.75, как и $MgSO^47H^2O$, а как пай хрома более, чем серы, то объем хромовых соединений более, чем серных. Для хрома, значит, происходит меньшее сжатие, чем для серы, — ясный признак меньшей относительной энергии.

В группу железа обыкновенно включают уран, $U = 120$, потому что этот довольно редкий в природе металл образует закись UO и окись U^2O^3, как элементы железной группы; притом оба окисла дают соответственные соли с кислотами, а закись окислением легко переходит в окись. Сверх того металлический уран имеет плотность 18.4, а вес атома 120, а потому объем его атома равен 6.5, и таким образом объем его атома близок (стр. 300) к тому, какой имеют металлы железной группы (около 7). Его окислы и соли окрашены, как у всех других элементов железного ряда. Но при этом сходстве с элементами железной группы

[1] Для безводных кислот отношение обратно. CrO^3 имеет объем $100 : 2.7 = 37$, SO^3 — объем $= 80 : 1.9 = 42$; оттого может быть такая разность в энергичности этих ангидридов, а может быть и наблюдения здесь не совершенно точны.

уран представляет и немало отличительных признаков, заставляющих с осторожностью допускать сближение его с железом. Так, например, уран образует весьма постоянную окись, но не дает соответственного ей хлорного урана U^2Cl^6, а в тех обстоятельствах (при накаливании окиси урана в смеси с углем в струе сухого хлора), в которых можно было бы ожидать образования этого соединения, он дает хлористый уран UCl^2,[1] характеризующийся летучестью, не свойственною в такой мере ни одному хлористому металлу RCl^2 этой группы, хотя и сходный, относительно способности окисляться и по реакциям, с хлористым хромом. Эта летучесть UCl^2 тем замечательнее, что пай и плотность урана высоки и выше, чем у аналогов железа. Сверх того, при действии водорода хлористый уран UCl^2 лишается части содержащегося в нем хлора, образуя низшую степень соединения, что опять не свойственно ни одному из описанных хлористых металлов. Притом он теряет не половину хлора, как двухлористая медь, а меньше половины. Окись урана U^2O^3 гораздо легче, чем окиси железа и его аналогов, соединяется с основаниями, образуя при этом ряд солей; так в солях окиси урана едкие щелочи производят осадок не гидрата окиси, а уранощелочной соли. Например, едкое кали дает осадок $K^2U^4O^7$, не растворимый в воде и употребляющийся, как и соответственные ему соединения, как желтая краска и в особенности как подмесь к стеклу, окрашивающемуся от окиси урана в весьма характерный зелено-желтый цвет.[2] Если присовокупить к этому, что металлический уран[3] обладает чрезвычайно большим удельным весом, не свойственным металлам железной группы, но только таким немногим металлам, как золото и платина, и сверх того заметить, что окись урана не дает нормальных средних солей U^2X^6, какие образуют окиси других металлов железной группы, а только соответствующие основным их солям $U^2O^2X^2$, то причисление урана к железной группе становится во многих отношениях сомнительным. Если сохранить для урановых соеди-

---

[1] Хлористый уран представляет одно из весьма замечательных соединений. Он *притягивает чрезвычайно легко влажность, растворяется в воде* с нагреванием, имеет металлический отблеск и весьма красивый зелено-красный цвет, образуя раствор также весьма красивого зеленого цвета, дающий, по моим наблюдениям, весьма замечательный по разнообразию и резкости спектр поглощения. Он есть весьма деятельный восстановитель.

[2] Урановое стекло, употребляющееся иногда для украшений, задерживает фиолетовые лучи, как и другие соли окиси урана, т. е. обладает *спектром поглощения, в котором недостает фиолетовых лучей. Поглощенные* лучи изменяют показатель преломления и рассеиваются в виде зелено-желтых лучей, оттого соединение окиси урана, помещенное в фиолетовую часть спектра, светит зелено-желтым светом, что и составляет один из лучших примеров (другой составляет раствор сернокислого хинина) явлений флуоресценции лучей света; прошедшие чрез урановые соединения лучи света не содержат химических лучей и тех, которые возбуждают явления *флуоресценции, как показали исследования* Стокса. Урановые соединения, удерживая таким образом химические лучи, содействуют химическому изменению смешанных с ними веществ. Оттого урановые препараты употребляются и в фотографии.

[3] Металлический уран приготовлен Пелиго, исследовавшим и многие другие соединения урана. Для этого хлористый уран UCl^2 смешивается с NaCl и KCl и металлическим Na, накаливается в тигле, получается порошок, *который в сильном жару сплавляется в сплошной металл.* Уран разлагает кислоты, выделяя водород.

нений те формулы, которые им придал Пелиго, то уран скорее представляет и по физическим признакам, и по кислотному характеру своей окиси более значительное сходство с такими тяжелыми металлами, как металлы, сходные с платиной, а может быть в определении величины его атома существует и неверность. Может быть вес атома урана должно увеличить в два раза, потому уже, между прочим, что столь тяжелые (плотность 18.4) металлы, как уран, встречаются только между имеющими большой атомный вес. Примером служит платина, осмий и иридий. Их атомные веса около 197, их плотность около 22. С ними сходны палладий, родий и рутений, их плотность около 11, а вес атома около 105. Уменьшилась плотность — убавился и вес атома. Уран стоит, повидимому, в таком же отношении к элементам железного ряда, как Pt к Pl, его пай (120) и его плотность в два слишком раза более, чем железа и его аналогов. Но если пай урана близок в то же время к паю палладия, родия и рутения, то плотность в два раза почти более. Свинец (плотность 11.3), ртуть (13.6), золото (19.3) и некоторые другие, имеющие значительную плотность, имеют в то же время и большой вес атома, а именно около 200. Если вес атома урана увеличить в два раза и положить U = 240, то окись урана UO^3 окажется аналогом SO^3, CrO^3, а закись UO^2 — аналогом SO^2, TeO^2, SnO^2; тогда станет понятным: 1) отсутствие UCl^6, как нет $CrCl^6$, $TeCl^6$ и т. п.; 2) летучесть UCl^4, сходственная с летучестью $SnCl^4$, и т. п.; 3) способность давать низшую степень соединения с хлором, потому что и $TeCl^4$ также теряет часть хлора; 4) неспособность окиси урана давать квасцы, какие образуют аналогические окиси; 5) слабые, кислотные свойства окиси урана UO^3, подобно CrO^3, TeO^3; 6) основные свойства того же окисла. Последнее замечается при переходе от SO^2 (S = 32) к SeO^2(Se = 79) и к TeO^2 (Te = 128). При малом атомном весе в SO^2 нет и следов основных свойств, при значительном весе теллура в его окисле TeO^2 уже обозначена слабая способность соединяться с кислотами и свойства слабой кислоты. В окисле урана UO^2 эти особенности должны быть еще более развиты, так как при высказанном предположении его атомный вес весьма велик (240). Но для того, чтобы такое предположение об атомном весе урана подтвердить или опровергнуть, необходимо было бы: 1) определить плотность паров летучего хлористого урана, которая может быть UCl^2 (U = 120) или UCl^4 (U = 240); 2) изучить низшую степень соединений урана; 3) определить теплоемкость самого металла и его соединений; 4) изучить формы кристаллических соединений закиси урана, и т. п. Пока это неизвестно — нельзя утверждать аналогичность окиси урана с Fe^2O^3, Cr^2O^3, Al^2O^3 и т. п. или с SO^3, CrO^3, FeO^3 и т. п. Отсутствие в уране способности к дальнейшему окислению и известная теплоемкость закиси урана скорее говорят в пользу последнего предположения. Реньо определил теплоемкость закиси урана = 0.062. Придавая ей формулу UO, т. е. считая уран аналогом железа и закись урана аналогическою его закиси, получаем теплоемкость частицы = 136 × 0.062 = 8.4, частичная же теплоемкость MgO = 9.8, ZnO = 10.1, HgO = 11.2, PbO = 11.4. По величине пая U стоит между Zn и Hg, а потому можно бы ждать (гл. 3) для нее теплоемкость частицы около 10.5, следовательно мало вероятия, чтобы формула закиси урана была UO. Если урану придать атомный вес = 240, то состав закиси будет UO^2, а частичная теплоемкость 16.9. Зная, что частичная теплоемкость MnO^2 = 13.8, SnO^2 = 14.0, $PbCl^2$ = 18.5, PbJ^2 = 19.7, и замечая, что вес частицы UO^2 = 272 — больше, чем SnO^2 = 150 и меньше, чем $PbCl^2$ = 278, видим, что по величине теплоемкости закись урана скорее подходит к числу соединений с 3, чем с 2 атомами, а потому формула UO^2 и атомный вес U = 240 приобретают

бо́льшую вероятность. Однако мы удерживаем общепринятый атомный вес урана (U = 120), потому что выставленные здесь причины недостаточно сильны для окончательного принятия удвоенного атомного веса урана. После этих замечаний опишем способы обработки урановых руд, соединения его с кислородом, исходя из окиси U^2O^3, как обыкновеннейшей степени окисления этого металла.

Уран встречается довольно редко в природе. Немногие и редкие минералы заключают его: урановая слюдка $R(U^2O^2)H^2PO^87H^2O$, где R = Cu или Ca, урановая охра $U^2H^2O^4$(?), урановый купорос USO^42H^2O, самарскит и ейксенит (RMO^3, где R = Y, Th, U, Fe и Mg, а M = Sn, Ti и металлам, сходным с ниобием, по определениям Германа и Раммельсберга, и принимая состав ниобовой кислоты? = NbO^2) встречаются очень редко и в малых количествах. Чаще и в больших количествах находят некристаллическую, землистую, бурую (удельный вес 7.2) урановую смоляную руду, содержащую преимущественно окисел, сходный с магнитным железняком, т. е. соединения закиси с окисью U^3O^4 = = UOU^2O^3. Эта руда добывается в Иоахимстале в Богемии, в Рудных горах, откуда и вывозятся урановые соединения. Эта руда содержит много разных подмесей, преимущественно сернистых и мышьяковистых соединений свинца и железа, также и известковые, и кремнеземистые соединения. Ее обжигают, чтобы удалить As и S, измельчают, промывают слабой HCl, не растворяющей U^3O^4, а остаток растворяют в азотной кислоте, переводящей уран в азотную соль окиси $UO(NO^3)$. В виде этой хорошо кристаллизующейся, а потому и легко очищаемой соли, чаще всего уран и поступает для химических исследований.

Азотноурановая соль $UO(NO^3)3H^2O$ или, может быть, $U^2O^2(NO^3)^26H^2O$ кристаллизуется из растворов в прозрачных желтовато-зеленых призмах (из кислого раствора) или пластинках (из среднего раствора), выветривающихся на воздухе, легко растворимых в воде, спирте и эфире, имеющих удельный вес 2.8, при нагревании плавящихся в кристаллизационной воде, а затем теряющих сперва воду, потом азотную кислоту (остается окись U^2O^3), а под конец и кислород (остается U^3O^4). Хотя эта соль и легко кристаллизуется, однако получается с трудом прямо из руды в чистом виде, что основывается на способности солей U^2O^3 легко давать двойные соли, о чем будет далее упомянуто. Поэтому раствор азотной соли, полученный из руды, очищают так: сперва в него пропускают сернистый газ, чтобы восстановить находящуюся в растворе мышьяковую кислоту в мышьяковистую, нагревают до 60° и пропускают сероводородный газ, осаждающий Pb, As, Sn и некоторые другие в виде сернистых металлов, не растворимых ни в воде, ни в слабой азотной кислоте. Отцедив жидкость, ее выпаривают с подмесью азотной кислоты до кристаллизации и кристаллы растворяют в эфире. Или же предварительно раствор обрабатывают хлором, чтобы перевести $FeCl^2$ (происшедшее от действия H^2S)

в Fe^2Cl^6, а потом осаждают окиси аммиаком, а полученный осадок, содержащий окиси Fe^2O^3, U^2O^3 и соединения последней с кали, известью, аммиаком и т. п. основаниями, находящимися в растворе (последнее основывается на способности окиси урана соединяться с основаниями), промывают, растворяют в крепком слабо нагретом растворе углеаммиачной соли, который способен растворять гидрат окиси урана, а окись железа не растворяет. Раствор процеживают, и из него осаждается при охлаждении отлично кристаллизующаяся **угле-урановo-аммиачная соль** $U^2O^2(NH^4)^4(CO^3)^3$ в виде блестящих одноклиномерных кристаллов, способных на воздухе выделять H^2O, CO^2 и NH^3, что при 300° совершается легко, остаток содержит тогда U^2O^3. Вода мало растворяет эту соль, легко растворимую в растворе углеаммиачной соли. Очевидно, что эту соль можно превратить во все другие соли окиси урана. Очищают еще урановые соли в виде *уксусной соли* $C^2H^3(UO)O^2H^2O$, менее растворимой в воде, чем азотная соль, и в виде *щавелевой соли* $C^2(UO)^2O^43H^2O$, очень трудно растворимой и потому прямо осаждающейся из крепкого раствора азотной соли при смешении со щавелевою кислотою.

Растворы **солей окиси урана** имеют характеристический желтовато-зеленый цвет, образуются из окиси и ее гидрата прямым растворением в кислотах; большинство растворимо в воде, и растворы имеют кислую реакцию, несмотря на малое содержание элементов кислоты. Это указывает уже на слабое развитие основных свойств в окиси урана. Вот доказательства: 1) Растворы солей окиси урана дают желтые осадки со щелочами, но эти осадки содержат не гидрат окиси, а соединения ее с основаниями, например $2U^2O^2(NO^3)^2 + 6KHO = 4KNO^3 + 3H^2O + K^2U^4O^7$. Так же составлены другие **урановощелочные соединения**, например $(NH^4)^2U^4O^7$ (в торговле называют окисью урана), MgU^4O^7, BaU^4O^7.[1] Из этих соединений чаще употребляется урановонатровая соль $Na^2U^4O^7$, под именем урановой желтой краски. Это вещество употребляется для окрашивания стекла и фарфора в характерный желто-зеленый цвет.[2] Ни жар (конечно исключая аммиачную соль, оставляющую при накаливании окись урана), ни вода, ни кислоты не извлекают щелочей из этих соединений, и потому они суть настоящие, притом в воде не

[1] *Если пай урана удвоить, то это будут аналоги двухромовых солей*, а при обыкновенном пае они аналогичны по составу с бурою $Na^2B^4O^7$.

[2] Для приготовления этой краски на заводе в Иоахимстале поступают так: в печи накаливают порошок смоляной руды с известью при доступе воздуха (сходно с обработкою хромистого железняка), образовавшееся урановоизвестковое соединение растворяют в серной кислоте (с подмесью азотной, чтобы зажись окислить) и раствор смешивают с содой — осаждаются сперва разные $M^2U^4O^7$, потом угольная соль окиси урана. Избыток соды ее растворяет — этим очищается соль. К раствору прибавляют серной кислоты — осаждается $Na^2U^4O^76H^2O$. В продажном часто содержится P и As.

растворимые, соли желтого цвета, показывающие ясно хотя слабый кислотный характер окиси урана. 2) Угольные соли щелочных земель осаждают окись урана из ее солей, как и все соли окислов вида R^2O^3. 3) **Углещелочные соли** в растворе солей урана дают осадок, **растворимый в избытке** реагента, особенно легко, если будут взяты двуугольные соли. Это основывается на том, что 4) соли окиси урана весьма **легко образуют двойные соли** с солями щелочных металлов, включая в число их и аммиачные соли. В состоянии этих двойных солей окись урана дает соли, часто отлично кристаллизующиеся, если простая соль и мало к тому способна. Таковы, например, соли, получающиеся чрез растворение $K^2U^4O^7$ в кислотах с прибавкой калиевых солей той же кислоты.

Так, с HCl и KCl происходит отлично кристаллизующаяся в одноклиномерной системе соль $K^2(U^2O^2)Cl^42H^2O$, разлагающаяся при растворении в чистой воде. Из таких двойных солей упомянем: угольнощелочные $R^4(U^2O^2)(CO^3)^3$ (они равны $2R^2CO^3 + U^2O^2CO^3$), уксусные соли $R(U^2O^2)(C^2H^3O^2)^3$ например натровая соль $Na(U^2O^2)(C^2H^3O^2)^3$ [1] и калиевая соль $K(U^2O^2)(C^2H^3O^2)^3H^2O$, серные соли $R^2(U^2O^2)(SO^4)^22H^2O$ и т. п. Во всех предшествующих формулах $R = K$, Na, NH^2 или $R^2 = Mg$, Ba и т. п. Такое свойство давать сравнительно прочные двойные соли указывает уже на мало развитые основные свойства, потому что образуются двойные соли, преимущественно солями ясно щелочных металлов (это как бы основный элемент двойной соли) и солями мало энергических оснований (это кислотный элемент двойной соли), подобно тому, как для первых происходят и кислые соли — кислота этих последних в двойных солях заменяется солью мало энергического основания, которое, как вода, принадлежит к числу промежуточных оснований. Оттого барий не дает таких двойных солей со щелочами, какие дает магний, а потому двойные соли легче всего образуются именно калием, но не литием из ряда щелочных металлов.

5) Самое же замечательное свойство, доказывающее малую энергичность урановой окиси как основания, состоит в том, что по сравнению с составом других солей (стр. 281), соли окиси урана **всегда являются основными.** Мы уже знаем, что окиси R^2O^3 соответствует средняя соль R^2X^6, где $X = Cl$, NO^3 и т. п. или $X^2 = SO^4$, CO^3 и т. п., но являются и основные соли того же типа, где $X = HO$ или $X^2 = O$. Соли всех родов мы видели между солями окиси железа и хрома. Для окиси урана не известны ни соли U^2X^6 (нет U^2Cl^6, $U^2(SO^4)^3$,

[1] Кристаллизуются отличными тетраэдрами правильной системы, но действуют на поляризованный свет как соли других систем. Замечательна, как натровая соль, не содержащая воды.

квасцов и т. п.), даже нет солей $U^2(HO)^2X^4$ или U^2OX^4, всегда образуются соли по типу $U^2(HO)^4X^2$ или $U^2O^2X^2$.[1]

Свойство давать основные соли указывает ясно на исключительно малую энергичность основных свойств окиси урана, потому что мало энергические основания, с которыми нам приходилось знакомиться по сих пор, все дают кроме основных, так называемые, средние соли, а энергические основания, как мы видели, основных солей вовсе не дают, образуя скорее кислые соли. При избытке азотной кислоты здесь не образуется $U^2(NO^3)^6$, а только[2] $U^2O^2(NO^3)^2$ или, правильнее (так как в соли $6H^2O$) $U^2(HO)^4(NO^3)^24H^2O$. Растворяя окись урана в соляной кислоте, получают трудно кристаллизующуюся массу тех же свойств, как и при растворении в воде желтого, слаболетучего соединения $U^2O^2Cl^2$, образующегося при накаливании закиси урана в сухом хлоре. Растворяя другие соли окиси урана в серной кислоте или действуя ею на U^2O^3 и U^3O^4 (в последнем случае для окисления должно прибавить азотной кислоты) получают также соль $U^2O^2(SO^4)3H^2O =$ $= U^2(HO)^4SO^4H^2O$, а не $U^2(SO^4)^3$.

Свойство окиси урана давать только основные соли послужило Пелиго поводом допустить понятие об сложном остатке UO, заключающемся в урановых солях. Этот остаток назван **уранилом** UO. Действительно, эта группа входит во все соли окиси урана. Она одноатомна, или эквивалентна калию, аммонию, потому что в упомянутом выше хлористом соединении она соединена с 1 [атомом] хлора (UO)Cl, серная соль будет в этом смысле иметь состав $(UO)^2SO^4$, как K^2SO^4, уксусная соль уранила будет $C^2H^3(UO)O^2$, как соль калия есть $C^2H^3KO^2$, двойная соль с хлористым калием — $(UO)KCl^2$ и т. д. Закись урана UO будет поэтому металлом, радикалом, остатком солей окиси урана. Сама окись урана (получается при накаливании азотной и угольноаммиачной солей до 300°) будет $(UO)^2O$ подобно K^2O, ее первый гидрат (водная окись урана $U^2O^3H^2O = U^2H^2O^4$ получается из второго гидрата при 100°, при накаливании не дает U^2O^3, потому что сразу выделяет и воду, и часть

---

[1] Первая формула водных, вторая безводных, двуосновных, если можно так выразиться, солей окиси урана. Я ввожу формулы первого рода (по сих пор не употребляющиеся в химической литературе, сколько то мне известно) потому, что все почти урановые соли (кроме $U^2O^2Cl^2$, получающейся без присутствия воды), полученные из раствора, содержат воду в количестве, достаточном для образования гидратных солей первого рода. Мне кажется вероятным, что вода таких солей действительно гидратная. Это отчасти видно из того, что состав многих солей окиси урана выразится при этом допущении, без содержания кристаллизационной воды, например, $U^2(HO)^4K^2Cl^4$ (такова же соль NH^4), $U^2(HO)^4K^2(SO^4)^2$, $U^2(HO)^4(C^2H^3O^2)^2$. Упомянутая выше уксуснонатровая соль одна не содержит воды.

[2] Берцелиус утверждал противное, но Пелиго и Ебельмен не получили средних солей ни азотной, ни серной кислот.

кислорода, образуя U^3O^4) будет (UO)HO, подобно едкому кали, а второй гидрат окиси (получают из азотной соли, нагреваемой со спиртом и при этом разлагающейся с выделением желтого гидрата, лёгко растворимого в кислотах), имеющий состав $U^2O^32H^2O$, будет в смысле уранила, соединением двух частиц (UO)HO с одною воды. Зеленый окисел (аналог магнитной окиси железа, находящийся в смоляной руде, U^3O^4, образующийся при слабом[1] накаливании окиси урана и при сожигании металла и закиси в виде массы оливково-зеленого цвета, удельного веса 7, растворяющейся в кислотах с образованием смеси солей закиси и окиси), в смысле уранила будет $U(UO)^2O^2$, подобно ZnK^2O^2 или подобно гидрату закиси урана UH^2O^2. Такое представление о соединениях урана приобретает особенный интерес вследствие того, что Клаппрот, открывший в конце прошлого столетия урановые соединения, считал, а вместе с ним и другие считали закись урана UO металлом, телом простым. Действительно: зеленая окись урана, накаленная с углем или водородом (сухим), также $(UO)KCl^2$ в струе водорода (по уравнению $UOKCl^2 + H = UO + HCl + KCl$) дает блестящее кристаллическое вещество, удельного веса около 10.0, сходное по виду с металлами, разлагающее при накаливании водяной пар с выделением водорода, не разлагающее, однако, HCl и H^2SO^4, но окисляемое HNO^3. Это вещество считали металлом. Его пай определили (Арфедсон и Берцелиус) 408,[2] знали, что 408 частей этого металла дают 424 части зеленой и 432 части желтой окиси, а потому приняли зеленую окись за UO, а желтую за U^2O^3 (здесь U = 408). Пелиго в 1841 г. нашел, что в принятом тогда металле заключается кислород, потому что при накаливании смеси его с углем в струе хлора образовались CO и CO^2 и тогда из 408 частей вещества, считавшегося металлом, образуется 873 части летучего продукта, заключающего 213 частей хлора. Весьма естественно из этого было заключить, что во взятом веществе находится эквивалентное количество кислорода. Так как 213 частей хлора соответствуют 48 частям кислорода, то должно было допустить, что 408 — 48 = 360 частей металла соединены в веществе, считавшемся за металл, с 48 частями кислорода, а в полученном хлористом соединении с 213 частями хлора. Для доказательства был получен при накаливании названного хлористого соединения с калием и самый этот металл, который действительно при действии хлора прямо давал первоначальное вещество, а при окислении — окислы урана. Таким образом тело, считавшееся металлом, оказалось низшею степенью окисления, а как большинство таких степеней имеет состав RO, то и ей придана та же формула. Следовательно, в ней заключается на 16 частей кислорода $^1/_3$ от 360, или 120 частей U действительного металла, а ее пай UO = 136. Желтая окись оказалась и при этом также имеющею состав U^2O^3, потому что в ней 408 частей UO и 24 кислорода, значит всего на 360 частей металла 72 части кислорода, или на 120 частей металла 24 [части] кисло-

[1] При более сильном происходит черная окись U^4O^5, переходящая при слабом калении на воздухе в зеленую. Она, может быть, есть простая смесь UO с U^3O^4.

[2] Допуская то общее удвоение паев, которое введено после того для всех металлов. Так, в то время принимали пай железа = 28, магния = 12, а ныне 59 и 24. Без этого удвоения пай урана будет 204. Действительная величина была принята 217, но это различие зависит только от неточности анализов. Числа Пелиго и других более вероятны, хотя и они не дают еще совершенно согласных результатов. Если принять пай урана = 120, то число 408 получится так $(UO)^3 = 3(120 + 16) = 408$.

рода, т. е. $1^1/_2$ пая. Таким образом и по прежним, и по новым понятиям желтая окись урана оказалась с составом R^2O^3. Но ныне, как прежде, формулы окислов урана нельзя считать основательными или столь же прочно установившимися, как, например, формулы соединения Zn, Mg, K, Fe, Cr. Ни плотности паров, ни изоморфных отношений,[1] ни теплоемкости не установлено для соединений урана. Приведенный здесь пример из истории химии ясно показывает, что в суждении о мало изученных простых телах должно быть особенно осторожным.

Приведенное выше представление об соединениях урана, как производных сложного уранила — в настоящее время излишне, потому что и без того нам будет ясно, что гидрату $U^2O^2(HO)^2$ и хлористому соединению $U^2O^2Cl^2$ должны соответствовать соли состава $U^2O^2X^2$, а принять вместо $U^2O^2Cl^2$ формулу UOCl мы не имеем права, потому что тогда нарушилась бы аналогия соединений окиси урана с соединениями окисей железа, алюминия и др., для которых найдено в частице хлористого соединения Fe^2Cl^6, Al^2Cl^6, а отвергнув эту аналогию, мы лишимся возможности допустить какие-либо формулы для урановых соединений. Притом, придавая состав $U^2O^2Cl^2$, а не UOCl, соединениям окиси урана, мы можем легче перейти, если окажется необходимым, к удвоенному паю урана.

Соли окиси урана и все другие урановые соединения под влиянием водорода и углерода при высокой температуре дают **закись урана** UO и ее соединения. Лучший пример солей этого основания составляет **хлористый уран** UCl^2, полученный Пелиго при накаливании окиси урана, смешанной с углем, в струе *сухого* хлора: $U^2O^3 + 3C + 2Cl^2 = 2UCl^2 + 3CO$. Это летучее соединение зеленого цвета кристаллизуется правильными октаэдрами, притягивает сильно влагу воздуха, легко растворяется в воде с отделением значительного количества тепла и из раствора уже не выделяется в безводном виде, а при испарении разлагается.[2]

Раствор UCl^2 в воде зеленого цвета. Такой же получается при действии цинка и меди (образующей CuCl) на раствор $U^2O^2Cl^2$, особенно в присутствии HCl и нашатыря. Растворы солей окиси урана превращаются в соли закиси действием разных восстановителей и, между прочим, органических ве-

---

[1] Для солей закиси урана, например, UCl^2, USO^4 и их соединений с водою (например USO^42H^2O) не установлено изоморфизма с соединениями магнезиальной группы. Можно даже в нем сомневаться, потому что столь характерные двойные соли, например $K^2SO^4MgSO^46H^2O$ для закиси урана не получаются; полученная двойная соль имеет иной состав: $K^2SO^42USO^42H^2O$.

[2] Подобно $MgCl^2$, $SnCl^4$ и др. с выделением HCl, неизвестно только, что остается. Пелиго утверждает, что зеленый осадок растворим в воде. Для вопроса об составе урановых соединений было бы важно подробнее исследовать именно эту и другие реакции солей закиси урана и те продукты, которые получаются из UCl^2 при накаливании в струе водорода. Весьма важно было бы испытать способность урана давать аммиачные, водородистые и синеродистые соединения.

ществ или действием света, а на воздухе — и окислителями эти [последние] переводятся в соли окиси. Растворы солей закиси урана зеленого цвета, действуют как сильные раскислители, с KHO и другими щелочами дают бурый гидрат закиси UH^2O^2, легко растворимый в кислотах, но не щелочах. При прокаливании гидрата не образуется закиси UO, потому что она разлагает воду, а при накаливании высших степеней окисления урана в струе водорода или с углем образуется эта закись. Она и UCl^2 растворяются в крепкой серной кислоте, образуя зеленую соль $USO^4 2H^2O$. Та же соль происходит вместе с $U^2O^2(SO^4)$ при растворении в нагретой серной кислоте зеленой окиси U^3O^4. Для отделения полученный в последнем случае раствор обливают спиртом и выставляют на свет, — спирт раскисляет соль окиси в соль закиси, причем требуется избыток кислоты. Замечательна эта соль тем, что избыток воды разлагает ее, образуя основную соль, происходящую легко и в других обстоятельствах и содержащую (что соответствует соли окиси) $U^2O(SO^4)2H^2O$, или, вероятно, $U^2(HO)^2(SO^4)H^2O$ (соль окиси содержит те же элементы и H^2O^2). Хлористый уран при накаливании с натрием и калием дает металлический уран. С растворами углещелочных солей соли закиси урана дают осадок водной окиси, а не угольной соли.

Выводы. К группе железа относятся Ni = 59, Co = 59, Mn = 55 и Cr = 52. Все дают закись RO — основание магнезиальное и окись R_2O^3, получающуюся из закиси окислением при помощи O, и щелочи и др. Они составляют переход от Cu к металлам, дающим кислоты, как Ti, V.

Многие соединения их окрашены. Объем атома аналогов железа около 7. Многие соединения их магнитны.

Закиси Ni и Co трудно окисляются, а закиси Mn и, особенно, Cr — легко. Соли закиси Ni зеленого, Co красного или при потере воды синего, Mn слабокрасного, Cr голубого цвета.

Окиси Ni, Co и Mn основных свойств почти не имеют, с кислотами выделяют кислород или галоид, а соли Cr^2O^3 постоянны, трудно раскисляются, дают разные гидраты ($Cr^2O^3 2H^2O$ — зеленая краска), однако все изоморфны с Fe^2O^3 и дают квасцы.

Соли закиси кобальта способны соединяться с аммиаком в разных пропорциях, сообразных с содержанием кристаллизационной воды, и такие соединения (но не никкеля) поглощают O, образуя довольно прочные аммиачные соединения Co^2O^3, CoO^2, называемые кобальтиаковыми, например лутеосоли $Co^2X^6 12NH^3$, розосоли $Co^2X^6 10NH^3$. Окисление кобальта совершается легче, чем Ni.

Соли закиси марганца легко дают двойные аммиачные соли, как соли магнезии. Все почти соли металлов этой группы способны поглощать аммиак.

Соли окиси хрома дают постоянные и кристаллические соединения (например квасцы, Cr^2Cl^6) фиолетового цвета, переходящие при нагревании растворов в некристаллические, легко выделяющие часть кислоты соли

зеленого цвета. Нерастворимый в воде хлорный хром Cr^2Cl^6 с $CrCl^2$ и водою переходит в раствор, который дает легко основные соли $Cr^2(HO)^2Cl^4$ и $Cr^2(HO)^4Cl^2$.

Co и Ni не образуют отдельных перекисей, а Mn и Cr дают их: RO^2; они солей не дают, с HCl развивают хлор и дают соли низших окислов. Промежуточный и несамостоятельный окисел $R^3O^4 = ROR^2O^3$ дают все.

Соединения Mn и Cr, накаленные со щелочами, поглощают O и дают соли, например, K^2MnO^4 зеленого, K^2CrO^4 желтого цвета, которые при нагревании с кислотами действуют как сильные окислители.

Соли эти изоморфны с сернокислыми.

Соли марганцовистой кислоты, например K^2MnO^4, зеленого цвета, с водой и слабыми кислотами дают MnO^2, KHO и соли красного цвета — $KMnO^4$ марганцовой кислоты — минеральный хамелеон.

$KMnO^4$ довольно постоянна, изоморфна с $KClO^4$, с кислотами освобождает кислоту, действующую, как сильнейший окислитель в водяном растворе, образуя соль MnO, причем отдает $^5/_8$ кислорода.

Соли хромовой кислоты (соли щелочей, Mg, Ca, Sr растворимы, Ba, Pb, Ag нерастворимы) с избытком серной кислоты дают прямо ангидрид CrO^3, растворимый в воде, кристаллический, красного цвета, сильный окислитель, особенно в присутствии кислот.

С малым количеством кислоты растворы многих солей дают безводные двухромовые соли, например $K^2Cr^2O^7$, $(NH^4)^2Cr^2O^7$ красного цвета — окислители, восстановляясь, дают соединения Cr^2O^3.

Соединения хромовой кислоты с крепкими HCl и H^2SO^4 дают летучий (118°), жидкий, окисляющий и хлорирующий хлорангидрид CrO^2Cl^2, дающий с водою CrO^3 и 2HCl.

Окислы никеля легко восстановляются в белый магнитный металл, трудно плавящийся, окисляющийся, употребляющийся в сплаве с Zn и Cu (аргентан, мельхиор).

Кобальт получается труднее, Mn и Cr еще труднее. Два первые плавятся в сильнейшем жару, разлагают кислоты, отделяя H^2, сходны с железом, серого цвета, Mn очень тверд, легко окисляется.

Хром восстановляется трудно, чистый едва ли известен.

В природе Ni и Co часто встречаются вместе в виде сернистых и мышьяковистых соединений, редки.

Кобальт вырабатывается для окрашивания стекла, которому его закись сообщает яркий синий цвет (лазорь, шмальта).

Марганец сопровождает всюду железо, является в виде MnO^2 (пиролюзит, черный марганец), Mn^2O^3, Mn^3O^4, $MnCO^3$, $MnSiO^3$, употребляется в виде MnO^2 для Cl^2 и для окислений, окрашивает стекло аметистовым цветом.

Хром в природе встречается в редкой $PbCrO^4$, чаще в виде хромистого железняка $FeOCr^2O^3$, вырабатываемого в соли хромовой кислоты, употребляемые как окислители и в красильном деле, где идут и соединения окиси. Cr^2O^3 окрашивает стекло в зеленый цвет.

Уран U = 120, сходен, но не вполне, с предыдущими металлами. Его большому паю соответствует большая плотность (18.3).

Уран добывают из смоляной руды U^3O^4, растворяя в азотной кислоте, превращая $U^2O^2(NO^3)^2$ в окись U^2O^3, накаливая окись с C в Cl, получая UCl^2 и восстановляя этот натрием.

Соли закиси UO зеленого цвета, соли окиси U^2O^3 — желтого. Закись и ее соли действуют как восстановители.

Окиси урана соответствуют соли $U^2O^2X^2$; нет солей U^2X^6, но легко образуются двойные соли.

Из солей урана щелочи выделяют $R^2U^4O^7$ желтого цвета — употребляется для окрашивания стекла в желтый цвет.

Закись UO считали прежде металлом, ее и теперь можно принять за металл солей окиси (UO)X.

Соединения, отвечающие одной степени окисления R^2O^n, находятся в одной стадии, отличаются многими сходными признаками. Когда стадия не меняется, X^2 замещается H^2, Cl^2, $(NO)^2$, $(NO^3)^2$, O, SO^4 и т. п.

Для группы железа известны стадии RX^2 (закись), RX^3 (окись), RX^4 (перекись), RX^6 и RX^7.

Соединения высших стадий часто мало прочны и в них X часто не бывает однородно, например для азота соединения стадии NH^5, NH^4Cl, N^2O^5, $NO^2(HO)$ и т. п. мало прочны. Так, стадии RX^6 отвечают $MnO^2(KO)^2$, $FeO^2(KO)^2$.

Самым высшим стадиям отвечают только соединения с кристаллизационною водою и эквивалентные им аммиачные соединения. Так, для CuX^{12} известны $Cu(SO^4)5H^2O = Cu(SO^4)H^5(HO)^5$, $Cu(SO^4)H^2O4NH^3$, $Cu(SO^4)3H^2O2NH^3$, $Cu(SO^4)5NH^3$.

Так называемая кристаллизационная вода заменяется аммиаком: она присоединяется на основании тех же сил, какие действуют и при образовании других стадий, что доказывается замещением в C^2H^6 и др. водорода водяным остатком, чем и объясняется образование $C^2H^2O^42H^2O$, способность алдегида и кислот соединяться с NH^3, основность кислот и др.

Металлы железной группы сходны в закисях с Mg, Ca и т. п., а в высших стадиях с S, Cl и тому подобными металлоидами.

Установить атомность элемента нельзя, а должно знать те прочные стадии, какие он может образовать, этим определяются аналогии, изоморфность, даже общие реакции.

Характер соединения определяется преимущественно стадией и свойством элементов.

Поэтому хотя металлы группы железа в стадии RX^2 аналоги Mg, но в стадии RX^6 — аналоги серы, в RX^7 — хлора.

Девятая глава

СЕРА И СОЕДИНЕНИЯ ЕЕ С МЕТАЛЛАМИ

В качественном и количественном отношениях сера имеет при значительной степени различия и некоторое сходство с аналогами железа Cr и Mn. Правда, она не образует оснований, но высшие степени окисления металлов железной группы также не имеют основных свойств. MnO^2 есть окисел безразличный, а CrO^3 кислотный, для серы же SO^2 и SO^3 суть окислы кислотного характера, окисел же вида SO в отдельности не известен.[1] Сходство серы с описанными металлами и проявляется именно в том, что для нее, как и для этих металлов, окисел RO^3 есть ангидрид кислоты. Соли хромовой кислоты даже изоморфны с солями серной кислоты. Не образуя основного окисла RO, сера и не действует на кислоты, не освобождает из них водорода. Уже по этому явственно ее отличие от настоящих металлов. Оно возрастает при сличении свойств окислов серы: SO^2 — газ, SO^3 — тело легко летучее. Окислы настоящих металлов с такими свойствами не известны. Но окислы селена и теллура, сходных с серою, представляют переход к соответственным соединениям металлов. Отличие серы от металлов проявляется особенно ясно еще и в том, что она соединяется с металлами и с водородом, тогда как описанные металлы (кроме сплавов) таких соединений не дают. Но и это различие не абсолютно. Теллур, мышьяк и сурьма по внешнему виду и по способности

---

[1] Водородистосернистая кислота H^2SO^2, о которой будем далее говорить, есть, повидимому, гидрат, соответствующий этому окислу. Это, вероятно, одноосновная кислота (подобно PH^3O^2), хотя в ней два водорода — намек на некоторую степень основных свойств этой формы окисления серы. Ближе всего H^2SO^2 подходит, повидимому, к муравьиной кислоте H^2CO^2, а тогда SO должно уподобить CO.

давать слабые основания, также металлы, притом сходные отчасти с описанными, но между тем они соединяются с водородом и так же, как сера, дают при этом газообразные вещества, а мышьяк и теллур способны сверх того давать и соединения с другими металлами, нередко даже изоморфные с соответственными соединениями серы. Ясное различие во многих химических признаках серы и металлов стоит, без сомнения, в связи с различием физических свойств, столь резко отличающих серу от металлов.

Сера по свойствам не металл — металлоид: не имеет блеска, не проводит электричества, плохой проводник и для тепла, зато прозрачна, — все свойства, не принадлежащие металлам. Однако разность серы от металлов отчасти исчезает, когда они взошли в аналогические соединения. Достаточно напомнить, что сернистые металлы нередко имеют металлический блеск и весь вид, подобный металлическим сплавам, и что свойства солей хромовой, молибденовой и других металлических кислот близки к свойствам соответственных солей серной кислоты.

Сера в то же время представляет качественное и количественное сходство с кислородом, что мы и выставим вслед за этим, а теперь заметим, что сера приобретает особый интерес именно потому, что представляет элемент, сходственный с разнообразными другими,[1] и замечательна разнообразием в составе своих соединений.

Между настоящими металлами, окислы которых образуют основания, мы видели в предыдущем изложении металлы, причисляемые к разряду одноатомных и двуатомных, т. е. способных заменять 1 или 2 пая водорода в воде для образо-

---

[1] Особенно явственно проявляется переходный характер серы в металлоорганических соединениях. Не останавливаясь на этом обширном предмете, рассматриваемом органическою химией, считаем достаточным для нашей цели сравнить физические свойства этиловых соединений ртути, цинка, серы и кислорода. Они имеют общий состав $(C^2H^5)^2R$, где R = Hg, Zn, S и O. Все они летучи: меркурэтил $Hg(C^2H^5)^2$ кипит при 159°, удельный вес его 2.44, объем частицы $= \frac{258}{2.44} = 106$; цинкэтил кипит при 118°, удельный вес 1.182, объем 101; сернистый этил $S(C^2H^5)^2$ кипит при 96°, удельный вес 0.825, объем 107; эфир простой, или кислородистый этил $O(C^2H^5)^2$ кипит при 35°, удельный вес 0.736, объем 101; прибавим еще, что самый этил $(C^2H^5)^2 = C^4H^{10}$ кипит около 0°, удельный вес около 0.62, объем около 94. Таким образом замена Hg, S и O почти не меняет объема, несмотря на разность весов, физическое влияние, если можно так выразиться, этих столь различных элементов, при громадной разности в весе атома, почти одно и то же.

вания своей постоянной окиси. В таком же отношении находятся между собой и некоторые металлоиды, вступающие в соединение с водородом, образующие с кислородом ангидриды кислот и не представляющие притом и других металлических свойств. Галоиды суть представители одноатомных неметаллических элементов, атомы их соединяются с одним атомом водорода, они заменяют этот последний элемент также пай за пай. Те же элементы, к которым мы перейдем теперь, подобны кислороду относительно способности соединяться **с 2 паями водорода,** а также по способности соединяться со всеми почти металлами; кислородные их соединения не имеют основного характера или этот последний чрезвычайно слабо развит, а, напротив того, представляют свойства кислотных ангидридов подобно окислам галоидов. Считают их двуатомными элементами подобно кислороду, хотя они и неспособны прямо заменять водород, а потому эквивалентность их с водородом не может быть установлена, как для настоящих металлов и галоидов. Судят же о двуатомности их на основании одной только способности их соединяться с двумя паями водорода и образовать соединения, сходные с водой. Точно так, как вода составлена из H^2O, точно так составлены сернистый, селенистый и теллуристый водороды H^2S, H^2Se и H^2Te. Притом и в различных гидратах, образованных этими элементами, находится обыкновенно 2 пая водорода, например, хоть бы в серной кислоте H^2SO^4, тогда как в гидратах кислот, образованных галоидами, находится 1 пай водорода, например в хлорноватой кислоте $HClO^3$. Впрочем, судя по тому, что сера и сходные с ней элементы способны образовать кислоты такие, как серная, можно вывести и другое заключение, а именно: считать серу элементом шестиатомным, потому что в серной кислоте водород заключается в виде водяного остатка (потому что его можно заменить хлором, остатком аммиака и т. д. как во всех гидратах). Следовательно, она имеет состав $SO^2(HO)^2$, а потому один атом серы в серной кислоте соединен с двумя двуатомными остатками кислорода и с двумя одноатомными водяными остатками. В этом смысле медь в солях закиси одноатомна, в солях окиси двуатомна, хром в солях закиси двуатомен, как кальций, в солях окиси трёх-, четырех-, пяти- или шестиатомен,[1] в хромовой кислоте, пожалуй, шестиатомен. Впрочем,

[1] Если R трехатомен (например хотя бор), то он может образовать окисел R^2O^3, как также в том случае, когда он одно- (хлор) дву- (железо), четырех- (углерод), пяти- (азот) и т. д. атомен. Окислы, суще-

представим ли мы себе серу двуатомной или шестиатомной, мы не достигнем какой либо выгоды относительно понимания обыкновеннейших ее соединений. При том во всем учении об атомности элементов существует, как мы уже высказывали несколько раз, много шаткого, а потому над понятием об атомности этого и других элементов мы не будем долее останавливаться, а постараемся только указать то место, которое занимает сера и ее аналогии в ряду других элементов.

Химический характер серы определяется прежде всего тем, что она способна соединяться с водородом и образовать весьма мало прочную и мало энергическую кислоту, сходственную, с одной стороны, по атомному составу с водой, а с другой стороны, — с галоидными кислотами по способности давать солеобразные соединения. Соли, отвечающие этой кислоте, будут сернистые металлы, как воде отвечают окислы или хлористому водороду — хлористые металлы. Но с первыми сернистые металлы более сходны, чем со вторыми, что видно не только в составе их RnS и RnO, но и в большинстве их свойств. Металлы щелочей, дающие растворимые окислы, дают и растворимые сернистые металлы, тяжелые металлы дают и кислородные, и сернистые соединения, в воде нерастворимые. Между сернистыми металлами и металлическими окислами замечается сходство не только относительно состава, но и в отношении к химическому характеру, т. е. к химической функции образованных таким образом соединений. Окислы, мы знаем, способны взаимно соединяться и потому разделяются на безразличные, основные и кислотные. Точно так же можно делить и сернистые металлы, потому что многие из них способны соединяться между собой и образовать солеобразные вещества, которые будут отличаться от кислородных солей точно так же, как сернистый водород отличается от воды, т. е. кислород в них будет замещен серою. Так, например, известна весьма хорошо образованная, растворимая и кристаллическая соль, имеющая состав K^2CS^3, сходственная с углекалиевою солью K^2CO^3. Существуют также, например, K^2S, KHS, Sb^2S^5 и др., отвечающие подобным кислородным соединениям K^2O, KHO, Sb^2O^5. Такие соли и окислы, заключающие вместо кислорода серу, мы будем называть **тиосоединениями**. Тиосоединения в отличие от соответственных кисло-

---

ствующие или могущие существовать, — это ясно доказывают. Из этого ясно, что учение об атомности элементов не дает возможности знать формы окисления.

родных представляют менее ясно развитый характер оснований, кислот и солей. Соединения этого рода менее прочны, чем соответственные соединения кислорода. Их можно бы рассматривать как двойные соли, если на сернистые металлы смотреть как на соли, отвечающие кислоте H^2S, а потому такие тиосоединения составляют переход от солей к двойным солям, какими, например, считают $K^2Cl^2MgCl^2$; $(NH^4Cl) \cdot SnCl^2$ и др. Очевидно, что по существу дела здесь опять нельзя провести резкой границы.

Сущность дела, по моему мнению, здесь в том, что элементы, соединяясь с Cl, выделяют большую часть энергии, заключавшейся в них и хлоре до соединения, при соединении же с S часть химической энергии остается, а при окислении остается еще большая часть этой энергии. Оттого окислы еще взаимно соединяются, тогда как хлористые соединения очень редко и слабо, сернистые занимают между ними средину. В этом смысле, как и по всему современному учению о солях, нет резкой разницы между солью, щелочью и кислотой: это соединения одного общего типа.

Итак, в сере и сходных с ней элементах замечается сходство и с металлами, и с галоидами, и с кислородом. Но при этом сера соединяется как с металлами, так и с галоидами и с кислородом и притом с кислородом образует соединения чрезвычайно прочные, в особенности в состоянии солей. Вот это-то и составляет характеристическую особенность серы. Если по характеру кислород и хлор сходны, то их соединения мало прочны. Если калий сходен с натрием, то он или не образует с ним соединений, или образует весьма непрочное, мало измененное по характеру соединение, тогда как сера, столь сходная с кислородом, соединяясь с ним, выделяет значительное количество тепла и образует вещество, не отвечающее первоначально взятым телам, тогда как сплав калия и натрия имеет все первоначальные свойства взятых элементов. Конечно, и хлор соединяется с иодом, но хлористый иод, как мы видели, непостоянен, реагирует в большинстве случаев подобно взятым элементам, тогда как окислы серы представляют характерные ангидриды кислоты, имеют реакции, не замечаемые ни в самой сере, ни в кислороде. Эти особенности серы придают ей тот неопределенный характер, по которому Берцелиус называет ее амфидным телом и по которому изучение ее имеет особый самостоятельный интерес. Ради этого мы остановимся долее на соединениях серы, чем многих других элементов. Это оправдывается еще и тем, что сера и ее соединения весьма распространены в природе и практике.

Заметим еще некоторые факты, указывающие сходство серы с кислородом: сернистый ангидрид SO^2 составлен подобно озону, в котором заключается OO^2. Соответственно сернонатровой соли Na^2SO^4 существует сходная во многих отношениях с ней серноватистонатровая соль $Na^2S^2O^3$, в которой 1 пай серы заменил 1 пай кислорода. Пятисернистые щелочные металлы, например Na^2S^5, могут быть рассматриваемы, как сернощелочные соли, в которых весь кислород заменен серой. Физические свойства соединений серы не противоречат, а даже подтверждают часто высказываемое мнение о точной аналогии между кислородом и серой, хотя, повидимому, они служат для отрицания такой аналогии. В самом деле, сера при обыкновенной температуре есть тело твердое, даже почти совершенно нелетучее, тогда как кислород есть газ, до сих пор не сгущенный, а между тем сернистый водород есть тело газообразное, тогда как вода, составленная сходно с ним, при обыкновенной температуре есть жидкость. Последнее отношение замечается в большинстве сернистых соединений, обыкновенно более летучих, чем соответственные соединения кислорода. Так, например, спирт C^2H^6O кипит при 78°, а меркаптан C^2H^6S кипит при 36°. Впрочем, обыкновенный эфир $(C^2H^5)^2O$ кипит при 35°, а сернистый этил $(C^2H^5)^2S$ кипит около 90°. Во всяком случае не существует значительной разницы между физическими свойствами сернистых и соответственных им кислородных соединений, что можно видеть разительнее всего при сравнении свойств солей серной и серноватистой кислот, которые нередко даже изоморфны между собой. Если же при этом сходстве в свойствах соединений существует значительная разность между свойствами свободной серы и свободного кислорода, то это легко объясняется из того различия, которое замечается в атомном составе частиц этих элементарных тел. В частице серы при низкой температуре заключается [1] 6 атомов, а в частице кислорода, в обыкновенном его видоизменении, 2 пая кислорода. Если бы существовала при обыкновенной температуре частица кислорода, заключающая 6 атомов кислорода, по всей вероятности, такой кислород представлял бы также тело нелетучее или трудно летучее, какова и сера. Эта последняя при высоких температурах, около 1000°, имеет частичный состав такой же, как и кислород, S^2 и этим подтверждает вновь ту аналогию, которая существует между кислородом и серою особенно вследствие того, что при повышении температуры видоизменение, заключающее много атомов в частице, переходит в другое видоизменение, содержащее меньше атомов в частице, совершенно точно так же, как при повышении температуры озон O^3 переходит в обыкновенный кислород O^2. Однако же здесь замечается и некоторое различие, а именно то, что озон, перейдя при обыкновенной температуре в обыкновенный кислород, при охлаждении остается уже обыкновенным кислородом, тогда как сера S^6, перейдя при высокой температуре в S^2, при охлаждении снова переходит в обыкновенное видоизменение S^6.

Если обратить внимание на указанное выше сходство серы с кислородом и поставить их вследствие этого в одну группу, как хлор ставится в одну группу со фтором или натрий с калием, то получится такое же явственное соотношение в величине атомных весов этих сходственных неметаллических элементов, какое мы замечали уже ранее в ряду настоящих металлов. Действительно, пай хлора (35.5) немногим более пая серы (32), точно так же, как пай фтора (19) немногим более пая кислорода (16). Атомные веса селена и теллура, представляющих значительное сходство с серой, находятся в таком же отношении к паю серы, в каком

[1] По крайней мере, судя по определениям, сделанным выше 600°.

пай брома и иода стоят по отношению к паю хлора. Для указания этого достаточно следующего сопоставления: F = 19, O = 16, Cl = 35.5, S = 32, Br = 80, Se = 79.4, J = 127, Te = 128(?).

Сера принадлежит к числу элементов, значительно **распространенных в природе**, и является как свободной, так и соединенной в разнообразных видах. В воздухе почти не содержится соединений серы. Правда, некоторое количество их должно находиться уже по тому одному, что при вулканических извержениях выделяется в воздух сернистый газ, который переходит в воздух отчасти и при горении органических веществ, заключающих в себе всегда хотя некоторое количество сернистых соединений. Вода, текучая и морская, содержит обыкновенно больше или меньше серы в виде солей серной кислоты, преимущественно в виде гипса, а в морской воде в виде серномагнезиальной соли. Эти последние соединения произошли, по всей вероятности, при действии воздуха на сернистые металлы, потому что сернистые металлы в прикосновении с воздухом и водою поглощают кислород и дают сернокислые соли, а эти последние двойными разложениями с магнезиальными и известковыми солями могут дать серномагнезиальную и серноизвестковую соли. Понятно, что некоторые из морских солей серной кислоты могут находиться и в пластах, каковы, например, пласты гипса, сернонатровой, серномагнезиальной солей и тому подобных, являющихся в отложениях образованием несомненно морского характера. Сернокислые соли, образующиеся в природе, содержатся и в обыкновенной почве, откуда и берет свое начало сера, находящаяся в растениях. Из растительных веществ, белковые содержат всегда около процента или двух серы. Из растений белковые вещества и вместе с ними сера переходят в тело животных и потому-то при гниении этих последних слышится запах, свойственный сернистому водороду, как продукту, в который переходит сера при гниении белковых веществ. Гнилые яйца выделяют сероводородный газ вследствие той же самой причины, потому что главную массу яиц составляют именно белковые вещества, серу содержащие.

Впрочем, главная масса серы встречается в природе в виде разнообразных, в воде нерастворимых, сернистых металлов. Мы знаем, что медь, цинк, железо встречаются в природе в соединении с серой, так же и многие другие простые тела, например свинец, сурьма, мышьяк, находятся в природе в соединении с серой. Такие **сернистые металлы** нередко обладают металлическим блеском и в большинстве случаев окристаллованы; притом очень часто несколько сернистых

металлов взаимно соединены или смешаны в таких кристаллических соединениях. Такие сернистые металлы носят название колчеданов, если они имеют металлический блеск и желтый цвет. Таковы, например, медный колчедан CuFeS и в особенности железный колчедан FeS^2. Этот сернистый металл, чаще других встречается в природе в самых разнообразных местностях, как в огненных, так и в водных образованиях, иногда целыми огромными массами, образуя горные породы. Сернистые металы носят название блесков, например свинцовый блеск PbS, сурьмяной блеск Sb^2S^3 и др., если обладают серым цветом с металлическим блеском.

Наконец, сера встречается **в свободном состоянии.** Она находится в этом виде преимущественно в позднейших геологических образованиях в смеси с известняками и гипсом и вблизи ныне действующих или погасших вулканов. Это последнее отчасти понятно из того, что вулканические газы содержат в себе сернистые соединения, а именно сернистый водород и сернистый газ, взаимодействием которых может образоваться сера, являющаяся нередко в самых кратерах вулканов в виде налета или возгона. Такое образование, конечно, происходило и в прежние времена, и такая сера смешивалась с горными породами, окружающими вулканы. Так, в Европе важнейшим месторождением серы служит Сицилия, почва некоторых провинций которой, в особенности Ктании и около Джирженти, и служит для добычи серы, распространяющейся оттуда во всю Европу, для многих практических потребностей. Сера извлекается там преимущественно из земли, перемешанной со свободной серой. Отделение от земли производится на основании того, что сера при нагревании плавится, а при высокой температуре перегоняется. Выработку или добычу производят в Сицилии весьма разнообразными способами, иногда чрезвычайно мало экономическим способом, состоящим в том, что кучи земли, смешанной с серой, плотно закрывают дерном и землей и потом зажигают снизу, чтобы сера разогрелась, сплавилась и вытекла из массы земли. Этот способ, несколько улучшенный посредством выкладки особых для этого печей, служит в Сицилии для получения наибольшей массы серы. Реже прибегают к перегонке. При этом глиняные сосуды (в два ряда), наполненные землей, содержащею серу, вмазывают в особые печи, где и подвергают накаливанию. Выделяющиеся же пары проводят по трубкам в глиняные сосуды, стоящие подле печей, где и сгущается охлаждающаяся из паров сера. Прибегают иногда и к соединению двух упомянутых способов, а именно

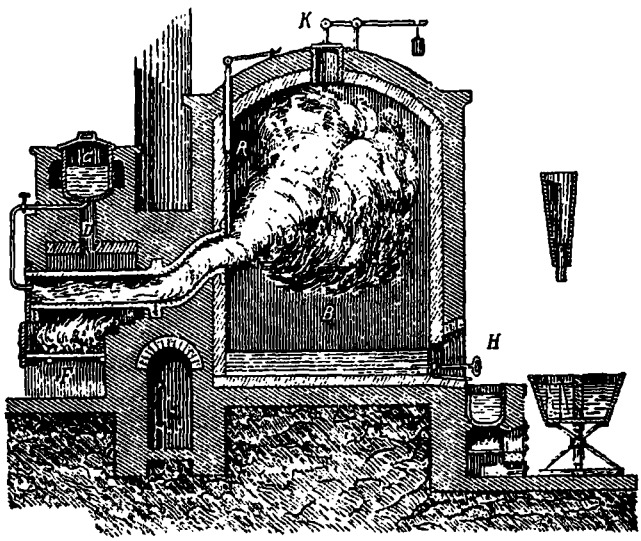
сперва выплавляют серу из массы земли, а потом полученную серу подвергают перегонке. Тогда получается гораздо более чистая сера. Конечно, для прямой выплавки годятся только те месторождения серы, которые заключают значительное ее количество. При малом содержании серы необходимо прибегать уже к перегонке, потому что тогда из земли можно выделить почти всю серу.

Полученная вышеописанными способами сера содержит еще некоторые подмеси, но и в этом состоянии она часто употребляется прямо для многих потребностей, в особенности в значительном количестве для приготовления серной кислоты. Для других же потребностей, в особенности для производства пороха и некоторых других препаратов, заключающих серу, требуется более чистая сера. Очищения серы достигают посредством новой ее перегонки. Неочищенная сера носит название *комовой*, а перегнанная носит название *литрованной* серы. Для литрования серы употребляется прибор, изображение которого представлено на прилагаемом рисунке. В котле *G*, нагреваемом отчасти дымом очага *F* (идущим по каналу *D*)), плавится комовая сера и по мере расплавления спускается особою трубкою в чугунную реторту, помещенную в пламени очага. Здесь сера превращается в пары, и такие пары по широкой трубке проходят в камеру *B*, окруженную каменными стенками и снабженную предохранительным клапаном *K*. Первая порция паров серы, взошедших в холодную камеру, сгущается прямо из парообразного состояния в твердое и образует мелкий порошок серы, называемый **серным цветом**. В этом последнем содержится некоторое количество окислов серы, происходящих от окисления серы. Но когда приемная камера нагреется до температуры плавления серы, пары серы будут сперва переходить в жидкое состояние и падать в виде дождя на дно камеры, откуда они выпускаются чрез затычку *H* в котелок, откуда и отливаются в формы, охлаждаемые в воде. Формы, в которые отливается обыкновенно сера, представляют цилиндрическую пустоту или сходны с теми формами, в какие отливается сургуч; в этом виде сера носит название *черенковой*.

Для получения серы пользуются и различными другими способами. Ее можно извлекать из значительно распространенного в природе железного колчедана. Сто частей этого последнего при накаливании, без доступа воздуха, выделяют около половины заключающейся в них серы, а именно около 25%, оставляя более прочную в жару низшую степень соединения железа. Такую обработку колчедана можно производить в чугунных или глиняных конических трубах, накаливаемых в нижнем,

тонком конце; в верхний конец прибавляют колчедана и его закрывают плотной крышкой. Чрез это же отверстие вынимают полученный остаток. Чрез нижний тонкий конец таких трубок выделяется сплавленная и парообразная сера, собирающаяся в особый приемник, наполненный водой. Таким способом извлекают до 15% серы. Остаток от такого извлечения может служить для приготовления железного купороса, потому что при слабом прокаливании остающееся сернистое железо притягивает кислород воздуха и дает сернокислую соль, растворимую в воде.

Для извлечения серы может служить также тот остаток, который получается при содовом производстве. В таком остатке заключаются



Фиг. 17. Очищение серы перегонкой. $^1/_{100}$.

преимущественно сернистый и многосернистый кальций, известь и углеизвестковая соль. Извлечение из него серы может быть произведено многими способами, над описанием которых не останавливаемся в подробности, потому что в практике еще и до сих пор мало выгоды извлекать серу из содовых остатков по незначительности ценности сицилийской серы. Предложенные способы переработки основываются или на действии воздуха на эти остатки, или на разложениях, совершающихся под влиянием HCl и $MnCl^2$, составляющих другие побочные продукты содовых заводов. HCl получается при обработке NaCl серною кислотою, а $MnCl^2$, скопляется от переработки HCl на хлор и белильную известь. Простейший в химическом отношении способ извлечения серы из таких остатков состоит в том, что при действии соляной кислоты сернистый кальций выделяет сероводород, а этот последний при сожигании дает воду и сернистый газ. Сернистый же газ, смешанный с сернистым водородом, выделяет серу. Можно так вести сожигание сероводорода, что прямо будет получаться смесь H^2S и SO^2, а следовательно, будет выделяться сера. Такой прием практически мало применим, например потому, что для сожигания сернистого водорода требуется весьма значительное количество

воздуха и притом образуется, кроме сернистого газа, вода и большая подмесь азота. Вследствие этого сернистый газ будет весьма значительно разбавлен другими газами, его реакция с сернистым водородом не может быть полною. С водою $2H^2S$ и SO^2 не только дают $2H^2O$ и S^3, а образуют еще и тионовые кислоты, а потому количество извлекаемой серы будет очень не полно. Монд предложил окислять влажные еще после выщелачивания остатки струею воздуха и выщелачивать полученную зеленоватую массу, направляя окисление таким образом, чтобы вода извлекала на 2CaS 1 пай образующейся при окислении серноватистоизвестковой соли CaS^2O^3. В полученный раствор приливают потребное количество HCl, образуется $3CaCl^2$ и смесь $2H^2S + H^2S^2O^3$, которая при нагревании до 60° дает $3H^2O$ и S^4. Более половины серы можно извлечь этим способом. Е. Копп предложил для обработки хлорные остатки, содержащие $MnCl^2$, Fe^2Cl^6, часть хлора и HCl. Раствор этих остатков при смешении с содовыми остатками выделяет H^2S, часть которого с хлором и Fe^2Cl^6 дает уже серу, главная же масса газа содержит CO^2 и H^2S. Она, проходя чрез влажные содовые остатки, отдает им CO^2, а потом остальной H^2S можно подвергать неполному сожиганию, для превращения в серу. Остальная масса CaS с $MnCl^2$ дает осадок MnS, который при накаливании на воздухе дает SO^2 (может идти для H^2SO^4) и отчасти высшие окислы марганца, дающие с HCl хлор. То, что замечено для содовых остатков, имеет применение и к гипсу, потому что при накаливании с углем он дает CaS, а потому и гипс может служить для получения серы.

Сера представляет в свободном состоянии **несколько видоизменений** и может служить примером той легкости, с какою могут происходить изменения в свойствах без изменения в составе, т. е. в материале вещества. Мы опишем сперва обыкновенное видоизменение серы, в каком она находится в природе и встречается в практике, а потом другие виды, в каких она до сих пор известна.

Обыкновенная сера обладает желтым цветом, известным каждому. Этот цвет бледнеет с понижением температуры и при —50° сера почти бесцветна. Она весьма хрупка, так что легко превращается в порошок, представляет кристаллическое сложение, которое между прочим проявляется в неравномерном расширении кусков серы при нагревании. Оттого, если кусок серы нагревать теплотою руки, то слышится некоторый звук, а иногда происходит растрескивание куска серы, что зависит, вероятно, также и от худой теплопроводности серы. Ее легко получить искусственно в кристаллическом виде, потому что она хотя в воде не растворима, но растворяется как в сернистом углероде, так и в некоторых маслообразных жидкостях. Сто частей жидкого сернистого углерода CS^2 растворяют при —11° — 16.5 части серы, при 0° — 24 части серы, при 15° — 37 частей, при 22° — 46 частей серы, при 55° — 181 часть серы. Насыщенный раствор в сернистом углероде кипит при 55°, тогда как чистый сернистый углерод

кипит при 47°. Растворяясь в сернистом углероде, сера понижает температуру, подобно тому, что замечается при растворении солей в воде. Так 50 частей сернистого углерода, растворяя при 22° 20 частей серы, понижают температуру на 5°. Некоторые масла, как сказано, растворяют также серу, но, впрочем, в незначительном количестве. Так, 100 частей бензола C^6H^6 при 26° растворяют 0.965 части серы, а при 71° — 4.377 части серы. Хлороформ $CHCl^3$ при 22° растворяет 1.2 части серы, а фенол C^6H^6O при 174° растворяет 16.35 части серы. При испарении растворов серы в таких летучих веществах, как сернистый углерод, испаряющийся в значительном количестве и при обыкновенной температуре, выделяются хорошо образованные прозрачные кристаллы серы и именно тогда сера является в форме **ромбических октаэдров**, именно таких, какими является и в природе. Выделенная сера растворяется опять вполне в сернистом углероде. Удельный вес октаэдрических кристаллов равен 2.045. Сплавленная сера, отлитая в формы и охлажденная, после долгого лежания представляет удельный вес 2.066, почти такой же, как и кристаллическая сера вышеприведенной формы, что показывает уже тождество обыкновенной серы с той, которая кристаллизуется в октаэдры. Теплоемкость октаэдрической серы равна 0.17. Описываемое видоизменение серы плавится при 112° и образует сперва легкоподвижную светложелтую жидкость. Но при дальнейшем нагревании сплавленной серы происходит уже с ней видоизменение, которое мы сейчас и опишем, заметив предварительно, что вышеописанное октаэдрическое состояние серы есть постояннейшая ее форма. В этом состоянии сера может сохраняться при обыкновенной температуре неопределенно долгое время, и в эту форму переходят многие другие видоизменения серы, оставаясь некоторое время при обыкновенной температуре. Такой переход других видоизменений серы в ромбическое видоизменение совершается иногда очень медленно. О химических реакциях обыкновенной серы нет возможности судить, потому что при обыкновенной температуре сера почти не вступает ни в какие соединения и даже принадлежит к разряду веществ весьма мало деятельных. Немногие только реагенты производят на нее действие, но и оно сопровождается нагреванием, а при возвышенной температуре и всяком нагревании нельзя быть уверенным в том, что сера сохранила свое первоначальное состояние и не превратилась в другое видоизменение, потому что даже в отдельности взятая сера меняется в этих обстоятельствах.

Если серу осторожно расплавить и потом понемногу охлаждать так, чтобы сверху и по стенкам сосуда образовалась кора застывшей серы, а внутри еще осталась жидкая масса, то затвердевающая сера принимает другую кристаллическую форму. Это можно узнать, пробив в коре застывающей серы отверстие и выливая чрез него оставшуюся сплавленную серу.[1] Тогда замечаются на стенках сосуда **косые призматические кристаллы** серы, они принадлежат к одноклиномерной системе и имеют совершенно иной вид, чем вышеописанные кристаллы ромбической серы. Призматические кристаллы имеют буроватый цвет, прозрачны, менее плотны, чем кристаллы ромбической серы, а именно имеют удельный вес 1.93, плавятся при высшей температуре, чем октаэдрические кристаллы, именно около 120°. Призматические кристаллы серы и масса застывшей серы, состоящая из их скопления, не сохраняются при обыкновенной температуре, что можно видеть уже по тому, что бурая масса такой серы при обыкновенной температуре со временем более или менее быстро желтеет и переменяет удельный вес, вполне превращаясь в обыкновенное видоизменение. Это сопровождается значительным выделением тепла, так что температура массы может возвыситься чрез это на 12°. Сера, отлитая в палочки, сперва, конечно, будет находиться в состоянии призматической серы, но, уже спустя некоторое время, она переходит в октаэдрическую серу, причем уплотняется и вот это-то уплотнение делает палочки серы столь чувствительными к нагреванию. В них находится напряженное состояние частей, потому что названное превращение совершается уже в твердом виде, когда части уже мало подвижны. Если чрез сплавление были получены призматические кристаллы, то и они теряют это состояние, но тогда кристаллическая форма уже не может меняться, и таким образом получаются ложные кристаллы серы, имеющие призматический вид, но масса которых состоит из частичек октаэдрической серы, и оттого не мудрено, что такие кристаллы, в которых произошло это изменение, чрезвычайно непрочны и весьма легко ломаются. Движением и присутствием сернистого углерода можно ускорить такое изменение призматической серы в октаэдрическую. Таким образом сера диморфна, т. е. является в двух кристаллических

[1] Если опыт сделать в сосуде с узкой капиллярной трубкою, то сера плавится ниже (находится как бы в пересыщенном состоянии) и, застывая при 90°, является в ромбической форме, как показал опыт Шютценбергера. Это доказывает, что переход в одноклиномерную форму начинается выше 90°.

формах и в обеих формах имеет самостоятельные физические свойства. Углеизвестковая соль и много других солей являются также в двух видоизменениях, совершенно одинаковых с описанным примером серы. Однако неизвестно химических реакций, отличающих два видоизменения серы, как нет таких, которые отличали бы аррагонит от известкового шпата. Нельзя, однако, думать, что оба диморфных вида реагируют одинаково. Не наблюдается же разности, вероятно, потому, что переход легок.

Если сплавленную серу нагревать до 150°, то она теряет уже подвижность и становится густою, причем темнеет в цвете. При 200° она становится очень густою и весьма темною, так что сосуд, в котором она содержится, может быть опрокинут и сера не выливается. Выше 300° нагретая сера опять становится жидкою, хотя и не приобретает первоначального цвета, а при 440° она кипит. Эти изменения в свойствах серы зависят не только от изменения температуры, но и от изменения в строении. Если загустевшую при сплавлении серу быстро охладить, например, если вылить тонкою струей в холодную воду, то сера не застывает в твердую массу, но сохраняет бурый цвет, **остается мягкою**, тянется в нити и обладает упругостью, подобно каучуку. Но в этом мягком и тягучем состоянии сера не остается долгое время. Первоначально вылитая, она представляет прозрачную массу, но спустя некоторое время эта масса твердеет, становится мутною и переходит в обыкновенное желтое видоизменение серы, причем выделяется тепло, как и при превращении призматической серы в октаэдрическую. Мягкая сера имеет удельный вес такой же, как и призматическая сера, но от последней отличается.[1] Мягкая сера характеризуется тем, что некоторая часть ее не растворима в сернистом углероде. Если такую мягкую серу облить этой жидкостью, то в раствор переходит сера, имеющая ромбическую форму, но некоторая часть серы остается нерастворенною, и такая сера, полученная притом в виде порошка, сохраняет эту способность долгое время. Точно такая же **нерастворимая аморфная сера** получается

---

[1] Должно заметить, что при сплавлении и охлаждении сера принимает иногда самые разнообразные цвета. Это зависит от тех подмесей, которые обыкновенно находятся в сере; в особенности подмесь некоторых органических веществ и в малом количестве способна произвести такое окрашивание. Достаточно взять серу в руки, чтобы приставшее от руки вещество сообщило сере после плавления бурый цвет. Малейшая подмесь сала, масла и тому подобного делает сплавленную серу сильно окрашенною.

при некоторых реакциях, происходящих водным путем, когда сера выделяется из растворов. Так, например, серноватистонатровые соли (как $Na^2S^2O^3$) при действии кислот выделяют серу, нерастворимую в сернистом углероде. Вода, действуя на хлористую серу, также дает подобное видоизменение серы. Некоторые сернистые металлы при действии азотной кислоты выделяют серу в таком же видоизменении. В массе мягкой серы, изменяющейся в обыкновенную серу, остается долгое время некоторое количество нерастворимой серы. Свежеохлажденная мягкая сера содержит около $^1/_3$ нерастворимой серы, по истечении двух лет остается в ней еще около 15% такой же серы. Серный цвет, получающийся быстрым охлаждением серы из парообразного состояния, содержит также некоторое количество нерастворимой серы. Быстро перегнанная и охлажденная сера также содержит несколько нерастворимой серы. Оттого нередко и в черенковой сере находится некоторое количество нерастворимой серы. При действии света сера также отчасти переходит в нерастворимый вид, если взять раствор серы.

Нерастворимая сера имеет более бледный цвет, чем обыкновенная. Она, повидимому, не кристаллизуется и сохраняется неопределенно долгое время, если не находится в массе обыкновенной серы, но нагретая до 100° она переходит в обыкновенное растворимое видоизменение.

Лучший способ получения ее состоит в испарении серы в струе CO^2, HCl и тому подобное и в собирании паров в холодную воду.[1] Сгущенная этим способом почти вся нерастворима в CS^2. Она имеет тогда форму шариков внутри пустых, оттого легче обыкновенной, удельный вес 1.82.

Из сказанного ясно, что нерастворимая сера составляет другую постоянную при обыкновенной температуре форму серы. Обыкновенная сера переходит в нерастворимую при повышении температуры. Только при нагревании до известной температуры нерастворимая сера переходит в растворимую, а при дальнейшем нагревании происходит обратное превращение. Октаэдрическая сера, нагретая до 140°, при быстром охлаждении еще вполне растворима в сернистом углероде. Нагретая до 170° сера содержит уже большое количество нерастворимой серы. Чем мягче быстро охлажденная после сплавления сера, тем больше, повидимому, содержится

---

[1] Можно также щавелевую кислоту нагревать в струе сероводорода, причем, вероятно, $C^2H^2O^4 + H^2S$ дают $2CO_2 + 2H^2O + S$, но известно, что получается нерастворимая сера.

в ней нерастворимой серы, так что этой последней и именно отсутствию в ней способности кристаллизоваться должно приписать мягкие свойства быстро охлажденной после сплавления серы. Переход нерастворимой серы в растворимую и обратно сопровождается выделением и поглощением тепла. И вот опыт, который доказывает это с наглядностью. Нагревая тигель с серой до 260°, замечают, что при этом температура некоторое время остается постоянною, иногда даже падает вниз, а потом начинает повышаться. Должно думать, что около 260° тепло, приобретаемое массой серы, расходуется на превращение обыкновенной серы в нерастворимую, тем больше, что сера, нагретая до высшей температуры, дает обыкновенно при быстром охлаждении, значительное количество мягкой аморфной серы.

Здесь необходимо упомянуть о весьма увлекательной гипотезе Бертело, старающегося объяснить причину различия двух видоизменений серы. Он полагает, что в этих видоизменениях сера отвечает двум состояниям, в которых она находится в своих соединениях. Одно из этих состояний Бертело называет электроположительным, а другое — электроотрицательным состоянием. Разлагая гальваническим током сернистый водород H^2S, растворенный в воде, получают серу на положительном полюсе, следовательно она имеет электроотрицательный характер, и такая сера растворима в сернистом углероде. Разлагая тем же путем раствор сернистой кислоты SO^2, получают серу на отрицательном полюсе, и, следовательно, она имеет роль электроположительную, и выделяющаяся при этом сера нерастворима в сернистом углероде. Сера, соединенная с металлами, должна иметь свойства серы, заключающейся в сернистом водороде, а сера, соединенная с хлором, представляется подобною той, которая соединена с кислородом в сернистом газе. Оттого в сернистых металлах Бертело принимает содержание растворимой серы, а в хлористой сере — нерастворимого видоизменения аморфной серы. То обстоятельство, что при разложении азотною кислотою сернистых металлов выделяется нерастворимая сера, зависит от присутствия избытка кислоты и в особенности избытка такой сильно окисляющей кислоты, как азотная кислота. Сера, выделяющаяся в присутствии таких электроотрицательных соединений, приобретает характер электроположительной серы и становится нерастворимою. Клоэц доказал, что при выделении из растворов сера является растворимою и нерастворимою, преимущественно смотря по тому — из щелочного или кислого раствора она выделяется. Он доказал также, что и при разложении сернистого водорода появляется нерастворимая сера, в особенности при быстром ходе разложения. Очевидно, что объяснение Бертело не вполне применимо к делу. Если сплавляют серу с подмесью малого количества иода или брома, получается по выливании сплавленной массы долго сохраняющаяся мягкая сера, которая не растворима или почти не растворима в сернистом углероде. Этим пользуются для отливки из серы некоторых предметов, сохраняющих вязкость на долгое время, например для кругов для электрических машин.

Сера превращается в пары, как сказано, при 440°. Постоянство ее температуры кипения дает средство делать точные

определения при этой температуре, помещая сосуд с исследуемыми веществами в пары кипящей серы. Так Девилль определил плотность паров тел, кипящих ниже, чем сера, например Fe^2Cl^6, Al^2Cl^6, $ZnCl^4$ и другие. Пары серы при температурах, начиная от кипения до 700—800°, имеют плотность по отношению к воздуху 6.6, т. е. по отношению к водороду около 96. При этих температурах **частица серы содержит 6 атомов**, значит, имеет состав S^6, потому что частичный вес в два раза более плотности, отнесенной к водороду, как для всех тел. Согласие наблюдений Дюма, Мичерлиха, Бино и Девилля дает уверенность в точности этого вывода. Но и в этом отношении сера оказывается не с постоянными свойствами. Нагретая до высших температур, а именно **при температурах выше 800 и 1000°**, сера быстро переменяет плотность своего пара по отношению к плотности водорода или воздуха. По отношению к воздуху при этих температурах сера приобретает плотность 2.2, что равно по отношению к водороду около 32. При этой температуре **в частице серы**, как и в частице кислорода, водорода, азота и хлора содержится **2 атома** серы, значит частичная формула тогда S^2. Такая перемена в плотности паров серы, очевидно, соответствует полимерному изменению серы и может быть уподоблена превращению бензина C^6H^6 в ацетилен C^2H^2. Здесь только то различие чрезвычайно важно, что и бензин, и ацетилен могут существовать при обыкновенной температуре, тогда как сера S^2 существует только при высокой температуре и если такую серу охлаждать, то она переходит сперва в состояние S^6, а потом в жидкую серу. Если бы можно было иметь серу при обыкновенной температуре в обоих названных видоизменениях, то по всей вероятности сера в состоянии S^2 представляла бы совершенно иные свойства, чем те, которые она имеет в состоянии S^6 подобно тому, как свойства газообразного ацетилена далеко не одинаковы со свойствами жидкого бензина, кипящего при 80°. Сера в состоянии S^2, вероятно, есть тело, гораздо ниже кипящее, чем то видоизменение, с которым мы имеем дело. Может быть, что в том состоянии, в каком мы наблюдаем серу, частица ее содержит еще более атомов, чем S^6, хотя в настоящее время и нет возможности измерить вес частицы серы при низких температурах. Этого можно было бы достичь, если бы сера при низких температурах вступала в реакции. Большинство же ее реакций, как большинство реакций угля, кислорода, водорода и других, наступает при высоких температурах.

Нельзя не обратить здесь внимания на то, что сера, при всей аналогии с кислородом (что выражается и в способности ее давать видоизменение S^2), может давать и ряд соединений, заключающих больше серы, чем аналогичные соединения кислорода. Так, например, известны соединения 5 паев серы с 2 паями калия или с 1 паем бария, или соединения 2 паев серы с паем железа, тогда как кислород соединяется с этими элементами в меньшем числе атомов. По всей вероятности, в таких многосернистых соединениях находится видоизменение серы S^6, тогда как в тех соединениях, которые заключают такое же число паев серы, как и кислорода в аналогических соединениях, можно предполагать серу в содержании, аналогическом с кислородом, т. е. S^2. Во всяком случае, нельзя не видеть в сере способности удерживаться в более значительном числе атомов, чем то свойственно кислороду. Для него состояние озона O^3 весьма непрочно, прочная форма есть O^2, для серы S^6 есть состояние прочное, S^2 — весьма непрочное. Замечательно притом, что сера дает высшую степень окисления H^2SO^4, как бы отвечающую своему сложному составу, если считать, что в S^6 четыре пая серы заменены кислородом, а один — двумя водородами. Формы ее соединений K^2SO^4, $K^2S^2O^3$, K^2S^5, BaS^5 и многие другие не имеют аналогов между кислородными соединениями. Они все отвечают форме S^6 (где часть S заменена O, другая — металлами), не повторяющейся для кислорода. В этой способности серы удерживать многие атомы других тел проявляются те же силы, какие заставляют многие атомы серы образовать одну сложную частицу. Это видно и из других примеров: кислород дает H^2O и H^2O^2, а в свободном виде O^2 и O^3, хлор дает только HCl, а свободный содержит Cl^2, сера дает и H^2S, и H^2S^3, и H^2S^5 потому, что может в свободном виде содержать S^2 и S^6, а вероятно и S^4. Если в перекиси водорода H^2O^2 существует, как мы знаем, атомное сходство с озоном O^3, то в H^2S^5 должно быть атомное сходство с S^6.

Итак, сера является в нескольких видоизменениях. Кислород, как мы видели, также способен изменяться и переходить из обыкновенного состояния в состояние озона. Для серы же таких состояний, повидимому, гораздо больше, но эти состояния почти нельзя в наше время характеризовать какими-либо самостоятельными химическими реакциями. Видоизменения в кристаллической форме можно приписать различию в физическом строении, т. е. различию в распределении частиц, а не распределению атомов в частице. Но и кроме этих частичных видоизменений сера представляет, без сомнений, изменения, совершающиеся и внутри частиц. Вероятно, что растворимое и нерастворимое видоизменение серы, т. е. кристаллическое и аморфное ее состояния, определяются различием

в атомном составе, подобно тому, как растворимая камедь, вероятно, представляет иное строение, чем нерастворимые частицы крахмала (ч. I, стр. 550), одинаковым образом с ней составленные. Всего интереснее было бы, конечно, получить серу при обыкновенной температуре в том состоянии S^2, какое она имеет при высоких температурах. Со временем, когда приемы для исследований при высоких температурах будут облегчены введением особых для этого аппаратов, будет, вероятно, возможно доказать различие в реакциях и свойствах серы в этих двух состояниях, S^6 и S^2, которые приобретает сера при высоких температурах. Вероятно будет наблюдено и промежуточное состояние S^4.

По способности к соединениям сера ближе всего сходна с кислородом и хлором, подобно им она соединяется со всеми почти элементами с отделением света и тепла, образуя сернистые соединения, сходные, как было сказано выше, с аналогическими кислородными соединениями. Подобно кислороду, сера соединяется с большинством веществ только при высокой температуре. При обыкновенной же температуре она не вступает в действие уже, между прочим, потому, что находится в твердом состоянии. Сплавленная, она уже действует на большинство тел: на металлы, галоиды, соединяется также около 400° и с кислородом, при накаливании и с углеродом, но не с азотом. Продукты таких реакций будут далее описаны, а теперь мы обратимся к соединению серы с водородом и металлами. Большинство металлов, сплавленных или нагретых с серой, с ней соединяются. В парах серы горят тонкие проволоки или порошок большого числа металлов. Водород, впрочем, образует с серой гораздо менее прочное соединение, чем кислород. Водород прямо соединяется с парами серы, образуя сернистый водород H^2S. Однако нельзя думать, чтобы такое соединение происходило вполне, при нем нет ни взрыва, ни накаливания, даже при соединении водорода с серой, судя по исследованиям Готфейля, поглощается, а не выделяется тепло,[1] тогда как при соединении серы с большинством металлов происходит более или менее значительное выделение теплоты. При соединении 32 частей серы с 78 частями калия выделяется около 102 000 единиц тепла, при соединении пайного количества натрия — около 96 000 единиц тепла, для цинка — около 14 000 и для железа — около

[1] Кристаллическая сера разлагает совершенно правильно иодистый водород, причем образуется, конечно, свободный иод по уравнению $2HJ + S = H^2S + J^2$. На каждый пай иода при этом освобождается 6840 единиц тепла. При соединении же одного иода с водородом выделяется 4430 единиц тепла, следовательно, при разложении столько же будет поглощаться. Ср. для этого Zeitschrift für Chemie, 1869, 16.

7000 единиц тепла. При соединении серы с медью, свинцом и серебром отделяется мало тепла и даже оно поглощается.

Сернистый водород H^2S образуется в малом количестве при прямом накаливании смеси паров серы с водородом. Однако, температура должна быть невысока, потому что иначе весь сернистый водород разлагается;[1] притом и при низких температурах происходит мало сернистого водорода чрез прямое действие элементов друг на друга. Но сернистый водород, подобно всем другим водородистым соединениям, может быть легко получен чрез двойное разложение из соответственных металлических соединений, заменяя металл водородом посредством действия на сернистые металлы кислот. Сернистые металлы же образуются обыкновенно очень легко, некоторые встречаются даже в природе. В смеси с нелетучими кислотами сернистый металл может дать чрез двойное разложение сернистый водород и соль взятой кислоты. Оттого-то такое разложение и может совершиться. Впрочем, не все сернистые металлы и не со всякими кислотами выделяют сернистый водород, что чрезвычайно характерно, потому что все хлористые и им подобные многие другие металлические соединения выделяют соответственную кислоту при действии подходящей кислоты. Из сернистых же металлов с кислотами выделяют сернистый водород только те, в которых заключается металл, способный разлагать кислоту с выделением водорода. Так, цинк, железо, кальций, магний, марганец, калий, натрий и т. п. дают сернистые металлы, которые с кислотами выделяют сернистый водород. Впрочем, в этом виде не все соединения этих металлов и не все их видоизменения одинаково пригодны для получения сернистого водорода. Так ZnS с серной и соляной кислотой выделяет H^2S, с уксусной не реагирует, а азотною окисляется. Притом из металлических соединений только те выделяют один сернистый водород, которые вполне эквиваленты с сернистым водородом. Так, например, FeS выделяет с кислотами сернистый водород, потому что в ней с 1 атомом серы соединен атом железа, а этот последний эквивалентен с 2 атомами водорода, в сернистом водороде заключающегося, тогда как двусернистое железо FeS^2, напротив того, с кислотами не выделяет сернистого водорода, потому что железо эквивалентно 2 паям водорода и должен был бы образовываться двусернистый водород H^2S^2. Но здесь

---

[1] Здесь повторяется то же, что и для воды, но только пределы температуры, при которых начинается и нарушается притяжение H^2 к S. гораздо теснее, чем для кислорода и водорода.

в действительности реакция не совершается, т. е. кислоты не действуют на двусернистое железо, в особенности то, которое находится в природе и известно под названием железного колчедана. Это отсутствие действия зависит, между прочим, от того состояния, в котором находится природный железный колчедан: это есть кристаллическое сплошное весьма плотное вещество, притом совершенно нерастворимое в воде, а на такие сернистые металлы кислоты вообще весьма трудно реагируют. Это в особенности ясно для сернистого цинка; если это вещество получать чрез двойное разложение, то оно выделяется в виде нерастворимого белого осадка, который с кислотами весьма легко выделяет сернистый водород. В такой же форме получается сернистый цинк, когда прямо цинк сплавляют с серой; но природный сернистый цинк, образующий сплошную массу, известную под именем цинковой обманки, и обладающий металлическим блеском, не разлагается или почти не разлагается серною кислотою. Впрочем, сернистый цинк не разлагается, например, и с слабыми кислотами, как уксусная кислота, тогда как другие сернистые металлы, например сернистый марганец, полученный чрез осаждение, разлагаются даже уксусной кислотой. Сернистые соединения таких металлов, которые не выделяют с кислотами водорода, вовсе не действуют на кислоты, т. е. не образуют с ними сернистого водорода; таковы, например, соединения свинца, серебра, меди, ртути, олова и другие, а потому процесс образования сернистого водорода при действии кислот на сернистые металлы может быть представлен, как явление соединения водорода в момент его выделения с серою, находящейся в соединении с металлом. Такое представление тем вероятнее, что все обстоятельства, в которых сернистый водород образуется, совершенно сходны с условиями образования самого водорода. Так, обыкновенный прием для получения сернистоводородного газа состоит в действии **серной кислоты на сернистое железо,** для чего употребляются приборы и способы, какие применяются для получения водорода, заменяя только металлическое железо и металлический цинк сернистым железом. Реакция между сернистым железом и серной кислотой совершается при обыкновенной температуре и сопровождается таким же незначительным отделением тепла, как и при получении самого водорода. Эту реакцию можно представить таким образом, что железо, находящееся в сернистом железе с серною кислотою, вытесняет водород, соединяющийся в момент своего выделения с серой. Потому в результате реакции получается, как и при получении водо-

рода, соль железа и газообразный сернистый водород. Эта реакция притом сходственна с образованием солей из окислов. Как окисел металла с кислотой дает соль и воду, так сернистый металл здесь с кислотой дает соль и сернистый водород:

$$FeS + H^2SO^4 = FeSO^4 + H^2S.$$

При добывании из сернистого железа и других легко реагирующих сернистых металлов серную кислоту можно заменить почти всякой другой кислотою. Но некоторые из сернистых металлов, встречающихся и в природе, не выделяют с серной кислотою сернистого водорода, но образуют его при действии галоидных кислот. Такова, например, сернистая сурьма Sb^2S^3, известная в практике под именем антимония, а в минералогии называемая сурьмяным блеском. Сернистая сурьма с хлористым водородом дает правильное отделение сернистого водорода. Зависит это от того, что сурьма образует прочное соединение с хлором, а именно: треххлористую сурьму, которая и составляет другой продукт двойного разложения:

$$Sb^2S^3 + 6HCl = 2SbCl^3 + 3H^2S.$$

Сернистые щелочные и щелочноземельные металлы с кислотами выделяют часто серу и сернистый водород, потому что названные сернистые соединения легко, как увидим вскоре, дают многосернистые соединения, а потому при действии кислот они образуют многосернистый водород.

Обыкновенный прием для получения сернистого водорода состоит в действии серной кислоты в водородном аппарате (ч. I, стр. 200—212) на куски сплавленного сернистого железа. Это последнее получают, накаливая кусок железа в горне до начала белокалильного жара и потом, приводя в прикосновение такое раскаленное железо с куском серы. При этом происходит соединение, сопровождающееся отделением тепла, и образующееся сернистое железо плавится. Если взять измельченное железо, например в виде железных опилок, и смешать с порошком серы, также весьма мелким, то достаточно одного прикосновения накаленного тела к такой смеси, чтобы в ней произошло соединение, причем прямо получается сплавленная масса сернистого железа FeS, если отношение составных частей будет такое, чтобы на 56 частей железа приходились 32 части серы. Сернистое железо, полученное этими способами, есть черное, обыкновенно скважистое, в воде нерастворимое вещество. Влажное, оно притягивает кислород воздуха и дает железный купорос. Если при сплавлении не все железо соеди-

нилось с серою, то при действии серной кислоты выделяется, кроме H^2S, водород.[1]

В природе сернистый водород образуется тремя способами. Обыкновеннейший путь его образования состоит в изменении органических веществ, содержащих в себе сложные азотистые вещества, содержащие серу и называемые белковыми (ч. I, стр. 353). Эти вещества, разлагаясь, выделяют обыкновенно серу в виде сернистого водорода. Оттого гниющие животные вещества, заключающие в себе много белковых веществ, пахнут сернистым водородом. Всякий знает запах гнилых яиц, который зависит именно от того, что белковое вещество яиц, изменяясь, дает сернистый водород. Гниющие массы животных и их извержений также выделяют, по той же причине, сернистый водород. В животных сера попадает, как все составляющие их углеродистые вещества, из растений. Другой путь, который в природе производит сернистый водород, состоит в восстановляющем действии органических веществ на сернокислые соли и в действии воды и угольной кислоты на сернистые металлы, могущие получаться при таком восстановлении. Третий источник появления сернистого водорода в природе составляют вулканические извержения. В вулканических местностях замечается выделение этого газа и ему то обязаны эти местности, между прочим, появлением в них серы, потому что от взаимодействия сернистого водорода с сернистым газом, находящимся также в таких местностях, происходит сера, как увидим далее. Появляясь в природе хотя не в значительных массах, но всюду, сероводород тем не менее исчезает в воздухе, потому что от окисляющих условий легко разлагается. Многие минеральные воды (ч. I, стр. 106) заключают H^2S и тогда носят название серных вод.

Сернистый водород при обыкновенной температуре, есть бесцветный газ весьма неприятного запаха. Он, как показывает его состав H^2S, имеет удельный вес в 17 раз больше водорода, т. е. он несколько тяжелее воздуха, который, как мы знаем, в $14^1/_2$ раз тяжелее водорода. Он окрашивает, хотя весьма незначительно, влажную лакмусовую бумажку в красный цвет, что означает его растворимость в воде и кислотные свойства, проявляющиеся в способности его соеди-

[1] Мы здесь не описываем подробностей, относящихся к добыванию сероводорода, употребляющегося в лабораториях, как реагент, потому, во-первых, что сущность приемов та же, что и при получении водорода, а, во-вторых, потому, что приборы и приемы, употребляемые при этом, постоянно описывают в аналитических химиях. FeS удобно заменить CaS.

няться с основаниями. Этот газ не только весьма неприятен по запаху, но даже ядовит. Одна его часть на полторы тысячи частей воздуха убивает уже птиц. Млекопитающие умирают в атмосфере, содержащей $^1/_{200}$ этого газа. Причина такого действия сернистого водорода состоит, по всей вероятности, в той легкой способности окисляться, какая свойственна этому газу. Вошедши с воздухом в кровь, он должен отнимать в крови весь кислород, столь необходимый для жизненных отправлений. При весьма значительном разведении воздухом сернистый водород, повидимому, однако же не действует убийственно на организм, однако может производить особый вид обморока, такой, например, замечается иногда у лиц, очищающих отхожие места. Так как сернистый водород горюч, то смесь его с воздухом опасна еще и тем, что может давать взрыв. Если сернистый водород вытекает из тонкого отверстия, то он горит голубым пламенем, образуя сернистый газ и воду, т. е. сгорает вполне. Но если он сгорает при малом доступе воздуха, например когда наполнить им цилиндр и зажечь, то сгорает только водород, имеющий, судя по количеству отделяющегося при горении тепла и по всем свойствам, больше сродства к кислороду, чем сера. В этом отношении горение сернистого водорода подобно горению углеродистых водородов.

Сернистый водород представляет газ, способный сгущаться в жидкость при температуре около —70°; при —85° этот газ превращается в твердое кристаллическое вещество. Давление паров сгущенного в жидкость сернистого водорода при —3° равно 6 атмосферам, а при +11° равно 14 атмосферам. Способ, которым можно легче всего получить сгущенный сернистый водород, состоит в разложении действием жара и в присутствии небольшого количества воды многосернистого водорода, который будет далее описан. Если его влить в изогнутую трубку, какую мы описали при аммиаке (ч. I, стр. 392), то при нагревании многосернистого водорода, смешанного с водою, образуется сера и сернистый водород, сгущающийся в охлаждаемом конце в бесцветную жидкость. Сгущаемость сернистого водорода находится в очевидной связи с его растворимостью, как это заметно и для всех других газов. Один объем воды при 0° растворяет 4.37 объема сернистого водорода, при 10° — 3.58 объема, а при 20° — 2.9 объема. Такой раствор сернистого водорода в воде обыкновенно употребляется при химических исследованиях как реагент, для чего в водородный аппарат кладут сернистое железо, приливают чрез воронку серную кислоту, а газоотводную

трубку пропускают сперва в промывную вульфову склянку, а потом газ отводят в другую склянку с водой. Еще в большем количестве, чем в воде, сернистый водород растворяется в спирте: 1 объем при обыкновенной температуре растворяет до 8 объемов этого газа. Раствор в воде и спирте изменяется, в особенности при открытии сосудов, вследствие того, что вода и спирт растворяют значительное количество кислорода воздуха и этот кислород, действуя на сернистый водород, дает воду и серу. Растворы же сернистого водорода в глицерине изменяются гораздо медленнее и вследствие того сохраняются довольно долгое время, как реагенты.

По химическим реакциям разложения соединения и замещения сернистый водород представляет очень много замечательного по сравнению с другими водородными соединениями, знакомыми нам, а потому мы и остановимся на его реакциях с несколько большей подробностью.

Сернистый водород разлагается весьма легко на свои составные части при действии жара и ряда электрических искр. Оттого немудрено, что сернистый водород изменяется и многими веществами, имеющими значительное сродство с водородом и с серой. Очень многие металлы с сернистым водородом выделяют водород, так что в этом отношении сернистый водород представляет свойство кислоты, но, с другой стороны, кислород, хлор и даже иод разлагают сернистый водород, отнимая от него водород и выделяя серу в свободном состоянии, так что при этом сера заменяется названными неметаллическими элементами. Например, $2H^2S + Sn = 2H^2 + SnS^2$. Этим пользуются для определения состава сероводорода, потому что данный объем его оставляет тогда такой же объем водорода. С другой стороны, $H^2S + Br^2 = 2HBr + S$. Ни над одним другим водородистым соединением нельзя с такой легкостью показать **замещения** как водорода, так и элемента, соединенного с водородом, как над H^2S. Это ясно указывает на слабую связь элементов, образующих этот газ.

Если раствор остается в воздухе, то кислород воздуха, растворяющийся в воде, действует на сернистый водород, образуя, воду и выделяя свободную серу. Такое разложение сернистого водорода может быть столь полным, что со временем не остается в растворе нисколько сернистого водорода. Соединения, заключающие кислород в значительном количестве и легко его выделяющие, производят выделение серы чрезвычайно легко. Таковы, например, азотистая кислота, хромовая кислота, даже окись железа и сходные с ней высшие степени

окисления. Так, если в раствор хромовой кислоты или в кислый раствор окиси железа пропускать сернистоводородный газ, то кислород растворенных веществ действует на водород сернистого водорода и образует воду, а сера выделяется в свободном состоянии. Таким образом, сернистый водород действует, как восстановляющее вещество, водородом, в нем заключающимся, разлагаясь на серу и действующий водород. Соли иодной, хлорноватистой, хлорной и других кислот восстановляются сернистым водородом, причем кислород их также действует преимущественно на водород сернистого водорода, но, впрочем, при этом окисляется и часть серы, образуя серную кислоту. Восстановительная способность сернистого водорода очень часто применяется при химических исследованиях для получения низших степеней окисления и для перевода некоторых кислородных соединений в водородистые, так, например, высшие степени окисления азота превращаются им в аммиак, нитросоединения (ч. I, стр. 429) действием сернистого водорода в присутствии щелочей превращаются в аммиачные производные. К тому же роду явлений относится и реакция сероводорода с сернистым газом, главные продукты которой суть сера и вода: $2H^2S + SO^2 = 2H^2O + S^3$.

Не только кислород свободный и соединенный действует разлагающим образом на сернистый водород; такое же действие производит свободный хлор и другие галоиды. Так, пропуская хлор в раствор сернистого водорода, получают хлористый водород и свободную серу. Этим даже пользуются для получения иодистоводородной кислоты посредством свободного иода. На основании этого можно уничтожить сернистоводородный запах посредством действия хлора. Это тем выгоднее, что, разрушая сернистый водород, хлор производит хлористый водород, который соединяется с аммиаком, обыкновенно сопровождающим сернистый водород при гниении органических веществ. Оттого, между прочим, хлор действует так явственно для уничтожения зловония. Избыток хлора, впрочем, соединяется с серой, а в присутствии воды окисляет серу, образуя серную кислоту, потому что хлор в присутствии воды действует окислительным образом.

Некоторые металлы выделяют водород из сернистого водорода при обыкновенной температуре. Таковы, например, многие легкие металлы, а из тяжелых металлов — медь, серебро, а с O — и золото. Оттого серебряные вещи, находясь в прикосновении с испарениями сернистого водорода, чернеют, потому что сернистое серебро имеет черный цвет. Ртуть также

разлагает сернистый водород при обыкновенной температуре, но медленно, как и три вышеназванные металла, а потому сернистый водород, хотя можно собирать в ртутные ванны, но сохранять долго нельзя. Цинк и кадмий действуют на сернистый водород только при накаливании, причем выделяется весь водород. Вышеприведенные **двойные разложения** сернистого водорода с элементами показывают уже особый кислотный характер этого соединения; он особенно ясно проявляется в действии сернистого водорода на щелочи и основания, а также и в реакции его со многими металлическими кислотами. Сернистый водород как кислота действует на металлические окислы, образуя воду и сернистые металлы, представляющие таким образом свойства солей. Так, например, свободная окись свинца и разные ее соли с сернистым водородом дают воду, а если взята была свинцовая соль, то кислоту и сернистый свинец. Если галоидный элемент кислоты назовем X, то соль свинца $PbX + H^2S = PbS + H^2X$. Такое соединение происходит даже в присутствии сильных кислот, потому что сернистый свинец принадлежит к разряду сернистых металлов, не изменяющихся от действия кислот, и совершается вполне в растворах, потому что сернистый свинец не растворим в воде. Так, например, муравьиносвинцовая соль с сернистым водородом дает муравьиную кислоту и сернистый свинец: $C^2H^2PbO^4 + H^2S = PbS + 2CH^2O^2$. Такой реакцией пользуются для получения многих кислот, превратив их сперва в свинцовые соли. Замечательно, что сернистый водород действует таким же точно образом $RO'' + n\,H^2S = RS'' + nH^2O$ — и на многие кислоты, взятые в растворах или в безводном виде: 1) если он не восстановляет кислоты; 2) если сернистое соединение, соответствующее ангидриду кислоты, нерастворимо в воде, когда реакция совершается в растворе; 3) если сернистый водород не встречает при этом действии на кислоту щелочи, на которую действует первоначально; 4) если сернистое соединение не разлагается водою. Так, например, растворы мышьяковистой или сурьмянистой кислот дают с сернистым водородом осадок сернистого мышьяка As^2S^3 или сернистой сурьмы Sb^2S^3. Такое осаждение происходит не только в присутствии воды, но и в присутствии кислот, потому что эти последние не разлагают получающихся сернистых соединений. Некоторые сернистые соединения, соответствующие кислотным ангидридам, разлагаются водою и потому в присутствии воды не образуются. Таковы, например, сернистые соединения фосфора. Необходимо напомнить, что сернистые металлы, соответствующие металлическим

окислам, обладают, смотря по характеру последних, или слабо щелочным или слабо кислотным характером и потому, взаимно соединяясь, могут давать солеобразные вещества, т. е. соли, в которых кислород замещен серой. Таким образом сернистый водород, обладая свойствами слабой кислоты, в то же время имеет и свойства воды, составляет тип сернистых производных, которые и могут образоваться при содействии сернистого водорода, как могут окислы образоваться при содействии воды. Различие ясно проявляется в том, что вода есть окисел промежуточного свойства, т. е. способна соединяться и с основными окислами и с кислотными окислами и с теми и другими образует гидраты, с одними соединяясь как кислота, а с другими как основание, тогда как сернистый водород редко образует соединения последнего рода, т. е. не занимает роли основания, а если соединяется с другими сернистыми металлами, то преимущественно с теми, которые обладают основным характером. Оттого, например, не существует сернистоводородного сернистого мышьяка $H^2As^2S^4$, как существует гидрат мышьяковистой кислоты, тогда как существует соединение сернистого водорода и сернистого калия $2KHS = K^2S + H^2S$ или аммония, подобно тому, как существуют водные окиси калия или аммония. Из этого явственно, что если вода должна быть причислена к числу промежуточных окислов, то сернистый водород в ряду соответственных сернистых соединений относится гораздо более к разряду кислот, чем вода. Для характеристики кислотных свойств сернистого водорода чрезвычайно важно заметить, что сернистый водород, как и вода, не насыщает щелочных свойств едких щелочей, так что раствор едкого кали с сернистым водородом не дает средней жидкости ни в каких обстоятельствах. При этом сернистый водород образует с едким кали только кислую соль: $KHO + H^2S = KHS + H^2O$. Можно думать, что в растворе средней соли не образуется, т. е. не реагирует $2KHO + H^2S = K^2S + 2H^2O$. Это видно из того, что, пропуская в раствор едкого кали столько сернистого водорода, сколько может его поглощаться, замечают отделение тепла, зависящее от образования KHS. Но если к полученному раствору прибавить еще едкого кали, то тепла не выделяется, тогда как если к кислой сернокалиевой соли или к кислой угленатровой соли прибавить щелочи, отделяется тепло. Способность калия и других щелочных металлов давать кислые соли весьма явственно проявляется в отношении к сернистому водороду, потому что для других металлических групп не образуется таких сернистых соединений, которые соответствовали бы

сернистоводородному сернистому калию. Не только для свинца, серебра, меди и прочих, но даже и для железа, цинка и тому подобных металлов, мы не имеем соединений, соответствующих водным щелочам, т. е. имеющим состав RH^2S^2, а каждый раз, когда такое соединение может образоваться, оно распадается на сернистый водород и сернистый металл $RS + H^2S$. В растворах, может быть, и существуют подобные соединения и даже есть вероятность допустить это, но в свободном состоянии или, правильнее сказать, в твердом виде таких соединений не образуется. Допустить же существование их в растворах есть возможность на основании того, что сернистые щелочноземельные металлы растворимы в воде и в водяном растворе удерживают довольно значительное количество сернистого водорода. С другой стороны мы увидим далее факты, показывающие большую прочность средних щелочных соединений, например K^2S, по сравнению с кислыми HKS, — это опять важная особенность H^2S как слабой кислоты. Таким образом относительно кислотного характера сероводорода мы встречаемся с таким обстоятельством, какое для других кислот не существует; средние соли сернистого водорода, т. е. такие, в которых весь водород кислоты замещен металлом, постоянны в твердом виде и, повидимому, в растворах не образуются, судя по сернистому калию, а кислые соли, т. е. такие, в которых остался водород кислоты, образуются только для немногих металлов и то только в растворах, а в твердом виде уже очень мало прочны. Этим сернистый водород явственно отличается не только от обыкновенных кислот, но и от воды, с которой он столь сходен во многих отношениях, потому что воде, — считая ее кислотою, — соответствуют и кислые соли, т. е. гидраты RHO, и средние соли, т. е. основные окислы R^2O. Зависит это от известной меры постоянства соединений, отвечающих сернистому водороду. Для гидратов мы, например, знаем, что гидрат меди непостоянен при слабом нагревании и при этом распадается на безводную окись и воду. То же самое должно представить и для сернистого водорода. Соединение CaH^2S^2 можно представить себе, как вещество, находящееся в том состоянии, в каком гидрат CuH^2O^2 находится при температуре 100°. Если в кипящий раствор медной соли мы будем прибавлять щелочи, то образуется прямо безводная окись меди CuO, точно так, как при обыкновенной температуре, при пропускании в раствор медной соли сернистого водорода, получаем прямо CuS. Если такой способ представления справедлив, то должно полагать, что кислые соли, отвечающие сернистому водороду RHS и

RH^2S^2, суть соединения менее постоянные, чем соединения R^2S и RS. При этом возможно объяснить и то, что для щелочных металлов в растворах происходят, в действительности, только кислые соли, принимая во внимание, что окись калия K^2O и подобные ей безводные окиси в растворах не существуют и каждый раз, когда могут образоваться, тотчас реагируют с водою, образуя едкие щелочи KHO и тому подобные. В этом смысле сернистый калий K^2S лишь только образуется в воде, распадается на едкое кали и кислую соль: $K^2S + H^2O = KHO + KHS$. Существование же сернистого калия в твердом виде отвечает при этом существованию окиси калия в этом состоянии, хотя в растворе она и не существует.

Фавр и Зильберман, а потом Томсен доказали, что едкое кали с H^2S отделяет тепло, когда образуется KHS, а эта последняя соль с KHO тепла не дает. Из этого Томсен неправильно заключает, что H^2S есть одноосновная кислота. Неверность его заключения видна из того, что для образования K^2S должны реагировать ($KHS + KHO = K^2S + H^2O$) тела очень сходные между собою, а в таких случаях тепла не отделяется, например при двойных разложениях солей между собою. Притом, происшедшие тела K^2S и H^2O несомненно реагируют отчасти и обратно друг на друга, что должно способствовать поглощению тепла, если бы реакция KHS с KHO и развивала тепло.

Выводы из термохимических определений, с другой стороны, ясно показывают то различие в действии H^2S на металлические соли, о которых мы тотчас станем говорить подробнее.

PbS не растворим в кислотах, ZnS растворим в HCl, но не в уксусной кислоте $C^2H^4O^2$, CaS разлагается даже угольною кислотою и так далее. Эти различия находятся в строгом соответствии с количеством тепла, отделяемого при реакции окислов с H^2S и с кислотами, как видно из наблюдений Фавра и Зильбермана и из сличений, сделанных недавно Бертело в отчетах Парижской Академии наук 1870 г., куда и отсылаем читателя. Не приводим численных данных потому, что во многих из них есть погрешности (показанные недавно и Томсеном) и особенно потому, что этот отдел химии по своей обширности и своей необработанности неудобен для краткого изложения, а по важности сличения заслуживает самого подробного знакомства, что я и намерен сделать в особом сочинении.

Сернистый водород, таким образом, отвечает сернистым металлам, и эти последние можно рассматривать или как соли сернистого водорода, или как окислы металлов, в которых кислород заменен серой. Эти два представления о сернистых металлах нисколько не противоречат друг другу, потому что и самую воду можно рассматривать как окисел, имеющий характер кислоты или основания, а следовательно, и гидраты можно рассматривать как соли, что и вполне согласно с водородной теорией кислот. Сернистые металлы представляют в общих чертах те же степени различия по отношению к растворимости в воде, какие замечаются и для окислов. Действи-

тельно, окислы щелочных, да щелочноземельных металлов растворимы в воде, тогда как окислы всех почти других металлов в воде не растворяются. То же самое можно сказать и о сернистых металлах. Сернистые щелочные и щелочноземельные металлы растворимы в воде, а прочие сернистые металлы в воде не растворимы. Такие металлы, как алюминий, которых окислы, например глинозем, обладают промежуточными свойствами и не образуют соединений со слабыми кислотами, по крайней мере, водным путем, не дают этим способом и сернистых металлов, хотя последние можно получить косвенным путем. Прочие же металлы даже и водным путем образуются в особенности легко, если они в воде не растворимы. Тогда растворимые соли чрез двойное разложение с сернистым водородом или с растворимым сернистым металлом дают нерастворимый сернистый металл, например, соль меди с сернистым водородом дает сернистую медь. При этом сам сернистый водород выделяет металл в состоянии сернистого соединения из его солей, если соответственный сернистый металл не растворим в кислотах, как, например, сернистая медь. Зависит это от того, что при действии сернистого водорода на соль таких металлов, кроме сернистого металла, должна происходить свободная кислота. Так, если медь будет, например, находиться в состоянии хлористой меди $CuCl^2$, то при действии сернистого водорода H^2S образуется, кроме сернистой меди CuS, хлористый водород 2HCl. Очевидно, что сернистый водород не будет осаждать нерастворимого сернистого металла в солях таких металлов, для которых сернистые металлы реагируют со свободною кислотою, каковы, например, цинк, железо, марганец и т. п., потому что при такой реакции образуется свободная кислота, действующая на могущий выделяться сернистый металл. Реакция $FeCl^2 + H^2S = FeS + 2HCl$ и ей подобные не происходят именно потому, что кислота действует на сернистое железо. Sb^2S^3 в слабой соляной кислоте не изменяется, а крепкою разлагается, а потому при избытке крепкой HCl хлористая сурьма $SbCl^3$ с H^2S реагирует не полно, тогда как при разбавлении водою и малом количестве HCl реакция $2SbCl^3 + 3H^2S = Sb^2S^3 + 6HCl$ идет до конца. Для таких металлов, которых сернистые соединения разлагаются кислотами, они могут быть получены водным путем чрез двойное разложение металлической соли не с H^2S, а с растворимым сернистым металлом, например, с сернистым аммонием или с сернистым калием, потому что тогда свободной кислоты не получается, а вместе с образованием сернистого металла происходит соль того металла

(калия или аммония), который был взят в виде растворимого сернистого металла. Так, например, $FeCl^2 + K^2S = FeS + 2KCl$. Реакция происходит в растворах, и мы изобразили ее, представив, что реагирует сернистый калий, хотя в растворах, судя по предыдущему, содержится только сернистоводородный сернистый калий. Это возможно потому, что, судя по предыдущему, свободный сернистый водород, развивающийся при этом, не действует на сернистые металлы, т. е., не образует с ними кислых солей и, следовательно, как кислота не имеет того значения, какое имеют все другие кислоты. Действительно предыдущую реакцию должно было бы изобразить так: $FeCl^2 + 2KHS = FeS + 2KCl + H^2S$. Но так как сернистый водород в реакции участия не принимает, то обыкновенно и изображают такое образование сернистых металлов, не принимая во внимание сернистого водорода, находящегося в растворах, происходящих из солей при действии KHS или NH^4HS. Притом H^2S соединяется при реакции со свободным KHO. Для реакции обыкновенно употребляют несернистый калий, а сернистый аммоний или, правильнее сказать, сернистоводородный сернистый аммоний, для того, чтобы избежать образования в растворах соли щелочного нелетучего металла, а чтобы иметь вместе с образованием сернистого металла в растворе аммиачную соль, которую всегда возможно выделить испарением раствора и прокаливанием остатка, например: $FeCl^2 + (NH^4)^2S = FeS + 2NH^4Cl$.

Таким образом, сернистые металлы могут быть разделены на три главных класса; **одни растворимы в воде, другие в воде не растворяются**, но реагируют с кислотами, и, наконец, **третьи, которые не растворимы ни в воде, ни в кислотах.** Этот последний разряд металлов может быть разделен весьма легко еще на две группы, а именно: к одной группе относятся такие сернистые металлы, которые соответствуют основаниям или основным окислам и поэтому неспособны с сернистыми щелочными металлами играть роль кислоты и потому в сернистых щелочах нерастворимы, тогда как сернистые металлы другой группы обладают кислотным характером и с сернистыми щелочными металлами дают соли, притом растворимые, в которых играют роль кислоты. К этой последней группе относятся такие металлы, которых соответственные окислы сами обладают очень слабыми основными свойствами, а ясно — развитыми кислотными свойствами. Должно заметить, однако же, что не всем металлическим кислотам отвечают соответственные сернистые соединения, отчасти и потому, что некоторые из кислот способны под влиянием сернистого водорода восстановляться в особенности тогда, когда их низшие степени окисления обладают основным характером. Таковы, например, кислоты хрома, марганца, окись железа и другие. Сернистый водород их переводит в низшую степень окисления, имеющую свойства оснований. Такие основания, которые со столь слабыми кислотами, как угольная и H^2S, не соединяются, дают

с сернистым аммонием (как и с угольными солями; стр. 27) осадок гидратов, например, так реагирует глинозем в своих солях. Такое разделение металлов на четыре группы по отношению к сернистому водороду, представляет весьма драгоценное средство для разделения металлов между собой, чем и пользуются при химических исследованиях, преимущественно при химическом анализе. Если, например, находятся вместе металлы первой и третьей группы, то достаточно их перевести в состояние растворимых солей и на раствор солей действовать сернистым водородом: он выделит металлы третьей группы в осадке в виде сернистых металлов, тогда как на металлы первой группы он вовсе не будет действовать. Такой метод разделения металлов подробнее рассматривается в аналитической химии, и потому мы здесь ограничимся только указанием тех групп, к которым относятся обыкновеннейшие металлы, с обозначением при этом того цвета, который свойствен сернистому металлу, получающемуся из растворов.

Металлы, осаждаемые сернистым водородом в виде сернистого металла из раствора солей, даже в присутствии свободной кислоты:

Осадок растворим в сернистом аммонии	Осадок не растворим в сернистом аммонии
Платина (темнобурый)	*Медь* (черный)
Золото (темнобурый)	*Серебро* (черный)
Олово (желтый и бурый)	*Кадмий* (желтый)
Сурьма (оранжевый)	*Ртуть* (черный)
Мышьяк (желтый)	*Свинец* (черный)

Металлы, осаждаемые сернистым аммонием из средних растворов, а не осаждаемые H^2S из кислых:

Осаждаются сернистые металлы, растворимые в HCl	Осадок сернистого металла не растворим в слабой HCl	Осаждается не сернистый металл, а водная окись [1]
Цинк (белый)	*Никкель* (черный)	*Хром* (зеленый)
Марганец (розовый)	*Кобальт* (черный)	*Алюминий* (белый)
Железо (черный)		

Металлы, которых сернистые соединения в воде растворимы:

Металлы *щелочных земель* Металлы *щелочей*

Сернистые металлы могут быть получены не только при действии сернистого водорода на соли и окислы, не только простым соединением металлов с серой при накаливании, сплавлении и т. п., но также и многими другими способами. К общим способам образования сернистых металлов должно причислить получение их при действии H^2S и других серни-

[1] Металлы щелочных земель, находясь в кислом растворе в виде фосфорных и многих других солей, осаждаются сернистым аммонием, потому что он действует своим аммиаком, выделяется H^2S, и жидкость становится среднею.

стых металлов на накаленные металлы и при восстановлении углем и некоторыми другими восстановляющими средствами металлических солей серной кислоты. Уголь при накаливании отнимает кислород от многих из таких солей, образуя сернистые металлы. Так, например, сернонатровая соль Na^2SO^4, накаленная с углем, дает сернистый натрий Na^2S, образуя окись углерода и углекислоту. Затем сернистые металлы получаются также при накаливании металлов или металлических окислов в парах многих сернистых соединений, так, например, в парах сернистого углерода, причем сернистый углерод отнимает кислород окисла, а сера соединяется с металлом. Такой способ образования сернистых металлов дает их нередко в кристаллическом виде и именно с теми свойствами и в той кристаллической форме, в каких находятся многие сернистые металлы в природе. Сверх этого должно заметить следующие общие реакции сернистых металлов: они на воздухе и при обыкновенной и особенно при возвышенной температуре окисляются, образуя чаще всего соли серной кислоты. Особенно легко совершается такое окисление и при обыкновенной температуре, когда сернистый металл осажден из раствора и находится при этом в виде мелкого порошка, притом содержит в самом составе воду. Так, очень легко окисляются осажденные сернистые железо, марганец и другие. Но если эти гидраты прокалить, они теряют воду (чтобы не окислились при прокаливании, его должно делать в струе водорода) и тогда уже не окисляются при обыкновенной температуре. Те сернистые металлы, для которых соответственные сернокислые соли в жару разлагаются, при накаливании на воздухе выделяют серу в виде SO^2, а металлы остаются чаще всего в окисленном виде. Этим пользуются при переработке сернистых руд. Такой процесс называется *обжиганием*, его бы следовало назвать *выжиганием*, потому что при этом сера выгорает. После этих общих замечаний опишем некоторые сернистые легкие металлы с подробностью, начиная притом с водорода как представителя металлов в этом разряде.

Водород с серой образует не только сернистый водород, но и несколько других степеней соединения, подобно тому, как он соединяется с кислородом, образуя не только воду, но и перекись водорода. И эти **многосернистые соединения водорода** так же непостоянны, как перекись водорода, и так же получаются из соответственных многосернистых, щелочноземельных металлов, как перекись водорода получается из перекисей, т. е., многокислородных соединений тех же метал-

лов. Из щелочноземельных металлов обыкновенно употребляют для этой цели кальций. Кальций соединяется, как увидим далее, с серой в нескольких пропорциях, образуя не только сернистый кальций, но дву-, трех- и пятисернистый кальций $CaS—CaS^5$, и все такие соединения кальция в воде растворимы. Если к раствору многосернистого кальция прибавить какой-нибудь кислоты, то происходит образование серы и соли кальция. Например для пятисернистого кальция $CaS^5 + 2HCl = CaCl^2 + H^2S + 4S$. Если же поступить наоборот и приливать раствор многосернистого кальция к кислоте, то сера не выделяется, а образуется маслообразное жидкое вещество, более тяжелое, чем вода, и в ней нерастворимое. Это маслообразное вещество и есть многосернистый водород. Разложение при этом весьма понятно и совершенно подобно предыдущему, так как $CaS^5 + 2HCl = CaCl^2 + H^2S^5$. Таким образом, взявши различные сернистые соединения кальция, можно получить и соответственные им различные сернистые соединения водорода. При этом неизвестно, существуют ли все те степени соединения серы с водородом, какие известны для серы и кальция, потому что многосернистый водород способен растворять серу и, может быть (?), при реакции пятисернистого кальция с соляною кислотою происходит не пятисернистый водород, а только двусернистый водород, H^2S^2, соответственный перекиси водорода, который растворяет в себе избыток серы S^3. Об этом иные заключают из того, что многосернистый водород выделяет со временем кристаллы серы, но тогда он образует и самый сероводород. Получение в отдельности данного многосернистого водорода усложняется, по всей вероятности, тем, что все такие соединения представляют много между собою сходного и все имеют свойство весьма легко разлагаться с выделением серы, а потому постоянно изменяются в составе, превращаясь друг в друга. Могут они сохраняться только в присутствии кислых жидкостей, но не щелочных. С этими последними они дают многосернистые щелочи. Большое непостоянство многосернистого водорода проявляется также и в том, что он выделяет серу под влиянием угля, платины и других, точно так, как в этих обстоятельствах перекись водорода выделяет кислород. Окислительная способность многосернистого водорода, например, по отношению к индиго, опять показывает его большое непостоянство. При слабом нагревании распадение многосернистого водорода на сернистый водород и серу совершается весьма легко. Эфирный раствор многосернистого водорода при обыкновенной, даже температуре скоро выделяет кри-

сталлы серы. Таким образом непостоянство многосернистого водорода составляет большое препятствие к его полному изучению и потому даже не известно, существуют ли все те степени соединения серы с водородом, какие, например, известны для легких металлов, т. е. H^2S^2, H^2S^3, H^2S^4 и H^2S^5, или только некоторые; не известно ни плотности, ни каких-либо самостоятельных реакций и свойств каждого из этих тел, представляющих, однако, значительный теоретический интерес.

Другое обстоятельство, препятствующее легкому изучению многосернистого водорода, состоит в том, что многосернистые щелочные металлы получаются обыкновенно в смеси с кислородными соединениями и в чистом виде очень мало известны. Получают их обыкновенно, накаливая серу с окислами или кипятя ее в растворах щелочей. При этом образуются, кроме многосернистых металлов, еще серноватистые соли, в которые входит кислород, бывший в соединении с металлами. Если такую смесь подвергать действию кислоты, как это обыкновенно производится, то серноватистая кислота освобождается от действия кислоты, а в свободном виде она весьма легко разлагается, образуя серу и сернистый газ, как увидим далее. Употребляя многосернистые щелочные металлы, не содержащие серноватистых солей, можно до некоторой степени устранить влияние этих последних. Но нельзя при этом устранить влияния того обстоятельства, что многосернистые металлы под влиянием воды отчасти разлагаются, судя по тому, что и сернистые растворимые металлы, как сказано было выше, под влиянием воды образуют сернистый водород и щелочь, а потому в растворе многосернистого металла, по всей вероятности, присутствует уже свободная щелочь и, может быть, свободная сера, выделившаяся при такой реакции. Предположить ее существование возможно потому, что сернистые щелочные металлы растворяют серу и растворы их выделяют серу.

Таким образом, вопрос о составе многосернистого водорода в настоящее время не может быть решен с положительностью. Должно заметить, что Гофман в последнее время признает в многосернистом водороде существование трехсернистого водорода H^2S^3, тогда как многие другие исследователи признают только двусернистый водород H^2S^2, основываясь при этом на одной аналогии с перекисью водорода. Если сернистый аммоний, полученный при насыщении спиртового раствора аммиака сернистоводородным газом, насытить серой, пока она может растворяться, и такой раствор сернистого аммония смешать со спиртовым же и насыщенным на холоду раствором стрихнина $C^{21}H^{22}N^2O^2$, то по истечении некоторого времени образуются в жидкости блестящие, длинные оранжево-красные кристаллы, нерастворимые ни в воде, ни в эфире, ни в сернистом углероде. Эти кристаллы представляют состав соединения стрихнина с трехсернистым водородом $C^{21}H^{22}N^2O^2H^2S^3$. С крепкою серною кислотою кристаллы обесцвечиваются и выделяют по прибавлении воды бесцветные маслянистые капли многосернистого водорода, который, при этом, по всей вероятности, представляет состав трехсернистого водорода. Серная кислота, конечно, отнимает от вышеуказанного соединения стрихнин, с которым она способна образовать солеобразное соединение.

Сернистый аммоний $(NH^4)^2S$ может быть получен, если пропускать сернистый водород в сосуд, наполненный сухим

аммиаком, или если оба сухие газа H^2S и NH^3 пропускать вместе в сильно охлажденный приемник. При этом должно устранить доступ воздуха и необходимо иметь избыток аммиака. В этих обстоятельствах два объема аммиака соединяются с одним объемом сернистого водорода и образуют бесцветное, весьма летучее кристаллическое вещество, весьма неприятного запаха, сильно ядовитое. Это вещество притом и чрезвычайно непостоянно. На воздухе оно поглощает кислород, приобретает желтый цвет и содержит уже кислородные и многосернистые (потому что часть H^2S дает воду и серу) соединения. В воде это вещество растворяется и дает бесцветную жидкость, в которой, однако же, по всей вероятности, заключается свободный аммиак и кислая соль, т. е. **сернистый водород-аммоний** $(NH^4)HS$, называемый также сернисто-водородным-сернистым аммонием, потому что $2NH^4HS = (NH^4)^2SH^2S$. Этот последний образуется при смешении сухого аммиака с сухим сернистым водородом, когда последний газ будет в избытке. Когда оба газа приходят в прикосновение при обыкновенной температуре или при нагревании, происходит всегда только такое соединение разных объемов сернистого водорода и аммиака $(NH^4)HS = NH^3 + H^2S$. Это соединение в безводном состоянии кристаллизуется в бесцветных листочках, легко может быть перегоняемо даже при обыкновенной температуре, имеет щелочную реакцию, на воздухе поглощает кислород, в воде растворяется и такой водяной раствор получают обыкновенно, насыщая едкий аммиак, т. е. водяной раствор аммиака сернистым водородом. Обе соли суть настоящие аммиачные соли, как нашатырь, углеаммиачные и другие соли, растворимы в воде и в спирте. По общему правилу эти соли, как другие соли аммиака, при перегонке распадаются на аммиак и сероводород.

Если аммиачный раствор разделить на две равные части и одну часть насытить сернистым водородом, то в ней образуется $(NH^4)HS$; и если к этому раствору прибавить другую половину аммиака, то образуется средняя соль, т. е. сернистый аммоний $(NH^4)^2S$. Раствор сернистого аммония способен растворять серу, и такой раствор содержит соединения многосернистого водорода с аммиаком. Некоторые из таких соединений могут быть получены в кристаллическом виде. Так, Фрицше получил соединения аммиака с пятисернистым водородом, или **пятисернистый аммоний** $(NH^4)^2S^5$, постулая следующим образом: водяной раствор аммиака насыщается сернистым водородом; к нему прибавляется порошок серы и в раствор пропускается аммиачный газ, который при этом вновь растворяется в жидкости. После аммиака опять пропускается сернистый водород, и тогда полученная жидкость вновь растворяет серу и аммиак. После этого аммиак опять насыщают сернистым водородом и тогда в жидкости уже получаются кристаллы, плавящиеся при 40—50° в жидкость. Кристаллы эти

имеют оранжево-желтый цвет и при нагревании и сохранении распадаются на сернистый аммоний и семисернистый аммоний: [1] $3(N^2H^8S^5) = (NH^4)^2S + 2(NH^4)^2S^7$. При действии влажного воздуха кристаллы разлагаются, образуя сернистый аммоний и желтую смесь серы и серноватистоаммиачной соли. Вода прямо разлагает кристаллы пятисернистого аммония; спирт сперва растворяет без изменения его, а потом также разлагает, выделяя серу. Когда раствор сернистого аммония, приготовленного насыщением едкого аммиака сернистым водородом, сохраняется на воздухе, то он желтеет и тогда содержит, по всей вероятности, многосернистый аммоний, образование которого объясняется уже тем, что сернистый водород под влиянием воздуха окисляется, превращаясь в воду и серу, а сера растворяется в сернистом аммонии. Для некоторых аналитических реакций употребляется именно преимущественно раствор сернистого аммония, долгое время сохраняющийся и приобретший при этом желтый цвет. Такой желтый сернистый аммоний при насыщении кислотами выделяет серу, тогда как свежеприготовленный раствор выделяет только сернистый водород и образует аммиакальную соль. Весьма вероятно, однако же, что в долго сохраняющемся сернистом аммонии находится, кроме многосернистого аммония, и серноватистоаммиачная соль, происходящая не только чрез окисление сернистого аммония, но также чрез действие освобождающейся серы на аммиак, подобно тому как при действии серы на раствор едкой щелочи происходит щелочная соль серноватистой кислоты и сернистый металл.

Из сернистых соединений настоящих щелочных металлов мы опишем **сернистые соединения калия**, потому что соединения натрия, лития и других исследованы меньше и, сколько известно, весьма сходственны с соединениями калия.

Сернистый калий K^2S получается при накаливании до яркого краснокалильного жара смеси сернокалиевой соли с углем. Раствор его получают, взявши раствор едкого кали, разделяя последний на две равные по объему части и насыщая одну часть сернистым водородом, пока последний поглощается. В этой части будет находиться кислая соль, или сернистый водород и калий, KHS. Смешивая ее с другой половиной щелочи, получают в растворе сернистый калий. Раствор этот имеет сильно щелочную реакцию, бесцветен в свежеприготовленном состоянии, на воздухе весьма легко изменяется и тогда содержит серноватистокалиевую соль и многосернистые соединения. При испарении раствора, при низких температурах под колоколом воздушного насоса выделяются кристаллы, содержащие K^2S5H^2O. Оставленные под колоколом воздушного насоса или нагретые до 150°, они теряют 3 пая воды, а при высшей температуре выделяют почти всю воду, не теряя сернистого водорода. Накаленные в стеклянных

[1] Существование семисернистого аммония показывало бы возможность дальнейшего усложнения частицы серы, если бы наблюдение этого соединения было более подробно.

сосудах, они разъедают стекло и при этом, повидимому, существенно не изменяются, потому что выделяют после того с кислотами только сернистый водород. Раствор едкой щелочи, вполне насыщенный сернистым водородом при испарении под колоколом воздушного насоса, выделяет бесцветные ромбоэдры **сернистого водород-калия**, имеющие состав $2KHS(H^2O)$. Эти кристаллы расплываются на воздухе, не изменяются даже в безвоздушном пространстве и при нагревании до 170°, а при высшей температуре выделяют воду, но не дают еще сернистого водорода. Безводное соединение KHS плавится при темнокраснокалильном жаре в весьма подвижную желтую жидкость, постепенно окрашивающуюся и при охлаждении принимающую красный цвет. Замечательно, что соединение KHS при кипячении раствора выделяет довольно легко половину заключающегося в нем сернистого водорода, так что тогда остается сернистый калий K^2S; раствор же этого последнего в воде выделяет сернистый водород только при продолжительном кипячении, но не производит последнее выделение до конца, а потому при некоторой возвышенной температуре раствор K^2S вовсе не будет иметь способности поглощать сернистый водород. Из этого должно вывести заключение о весьма большом непостоянстве сернистого калия в присутствии воды. В сущности, это означает, что и KHS, и K^2S, сами по себе довольно постоянные, с водой реагируют, образуя KHO и H^2S, — хороший пример того что растворение, т. е. масса воды, часто составляет причину известного направления реакции. Сернистый калий растворяется не только в воде, но и в спирте, с кислотами выделяет сернистый водород весьма легко, раствор его растворяет сернистые металлы 1-й группы (стр. 416) и в таких растворах сернистый калий представляет роль основания.

По исследованиям Берцелиуса, кроме сернистого калия, существуют: двусернистый калий K^2S^2, трехсернистый K^2S^3, четырехсернистый K^2S^4 и пятисернистый калий K^2S^5. По исследованию Шене наиболее постоянны K^2S^3, K^2S^4 и K^2S^5. Сплавляя едкое кали или углекалиевую соль с избытком серы в фарфоровом тигле в струе угольной кислоты, можно получить, при разных температурах, различные соединения калия с серою.[1] Около 600° образуется пятисернистый калий, — высшая степень соединения с серой; он теряет при накаливании до темнокрасного каления (около 800°) пятую долю серы и дает четырехсернистый калий, который при этой температуре столь же постоянен, как и пятисернистый калий при низшей температуре, т. е. при этой температуре сера из четырехсернистого калия не испаряется, и весь продукт остается постоянным. При светлокалильном

[1] При употреблении углекалиевой соли образуется сернокалиевая соль, подмесь которой к многосернистому калию должно принимать во внимание при исследовании такого рода продуктов.

жаре, а именно около 900°, образуется трехсернистый калий K^2S^3. При этом требуется, чтобы сера была в избытке, весь избыток ее улетучивается. Трехсернистый калий получается также при прокаливании углекалиевой соли в струе сернистого углерода, причем сперва образуется соединение K^2CS^3, соответствующее углекалиевой соли, и выделяется углекислота. Но при дальнейшем накаливании происшедшее соединение разлагается с выделением угля и образует трехсернистый калий K^2S^3. Четырехсернистый калий может быть получен и в водяном растворе, если раствор сернистого калия без доступа воздуха кипятить с необходимым для реакции количеством серы. Такой раствор в безвоздушном пространстве выделяет красные кристаллы $K^2S^4 2H^2O$; они очень гигроскопичны; легко растворяются в воде, очень трудно в спирте; при накаливании они теряют воду, сернистый водород и серу. Если сернистый калий в растворе кипятить с избытком серы, то образуется пятисернистый калий, который при продолжительном кипячении, однако же, разлагается, образуя сернистый водород и серноватистокалиевую соль $K^2S^5 + 3H^2O = K^2S^2O^3 + 3H^2S$. Растворы многосернистого калия, как и других многосернистых металлов, с кислотою выделяют серу и, конечно, сернистый водород. В медицине и прежней химической практике часто употреблялась серная печень. Этим именем называют вещество, образующееся при кипячении раствора едкого кали с избытком серного цвета. Такой раствор содержит, по всей вероятности, смесь пятисернистого калия с серноватистокалиевой солью $6KHO + 12S = 2K^2S^5 + K^2S^2O^3 + 3H^2O$. Под именем же серной печени называли также вещество, получающееся при сплавлении углекалиевой соли с избытком серы. Если смесь будет накалена до температуры низшего темнокрасного каления, то в ней содержится серноватистокалиевая соль, но если температура будет выше этого, то в ней содержится сернокалиевая соль. В обоих случаях, кроме кислородной соли, заключается еще многосернистый калий. Так как это вещество есть смесь, во всяком случае, нескольких соединений, то мы о нем не распространяемся.

Щелочноземельные металлы, точно так, как и щелочные, дают несколько степеней соединений с серой; так, например, для кальция известны соединения с 1 и 5 паями серы. Наверно существуют и промежуточные, потому что для других из них известны соединения с 4 и 3 паями серы. Если пропускать сернистоводородный газ чрез накаленную известь, то образуются вода и **сернистый кальций** CaS, происходящий также при прокаливании серноизвестковой соли в смеси с углем. Если же накаливают серу с известью или с углеизвестковою солью, то, конечно, вместе с сернистым кальцием образуются и кислородные соединения (серноватистая соль и сернокислая соль). Пары сернистого углерода, в особенности смешанные с углекислотою, действуя продолжительное время на сильно накаленную углеизвестковую соль, превращают ее вполне в сернистый кальций. Этот последний получается обыкновенно в виде бесцветной, разве слегка окрашенной в желтый цвет, массы, не прозрачен, хрупок, не плавится при белокалильном жаре и растворим в воде. Замечательно, что

при накаливании сухой сернистый кальций не поглощает кислорода воздуха. Избыток воды разлагает сернистый кальций, как и многие другие сернистые металлы, осаждая известь и образуя в растворе сернистоводородное соединение CaH^2S^2. Это последнее соединение получается при пропускании сернистоводородного газа чрез водяной раствор сернистого кальция или извести. Раствор этого соединения, как и CaS, имеет щелочную реакцию. При испарении разлагается, на воздухе поглощает O.

Пятисернистый кальций CaS^5 в чистом виде не известен, но получается в смеси с серноватисто-известковой солью при кипячении раствора извести или сернистого кальция с серой. Разложение, происходящее при этом, может быть выражено следующим образом: $3CaH^2O^2 + 12S = 2CaS^5 + CaS^2O^3 + 3H^2O$. Подобное вещество в нечистом виде образуется при действии воздуха на остатки от содового производства и CaS и служит для получения серноватистых солей и для извлечения серы из этих остатков, потому что, растворенное в воде, оно выделяет с кислотами бо́льшую часть серы, в нем заключающейся.

Сернистые и многосернистые щелочноземельные металлы обладают замечательным свойством светиться в темноте, отчего и образуют, так называемый, кантонский фосфор. Впрочем, соединения стронция и бария обладают этой способностью в большей мере, чем соединения кальция. Лучшая масса для этого приготовляется чрез смесь серноватистонатровой соли с хлористым стронцием, причем от двойного разложения по прибавлении спирта осаждается серноватистостронциевая соль, SrS^2O^3, которая при прокаливании оставляет сернистый стронций, светящийся (в сухом состоянии) зеленовато-желтым светом. В полученной массе заключается смесь сернистого стронция, серностронциановой соли и серы. При разных температурах прокаливания и способах приготовления получается масса, светящаяся различными оттенками. Причина светимости в настоящее время вовсе неизвестна. Она не состоит в окислении, потому что в запаянном сосуде светимость не прекращается.

Сернистые соединения цинка, серебра, кадмия и разных других металлов, рассмотренных уже нами, не представляют чего-либо замечательного, что бы заставило обратить на них особое внимание. Мы уже имели случай заметить, что многие из таких сернистых металлов встречаются в природе и получаются искусственно водным путем при действии сероводорода и сернистых металлов на растворы солей. Некоторые из таких сернистых соединений употребляются и в практике, например сернистая ртуть или киноварь для [красной] краски, сернистый кадмий — как желтая краска. Многосернистых соединений названные металлы не образуют, а их сернистые соединения соответствуют обыкновению вполне их кислородным соединениям. Если для железа известно соединение FeS^2, то тому же металлу соответствует и еще высшее соединение с кислородом FeO^3, притом марганец, аналогичный с железом, дает перекись, составленную, как FeS^2:

Выводы. Сера более всего сходна с кислородом, но она соединяется не только с H^2, но и с O^2, образуя в обоих случаях вещества кислотного характера. Оснований не дает, но SO^3 сходна с CrO^3, MnO^3.

В природе — в виде сернистых металлов, колчеданов FeS^2, блесков PbS и обманок ZnS, солей серной кислоты, $CaSO^4$, $MgSO^4$, в свободном состоянии около вулканов и в телах органических, в виде белковых веществ, которые при гниении выделяют H^2S.

Серу извлекают из вулканической земли, например в Сицилии, плавлением и перегонкой.

Она желта, прозрачна, не металл, плавится около 112°, кипит около 440°, не растворима в воде, обыкновенная растворима в CS^2, в два раза тяжеле воды, около 600° частица ее содержит S^6, выше — S^2.

Эта способность серы давать сложную частицу проявляется в образовании H^2S^3, H^2S^5 и многосернистых металлов и в разных изменениях серы.

Сера диморфна, ниже 100° кристаллизуется ромбическими октаэдрами, выше — косыми призмами. Около 200° густеет, становится отчасти нерастворимою в CS^2. Сера горит, соединяется со всеми почти простыми телами при накаливании.

Она употребляется для пороха, для SO^2, H^2SO^4.

Сера соединяется с H^2, но дает H^2S, — тело непрочное, газообразное, легко разлагаемое в жару и кислородом, окислителями, хлором, металлами, солями и др. Металлы вытесняют из H^2S водород, а кислород и галоиды — серу. H^2S есть вещество восстановляющее.

Приготовляют сероводород, действуя H^2SO^4 на FeS, CaS или HCl на Sb^2S^3.

Сероводород есть газ, сгущающийся в жидкость, пахнет тухлыми яйцами, растворим в воде, слабая кислота, не насыщает щелочей, но с ними дает две соли, например $(NH^4)HS$ и $(NH^4)^2S$, KHS и K^2S.

Сернистые металлы суть соли сероводорода. Они имеют свойства, наиболее близкие к окисям. Так, для щелочей и щелочных земель они растворимы, а для прочих металлов не растворимы в воде.

Сернистые соединения, образованные металлами, не выделяющими водород из кислот, не растворимы в кислотах, например PbS, CuS, AgS, SnS^2, а те металлы, которые с кислотами дают водород, с серою образуют соединения, растворимые в кислотах.

Элементы (Pt, Au, Sn, As, Sb и др.), дающие с O хотя слабые ангидриды кислотного характера, с S дают соответственные соединения, растворимые в K^2S, $(NH^4)^2S$ и т. п., причем образуется ряд солей (тиосоединения), в них O заменен S.

Три упомянутые свойства и различие в цвете сернистых металлов дают возможность при помощи H^2S и $(NH^4)^2S$ различать металлы, содержащиеся в растворимых солях.

Сернистые металлы на воздухе окисляются, образуя или соли серной кислоты, или окись металла и SO^2.

Металлы щелочей и щелочных земель дают не только односернистые соединения, но и дву-, пятисернистые соединения, которые при действии на кислоту дают жидкий, непостоянный многосернистый водород. Тяжелые металлы не дают ни кислых сернистых соединений, ни многосернистых, то есть таких, в которых было бы более S, чем O в окислах.

Глава десятая

ОКИСЛЕННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СЕРЫ

Некоторые соединения серы с кислородом представляют **вещества весьма прочные.** Это весьма замечательно по тому характеру, который свойствен сере. Сера сама соединяется с металлами, как кислород и хлор, и в то же время образует с кислородом прочные тела, тогда как хлор с кислородом образует, как мы уже знаем, соединения весьма непрочные. Такая разница зависит, конечно, от того, что при соединении серы с кислородом выделяется теплота, тогда как при соединении хлора с кислородом, в особенности, например, для образования хлорноватистой окиси поглощается тепло, как и при образовании закиси азота.[1] Прямо сгорая, свободная сера образует только одну степень окисления, а именно — сернистый ангидрид SO^2, но она может соединяться еще с кислородом и образовать серный ангидрид SO^3 и, кроме того, могут получаться различными путями многие разнообразные другие соединения серы, кислорода и водорода или, по крайней мере, соли, им отвечающие, которые все имеют характер кислот, почему должно предполагать, что в них содержатся ангидриды, т. е. особые степени соединения серы с кислородом. Если кислоты, отвечающие хлору, можно представить, как хлористый водород, соединенный с различным количеством кислорода, то обыкновеннейшие кислоты, отвечающие сере, должно произвести от сернистого водорода. Соединению H^2S отвечают (H^2SO неизвестно): H^2SO^2, как низшая из известных кислот серы, открытая в недавнее время и еще мало исследо-

[1] Хлор — газ, сера — твердое тело, хлор — Cl^2, сера — S^6. Мало вероятно, что при тех температурах, при которых сера переходит в S^2, и сернистый газ есть тело мало прочное. Переход из S^6 в S^2, вероятно, влечет сам поглощение тепла, а потому при образовании SO^2 из S^2 вероятно еще более отделится тепла, чем при получении из S^6.

ванная, потом сернистая кислота H^2SO^3 и серная кислота H^2SO^4. Так как эти вещества суть гидраты, то их должно представлять содержащими водяной остаток $S(HO)^2$, $SO(HO)^2$ и $SO^2(HO)^2$. Кроме этих, так сказать, **нормальных кислот серы**, отвечающих сернистому водороду, известны кислоты, отвечающие другим соединениям серы с водородом. Эти соединения, подобно многосернистому водороду, очень непостоянны и выделяют серу при многих обстоятельствах, превращаясь тогда в нормальные кислоты серы. Из этих соединений в настоящее время известны: дитионовая кислота $H^2S^2O^6$, тритионовая кислота $H^2S^3O^6$, тетратионовая $H^2S^4O^6$ и пентатионовая $H^2S^5O^6$. Значит все эти кислоты так же отвечают многосернистым соединениям водорода, как серная кислота отвечает сернистому водороду. Только здесь еще более кислорода, чем в нормальных кислотах серы. Ни более, ни менее 6 паев кислорода, соединенного с многосернистым водородом, не известно. Известна, впрочем, кроме названных, еще одна серноватистая кислота $H^2S^2O^3$, т. е. сернистая кислота, отвечающая двусернистому водороду. Но эту последнюю по всей справедливости можно рассматривать как серную кислоту, в которой пай кислорода заменен серою, так как она может быть получена при действии серы на соли сернистой кислоты точно так, как серная кислота получается при действии кислорода на соли той же самой сернистой кислоты. В ряду окисленных соединений серы серноватистая кислота имеет ту же роль, какую хлорноватистая кислота имеет в ряду окисленных соединений хлора, потому что при действии серы на щелочи образуется, кроме сернистых металлов, всегда серноватистая соль, точно так, как хлорноватистые соли образуются вместе с хлористыми металлами при действии хлора на щелочи. Все кислоты серы, кроме двух высших, нормальных, мало постоянны в свободном состоянии и ни одна неизвестна в виде ангидрида, а потому описание кислородных соединений серы мы начнем с этих наиболее постоянных, легче всего образующихся нормальных кислот серы, но предварительно сопоставим состав нормальных кислот серы с составом кислот, отвечающих хлору, фосфору и углероду, потому что такое сопоставление весьма поучительно.

HCl	H^2S	H^3P	H^4C	болотный газ
$HClO$	H^2SO	H^3PO	H^4CO	древесный спирт
$HClO^2$	H^2SO^2	H^3PO^2	H^4CO^2	муравьиный алдегид $+ H^2O$
$HClO^3$	H^2SO^3	H^3PO^3	H^4CO^3	муравьиная кислота $+ 2H^2O$
$HClO^4$	H^2SO^4	H^3PO^4	H^4CO^4	угольная кислота $+ 2H^2O$
R^2O^7	$R^2O^6 = 2RO^3$	R^2O^5	$R^2O^4 = 2RO^2$	состав ангидридов

При горении серы, а также при окислении сернистых и многосернистых металлов, при накаливании их на воздухе, образуется исключительно **сернистый газ или сернистый ангидрид** SO^2. Его получают практически, сожигая серу; так, например, его приготовляют для проведения в свинцовые камеры (ч. I, стр. 453) и для непосредственного применения (на винокуренных заводах, для обесцвечивания тканей и других целей), основанного на том, что сернистый газ имеет свойство изменять некоторые растительные вещества и представляет свойство восстановляющей и слабой кислоты. Во всех этих случаях серу можно заменить природными сернистыми металлами, а именно соединениями серы с тяжелыми металлами, потому что соединения серы с легкими металлами и не встречаются в природе, и при накаливании образуют соли серной кислоты. Но сернистое железо, сернистая медь, сернистый свинец и тому подобные сернистые металлы, накаленные при доступе воздуха, выделяют сернистый газ, потому что соли серной кислоты, отвечающие этим металлам, очень непостоянны при накаливании. Смотря по относительному количеству кислорода и по свойству металла, при таком накаливании, кроме сернистого газа, образуются или прямо металл, так что только одна сера выгорает, или окисел металла. Такой процесс **обжигания** употребляется очень часто в технике для выделения серы из природных сернистых металлов, как мы упоминали о том уже и ранее. Сернистый газ, образующийся при обжигании железного колчедана FeS^2, служит главным материалом для приготовления серной кислоты. Сернистый газ получается также при разложении от действия жара многих солей серной кислоты, в особенности тяжелых металлов, но для этого требуется весьма сильный жар. Такое образование сернистого газа из металлических солей серной кислоты основывается на разложении, свойственном самой серной кислоте. Если H^2SO^4 сильно накалить, например, заставляя ее капать на сильно раскаленную поверхность, то она разлагается на воду, кислород и сернистый газ, т. е. на те элементы, из которых она и получается. Для этого, впрочем, требуется весьма сильный жар. При этом серная кислота вновь не образуется, потому что сернистый газ прямо и быстро с кислородом не соединяется, даже в присутствии воды; отделить же его от кислорода легко, потому что сернистый газ имеет свойство кислотных ангидридов, т. е. поглощается щелочью. Подобное разложение совершается и при накаливании сернокислых солей. Тогда должны образоваться окись металла, кислород и сернистый газ. Даже столь постоянная сернокис-

лая соль, как гипс, не выдерживает очень сильного жара и подвергается такому разложению, оставляя известь. Еще легче подобное разложение совершается в присутствии серы, потому что тогда кислород, освобождающийся при этой реакции, соединяется с серой, а также и потому, что металл в таком случае может переходить в сернистое соединение. Так, железный купорос, будучи накален с серою, дает сернистое железо и сернистый газ: $FeSO^4 + S = FeS + 2SO^2$, что может служить даже для приготовления сернистого газа. Но еще удобнее для этой цели брать самую серную кислоту и нагревать ее с веществами, способными соединяться с кислородом, а потому отнимающими часть кислорода от серной кислоты. Таких веществ значительное количество: уголь производит это разложение серной кислоты при довольно незначительном нагревании, при этом сам он переходит в углекислый газ, а потому серная кислота, нагретая с углем, развивает смесь сернистого и углекислого газа: $C + 2H^2SO^4 = CO^2 + 2SO^2 + 2H^2O$. Многие металлы, неспособные разлагать воду и потому не выделяющие водорода из серной кислоты, способны, однако, разлагать серную кислоту с выделением сернистого газа, точно так же, как они разлагают азотную кислоту, образуя низшие степени окисления азота. Сюда относятся: серебро, ртуть, медь, свинец и другие. **При нагревании крепкой серной кислоты с этими металлами** часть кислоты разлагается металлами, так что образуются сернистый газ, вода и окись металла, но эта последняя действует на остальную массу серной кислоты и образует сернокислую соль. Так, например, действие меди на серную кислоту может быть выражено следующим уравнением: $Cu + 2H^2SO^4 = CuSO^4 + SO^2 + 2H^2O$. Этот последний способ чаще всего и употребляется в лабораториях, когда требуется приготовить незначительное количество сернистого газа. Такой опыт производится в колбе с газопроводной трубкой и требует нагревания, без которого разложение не совершается. Медь заменяется нередко ртутью.

По физическим и химическим свойствам своим сернистый газ представляет большое **сходство с углекислым газом.** Действительно, он есть газ тяжелый, довольно значительно в воде растворимый, весьма легко (ч. I, стр. 50), сгущающийся в жидкость, он образует средние и кислые соли, кислорода не выделяет и в жару, хотя в нем могут, как в угольной кислоте, гореть такие металлы, как натрий и магний. Все эти свойства общи сернистому газу, как и углекислому, отчего мы можем вовсе избежать описания свойств этого вещества. Напомним только, что сернистый газ обладает пронзительным запахом,

известным каждому, потому что он развивается при зажигании серных спичек и при горении серы. Для характера сернистого газа весьма важно припомнить также, что он легче (при —17° или при 0° от 2 атмосфер) сгущается, чем углекислый газ (80 атмосфер при 0°), что SO^2 растворимее CO^2, а именно при 0° сто объемов воды растворяют 180 объемов CO^2 и 5390 объмов SO^2, — что вес частицы $CO^2 = 44$, $SO^2 = 64$, плотность при 0° в жидком виде $SO^2 = 1.43$ (объем частицы = 45), а для $CO^2 = 0.95$ (объем частицы = 49). Не потому ли сернистый газ и обладает более ясным кислотным характером? При данных температурах давление этого газа в какой-либо соли будет меньше, чем углекислого, если мы сравним выделение газа из соли с явлением испарения, как указано было при разложении углеизвестковой соли (стр. 145). Жидкая CO^2 кипит при —78°, SO^2 при —10°.

Сходство физических свойств углекислого и сернистого газов выражается и в большом сходстве химического характера обоих газов. Сернистый газ хотя составляет ангидрид кислоты, но, как углекислый газ, с водою прочных соединений не образует, а дает раствор, при нагревании выделяющий весь растворимый газ. Впрочем, гидрат, отвечающий сернистому газу, или **сернистая кислота** H^2SO^3, может быть получена как весьма непрочное тело при низких температурах; если сгущенный сернистый газ смешать с небольшим количеством воды и оставить остальную массу сгущенного газа испаряться, тогда останется кристаллическая масса, содержащая в себе соединение сернистого газа с водою; но эта масса разлагается чуть только температура начнет подыматься, когда жидкий сернистый газ будет уже вполне испарен. Кислотный характер сернистого ангидрида узнается по тому, что этот газ поглощается вполне щелочами, с которыми дает кислые и средние соли, легко растворимые в воде. Соли сернистой кислоты весьма сходны с солями угольной.

Кислую сернистонатровую соль $NaHSO^3$ можно получить, пропуская сернистый газ не только в раствор едкого натра, но и в раствор соды до насыщения. Сернистый газ, взятый в избытке, вытесняет углекислый газ из раствора соды; притом растворимость кислой сернистонатровой соли гораздо больше растворимости соды и потому насыщенный раствор соды после пропускания сернистого газа способен растворить еще новое количество соды, и таким образом можно получить весьма крепкий раствор сернистой соли. При этом можно пользоваться тем газом, который получается при действии угля на серную кислоту, потому что присутствие в нем углекислого газа не мешает действию сернистого газа на раствор соды. Если пропускание продолжать до тех пор, пока раствор поглощает сколько-либо газа, то в растворе будет содержаться кислая соль, но ее нельзя получить непосредственным испарением из раствора.

потому что при нагревании она разлагается на сернистый газ и среднюю соль точно так, как кислая угленатровая соль разлагается на соду и углекислый газ. Легко, впрочем, выделить из насыщенного раствора кислую сернистонатровую соль в кристаллическом виде, если к раствору прибавить спирта, мало растворяющего эту соль, или раствор испарять при низких температурах под колоколом воздушного насоса;[1] в этих случаях выделяется кристаллическая масса соли, которая на воздухе выделяет сернистый газ и притягивает кислород, превращающий ее в серно-натровую соль. Такое изменение происходит также и с раствором соли, и потому, для сохранения его, должно вполне устранить доступ воздуха. Кислая сернистонатровая соль таким образом обладает свойством поглощать кислород, что и составляет резкий самостоятельный признак ее отличия от соответственной соли углекислоты. Результат такого соединения с кислородом тот же, что и для сернистых металлов, а именно образуется высшая степень окисления — соль серной кислоты. Но кислые сернистощелочные соли способны соединяться, сверх того, и с многими другими веществами, кроме кислорода. Так, например, раствор $NaHSO^3$ растворяет серу, дает кристаллические соединения с алдегидами и кетонами и растворяет многие основания, превращая их в соли сернистой кислоты. Обладая способностью притягивать или поглощать кислород, она способна также поглощать и хлор и потому употребляется так же, как и серноватистонатровая соль, для удаления хлора, в особенности при белении тканей, когда требуется удалить последние следы оставшегося в ткани хлора, который иначе мог бы действовать разрушительно. В этом случае хлор в присутствии воды действует окислительно. Если раствор едкой щелочи разделить пополам и одну половину раствора насытить сернистым газом, а потом прибавить к раствору другую половину щелочи, то в растворе получится средняя соль, имеющая щелочную реакцию, как и раствор соды. Кислая соль имеет среднюю реакцию. Средняя натровая соль содержит, как сода, $Na^2SO^310H^2O$, при 33° имеет высшую растворимость, словом, очень сходна с содой. Эта соль хотя и не выделяет сернистого газа из раствора, но способна, как кислая соль, поглощать кислород воздуха и превращается тогда в сернощелочную соль. Должно заметить, что, кроме щелочных, соли сернистой кислоты так же мало растворимы в воде, как и соли угольной кислоты. Так, известковая соль $CaSO^3$ растворяется в 800 частях воды, магнезиальная — в 20 частях, а баритовая и свинцовая соли почти не растворимы, а в воде, содержащей SO^2, они растворяются. Все эти соли притягивают кислород воздуха, а при накаливании разлагаются, причем обыкновенно происходит соль серной кислоты и сернистый металл, например, $4CaSO^3 = 3CaSO^4 + CaS$.

Соли сернистой кислоты, как и соли угольной, со всеми обыкновенными кислотами легко выделяют сернистый газ, так что этим способом его легко можно получить из них и этим же способом легко отличить соли сернистой кислоты от солей серной кислоты, потому что последние в присутствии

[1] Или просто приготовить совершенно насыщенный раствор, прибавляя постоянно соды, пока она переходит в раствор. Тогда при охлаждении образуются кристаллы. При 16°, по моим приблизительным определениям, 100 частей воды растворяют 34.6 части $KHSO^3$, значит эта соль растворимее $HKCO^3$ (стр. 61).

кислот не выделяют газа. SO^2, взятая в избытке, выделяет CO^2 из ее солей.

Кроме кислотного характера, в сернистой кислоте должно отметить еще характер восстановительный. **Восстановительное действие** сернистой кислоты и ее солей основывается на способности их переходить в серную кислоту и ее соли. Без присутствия воды или оснований, с которыми бы мог соединяться ангидрид, такая реакция происходит редко; в присутствии же воды или щелочей большинство окисляющих веществ, подобно азотной кислоте, способны переводить сернистый газ в серную кислоту. Такое действие оказывает *на соли* сернистой кислоты даже окись азота, причем превращается в закись азота, например $K^2SO^3 + 2NO = K^2SO^4 + N^2O$. В присутствии воды окислительным образом действуют на сернистый газ: хлор, иод, азотистая кислота, перекись водорода, хлорноватистые, хлорные и другие кислородные соединения галоидов, хромовая, марганцовая и многие другие металлические кислоты и высшие степени окисления, так же как и многие перекиси. Такое изменение весьма понятно, потому что даже свободный кислород воздуха, в присутствии воды, хотя и медленно, но переводит сернистый газ в серную кислоту. Свободный кислород в присутствии губчатой платины способен окислять сернистый газ даже и без присутствия воды; при этом получается ангидрид серной кислоты SO^3, так что этот последний можно получить, пропуская смесь сернистого газа с кислородом или воздухом чрез накаленную губчатую платину. Но еще легче такое окисление сернистый газ производит в присутствии щелочей или когда чрез раскисление вещества образуется основание, способное соединяться с элементами серной кислоты, происходящими при окислении сернистого газа. Так, сернистый газ вполне поглощается некоторыми перекисями, например перекисью бария, при обыкновенной температуре и в особенности легко перекисью свинца; перекись свинца вполне удерживает сернистый газ, превращаясь при этом в весьма постоянную серносвинцовую соль. $PbO^2 + SO^2 = PbSO^4$. Эта реакция столь энергична, что перекись свинца употребляют для удержания SO^2 из смеси газов. Перекись свинца коричневого цвета; соединившись с SO^2, она дает $PbSO^4$, соль белого цвета, — реакция очевидная и по изменению цвета, и по отделению при этом тепла. При нагревании SO^2 раскисляет также и соли хлорноватой, хлорной и сходных с ними кислот, образуя в присутствии воды серную кислоту. Таким образом, в целом ряду реакций сернистый газ действует как вещество восстановляющее.

Заметим при этом следующие факты: от действия света, хотя медленно, SO^2 разлагается, выделяя серу и образуя SO^3, как недавно узнали. Этим объясняется то наблюдение Стаса, что SO^2, приготовленная в темноте, дает в $AgClO^4$ белый осадок $AgSO^3$, а приготовленная при свете, хотя бы и рассеянном, она дает темный осадок. Зависит это, конечно, от того, что освободившаяся сера дает тогда сернистое серебро — черного цвета.

Тем замечательнее, что в других случаях сернистый газ действует как вещество окисляющее, т. е. раскисляется в присутствии веществ, способных поглощать кислород, еще энергичнее самого сернистого газа. Такое окислительное действие происходит на счет образования сернистого водорода или сернистых металлов, причем кислород сернистого газа и действует для окисления. В этом отношении особенно замечательно действие на соли закиси олова. Двухлористое олово $SnCl^2$ в водяном растворе с сернистым газом дает осадок сернистого олова, SnS^2, что показывает раскисление сернистого газа до сернистого водорода.

Замечательное явление показывает раствор сернистого газа в отношении к цинку. Цинк переходит в раствор, но водорода при этом не выделяется. Шёнебейн заметил, что при этом жидкость окрашивается в желтый цвет и обладает способностью обесцвечивать лакмус и индиго. Шютценбергер показал, что это зависит от содержания в растворе цинковой соли особой, весьма сильно восстановляющей кислоты; так, желтый раствор выделяет с солями окиси меди красный осадок водородистой меди, или металлическую медь, а с солями серебра и ртути выделяет эти металлы. Такой же точно раствор получается при действии цинка на кислую сернистонатровую соль без доступа воздуха и при охлаждении. Желтая жидкость сильно поглощает кислород воздуха, образуя соль сернистой кислоты. Если раствор смешать со спиртом, то выделяются двойная сернистая соль цинка и натрия $ZnNa^2S^2O^6$, не имеющая обесцвечивающей способности, вместе с небольшим количеством обесцвечивающего вещества, потому что бо́льшая часть последнего остается в растворе. Если остальной спиртовой раствор охладить, то выделяются бесцветные кристаллы, сильно поглощающие кислород в присутствии воды, но, высушенные под колоколом воздушного насоса, они сохраняются довольно хорошо. Окисляясь в присутствии воды и воздуха, кристаллы эти дают кислую сернистонатровую соль. Раствор этих кристаллов имеет вышеуказанное обесцвечивающее и восстановляющее свойство. Эти кристаллы содержат натровую соль низшей нормальной кислоты, отвечающей сернистому водороду, а именно $HNaSO^2$. Свободная кислота, более непостоянная, чем натровая соль, происходит при действии цинка на раствор сернистой кислоты по следующей формуле: $Zn + 2SO^2 + H^2O = ZnSO^3 + H^2SO^2$.

Шютценбергер называет происходящую таким образом кислоту водородосернистой кислотой (Acide hydrosulfureux). При действии гальванического тока на раствор кислой сернистонатровой соли образуется та же самая кислота, причем действует водород в момент своего выделения. Средней соли, отвечающей этой кислоте, Шютценбергер не получил, и, может быть, она и не образуется подобно тому, как в фосфористой H^3PO^3 и фосфорноватистой H^3PO^2 кислотах не весь водород можно заменить металлами, как это мы увидим, описывая фосфор.

Выше была указана способность сернистого газа соединяться с различными веществами. Эта способность видна и в приведенных выше реакциях, где SO^2 соединяется с H^2 и с O, что совершенно сходно со свойством алдегидов (ч. I, стр. 592) соединяться и с кислородом (= кислоте), и с водородом (= спирту) или со свойством окиси углерода, которая в отношении к CO^2 есть такой же низший окисел, как SO^2 в отношении к SO^3. Действительно, SO^2, как и CO, соединяется с Cl^2, образуя, так называемый, хлористый сульфурил SO^2Cl^2. Он есть хлорангидрид серной кислоты $SO^2(HO)^2$, как фосген (ч. I, стр. 709) есть хлорангидрид угольной; об нем мы скажем далее. Та же самая способность к соединениям проявляется и в солях сернистой кислоты и в их способности к окислению, а также и в весьма характерном образовании особенного ряда солей, полученных Пелузом и Фреми. При температуре — 10° или ниже окись азота поглощается щелочным раствором сернистощелочных солей. При этом образуется особый ряд нитросерных солей. При повышении температуры такие соли не происходят, а окись азота восстановляется в закись. По истечении некоторого времени жидкость, насыщенная окисью азота, выделяет призматические кристаллы, похожие на кристаллы селитры. Состав калиевой соли выражается формулой $K^2SN^2O^5$, т. е. такая соль содержит элементы сернистокалиевой соли и окиси азота. Непостоянство этой соли чрезвычайно велико и может быть уподоблено непостоянству соединения $FeSO^4$ с NO или перекиси водорода, потому что под влиянием губчатой платины и металлического или окисленного серебра, угля, не говоря уже о кислотах, соль эта разлагается на сернокислую соль и закись азота, точно так же, как перекись водорода разлагается на воду и кислород; далее водяной раствор кристаллов разлагается сам собою при обыкновенной температуре, а при нагревании выделяется весь азот в виде закиси: $K^2SN^2O^5 = K^2SO^4 + N^2O$. Под влиянием кислот разложение идет очень скоро. Сухая соль калия, однако, при 130° распадается иначе, а именно выделяет NO и K^2SO^3.[1] До сих пор не удалось ни заменить калий другими металлами (кроме щелочных), ни получить свободную кислоту, соответствующую этой соли. С этими солями сходен по составу и отчасти по непостоянству, большой ряд солей, открытых Фреми и названных сульфоазотистыми солями. Получаются эти соли при пропускании тока сернистого газа в водяной, крепкий и сильно щелочной раствор азотистокалиевой соли. В воде они рас-

[1] Если это наблюдение Пелуза верно, то неверно допустить в составе этих солей содержание уже готовой закиси азота, потому что придется представить ее способною восстановить сернокислые соли (ср. стр. 437).

творимы, но от избытка щелочи осаждаются. Первый продукт оказывает щелочную реакцию и имеет состав $K^6N^2S^3H^6O^{16} = 2KNO^2 + 4KHO + 3SO^2 + H^2O$. Он превращается затем при дальнейшем действии сернистой кислоты, холодной воды и других реагентов в ряд подобных же сложных солей, из которых многие соли калия хорошо кристаллизуются. В полученных солях находятся элементы азотистой и сернистой кислот, щелочи и воды, но они не имеют реакции обоих родов солей (так, например, не изменяют раствора хамелеона), а представляют весьма подвижную, непрочную группировку, которая подвергается разнообразным видоизменениям как в относительном содержании элементов (особенно SO^2), входящих в эти соли, так и относительно реакции на лакмус и постоянства этих соединений. Смотря по количеству сернистого газа, пропущенного чрез раствор азотистокалиевой соли, получаются различные соединения, различающиеся между собой кристаллическою формою и самостоятельными свойствами, так что многие из таких соединений были получаемы в более или менее чистом виде.

Состав, свойственный получающимся прямо солям, по Фреми, может быть выражен общею формулою $(K^2O)^3N^2O^3(H^2O)^3(SO^2)^n$, где n изменяется, повидимому, от 1 до 8. Таким образом, состав соли, содержащей 5 паев сернистого газа (хорошо кристаллизуется, щелочна) будет $K^6S^5N^2H^6O^{15}$. Соли с малым содержанием SO^2 менее постоянны, чем соли с 3, 4, 5 и 8 паями сернистого газа. Даже соль с 3 паями SO^2 отличается незначительным постоянством. Кислота, ей соответствующая, названа acide sulfazeux, кислота с 5 паями сернистого газа — acide sulfazotique, она дает, кроме щелочной, еще среднюю, менее постоянную соль $K^4H^2S^5N^2H^6O^{19}$, с 8 паями acide sulfammonique.[1] Под влиянием холодной воды, окиси серебра и тому подобному одни из этих солей, превращаясь в другие, дают ряд новых соединений. Так, соль $H^6S^5N^2K^6O^{19}$ при действии окиси серебра дает, кроме KHO и Ag, новую соль $S^6N^2H^6K^6O^{23}$ вместе с солью $K^2HS^2NO^7 = KNO^2KHO2SO^2$, которая имеет желтый цвет и дает фиолетовый раствор. К общим свойствам этих сложных солей относится то, что они постоянны только в присутствии энергических оснований и потому при действии кислот и даже оснований, менее энергических, чем кали, часто распадаются. Но соль состава $KSNH^3O^4$ не распадается на элементы и по прибавлении кислот; впрочем, после этого получается жидкость столь же непостоянная, как и перекись водорода, и разлагающаяся (с водою) с выделением кислорода и аммиака. Фреми прибавляет к характеристике этих солей, что раствор их в солях бария дает осадок, между тем как в солях стронция такого осадка не происходит. Некоторые из солей калия, в особенности соли $KSNH^3O^4$, $S^6N^2K^6H^6O^{23}$, очень хорошо кристаллизуются в больших призмах. Под влиянием слабого нагревания с водой описываемые соли дают соль серной кислоты и аммиак, что сопровождается обыкновенно выделением кислорода или сернистого газа, смотря по составу соли. Так, например, соль состава $KSNH^3O^4$ распадается на аммиак (конечно, при действии воды), сернокалиевую соль и кислород, а соль $K^4NS^4H^3O^{13}$ распадается на аммиак, сернокислую соль и сернистый газ. Важнее всего здесь заметить постоянное образование аммиака. Некоторые из этих солей разлагаются подобным образом даже при обыкновенной температуре. При нагревании солей без воды часто выделяются и окислы азота. Должно заметить, что исследование упомянутых здесь солей еще весьма неполно

[1] $K^4S^4NH^3O^{13}$, растворимая в воде, может быть получена смешением $KNO^2 + 4KHSO^3$, причем выделяется KHO.

и может быть, что формулы их не верны. Это следует и из новых наблюдений, сделанных Клаусом, и отчасти из начатых было мною исследований. Эти последние показали, что при самых разнообразных обстоятельствах смешение растворов KNO^2 с $KHSO^3$ влечет за собой значительное разогревание и образование одной соли, совершенно точно напоминающей (при рассмотрении под микроскопом) форму магнитной стрелки. Соль эта в жидкости сохраняется долго неизменною, но в сухом виде, повидимому, весьма легко изменяется. Начало моих исследований по этому вопросу было прервано появлением статей Клауса, показавших, что эти исследователи [см. Фреми и др.] начали подробное изучение этих соединений, интересных по своей сложности и непостоянству (об этом предмете см. далее, гл. 10).

В соединениях двух последних родов должно видеть замечательный пример сложных веществ и соединений в разнообразных пропорциях. Нередко полагают, что эти соединения относятся к числу молекулярных, т. е. подобны соединениям с кристаллизационною водою в различных количествах и представляют простое сопоставление частиц в одно общее целое; но так как и эти последние, во всяком случае, суть истинные химические соединения, образованные вследствие особых характерных свойств элементов, входящих в них (стр. 371), то в таком понятии об описанных солях нисколько не выражаются причины существования таких соединений и не объясняется их природа. Это тем более справедливо, что названные соли при своем распадении дают уже не те продукты, какие служили для их образования, а потому при их происхождении можно с уверенностью допустить действие совершенно определенных сил, которые проявляются во взаимодействии элементов, их образующих. Когда кристаллизационная вода присоединяется к веществу, то, обыкновенно, она не оказывает на него особенно резкого действия и может быть выделена из соединения весьма легко, тогда как сернистый газ, присоединенный к азотистокалиевой соли, уже не выделяется в этом виде и превращает элементы азотистой кислоты в аммиак, а элементы сернистой кислоты переводятся в серную кислоту. Поэтому совершенно основательно стремление объяснить те причины, вследствие которых происходят названные соединения. Возьмем для примера одну из таких солей, например (sulfazate de potasse) $S^4N^2K^6H^6O^{17}$, которая распадается с водой на $2NH^3 + 3K^2SO^4 + H^2SO^4 + O$; ее образование может быть выражено так: $2KNO^2 + 4SO^2 + 4KHO + H^2O = K^6H^6N^2S^4O^{17}$. Спрашивается: какие причины могут заставить соединяться в одно целое столь много частиц? Можно с уверенностью отвечать, что главная причина этого состоит в том, что здесь находятся непредельные соединения. CO, C^2H^4, SO^2 и тому подобные низшие степени соединения способны соединяться с разными элементами и насыщать тем свою способность к соединениям. Элементы названной соли суть: $2KNO^2$ и $4KHSO^3$ — две соли низших степеней окисления, способных к соединениям. Они реагируют в количестве $KNO^2 + 2HKSO^3$, образуя одно целое, подобно тому как алдегид C^2H^4O или нитрил RCN образуют свои полимеры и взаимные соединения $(C^2H^4O)^3$ или $(RCN)^3$. И здесь три частицы дают одно целое. Разложение же с выделением аммиака и кислорода понятно потому, что в такой частице будет восстановляющая сернистая и окисляющая азотистая кислоты. Последняя может сернистым газом раскисляться даже до аммиака. Если бы подробнее известны были реакции этих солей, можно было бы с большею определенностью говорить о строении этих солей, составляющих весьма интересный и достойный изучения случай очень сложных соединений.

К ряду таких же сравнительно непостоянных соединений, относится еще несколько других веществ, образованных окислами азота и окислами серы. При производстве серной кислоты (ч. I, стр. 455) в свинцовых камерах приходят в соприкосновение оба эти рода окислов между собой и дают кристалличеокие соединения, если воды будет недостаточно для образования серной кислоты. Их называют камерными кристаллами. Состав их бывает разный. Под влиянием воды эти соединения разлагаются, образуя серную кислоту и газообразные окислы азота. Впрочем, часть их остается растворенною в серной кислоте, отчего, обыкновенная, она всегда содержит хотя малое количество этих соединений в растворе. Судя по тому, что элементами для образования серной кислоты служат окислы азота, кислород, вода и сернистый газ, должно думать, что камерные кристаллы непосредственно происходят при взаимодействии этих веществ. Искусственное их образование, впрочем, обыкновенно легко производится не при содействии сернистого газа SO^2, а при употреблении серного ангидрида SO^3, предварительно приготовленного, или при содействии образованной уже серной кислоты. Розе и Брюнинг действовали на серный ангидрид окисью азота и получили твердое бесцветное вещество, притягивающее влагу воздуха, в сухом пространстве способное возгоняться, не изменяясь. При его образовании отделяется сернистый газ, что становится понятным, если придать ему состав $S^2O^9N^2$, потому что: $2NO + 3SO^3 = S^2N^2O^9 + SO^2$. Тогда это вещество можно рассматривать как соединение серного и азотистого ангидридов $N^2O^32SO^3$, т. е. как бы основную соль азота, отвечающую азотистому ангидриду. Подобное же соединение получено при действии NO^2 на смесь SO^2 и SO^3. Если на SO^3 пропускать NO^2, то образуется вещество $N^2O^42SO^3$, которое при нагревании дает кислород и $N^2O^32SO^3$. Азотноватый ангидрид поглощается также и водною серною кислотою, образуя азотистую кислоту или ее ангидрид и кристаллическое вещество SN^2O^6, которое рассматривают иногда как серную кислоту с водородом, замененным остатком NO, а именно: если серная кислота есть SH^2O^4, то это соединение представляет $S(NO)^2O^4$. Реакцию, образующую подобное соединение, можно представить следующим образом: $SH^2O^4 + 4NO^2 = S(NO)^2O^4 + 2NHO^3$. Взявши азотистый ангидрид, Велицин получил подобное соединение, в котором один водород серной кислоты остался незамененным, а именно по реакции: $2SH^2O^4 + N^2O^3 = 2SH(NO)O^4 + H^2O$. Предполагать в этих соединениях замещение между H и NO мы имеем некоторое право, потому что хорошо известны замещения между H и NO^2, и если при этом получаются нитросоединения, то при замене H — NO получаются нитрозосоединения, отвечающие азотистой кислоте. Без присутствия воды образуются подобные же соединения, так что, по всей вероятности, действуют здесь не элементы гидратов, а безводных окислов. Действительно, подобные же кристаллические соединения происходят в прикосновении ангидридов серного и сернистого с азотноватым и азотистым окислами. Можно думать, что вещества, содержащие водород, например $SHNO^5$, отвечают вышеупомянутому безводному соединению $S^2N^2O^9$, как кислые соли средним. Последнее есть как бы соль (смешанный ангидрид) основания N^2O^3. Для этого основания возможна средняя соль $N^2O^33SO^3 = N^2S^3O^{12}$ и простейшие основные соли $N^2O^3SO^3 = N^2SO^6$ и $N^2O^32SO^3 = N^2S^2O^9$ но, кроме того, и ряд как бы кислых солей, равных (стр. 119) этим солям + кислота. В этом смысле $2SHNO^5 = N^2O^3SO^3 + H^2SO^4$. Камерные кристаллы представляют одно из вышеупомянутых соединений, а сульфоазотные соли, равно как и нитросернистые соли, вероятно, стоят в тесной связи с этими соединениями. Последние содержат только низшие степени окисления тех же

элементов. К тому же разряду тел принадлежат, может быть, и соединения Руссена (стр. 297), содержащие еще низшие степени окисления. Судя по тому разнообразию, какое представляют соединения окислов азота и серы, можно думать, что здесь будут получены еще и многие другие соединения, сложность и непостоянство которых заслуживает того внимания, которое обращено на них многими исследователями.

Итак, сернистый ангидрид SO^2 соединяется с H^2, образуя водородистосернистую кислоту H^2SO^2, с Cl^2 — в хлорангидрид серной кислоты SO^2Cl^2, с KHO, K^2O и тому подобными основаниями, образуя соли, а также — и с различными другими телами. Но соединение с неокисляющими веществами, например с основаниями, водою, водородом, не исчерпывает еще всей его способности к соединениям; так велик еще в SO^2 запас химической энергии, — сера, входящая в него, способна сдержать еще большее число атомов. Это проявляется в явлениях дальнейших присоединений, совершающихся как с SO^2, так и с его солями, а также и с разными другими веществами, происшедшими от SO^2. Соединившись с кислородом, он производит ангидрид серной кислоты SO^3, но и он еще жадно соединяется, отделяя притом много тепла, даже вступая в соединение с водой и образуя H^2SO^4. В этой последней осталось еще некоторое малое количество из бывшего в сере огромного запаса химической энергии (что проявляется и в отделении тепла при соединении с водою [1]), но оно недостаточно для образования новых прочных соединений. Серная кислота есть тело предельное, $SO^2(HO)^2$, что и выражают, относя серу к числу шестиатомных элементов.[2] Серная кислота не дает дальнейших прочных соединений ни с O, Cl^2, ни с H^2, основаниями и т. п., с ней зато совершаются явственные реакции замещения. Прежде чем обратиться к описанию SO^3 и H^2SO^4, мы остановимся на серноватистой кислоте $H^2S^2O^3$, которая происходит из сернистой чрез соединение с серою, как H^2SO^4 — чрез соединение с кислородом. К этому побуждает нас особенно то обстоятельство, что серноватистая кислота очень близка к сернистой по образованию, составу и реакциям и составляет низшую степень окисления серы, как и водородосернистая кислота. Если бы были известны ангидриды этих обеих кислот, то они бы представляли

---

[1] Если H^2SO^4 соединяется с NH^3, отделяя много тепла, то здесь уже нужно видеть главную причину связи в свойствах аммиака — он и с другими кислотами способен жадно соединяться, отделяя тепло.

[2] При этом считают, что сера четырьмя своими сродствами удерживает 2 двуатомных атома кислорода, а двумя другими — 2 одноатомных водяных остатка.

интересный пример полимерности. Водородистосернистой кислоте H^2SO^2 отвечает ангидрид SO, а серноватистой $H^2S^2O^3$ — ангидрид S^2O^2. Оба одного состава, но различного веса частицы.

К числу соединений, образуемых сернистой кислотой, относится **серноватистая кислота** $H^2S^2O^3$, т. е. соединение сернистой кислоты с серой. Она в свободном виде не прочна, а известна в виде солей, происходящих при прямом действии серы на соли сернистой кислоты, и если стремятся выделить ее в свободном виде, она распадается на те элементы, из которых может быть получена. Из солей этой кислоты приготовляется преимущественно **серноватистонатровая соль** $Na^2S^2O^35H^2O$; впрочем, при посредстве этой соли легко получить многие другие соли этой кислоты, хотя не для всех оснований: такие основания, как глинозем, окиси железа, хрома и другие, не дают соединений с серноватистою кислотою, как не образуют они прочных соединений и с угольною кислотою. Каждый раз, когда могут происходить такие соли (равно как и кислота), они распадаются на сернистую кислоту и серу, в свободном виде выделяющуюся; притом во многих случаях элементы серноватистой кислоты действуют раскислительным образом, образуя серную кислоту чрез отнятие кислорода от окислов, могущих раскислиться. Так, например, окись железа в растворимых солях при действии солей серноватистой кислоты выделяет серу и образует соль закиси железа, причем действует сернистая кислота, оставшаяся от серноватистой, совершенно подобно действию свободной сернистой кислоты. Впрочем, в химической практике серноватистонатровая соль употребляется предпочтительно пред солями сернистой кислоты, вследствие того постоянства, которым отличается первая сравнительно с солями сернистой кислоты. Действительно, серноватистонатровая соль получается легко и в чистом кристаллическом виде, и не только тогда, но даже и в растворе не изменяется от кислорода воздуха. Таким образом, соли серноватистой кислоты обладают реакциями солей сернистой кислоты и могут их заменять во множестве случаев. Соли серноватистой кислоты, отвечающие щелочным металлам, получаются непосредственно, кипятя раствор сернистощелочной соли с серой $Na^2SO^3 + S = Na^2S^2O^3$. Те же самые соли образуются при действии сернистого газа на растворы сернистых металлов, например сернистый натрий, растворенный в воде, при действии струи сернистого газа, дает серу и серноватистонатровую соль: $2Na^2S + 3SO^2 = 2Na^2S^2O^3 + S$. Многосернистые щелочные металлы, оставаясь на воздухе, притягивают

кислород его, образуя серноватистые соли. Так, из остатков содового производства, заключающих многосернистый кальций, приготовляют растворимую в воде серноватистоизвестковую соль, причем $2CaS^3 + 3O^2 = 2CaS^2O^3 + S^2$. Если железо или цинк действуют на раствор сернистой кислоты, то кроме водородосернистой кислоты, первоначально происходящей в растворе, образуется смесь солей сернистой и серноватистой кислот. Так, например, для цинка: $3SO^2 + Zn^2 = ZnSO^3 + ZnS^2O^3$. В этом случае, как и при образовании водородосернистой кислоты, водород не выделяется.

Один из важнейших в теоретическом отношении способов образования солей серноватистой кислоты состоит в **реакции серы на раствор щелочей.** Такая реакция сопровождается образованием сернистых щелочных металлов и серноватистых солей, точно так, как реакция хлора на щелочи сопровождается образованием хлорноватистых солей и хлористых металлов; значит, в этом отношении серноватистые соли имеют такое же положение в ряду соединений серы, какое имеют хлорноватистые соли в ряду соединений хлора. По аналогии можно было бы думать, что при этом образуется не серноватистая соль, а соединение R^2SO^2 (т. е. соль водородистосернистой кислоты). Действительно, параллельно реакции:

$$2KHO + Cl^2 = KCl + KClO + H^2O,$$

должна совершаться реакция:

$$4KHO + S^2 = K^2S + K^2SO^2 + 2H^2O.$$

В действительности же реакция направляется иначе. Избыток серы действует на происходящий сернистый калий, что и ведет к образованию многосернистого калия, а водородосернистый калий K^2SO^2, вероятно, распадается, образуя серноватистокалиевую соль и сернистокалиевую соль, о чем можно судить по тому, что при действии цинка на раствор сернистой кислоты происходит или цинковая соль водородосернистой кислоты, или смесь цинковых солей серноватистой и сернистой кислоты. Такое распадение легко понять, представив ангидриды трех кислот: водородосернистой SO, сернистой SO^2 и серноватистой S^2O^2. Переход первого в последний понятен по равенству состава, а превращение SO в сернистую SO^2 сопровождается, как и для серноватистой кислоты, выделением серы, а потому в результате все-таки будет серноватистая кислота, потому что $SO^2 + S = S^2O^2$. Таким образом, серно-

ватистая соль в этом случае, по всей вероятности, является как продукт дальнейшего изменения непостоянных соединений низшей кислоты, отвечающей сере H^2SO^2. Таким предположением весьма явственно объясняется образование серноватистых солей и сернистых щелочных металлов при действии щелочи на серу. В результате, реакция едкого натра на серу, взятую в избытке, выразится так: $6NaHO + 12S = 2Na^2S^5 + Na^2S^2O^3 + 3H^2O$, т. е. образуется пятисернистый или вообще многосернистый металл и серноватистая соль. Таким образом сера растворяется в щелочах.

Из серноватистых солей наибольшее применение имеет серноватистонатровая соль. Ее приготовляют, прокаливая сперва сернонатровую соль с углем, причем получается сернистый натрий. Этот последний растворяют в воде и на раствор действуют сернистым газом. Когда раствор сделается слабокислым, реакция кончена. К такой кислой жидкости прибавляют некоторое количество едкой щелочи, выделяющей часть серы, и потом жидкость кипятят и выпаривают до того, чтобы выделялись кристаллы соли. Насыщение раствора сернистого натрия посредством сернистого газа производят различными способами, например при помощи коксовых башен, заставляя раствор сернистого натрия стекать по коксу, а сернистый газ, получающийся при горении серы, заставляют проходить чрез коксовую башню снизу вверх. Должно при этом избегать избытка сернистого газа, потому что иначе образуется тритионовая соль натрия. Приготовляют также серноватистонатровую соль двойным разложением растворимой известковой соли с сернонатровою и угленатровою солями, причем получают в осадке серно- или углеизвестковую соль. Серноватистоизвестковую соль приготовляют — или посредством сернистого кальция, действуя на него сернистым газом, или заменяют сернистый кальций содовыми остатками; эти остатки сперва кипятят с водою, прибавив некоторое количество серы, и этим способом превращают известь, находящуюся в содовых остатках, в сернистый кальций и серноватистоизвестковую соль. Если содовые остатки сохраняются на воздухе, то они поглощают кислород и дают, между прочим, серноватистоизвестковую соль $2CaS + O^4 = CaS^2O^3 + CaO$. Извлекая лежавшие на воздухе содовые остатки водою, получают разбавленный раствор серноватистоизвестковой соли. При испарении такого раствора получаются кристаллы этой соли, содержащие 5 паев воды. Впрочем, испарение раствора серноватистоизвестковой соли должно производить с большой осторожностью, потому что иначе эта соль разлагается на серу и сернистоизвестковую соль. Такое изменение совершается даже иногда в самих кристаллах серноватистоизвестковой соли. Впрочем, сама серноватистоизвестковая соль обыкновенно и не применяется к делу, а прямо поступает на двойное разложение с сернонатровой солью, т. е. для получения $Na^2S^2O^3$.

Кристаллы серноватистонатровой соли содержат $Na^2S^2O^35H^2O$. Они постоянны, не выветриваются и растворяются при 0° в 1 части, при 20° в 0.6 части воды. Раствор этой соли при непродолжительном кипячении не изменяется, но при продолжительном выделяет серу. Кристаллы при 56°

плавятся, а при 100° выделяют всю содержащуюся в них воду. Сухая соль при накаливании дает сернистый натрий и серно-натровую соль. Раствор серноватистонатровой соли с кислотами скоро мутится, выделяя весьма мелкую, порошкообразную серу, и, если количество прибавленной кислоты было значительно, то выделяется вместе с тем и сернистый газ, что зависит от непостоянства выделяемой серноватистой кислоты, разлагающейся при этом на серу и сернистую кислоту $H^2S^2O^3 = H^2O + S + SO^2$. Серноватистонатровая соль сама по себе употребляется во многих случаях в практике; в фотографии она употребляется для растворения хлористого и иодистого серебра, т. е. для удаления их из бумаги, подвергшейся уже действию солнечного света. Растворяющая способность серноватистонатровой соли относительно хлористого серебра может служить для извлечения этого металла в виде хлористого серебра из его руд. Эта соль служит также как **антихлор**, т. е. как вещество, препятствующее разрушительному действию свободного хлора, потому что она весьма легко окисляется хлором, причем получается серная кислота и хлористый натрий. Реакция серноватистонатровой соли с иодом идет иначе [1] и чрезвычайно замечательна по той точности, с какой она совершается. Иод отнимает половину натрия от этой соли и превращает ее в тетратионовую соль $2Na^2S^2O^3 + J^2 = 2NaJ + Na^2S^4O^6$.[2] Оттого серноватистонатровая соль в растворе служит для отнятия иода, например для выделения свободного иода из нечистого иодистого этила (ч. I, стр. 770), и, что еще гораздо важнее, она может служить для определения посредством титрования (ч. I, стр. 763) количества свободного иода. Свободный иод окрашивает крахмал. Если мы будем иметь жидкость, содержащую свободный иод, то по прибавлении надлежащего количества серноватистонатровой соли иод превращается в иодистый натрий, и тогда окрашивание посредством иода не совершается, что можно с точностью узнать с помощью крахмала, а потому по количеству израсходованного раствора серноватистонатровой соли и можно судить о количестве иода, бывшего в растворе. Коли-

---

[1] Может быть, ход ее таков же, как и с хлором, т. е., что с последним так же образуется тетратионовая соль, как и с иодом, но иод не способен окислять эту соль, а хлор окисляет.

[2] Может быть состав последней соли есть NaS^2O^3 и тогда между этой солью и $Na^2S^2O^3$ будет такое же отношение, как между $NaSO^3$ (дитионовая соль) и Na^2SO^3, или как между $NaMnO^4$ и Na^2MnO^4, или как между $Na^3FeC^6N^6$ и $Na^4FeC^6N^6$ и целым рядом подобных солей, отвечающих разным степеням окисления.

чество же израсходованной серноватистонатровой соли может быть легко определено, если мы измерим количество израсходованного раствора, содержащего определенное количество этой соли. Так как иод выделяется хлором из иодистого калия, то этим путем можно определить и количество свободного хлора, если прибавим к жидкости, содержащей хлор, иодистого калия. Так как многие высшие степени окисления способны выделять иод из иодистого калия, или хлор из хлористого водорода (например, высшие окислы марганца, хрома и т. п.), то посредством серноватистонатровой соли и освобождающегося иода можно судить и о количестве этих высших степеней окисления. Эти способы в действительности отличаются такою простотою и чистотою в выполнении, что составляют одни из самых точных и в то же время самых простых способов количественного определения. Серноватистонатровая соль растворяет не только хлористое серебро, но и полухлористую медь. Такой раствор действует как сильное восстановляющее средство, например выделяет серебро из его растворов, притом в весьма чистом виде и очень легко (гл. 6). Действуя растворяющим образом, наша соль образует двойные растворимые соли натрия и взятого металла.

Из других серноватистых солей мы упомянем вкратце о наиболее замечательных. **Баритовая соль** BaS^2O^3 мало растворима в воде; кристаллизуется в прозрачных иглах, содержащих 1 пай воды. Эта соль получается, кроме других способов, прямым действием кислорода на многосернистый барий в растворе. Она получается также чрез двойное разложение уксуснобаритовой соли с серноватистонатровой солью вследствие своей малой растворимости; впрочем, для более полного осаждения к жидкости должно прибавить спирта, не растворяющего баритовую соль. Такие слабые основания, как глинозем, окись железа и им подобные, не дают солей с серноватистою кислотою, и потому, если раствор их солей смешать с раствором серноватистонатровой соли, то выделяется свободная серноватистая кислота, тотчас распадающаяся на серу и сернистый газ. Если окисел металла не способен восстановляться сернистым газом, то он в виде гидрата выделяется из раствора, если же окисел способен восстановляться, то он переходит от действия сернистого газа в низшую степень окисления. К первому разряду относится, например, окись алюминия, ко второму — окись железа и потому, если к соли глинозема примешать серноватистонатровой соли, то происходит разложение, в результате которого в осадке получится водный глинозем, смешанный с серой, а из жидкости будет выделяться сернистый газ, например: $Al^2(SO^4)^3 + 3Na^2S^2O^3 + 3H^2O = Al^2(HO)^6 + 3S + 3Na^2SO^4 + 3SO^2$.

Такое выделение глинозема из раствора будет совершенно полным, если жидкость разбавить значительным количеством воды и кипятить. Окись железа в этом случае не осаждается, потому что с серноватистонатровой солью восстановляется в соль закиси железа, например: $Fe^2(SO^4)^3 + 2Na^2S^2O^3 = 2FeSO^4 + Na^2S^4O^6 + Na^2SO^4$, то есть происходят тетратионовая и сернонатровые соли. При реакции сперва появляется красноватое окрашивание, которое скоро исчезает, а при 40° — тотчас.

Соль закиси железа, получающаяся при этом, остается в растворе. Таким образом, можно отделить глинозем от железа посредством серноватистонатровой соли. **Серноватистоцинковая соль** ZnS^2O^3 получается при продолжительном действии цинка на раствор сернистой кислоты, а для превращения (см. ранее) образующейся при этом сернистой соли в серноватистую, полученный раствор оставляют на некоторое время с серой. Эта соль чрезвычайно непостоянна, ее раствор нельзя даже выпаривать под колоколом воздушного насоса, потому что она разлагается на сернистый цинк и тритионовую соль $2ZnS^2O^3 = ZnS + ZnS^3O^6$.

Прибавляя мало-помалу раствор свинцовой соли к раствору серноватистонатровой соли, получают белый осадок серноватистосвинцовой соли PbS^2O^3. Это вещество, нагретое до 200°, претерпевает изменение и загорается. Должно заметить, впрочем, что чрез прибавление свинцовой соли к серноватистонатровой соли сперва не происходит осадка, потому что образуется двойная соль, растворимая в воде. Серноватистонатровая соль, смешанная с раствором солей окиси меди, восстановляет вскоре эти последние в соль закиси действием сернистой кислоты, заключающейся в серноватистонатровой соли, но происходящая закись меди не осаждается, потому что переходит в состояние серноватистой соли, а именно образующей двойную соль с взятой серноватистонатровой солью. Такие двойные соли закиси меди служат отличным восстановляющим средством. От образования соли закиси меди раствор обесцвечивается, а при нагревании он выделяет черный осадок сернистой меди.

Серноватистосеребряная соль $Ag^2S^2O^3$ отличается растворимостью и способностью образовать двойные соли, оттого-то серноватистонатровая соль и растворяет хлористое серебро.

Чтобы ясно выставить отношение между серноватистою кислотою и нормальными кислотами серы достаточно следующих формул:

Сернистая кислота	$SO^2(H)(OH)$;
Серная кислота	$SO^2(OH)(OH)$;
Серноватистая	$SO^2(SH)(OH)$;

Если это справедливо, то должна бы существовать кислота $SO^2(SH)(SH) = H^2S^3O^2$. Думали одно время, что все соли серноватистой кислоты существуют только с водою, и тогда полагали, что она имеет состав $H^4S^2O^4$ или H^2SO^2, но Попп получил и безводные соли, а Шютценбергер — водородистосернистую кислоту, имеющую означенную формулу.

Серноватистые соли, как и все низшие степени окисления серы, при действии сильных окисляющих веществ могут быть переведены в соли серной кислоты, как высшей степени окисления, соответствующей сере.

Хотя сера прямо с кислородом и не образует другой степени соединения, кроме сернистого газа, но этот последний можно многими способами превратить в следующую степень окисления, а именно, в **серный ангидрид** SO^3, который представляет при обыкновенной температуре тело твердое, кристаллическое, легко летучее и сильно притягивающее влагу. Для окисления сернистого газа SO^2 в серный ангидрид SO^3 можно брать прямо сухой воздух или кислород и в смеси

с сернистым газом пропускать чрез накаленную губчатую платину, при действии которой происходит присоединение кислорода к сернистому газу. Если образующийся продукт пропускать в охлаждаемый сосуд, то на стенках его осадится кристаллический серный ангидрид. Тот же самый серный ангидрид может быть получен из некоторых безводных или содержащих малое количество воды солей серной кислоты, разлагающихся при накаливании. Такова, например, двойная кислая сернонатровая соль $NaHSO^4$ и двусернонатровая соль $Na^2S^2O^7$, дающие при сильном накаливании (сперва воду, а потом) серный ангидрид, таковы же и некоторые другие соли, легко разлагающиеся при действии жара. Если соль разлагается затруднительно, то серный ангидрид не получается, а он распадается на кислород и сернистый газ. К солям, легко выделяющим серный ангидрид, относится железный купорос, т. е. серножелезистая соль или соль закиси железа $FeSO^4$. Она содержит кристаллизационную воду и при накаливании ее выделяет, но последний пай из нее выделяется с трудом, как и из серномагнезиальной соли, однако такое выделение при сильном накаливании происходит, хотя и не совершенно, потому что при дальнейшем нагревании происходит разложение. Продукты разложения $FeSO^4$ не состоят из серного ангидрида и закиси железа $SO^3 + FeO$, но последняя окисляется на счет части серного ангидрида, а именно, превращается в окись железа Fe^2O^3 и при этом серный ангидрид сам переходит в сернистый газ. Таким образом, продуктами разложения железного купороса будут: окись железа Fe^2O^3, сернистый SO^2 и серный ангидриды SO^3, по уравнению: $2FeSO^4 = Fe^2O^3 + SO^2 + SO^3$. Так как на $2FeSO^4$ остается менее H^2O, то в результате из SO^3 и H^2O получается гидрат H^2SO^4 и в нем растворенный ангидрид SO^3. Таким образом приготовляли долгое время серную кислоту, — это производство было некогда развито около Нордгаузена, почему получающаяся из железного купороса серная кислота носит название **нордгаузенской** кислоты, или **купоросного масла.** В настоящее время нордгаузенскую серную кислоту готовят, пропуская летучие продукты разложения купороса в крепкую серную кислоту, приготовленную обыкновенным способом. Сернистый газ в ней не растворяется, а серный ангидрид растворяется, потому в нордгаузенской серной кислоте будет заключаться это вещество. Оттого-то эта кислота на воздухе дымит, почему и называется еще **дымящейся серною кислотою,** дым этот есть не что иное, как пары серного ангидрида, соединяющиеся на воздухе с влажностью и превращающиеся

тогда в нелетучую серную кислоту (гидрат). Нордгаузенская серная кислота может служить самым простым средством для приготовления серного ангидрида. Для этого нордгаузенскую кислоту наливают в стеклянную реторту, которая нагревается, а шейку реторты плотно вставляют в горло хорошо охлаждаемой колбы, устранив доступ влаги посредством соединения приемника с трубкою для высушивания воздуха. Из реторты при нагревании будет выделяться пар летучего ангидрида серной кислоты, он сгустится в приемнике, но будет содержать подмесь серной кислоты, т. е. гидрата, если перегонку производить в обыкновенном воздухе, потому что серный ангидрид из воздуха быстро притягивает влагу и дает серную кислоту. Если гидрат H^2SO^4 нагревать с фосфорным ангидридом, то также выделяется SO^3. Повторив перегонку в сухой атмосфере, можно иметь чистый ангидрид.

Серный ангидрид представляет белое, снегообразное вещество, весьма летучее, плавится при 16° в бесцветную жидкость, имеющую удельный вес при 26° = 1.91, а при 47° = = 1.81; перегоняется при 46°. Это есть вещество, не способное уже более к окислению, но еще обладающее в значительной мере способностью к соединению с различными веществами, а именно серный ангидрид соединяется с хлористым водородом, с NH^3, с водою, с многими углеродистыми водородами, например с C^2H^4, C^6H^6, $C^{10}H^8$ и другими, даже с некоторыми солями, например с хлористым натрием, с окислами металлов и многими другими. Из веществ, при этом происходящих, мы остановимся с некоторою подробностью над описанием обыкновеннейшего, а именно серной кислоты, т. е. продукта H^2SO^4, который происходит при действии воды на серный ангидрид.

Должно заметить, что SO^3 способна подвергаться полимерному превращению, если ее расплавить и довести до температуры 25°. Тогда она из расплавленного состояния застывает в тонкие белые нити и плавится только при + 50°, образуя тогда вновь обыкновенное видоизменение, плавящееся при +16° и перегоняющееся при +46°. В этом виде SO^3 прямо из твердой формы переходит в газообразную. Вероятно это есть полимер серного ангидрида, например, S^2O^6 или тому подобная форма, что легко объясняется из способности частиц SO^3 соединяться с различными группами. Мы видели что алдегид, синеродистые и тому подобные соединения, легко вступающие в соединения, часто подлежат полимерному превращению, т. е. соединению нескольких однородных частиц между собою.

Нордгаузенская серная кислота не есть один простой раствор SO^3 в H^2SO^4, — в ней содержится и особое соединение этих веществ, или неполный ангидрид серной кислоты $H^2S^2O^7$, аналогический по составу $Na^2S^2O^7$, $K^2Cr^2O^7$ и тому подобным безводным кислым солям. Мы знаем очень мало о той связи, которая скрепляет H^2SO^4 с SO^3, — эта связь во всяком случае непрочна. Это очевидно из того, что SO^3 можно выде-

лить из такого соединения легко нагреванием. Чтобы получить такое соединение, нордгаузенскую кислоту охлаждают до 5°, а еще лучше сперва перегоняют часть ее, чтобы в дистиллат перешла вся SO^3 и некоторое количество H^2SO^4, тогда и при обыкновенной температуре дистиллат застывает, потому что соединение $H^2SO^4SO^3$ плавится при + 35°. С водою, основаниями и т. п. это тело реагирует как смесь SO^3 и H^2SO^4. Здесь необходимо, однако, заметить, что для некоторых кислот (особенно для фосфорной, для вольфрамовой и т. п., с которыми скоро познакомимся) неполные ангидриды имеют гораздо большее постоянство и даже с водой не переходят прямо в полные гидраты. Им, как и полугидрату $H^2S^2O^7$, отвечают свои соли, но здесь пока неизвестно самостоятельных реакций для солей типа $M^2S^2O^7$, — они, растворенные в воде, реагируют как кислые соли $MHSO^4$, а для некоторых других кислот неполные гидраты (например PHO^3, $H^4P^2O^7$) имеют самостоятельные реакции даже в водяном растворе, отличающие их и их соли от более полных гидратов (например от H^3PO^4).

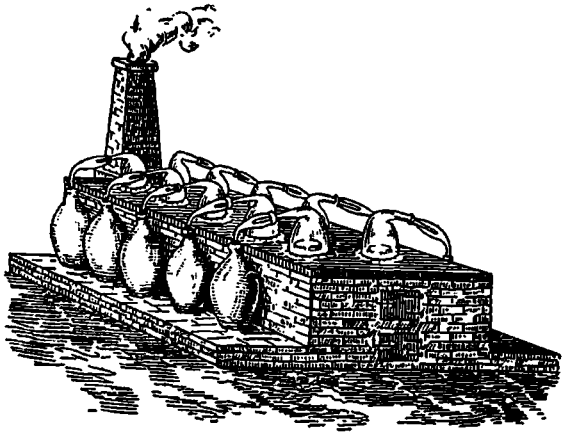
Серная кислота H^2SO^4 происходит из своего ангидрида SO^3 весьма легко и с выделением огромного количества тепла. Это указывает уже на большую прочность этого гидрата сравнительно с множеством других подобных гидратов, при образовании которых выделяется несравненно меньше тепла. Способы практического получения серной кислоты, равно как и большинство известных способов образования ее, сводятся к окислению SO^2 и к образованию ангидрида серной кислоты, который под влиянием воды дает серную кислоту. Так как это описано было ранее, то мы не станем вновь перечислять способов образования серной кислоты и ее солей. Технический способ получения был описан в первой [части] этого сочинения (стр. 455). При получении серной кислоты описанным образом **в свинцовых камерах**, непременно должна получаться серная кислота, разбавленная значительным количеством воды, и притом непременно нечистая, вследствие того, что в ней сгущаются и растворяются часть окислов азота и часть свинцовых соединений, так же как и все те подмеси, которые находятся в сожигаемой сере, перешедшие вместе с серою в газообразное и парообразное состояние (как, например, мышьяковистые соединения). Для практического употребления почти не заботятся об удалении большинства подмесей, находящихся в серной кислоте, потому что они часто не вредят ее применению. Чаще всего стремятся только удалить по возможности всю ту воду, которая может быть выделена без нарушения состава серной кислоты, как гидрата,[1] т. е. стре-

[1] Впрочем, для применения серной кислоты под растения, а именно, для переработки ею удобрительных веществ, так же как и для употребления ее при обработке питательных веществ, требуется кислота, совершенно чистая от мышьяка как ядовитого начала.

мятся получить из слабой серной кислоты гидрат H^2SO^4. Такое выделение воды, заключающейся в слабой серной кислоте, получа[ющейся] в камерах, достигают испарением ее при нагревании. Для известного смешения воды с H^2SO^4 некоторое количество воды выделяется в пары, начиная с известной определенной температуры. При низшей температуре или нет испарения, или даже происходит поглощение влаги из воздуха. По мере удаления воды температура, при которой она выделяется, возвышается, — чем слабее кислота, тем при низшей температуре она отдает часть своей воды. Вследствие того отделение воды от слабых растворов серной кислоты может быть производимо с легкостью даже в свинцовых, а тем более в стеклянных сосудах, потому что при низких температурах разбавленная серная кислота не разъедает свинца. Но по мере выделения воды температура, при которой она выделяется, становится все выше и выше, и тогда серная кислота начинает уже действовать на свинец (выделяя сернистый газ и превращая его в серносвинцовую соль), а потому для окончательного выделения воды свинцовые сосуды употреблены быть не могут. Для этой цели чаще всего применяют испарение в стеклянных или платиновых ретортах.

Сгущение серной кислоты в стеклянных ретортах состоит в периодическом нагревании слабой кислоты до тех пор, пока не перестанут выделяться водяные пары и пока не начнет перегоняться сама серная кислота, т. е. пока в остатке не будет кислота того же состава, как и в дистиллате, а это происходит — когда температура достигает до 320°, а плотность остатка — до 1.84. Когда кислота сгустится, ее охлаждают и выливают, а в реторты наливают новую слабую кислоту. Это производят в особых длинных печах, по бокам топки которых находятся чугунные котлы с песком, назначенные для вмещения реторт, содержащих серную кислоту, как изображает прилагаемая фиг. 18. Шейку каждой реторты погружают в отверстие стеклянного же сосуда, служащего приемником для сгущения выделяющейся воды. Впрочем, в приемнике получается не только вода, но и часть серной кислоты, т. е. получается очень слабая серная кислота. Такую слабую серную кислоту приемников подвергают в свинцовых сковородах новому испарению для выделения воды, и таким образом пользуются и этим малым количеством теряющегося вещества. При испарении воды из разбавленной серной кислоты последнее выделение совершается при температуре около 320—330°; но и при этой температуре выделение уже весьма неровное, что указывает на образования весьма прочных соединений серной кислоты с малым количеством воды. Эта трудность выделения последних количеств воды проявляется и в том, что кипение становится весьма неровным, то останавливается, то вдруг начинается и сопровождается быстрым образованием значительного количества паров, толчками и даже подбрасыванием прибора. Оттого-то нередко в это последнее время перегонки стеклянные реторты лопаются, что и заставляют предпочитать для этой цели платиновые сосуды, действующие притом совершенно непрерывно. Платиновые сосуды, назначен

ные для этой цели, состоят из котла *B*, снабженного шлемом *E*, пароотводной трубкой *EF* и сифонной трубкою *HR*, вытягивающей сгустившуюся в котле серную кислоту. Чрез особую воронку *E'*, находящуюся наверху прибора, постоянно приливают в реторту струю серной кислоты, предварительно сгущенной в свинцовых котлах до плотности около 60° Бомэ, т. е. до удельного веса 1.7. Вливание производят в верхнюю часть прибора, потому что вливаемая кислота более легка, чем та, которая потеряла воду, и потому еще, что, находясь на поверхности, приливаемая кислота легче испаряет содержащуюся в ней воду. По мере отдачи этой воды кислота становится все более и более плотною, а именно, вливаемая кислота обыкновенно имеет плотность в 60° Бомэ (уд. вес 1.7),



Фиг. 18. Сгущение серной кислоты в стеклянных ретортах на заводах.

а гидрат, имеющий состав H^2SO^4, представляет плотность в 66° Бомэ = = 1.84. Платиновая реторта снизу, конечно, нагревается топливом. Выделяющиеся водяные пары охлаждаются в холодильнике *FG*, а сгущенная в котле кислота, по мере приливания новой слабой кислоты, вытекает чрез сифонную трубку *HR*, снабженную краном, посредством которого можно так регулировать вытекание сгущенной кислоты со дна прибора, что она будет постоянно представлять один и тот же удельный вес, соответствующий желаемому выделению воды. Для этой последней цели вытекающую чрез сифон серную кислоту проводят в приемник *r*, в котором постоянно плавает ареометр, показывающий ее плотность; если она будет менее 66° Бомэ, то кран настолько запирают, чтобы замедлить вытекание серной кислоты и таким образом увеличить время ее испарения в реторте. Сифонную трубку, чрез которую происходит вытекание кислоты из реторты, охлаждают, окружая сосудом *K* с холодною водою. На заводах стремятся достигнуть возможно крепкой кислоты по причине большой ценности перевозки и укупорки серной кислоты и малой ценности самой кислоты. В тех же случаях, когда перевозки не требуется, часто не подвергают серную кислоту такому полному сгущению, потому что в большинстве случаев для реакций употребляют серную кислоту, разбавленную водой, т. е. в том виде, в каком она прямо

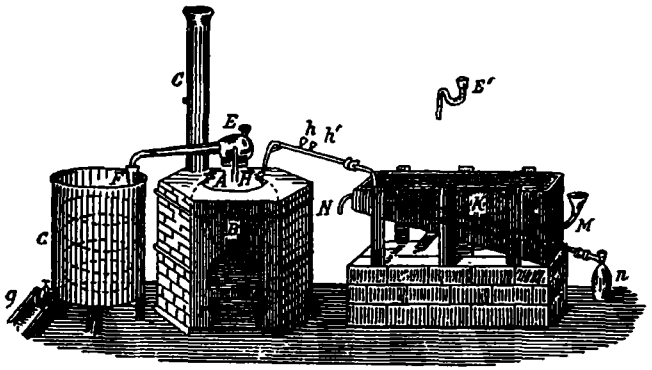
извлекается из камер или в каком она может быть получена чрез сгущение в свинцовых сосудах. Так, например, наибольшая масса серной кислоты идет для содового производства, т. е. для обработки поваренной соли. Для этой цели совершенно достаточна кислота, имеющая плотность 60° Бомэ. Камерная кислота имеет плотность около 1.57 = 50—55° Бомэ, в ней содержится еще около 35% воды. В свинцовых сковородах[1] из них теряется около 15% воды, а в стеклянных или платиновых сосудах выделяется почти вся остальная вода. Кислота в 66° Бомэ = 1.84 есть почти гидрат H^2SO^4.

Когда чрез нагревание и испарение воды серная кислота достигает 66° Бомэ, т. е. до удельного веса 1.84, то дальнейшее сгущение невозможно, потому что при этом кислота уже может перегоняться в неизменном виде. **Перегонка серной кислоты** заводским образом обыкновенно не производится и составляет уже лабораторный прием, употребляющийся в тех случаях, когда требуется особенно чистая серная кислота. Такую перегонку производят или в платиновых ретортах, снабженных соответственным холодильником и приемником, или прямо в стеклянных ретортах. Впрочем, перегонка в последнем случае требует особенной предосторожности, потому что кипение самой серной кислоты сопровождается еще бо́льшими толчками и отличается неровностью еще в большей мере, чем испарение последних частей содержащейся в кислоте воды. Если непосредственно нагревать снизу стеклянную реторту, в которой помещается крепкая серная кислота для перегонки, то реторта нередко подскакивает и лопается. Для большей безопасности в этом последнем случае применяют некоторые приемы, а именно, нагревание производят не снизу, а с боков реторты. Тогда испарение совершается не во всей массе, а только в верхних частях жидкости, отчего оно и совершается гораздо более покойно. Для этого дно реторты защищают от нагревания, например, погрузив его в особую чашку, или пропуская дно реторты ниже жаровни с углями, посредством которой нагревают кислоту. Той же цели достигают, если реторту окружают хорошими проводниками тепла, например опилками чугуна, или погружая в серную кислоту пучок платиновых проволок, по концам которых и образуются всегда пузыри паров серной кислоты.

Неравномерность кипения серной кислоты происходит от того, что перегонка серной кислоты зависит не от простого ее кипения, но сопровождается полным ее разложением. **Серная кислота** в сущности **не летуча**, и при, так называемой, темпера-

[1] Их нагревание производят тем дымом, который выделяется из под платиновой реторты или из печи со стеклянными ретортами.

туре кипения ее она разлагается на свой ангидрид и воду; ее температура кипения есть не что иное, как температура разложения. Продукты этого разложения суть серный ангидрид и вода — вещества, кипящие гораздо ниже температуры разложения серной кислоты. В парах серной кислоты уже не заключается гидрата, а в отдельности — серный ангидрид и вода; но в приемнике, то есть при охлаждении, эти элементы вновь соединяются и образуют вновь гидрат. Порывистость при перегонке серной кислоты зависит именно от того, что при 320° развиваются пары воды, кипящие при 100°, и серный ангидрид, кипящий при 46°, и потому малое количество паров



Фиг. 19. Заводское сгущение серной кислоты в платиновой реторте.

занимает сразу большой объем, так как образуются, собственно говоря, перегретые пары продуктов разложения. Такое заключение о процессе перегонки серной кислоты можно вывести на основании наблюдений Бино над плотностью паров серной кислоты. Эта плотность, отнесенная к водороду, оказывается вдвое меньше той плотности, какую должна бы иметь серная кислота по своему частичному весу H^2SO^4, а именно, она должна была бы иметь плотность 49, а наблюденная плотность ее равна 24.5 (принимая плотность водорода = 1). Сверх того, Мариньяк сделал весьма замечательное наблюдение относительно перегонки серной кислоты; он показал, что в перегоняемой порции серной кислоты заключается меньше элементов воды, чем в той порции, которая остается от перегонки. Это объясняется весьма просто тем, что при перегонке серная кислота разлагается, но часть воды, происходящей чрез ее разложение, удерживается остальною массою серной кислоты, а потому в дестиллате получится

в действительности смесь серной кислоты с SO^3, т. е. дымящаяся серная кислота. Повторяя перегонку несколько раз над первою порцией дистиллата, можно получить довольно явственно дымящую серную кислоту. Можно составить себе убеждение в справедливости вышеприведенного объяснения перегонки серной кислоты еще и на основании того обстоятельства, что сама серная кислота H^2SO^4 не испаряется на воздухе, не имеет давления паров при обыкновенных и даже несколько возвышенных температурах, тогда как даже ртуть при этих температурах оказывает ясно наблюдаемое давление паров, хотя ртуть и представляет температуру кипения, весьма близкую к температуре перегонки серной кислоты. Таким образом, перегонка серной кислоты совершенно сходственна с перегонкой аммониакальных солей, например нашатыря, который, перегоняясь, также разлагается на элементы, из которых может при охлаждении вновь образоваться.

Очевидно, значит, что и при сгущении серной кислоты, когда мы думаем удалить из нее последние следы воды, мы удаляем и некоторое количество серного ангидрида, а потому не получаем в остатке гидрата H^2SO^4, а его смешение с небольшим количеством воды. Мариньяк показал, что при этом в действительности удерживается еще около $1^1/_2\%$ воды, что соответствует маловероятной формуле $H^2O12H^2SO^4$.[1] Таким образом, сгущенная кислота не есть собственно гидрат H^2SO^4, а содержит избыток воды. Для получения действительного, определенного гидрата H^2SO^4 должно сильно сгущенную и возможно чистую кислоту сильно охлаждать (лучше еще предварительно прибавить малое количество серного ангидрида, потому что H^2SO^4 с небольшой подмесью воды не замерзает даже при —80°). Серная кислота, содержащая $1^1/_2\%$ воды, застывает при —35°, а H^2SO^4 чистая — около 0°, а потому из сгущенной серной кислоты сперва кристаллизуется нормальная. Повторяя несколько раз замораживание и отливая незастывшую часть, можно получить чистый, **нормальный гидрат** H^2SO^4, который плавится при +10°. Замечательно, что несколько процентов воды, подмешанные к нему, значительно понижают температуру замерзания. Нормальная кислота H^2SO^4 при 0° имеет плотность 1.854, а при 24° — 1.834. Она не дымит при обыкновенной температуре, т. е. не выделяет ясных паров серного ангидрида, но при 40° уже отделяется из нее заметный дым, т. е. начинается разложение на SO^3, который улетучивается, и на H^2O, которая погло-

[1] То есть показывает, что есть неопределенное химическое соединение.

шается остальною массою серной кислоты, а потому в сухой атмосфере гидрат H^2SO^4 становится слабее, пока не получится с содержанием $1^1/_2\%$ воды. При 200° разложение значительнее, а при 338° совершается перегонка и первые порции дистиллата будут дымящей серною кислотою.

Описанные здесь наблюдения Мариньяка показывают разлагаемость H^2SO^4 на H^2O и SO^3 и имеют особый интерес, потому что относятся к телу, давно хорошо известному, и представляют замечательный пример диссоциации для соединения таких тел, как H^2O и SO^3. Здесь то же, что и для воды при некоторой возвышенной температуре: разложение наступает, несмотря на очевидно значительную связь входящих элементов. Поучительность этого примера распадения — то обстоятельство, что этого распадения долгое время и не подозревали, и то, что связь элементов здесь очень значительна, — все это позволяет думать, что во множестве других случаев мы будем иметь подобное же распадение.[1] Оттого-то все факты, сюда относящиеся, приобретают особый интерес. Потому-то и наблюдения Диттмара и Фаундлера, при всей их неполноте, заслуживают внимания. Они показали, что при понижении и возвышении давления разложение гидрата совершенно такое же, как и при нагревании в обыкновенных условиях. Диттмар производил отгонку при давлениях, изменяющихся от 30 до 2140 мм (ртутного столба) и нашел, что состав остатка почти не меняется, а именно, в нем он нашел от 99.2 до 98.2% нормального гидрата, хотя при 30 мм температура перегонки около 210°, а при 2140 мм она = 382°. При этом замечено важное для практики обстоятельство, что перегонка серной кислоты под давлением 2 атмосфер идет чрезвычайно спокойно. Фаундлер пропускал струю сухого воздуха чрез гидраты H^2SO^4, $H^2SO^4H^2O$, $H^2SO^42H^2O$ и т. д., при том при разных температурах, и столь долго, что остаток представлял постоянный состав, то есть до тех пор, пока вода более уже не выделяется. Состав остатка при разных температурах был разный, но перемена в нем

[1] Здесь не излишне заметить, что вообразимо подобное распадение и при переходе из твердого состояния в жидкое: часть вещества перейдет в жидкость — другая останется твердой, если и взято химически однородное вещество, точно так, как часть SO^3 из H^2SO^4 выделяется, а H^2O разбавляет остаток и остается при нем. Оттого, может быть, некоторые тела не могут быть легко получены в чистом виде. Кристаллизация еще не есть доказательство абсолютной чистоты. Не оттого ли замечаются неточности в законе Прута (гл. 6?). Растворение твердых тел в воде не есть ли более развитая форма того же явления? Можно представить себе, что растворенное тело и вода дают непрочное, неопределенное тело (таковы соединения с кристаллизационною водою), которое, нагреваясь, распадается и выделяет твердое тело (как здесь SO^3), — в растворе мы получаем воду и часть неизменившегося соединения. Поэтому пределом для растворов должны служить определенные соединения растворителя и растворенного тела. Такое же заключение вытекает из всего знакомства с растворами (ч. I, гл. 4). Вопросы этого рода давно обратившие на себя мое внимание, кажутся мне столь важными для всего плана химических знаний, что несмотря на несовершенство высказываемых мною предложений, считаю необходимым обратить на них внимание исследователей и потому в дальнейшем изложении возвращусь к ним еще раз, как делал то уже ранее.

не велика, так что в 100 частях остатка оставалось около 0.005 T частей воды, если T означает температуру. Так, при 98° в остатке было 0.5% воды, при 200° — 1.1% воды, при 240° — 1.2%, при 280° — 1.3%, при 300° — 1.5%, при 317° — 1.6% воды, и тогда происходила перегонка. Эти данные показывают, что остаток не имеет постоянства состава и что при высших температурах в нем больше воды, чем при низших, а это последнее указывает на то, что этот избыток воды происходит не от увеличения способности притягивать воду (при повышении температуры, напротив того, она легче выделяется от серной кислоты), а от разложения этого гидрата. Явление представляется яснее всего в следующем виде. Сперва имеем соединение H^2SO^4 с H^2O. Его нагреваем и пропускаем воздух: H^2SO^4 не летуча, а H^2O улетучивается, а потому в остатке должна содержаться вся H^2SO^4, а воздух должен удалять пары воды, потому что между H^2SO^4 и H^2O химическая связь столь же невелика, как и у других растворов. Высказанное справедливо, пока H^2SO^4 не разлагается. Если бы этот гидрат не разлагался, остаток должен бы иметь состав H^2SO^4. При обыкновенной температуре он таков и есть. Но если температуру возвысить до того, чтобы часть H^2SO^4 разложилась на H^2O и SO^3, тогда по истечении некоторого времени в жидкости будет некоторая доля трех тел H^2SO^4, H^2O и SO^3. Если H^2O много, то она будет уноситься воздухом, пока с уменьшением ее количества не начнется разложение, но когда оно начнется, будут уходить и пары SO^3, но они тотчас встретят пары H^2O и образуют H^2SO^4, если (при обыкновенном давлении) температура не достигла 317°, то есть той температуры, при которой SO^3 не соединяется уже с H^2O. Образовавшаяся в парах H^2SO^4, как тело нелетучее, тотчас падает обратно в жидкость, а потому перегонки тогда не будет, вес остатка не изменяется и в его составе останется более воды, чем при низшей температуре, то есть получится известное непрочное равновесие — сколько испаряется веществ, столько и будет сгущаться. Так, мне кажется, естественнее всего изъяснить эти сложные отношения. Это объяснение предполагает, 1) что H^2SO^4 не летуча, 2) что при обыкновенном давлении пары H^2O и SO^3 при 320° совершенно не соединяются между собою и не отделяют тепло и 3) что при температурах от 30 до 320° H^2SO^4 распадается уже на SO^3 и H^2O, расходуя притом известное количество тепла.

Заметим еще, что Гмелин и Гесс раньше Мариньяка наблюдали, что при медленной перегонке сгущенной серной кислоты получается в перегоне дымящая серная кислота, а в остатке скопляется водная кислота. Родилось даже предположение, что при этом $4H^2SO^4$ распадается на $H^2SO^4H^2O$ и $(H^2SO^4)^2SO^3$. Можно ожидать от дальнейшего исследования явлений распадения серной кислоты много интересных для химии подробных данных.

Относительно серной кислоты должно заметить, что она очищается от большинства подмесей перегонкою, если будут отброшены первые и последние порции перегонки. В первых будут окислы азота, HCl и т. п., а в последних — трудно летучие примеси. От окислов азота ее можно вполне освободить, нагревая с углем, который превращает их в улетучивающиеся газы, а от мышьяка очищается серная кислота нагреванием с перекисью марганца, а потом перегонкою. При этом MnO^2 окисляет весь мышьяк в нелетучую мышьяковую кислоту. Без предварительного окисления он остается отчасти в виде летучей мышьяковистой кислоты и может переходить в дестиллат. Можно также изгонять мышьяк, восстановляя сперва мышьяковую кислоту в мышьяковистую, а потом пропуская при нагревании хлористый водород. Он с As^2O^3 дает легко летучий $AsCl^3$, который тогда и улетучивается.

В сгущенном виде серная кислота носит в практике название **купоросного масла**, потому что получалась долгое время из железного купороса (как было описано на стр. 445) и потому что имеет маслообразный вид, переливается из одного сосуда в другой толстою, сравнительно малоподвижною струею, как большинство маслообразных веществ, и в этом отношении ясно отличается от таких жидкостей, как вода, спирт, эфир и тому подобных, представляющих гораздо большую подвижность частиц. Из свойств ее прежде всего должно обратить внимание на способность к образованию многих соединений. Мы знаем уже, что она соединяется с своим ангидридом и с сернокислыми солями щелочных металлов и образует при этом двусерносоли, знаем также, что она растворяется в воде и образует особые, более или менее постоянные соединения (ч. I, стр. 157), и вот об этих-то соединениях и водяных растворах считаем нужным сообщить еще некоторые сведения. При смешении серной кислоты с водою выделяется весьма значительное количество тепла. Когда 1 весовая часть серной кислоты H^2SO^4 соединяется с эквивалентным количеством воды (а именно, с 18 частями воды на 98 частей серной кислоты, т. е. на 1 г серной кислоты 0.184 г воды), то выделяется 65 единиц тепла, при соединении с 2 паями воды выделяется 95 единиц тепла, при соединении с 3 паями воды — 112 единиц тепла, при соединении с 4 — 122, при соединении с 10 и более паями воды — 148 единиц тепла. Таким образом, первый пай воды, присоединяющийся к 1 весовой части серной кислоты, выделяет 65 единиц тепла, второй — 30 единиц тепла, 3-й — 27 единиц тепла, 4-й — 10, 5-й — 8 единиц тепла, 10-й и следующие за ним паи, соединяясь с серной кислотой, не выделяют уже почти нисколько тепла. Некоторые из этих соединений могут быть получены и характеризованы, как более или менее определенные химические соединения, а между тем при простом смешении серной кислоты с водою не проявляется никаких признаков образования определенных химических соединений, то есть теплота выделяется и с 1, и с 2, и с n паев воды. В этом можно видеть подтверждение того заключения, которое выведено было нами при изучении растворов, а именно, что между определенными и неопределенными химическими соединениями нельзя провести какой-либо резкой границы. Можно представить себе смешение серной кислоты с водою следующим образом: серная кислота образует несколько определенных химических соединений с водою; образование этих соединений производит значительное отделение тепла. Образующиеся соединения, однако, не характе-

ризуются при обыкновенной температуре резкими физическими разностями и смешиваются между собой во всех возможных пропорциях, а потому нет возможности уловить образование некоторых отдельных определенных химических соединений. Нельзя против этого возразить ни тем, что вода, присоединяющаяся к гидрату серной кислоты, легко выделяется, потому что и самая вода гидрата H^2SO^4 при температуре кипения серной кислоты отделяется от ангидрида серной кислоты, нельзя возразить и тем, что этим новым гидратам серной кислоты не соответствует отдельных солей, потому что соединения сернокислых солей с основаниями (основные соли) и водою суть не что иное, как соли таких высших гидратов; например гипс $CaSO^42H^2O$ отвечает гидрату $H^2SO^42H^2O$, точно так, как глауберова соль отвечает гидрату $H^2SO^410H^2O$. В этом смысле нормальный гидрат серной кислоты становится ни чем иным, как более постоянным химическим соединением воды с серным ангидридом, отвечающим большинству солей серной кислоты, а потому, собственно говоря, должно сказать, как говорили это и прежде, что серный ангидрид SO^3 способен образовать разнообразные определенные химические соединения с водой, т. е. могут существовать соединения (H^2O) (SO^3) . Нормальная серная кислота, или гидрат, представляет соединение, в котором $m = n = 1$, дымящаяся серная кислота представляет такие соединения, в которых n меньше m, а растворы серной кислоты в воде содержат такие соединения, в которых n больше m. Ни для выделения тепла, ни для сжатия, сопровождающего образование этих разных гидратов, не замечается особо резкого перерыва, соответствующего нормальному гидрату. Если же мы будем рассматривать этот последний H^2SO^4, как исходный пункт для образования всех других соединений серного ангидрида с водою, то дымящуюся серную кислоту должно будет рассматривать как соединение этого гидрата с серным ангидридом и различные смешения этих соединений с нормальным гидратом, а водяные растворы — как различные соединения нормального гидрата с водою и взаимные их между собою смешения. Приводимая вслед за этим таблица выражает плотности различных смешений воды с нормальной серной кислотой, при этом не замечается особенно резких изменений в плотности, соответствующих определенным химическим соединениям. Плотность постоянно уменьшается по мере разбавления нормального гидрата водою. Судя по этому, и есть возможность, руководствуясь определением плотности, судить о содержании в водяном растворе нормальной серной кислоты. Сжатие,

происходящее при смешении этой последней с водою, достигает весьма значительной величины, а именно равно 10.5% при 0°, при смешении, содержащем около $H^2SO^4 2H^2O$.

Колич. гидрата H^2SO^4 в 100 ч. раствора	5	10	15	20	25	30
Удельный вес раствора при 0°	1.035	1.073	1.112	1.151	1.192	1.232
Изменение удельного веса на 10° Цельзия	0.002	0.003	0.004	0.005	0.006	

35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95	100
1.274	1.317	1.362	1.410	1.460	1.514	1.570	1.628	1.688	1.748	1.800	1.830	1.851	1.851
	0.007				0.008				0.009			0.0096	

Эти данные принадлежат Бино. Хотя они и недостаточно подробны, однако довольно согласны с новейшими данными. Так, например, по ним следует, что кислота с 88.2% H^2SO^4 по этой таблице должна иметь при 0° удельный вес 1.8255, а при 19°.5 удельный вес 1.8079. По наблюдениям Кремерса такая кислота имеет удельный вес 1.8075. Так как новые наблюдения менее полны, чем Бино, то мы и привели его данные. Для практических целей почерпаем из его же наблюдений таблицу для показаний ареометра Бомэ.

Градус Бомэ.	5	10	20	30	40	50	55	60	65
%H^2SO^4 при 0°	5.1	10.3	21.2	33.6	47.3	61.4	68.9	76.9	87.4
%H^2SO^4 при 15°	5.4	10.9	22.4	34.8	48.4	62.6	70.0	78.0	89.5

Мы говорили уже, что Мариньяк получил нормальный гидрат H^2SO^4, замораживая сгущенную серную кислоту, содержащую, судя по предыдущему, некоторый избыток воды (а именно, около $^1/_{12}$ доли пая воды на 1 пай нормального гидрата). Повторяя несколько раз замораживание крепкой серной кислоты, получили нормальную серную кислоту, имеющую при 0° удельный вес 1.854 и плавящуюся тогда при +10.5°. Впрочем, раз расплавленный этот гидрат не кристаллизуется даже при 0°, а только при гораздо большем понижении температуры или только при погружении кристалла серной кислоты, так что в этом состоянии он подобен до некоторой степени пресыщенным растворам, или воде, остающейся в жидком состоянии ниже 0°. При нагревании ее замечается довольно обильное выделение паров серного ангидрида, и температура кипения, т. е. разложения ее, соответствует 338°. Обыкновенная крепкая серная кислота в 66° Бомэ не застывает ранее —34° вследствие того, что содержит некоторый избыток воды. Кроме нормального гидрата H^2SO^4 известен еще **другой гидрат**, характеризующийся также способностью кристаллизоваться. Гидрат $H^2SO^4H^2O$ (84.48% нормального гидрата и 15.52% воды) кристаллизуется шестигранными призмами чрезвычайно легко, ранее 0°, а именно около +8°, при нагревании он разлагается при 210°, разложение кончается при 325°, когда из него получается наиболее сгущенная серная кислота. Упомянутый гидрат, как и нормальный, с избытком снега дает охлаждающую смесь, потому что легко

застывает и тем поглощает тепло. Образование гидрата $H^2SO^4H^2O$ всего вероятнее предположить при соединении нормальной серной кислоты с малым количеством воды; а между тем, как нормальная серная кислота, так и первый ее гидрат имеют высокую температуру плавления, а смешение нормальной серной кислоты с самым малым количеством воды имеет самую низкую температуру плавления. Значит, существует еще какой-то промежуточный гидрат, может быть имеющий состав $H^2O2H^2SO^4$, которого температура плавления чрезвычайно низка. Таким образом, в этом, как и в других явлениях растворения, мы встречаемся с целым рядом фактов, в настоящее время необъяснимых для нас, потому что мы не обладаем сколько-либо полными сведениями об явлениях растворения. Заметим еще, что по наблюдениям Юра при смешении H^2SO^4 с H^2O происходит наибольшее сжатие (= 10.5%), когда раствор имеет состав $H^2SO^42H^2O$ (= 73.13% нормального гидрата). Такой гидрат при 200° теряет 1 пай воды, но начинает его выделять при 170°. Если серная кислота находится во влажном воздухе, то она притягивает влагу до тех пор, пока на 1 часть H^2SO^4 не поглотится 15 частей H^2O.

Значительное отделение тепла, сопровождающее соединение воды, с серною кислотою, ведет к значительному повышению температуры при таком смешении, конечно, если смешение производится быстро. Оттого-то, если прибавлять к крепкой серной кислоте небольшое количество воды, то эта последняя может нагреться столь значительно, что вода закипает и образующиеся быстро пары могут выбросить часть жидкости. Этого не происходит, если, обратно, серную кислоту приливать к воде, потому что малое количество серной кислоты, попадающее на воду, хотя бы нагрелось, не будет испаряться и потому выбрасывания и быстрого образования паров не произойдет.

Таким образом, существует практическое правило, наблюдаемое на заводах и в лабораторной практике: не должно приливать воду к серной кислоте, а всегда обратно, должно прибавлять при смешении серную кислоту к воде. Наиболее высокая температура соответствует образованию гидрата, содержащего около 2 паев воды против нормального гидрата. Сродство серной кислоты к воде проявляется и в способности ее притягивать влагу воздуха. Оттого крепкая серная кислота на воздухе прибывает в весе. По той же причине серную кислоту употребляют, как мы говорили многократно, для высушивания, например, многих газов. Для этого иногда газ про-

пускают чрез вульфову склянку с серной кислотой, или чрез цилиндр, наполненный пемзой, смоченной серной кислотой. **Для высушивания** твердых тел и для испарения воды из растворов нередко под колокол ставят высушиваемое вещество и вместе с ним сосуд с серной кислотой, тогда пары, содержащиеся в колоколе, будут поглощаться серною кислотою, чрез что образуется сухая атмосфера, в которой высушивание будет продолжаться, и таким образом вся влага взятого вещества будет переходить к серной кислоте. Это явление еще ускоряется под колоколом воздушного насоса, потому что в безвоздушном пространстве испарение происходит скорее. Прибор, состоящий из сосуда с серною кислотою, поставленного в другой сосуд, могущий плотно закрываться, называется **эксикатором.** Для сушения в него и помещают высушиваемые предметы. Должно заметить, что серная кислота также хорошо поглощает пары спирта, эфира и многих углеводородов, а потому высушивание твердых предметов, смоченных этими веществами, также можно производить в эксикаторе. Серная кислота, оставленная на воздухе, притягивая влагу, увеличивается в весе и объеме, это продолжается до того, что объем серной кислоты увеличивается более, чем в два раза, а потому серную кислоту должно хранить в хорошо закупоренных сосудах, иначе она переливается через край.

Действуя (особенно при нагревании) на большинство **органических веществ,** содержащих водород и кислород, крепкая серная кислота очень часто **отнимает элементы воды,** находящиеся в них в виде водорода и кислорода. Так, крепкая серная кислота, действуя на спирт C^2H^6O, отнимает от него элементы воды и превращает его в маслородный газ C^2H^4. Подобным же образом действует она на дерево и другие растительные ткани, причем их обугливает. Если кусок дерева погрузить в крепкую серную кислоту, то он чернеет. Зависит это от того, что в дереве содержатся гидраты углерода (ч. I, стр. 551), они отдают серной кислоте водород и кислород в виде воды, чрез что и остается уголь, или черная масса, весьма им богатая. Например, разложение клетчатки может быть представлено так: $C^6H^{10}O^5$ распадается на C^6 и $5H^2O$, которые и соединяются с серной кислотой. Оттого и говорится, что серная кислота **обугливает** органические вещества. Если серная кислота хранится в открытом сосуде, то в нее попадает органическая пыль, носящаяся в воздухе, и оттого серная кислота чернеет. Если сохранять серную кислоту в склянке, закупоренной обыкновенной пробкой, то происходит то же самое: пробка обугливается, и кислота чернеет. Впрочем в такой почерневшей сер-

ной кислоте не происходит еще значительных химических изменений, и она пригодна для многих применений. Серная кислота, значительно разбавленная водою, не производит выше описанных явлений, что ясно показывает зависимость их образования от сродства крепкой серной кислоты к воде. Очевидно из предыдущего, что серная кислота должна действовать как сильный яд, когда она содержит мало воды, в очень же разбавленном состоянии она употребляется даже как удобрительное средство, и ею иногда обливают непосредственно поля, назначаемые для растений, а иногда и покрытые ими. Принятая же внутрь животного организма в весьма слабом растворе, она действует весьма мало, хотя крепкая составляет очень сильный яд, подобно тому, как уксусная кислота в очень крепком растворе ядовита, а в слабом — образует уксус, употребляемый в пищу.

Таким образом, первое химическое свойство серной кислоты состоит в ее способности жадно соединяться с водою. Вторую, наиболее важную особенность серной кислоты составляют ее явственные и весьма **энергические кислотные свойства**, с которыми нам приходилось знакомиться много раз, поэтому над этим предметом мы остановимся только с некоторых особенных сторон. Прежде всего напомним, что серная кислота образует с кальцием, стронцием и, особенно, с барием и свинцом мало растворимые соли, тогда как с большинством других металлов она образует более легко растворимые соли, способные, как и сама серная кислота, в большинстве случаев соединяться с водою в кристаллические соли. Заключая в своей частице 2 атома водорода, нормальная серная кислота может уже по одному этому образовать 2 рода солей: **средние и кислые**, которые она и производит весьма легко с щелочными металлами. С металлами щелочных земель, равно как и с большинством других металлов, кислые соли если и образуются, то с большим трудом, и образовавшиеся соли этого рода разлагаются водой. Но кроме нормальных кислых солей $RHSO^4$, серная кислота дает еще и другие роды кислых солей. Шульц получил целый ряд солей, имеющих состав: $RHSO^4H^2SO^4$, или для двуатомных металлов $RSO^43H^2SO^4$. Такие соли получены для K, Na, Ni, Ca, Ag, Mg, Mn. Для этого он растворял сернокислые соли в избытке серной кислоты и такой раствор нагревал до удаления избытка серной кислоты, при охлаждении масса застывала в кристаллические соли. Кислые соли $RHSO^4$ или для двуатомных металлов $RSO^4H^2SO^4$ для лития, свинца, серебра и магния также получены Шульцом и оказываются, подобно предыдущим солям,

разлагающимися действием воды. Если заметить сверх того, что Розе получил соль, имеющую состав $Na^2SO^4NaHSO^4$, что есть соль $Na^2S^2O^7 = Na^2SO^4SO^3$, и принять во внимание то, что сказано было относительно образования кислых солей при щелочных металлах, если припомнить сверх того, что SO^3 соединяется с разными количествами воды, то можно придти к тому заключению, что образование кислых солей серной кислоты представляет подобие с образованием различных ее гидратов, и все это тогда сводится на существование в серной кислоте и ее ангидриде способности образовать разнообразные кристаллические определенные соединения с водою, окислами и с солями серной кислоты.

Законы двойных разложений, примененные к серной кислоте, объясняют нам с весьма большою ясностью то действие, какое оказывает серная кислота на большинство солей других кислот, в особенности летучих. Мы знаем, что серная кислота вытесняет кислоты из солей азотной, угольной и разных других летучих кислот. Зависит это от того, по законам Бертолета, что при смешении серной кислоты с солью одной из названных кислот происходит *некоторое* количество свободной кислоты, содержащейся во взятой соли, т. е. часть водорода серной кислоты и часть металла взятой соли переменяются местами. Если при этом образующаяся кислота, вследствие своей летучести, будет удаляться, то равновесие после этого удаления нарушится и вновь образуется некоторое количество свободной кислоты, которая опять удалится и так далее, реакция пойдет до конца, пока вся летучая кислота не будет отделена, т. е. заменена в соли серной кислотою. Серная кислота, значит, **вытесняет** вышеназванные **кислоты** не вследствие того, что она обладает более значительным сродством к основаниям, но только вследствие своей малой летучести. И действительно, в водяном растворе серная кислота вытесняет мало растворимую борную кислоту из ее соединений, например из ее натровой соли или буры; так же вытесняет она и кремнезем из его соединений с основаниями. Но борный и кремневый ангидриды при накаливании разлагают сернокислые соли, вытесняя серный ангидрид SO^3, потому что менее летучи, чем элементы серного ангидрида и самой серной кислоты.

Для понимания существа тех реакций, которые происходят в вышеназванных двойных разложениях солей посредством серной кислоты, необходимо составить себе понятие о том, какое же количество серной кислоты вытесняет кислоту взятой соли, пока не происходит никакого выделения. Есть возможность определить это и тем с ясностью дока-

зать справедливость развитого в первой главе этого тома представления о ходе двойных соляных разложений. В 1869 г. копенгагенский ученый Томсен следующим образом определил величину разложения, происходящего при смешении серной кислоты с азотнонатровой солью и с хлористым натрием. Он определил сперва весьма точным образом количество тепла, развивающегося при взаимном действии серной кислоты с едким натром. Для этого были взяты весьма слабые растворы серной кислоты и едкого натра в воде, взяты были слабые растворы для того, чтобы разбавление водой и сродство к воде не производило уже значительного отделения тепла. Взяты были им такие растворы, что на NaHO содержалось 100 паев H^2O, — серная кислота была взята в виде раствора, содержащего H^2SO^4 и 200 паев H^2O. Если смешивались эти растворы в таком количестве, чтобы действовали пайные отношения кислоты и щелочи, то на 40 весовых частей едкого натра (что составляет его пай) должно было употребить 49 частей серной кислоты и тогда выделялось 15 689 единиц тепла. Если образовавшуюся среднюю сернонатровую соль смешать с n [1] паями серной кислоты, то при этом смешении поглощается некоторое количество тепла, а именно, количество поглощающегося тепла равно $\frac{n \cdot 1650}{n + 0.8}$. Это уже ясно показывает, что в растворах не образуется кислой сернонатровой соли, как и было упомянуто ранее.

Таким образом количество тепла, выделяющееся при действии едкого натра на серную кислоту, по отношению к 1 паю едкого натра может быть определено вышеприведенными данными. Точно такие же определения сделаны были и относительно соединения едкого натра с соляною и азотною кислотами. Пай едкого натра (принимая пай водорода = 1, взявши пайные количества в граммах), соединяясь с паем азотной кислоты, выделяет 13 617 единиц тепла, а увеличение количества азотной кислоты влечет на каждый пай поглощение тепла, равное 27 единицам; точно так же на пай едкого натра, соединяющегося с соляною кислотою, выделяется 13 740 единиц тепла, и на пай прибавленной сверх того соляной кислоты поглощает 32 единицы тепла. Таким образом, серная кислота выделяет немного более тепла, чем азотная и соляная, а именно, разность приблизительно равна 2000 единиц тепла на пай едкого натра. Впрочем, эта разность столь незначительна, что можно даже допустить для грубого понимания, что пай едкого натра (равно как и других оснований), реагируя с паем кислот серной, азотной и соляной, выделяет почти одинаковое количество единиц тепла, как это утвердили исследования Фавра и Зильбермана, Эндрюса и других.[2]

---

[1] Число n относится не к 98 г. серной кислоты, потому что пай едкого натра, или 40 г. насыщается не 98, а 49 частями серной кислоты, а потому n означает число половинных паев серной кислоты на 1 пай едкого натра. То же самое относится и ко всем дальнейшим соображениям.

[2] Пай, выраженный в граммах едкого кали, насыщаясь серной кислотой, выделяет около 16 000 единиц тепла, с азотной — 15 500, с соляной — 15 400, с уксусной — около 14 000 единиц тепла. Пай магнезии с этими же кислотами выделяет около 14 400, 12 800, 13 200, 12 300 единиц тепла. Окись цинка с этими же кислотами — 10 500, 8300, 8000, 7700. Окись меди — 7700, 6400, 6400, 5300 и так далее единиц тепла. Строго говоря, ни данное основание с различными кислотами, ни одна кислота с различными основаниями не выделяет одинакового количества тепла. Но, приблизительно, скорее можно думать, что данное количество основания

Определивши таким образом количество тепла, развивающегося от соединения едкого натра с тремя кислотами и от смешения образующихся солей с соответственными кислотами, Томсен смешивал какую-либо из трех средних солей с кислотами, в них не содержащимися; например, раствор сернонатровой соли, разбавленный значительным количеством воды, смешал с слабым раствором азотной кислоты и определял количество единиц тепла, при этом поглощающихся. Поглощение происходило, потому что взята была уже средняя соль, а смешение всех вышеназванных средних солей с кислотами производило поглощение тепла. Но количество поглощающегося тепла могло дать понятие о процессе, совершающемся при таком смешении, потому именно, что серная кислота, прибавленная к сернонатровой соли, поглощает значительное количество тепла, тогда как соляная и азотная при этом поглощают очень малое количество тепла. Смешивая пай сернонатровой соли с различным числом паев азотной кислоты, Томсен наблюдал, что при увеличении количества азотной кислоты возрастает все более и более количество поглощающегося тепла, а именно, когда на Na^2SO^4 было взято $2HNO^3$, то на пай едкого натра, заключающегося в сернонатровой соли, поглотилось 1752 единицы тепла. Когда было взято вдвое более азотной кислоты, — поглотилось 2026 единиц тепла, втрое более, — 2050 единиц тепла. Если бы разложение было полное и если бы не было разницы в количестве тепла, поглощающегося при смешении с избытком кислоты, то при полном разложении сернонатровой соли азотною кислотою должно было бы поглотиться 2072 единицы тепла. Точно то же замечается и при смешении сернонатровой соли с соляною кислотою. Если бы разложение было полное, то поглотилось бы 1949 единиц тепла, наибольшее же наблюденное поглощение равно было 1898 единицам тепла. Затем Томсен смешивал азотнонатровую соль и хлористый натрий с серною кислотою и при этом замечал выделение тепла, а именно, если пай азотнонатровой соли смешать с паем серной кислоты, то выделяется 288 единиц тепла; когда было взято 2 пая серной кислоты — выделилось 379 единиц тепла. Когда была взята поваренная соль и смешана с пайным количеством серной кислоты, то выделилось 244 единицы тепла; при смешении с 2 паями серной кислоты выделилось 336 единиц тепла. Чтобы на основании этих величин судить о количестве разложившихся солей при смешении их с серною кислотою,

---

с различными кислотами выделяет одинаковое количество тепла. Это количество тепла выражается, разумеется, весьма различными теплотными изменениями, т. е. в результате получается при этом различное повышение температуры, потому что пайные количества соответствуют различным весам вещества и оттого, хотя окись свинца с азотной кислотой выделяет почти то же количество тепла, какое выделяет эквивалентное ему количество окиси цинка, но так как пай цинка гораздо менее пая свинца, то выделяющееся тепло в соли цинка будет распределяться на меньший вес вещества, чем при образовании свинцовой соли и оттого при образовании первой получится высшая температура, чем при образовании второй соли. Повышение температуры, замечающееся при образовании солей, конечно, есть явление еще более сложное, а именно зависит не только от количества тепла, но и от теплоемкости, от участия воды в реакциях и от тому подобных условий. Числа, полученные Томсеном, разнятся от чисел Фавра, Зильбермана, Эндрюса и др., между прочим, потому, что Томсен брал очень разбавленные растворы, а вода, взятая в массе, должна разлагать соли, чему примеры мы уже видели не раз (см. гл. 13).

Томсен прилагает следующие соображения: «Рассмотрим, пишет он, сперва тот простой случай, при котором 1 пай азотной кислоты действует на пай сернонатровой соли, при чем обозначим чрез B натр, A — серную кислоту и A' — азотную кислоту, приняв, что X эквивалентов сернонатровой соли разложились. Тогда после разложения в растворе осталось следующее смешение: $(1-X)BA + XBA' + XA + (1-X)A'$.

«Количество тепла, развивающегося при этих реакциях, наиболее зависит от следующих влияний: 1) от разложения X паев соли BA, 2) от образования X паев соли BA', 3) от реакции X паев кислоты A на $1-X$ паев соли BA', 4) от реакции $1-X$ паев кислоты A' на X паев соли BA' и 5) от реакции X паев кислоты A на $1-X$ паев кислоты A'. Происшедшие теплотные изменения (Wärmetönung) выражаются следующею формулою:

$$(BA,\ A') = X[(B,\ A') - (B,\ A)] + [(1-X)BA,\ XA] + [XBA'(1-X)A'] + [(1-X)A' \cdot XA].^1$$

Выше указано определение всех необходимых для этой формулы данных, за исключением только того количества тепла, которое выражается последним членом предыдущего уравнения, а именно отделяющегося при действии азотной кислоты на серную в слабых растворах. Но это количество столь мало, что его нельзя с точностью измерить, а потому им можно пренебречь. Затем остается три члена во второй части предыдущего уравнения: первый из них содержит разность отделения тепла при насыщении натра азотной и серной кислотой, второй член содержит количество тепла, отделяющегося при действии серной кислоты на сернонатровую соль, третий член содержит отделение тепла, происходящее при действии азотной кислоты на азотнонатровую соль. Этот член составляет дробь от — 35 единиц тепла и оттого очень мал относительно других членов, им также можно пренебречь. Поэтому остаются только два члена в предыдущей формуле, и таким образом эта формула должна быть выражена так: $-1752 = X\,2072 - \frac{X\,1650}{(X+0.8)\,1-(X)}$, потому что при действии 1 пая азотной кислоты на 1 пай сернонатровой соли, поглощается (—) 1752 единицы тепла, как было сказано выше. Разрешая это уравнение, находим, что X весьма близок к $^2/_3$. Подставляя эту величину на место X, получим в сумме 1772, что весьма близко к наблюденному числу 1752. Точно такое же и столь же близкое решение получается и для соляной кислоты, когда подставим для нее ту же самую дробь на место X. Таким образом из предыдущего вытекает: а) когда эквивалентные количества натра, азотной и серной кислот реагируют друг на друга в водяном растворе, то $^2/_3$ натра соединяется с азотной кислотой и только $^1/_3$ с серною; б) деление основания между обеими кислотами совершенно одинаково, взять ли натр в виде серной или азотной соли; с) поэтому азотная кислота имеет вдвое большее стремление соединиться с основанием, чем серная, и потому мокрым путем она более сильная кислота, чем последняя.

«Необходимо иметь, поэтому, выражение, обозначающее стремление кислоты к насыщению основания. Это понятие нельзя выразить словом

[1] Обозначение, при этом употребленное, весьма понятно. Так, например, BA означает сернонатровую соль, A' выражает азотную кислоту, следовательно, выражение $(BA,\ A')$ выражает количество тепла, отделяющегося при смешении азотной кислоты с сернонатровой солью, именно пай с паем; выражение $[XBA'\ (1-X)A']$, означает количество тепла, выделяющееся при смешении X паев азотнонатровой соли с $1-X$ паев азотной кислоты и так далее.

сродство, потому что под этим названием чаще всего обозначается та сила, которую нужно преодолеть, чтобы разложить вещество на его составные части. Эту силу должно измерять поэтому количеством работы или тепла, употребленного для разложения вещества. Вышеприведенное явление совершенно другого рода», — и Томсен вводит для обозначения его название «жадность» (Avidität), которым обозначает стремление кислоты к нейтрализации. «Поэтому жадность азотной кислоты относительно натра вдвое больше жадности серной кислоты. Точно такой же результат получается и для соляной кислоты, так что и ее жадность относительно натра вдвое больше жадности серной кислоты. Опыты, произведенные с другими кислотами, показали, что ни одна из исследуемых кислот не имеет столь большой жадности, как соляная и азотная; — некоторые имеют жадность больше, чем серная кислота, другие меньше, для иных кислот жадность = 0». Читателям, конечно, ясно, что путь, избранный Томсеном, заслуживает разработки, потому что результаты его касаются важных вопросов химии, но найденным до сих пор выводам Томсена еще нельзя приписать полной достоверности, потому что в самом способе исследования видна сложность, требующая особо точных и проверенных наблюдений.

Реакции серной кислоты в отношении к органическим веществам определяются чаще всего ее кислотным характером. Действие ее на спирты совершенно сходно с действием на щелочи, потому что спирты, подобно щелочам, реагируют с кислотами. Обыкновенная частица спирта с частицею серной кислоты выделяет воду и дает *кислый* эфир (но никогда не сразу средний, и этот последний образуется редко), то есть происходит эфирное соединение, соответствующее кислым солям, то есть если спирт имеет состав $R(HO)^n$, то происходит эфир состава $R(HO)^{n-1}SO^4H$. Такое соединение образуется не только для таких одноатомных спиртов, каков, например, обыкновенный спирт (ч. I, стр. 538), но и для всяких многоатомных спиртов, например, для глицерина (ч. I, стр. 539), сахаристых веществ (ч. I, стр. 550), фенола (ч. I, стр. 554) и т. п. В воде, выделяющейся при этой реакции, выбывает один из двух паев водорода, находящихся в серной кислоте, и потому получающееся вещество обладает свойствами одноосновной кислоты. Так, например, при действии на обыкновенный спирт C^2H^5OH серная кислота H^2SO^4 дает воду и, так называемую, серновинную кислоту $C^2H^5HSO^4$, т. е. серную кислоту, в которой 1 пай водорода замещен остатком этилового спирта C^2H^5. Такие кислоты называются обыкновенно **сернокислотами**, например серновинная $C^2H^5HSO^4$, серноглицериновая $C^3H^5(HO)^2HSO^4$ и т. д. Во всех таких кислотах содержится от серной кислоты остаток HSO^4, который в спирте заменяет один водяной остаток, то есть в одном водяном остатке спирта водород заменяется группой SO^3H, заключающейся в серной кислоте. Так, из C^2H^5OH происходит $C^2H^5OSO^3H$ — серновинная кислота. В реакцию с серной кислотой обыкновенно вступает только часть спирта и часть взятой серной кислоты, а потому сернокислоты получаются в смеси с спиртом и серной кислотой. Они отделяются от серной кислоты весьма легко, потому что баритовые соли спиртовых сернокислот растворимы в воде, тогда как спирты не дают солей с баритом, а серная кислота дает нерастворимую соль. Весьма важно заметить, что многоатомные спирты, такие, например, как глицерин $C^3H^5(OH)^3$ дают с серной кислотой также сернокислоту, следовательно, представляют в этом отношении явственное различие с многоатомными минеральными основаниями, каковы, например, гидраты магния, бария, кальция и тому подобных, образующими с серной кислотой только средние соли.

Органические сернокислоты образуются не только при действии спиртов, но и при посредстве всяких других углеродистых соединений. Это яснее всего видно из того, что большинство непредельных углеродистых водородов прямо с серной кислотой дают особый класс кислот, который обыкновенно называют **сульфокислотами**; так, например, бензин C^6H^6 образует сульфобензиновую кислоту $C^6H^5HSO^3$, причем также выделяется вода, для образования которой кислород в этом случае несомненно уже берется от серной кислоты, потому что в продукте заключается меньше кислорода, чем в серной кислоте. По этим кислотам очевидно, что в органических соединениях водород способен заменяться группой HSO^3, как он заменяется Cl, NO^2 и другими. Образование таких сульфокислот ясно показывает, что они отвечают не серной кислоте, в которой часть водорода замещена углеводородным остатком, а углеродистому водороду, в котором часть водорода замещена остатком серной кислоты HSO^3.[1] Так, сульфобензиновая кислота представляет соединение бензинового остатка C^6H^5 с остатком серной кислоты SO^2OH, в котором находится еще водяной остаток, бывший в серной кислоте, и поэтому продукт соединения имеет свойство кислоты. В этом смысле действие серной кислоты на большинство органических веществ представляет много сходного с действием на них азотной кислоты, которая точно так же превращает эти соединения в нитросоединения, причем водород заменяется остатком азотной кислоты NO^2, но этот остаток не заключает в себе водяного остатка и потому нитросоединения не имеют кислотного характера. Этот параллелизм подтверждается еще и тем, что вещества, дающие легко нитросоединения, обыкновенно легко образуют и сульфокислоты. Сульфокислоты, как и серноспиртовые кислоты дают растворимые баритовые соли, а потому легко очищаются от серной кислоты. Они растворимы в воде, нелетучи, при перегонке дают SO^2 (а водяной остаток, бывший в соединении с SO^2, остается с углеводородною группою, так из сульфобензиновой кислоты получается фенол C^6H^5OH) и очень энергичны, потому что действующий на них водород таков же, как и в самой серной кислоте. Заметим здесь еще разность сульфокислот от серноспиртовых кислот. Первые трудно дают обратно серную кислоту, вторые легко. Так, серновинная кислота, нагретая с избытком воды, дает обратно спирт и серную кислоту. Это станет понятным из следующего представления. Оба эти рода кислот происходят чрез замену водорода сульфоксилом, т. е. SO^3H, но при образовании сернокислот SO^3H заменяет водород водяного остатка, находящегося в спирте, тогда как при образовании сульфокислот SO^3H заменяет водород углеродистого водорода. В первом случае группа SO^3H связана с остальной массою вещества кислородом, ибо и H, который она заменила, связан с остальною массою кислородом, а во втором случае та же группа заменяет водород, соединенный с углеродом, а этот последний гораздо менее подвижен, как мы знаем, чем водород воды, а потому и SO^3H, ставший на его место, мало подвижен. Это различие ясно проявляется в существовании двух кислот состава $SO^4C^2H^6$. Одна вышеупомянутая есть спирт C^2H^5OH, в котором водород водяного остатка заменен сульфоксилом $C^2H^5OSO^3H$, а другая представляет спирт, в котором 1 пай водорода в этиле C^2H^5 замещен сульфоксилом, т. е. $C^2H^4(SO^3H)OH$. Эта последняя называется исетионовою кислотою. Она прочнее серновинной. Не

[1] Эту реакцию образования сульфокислот можно представить себе также чрез замещение одного водяного остатка в серной кислоте углеводородным остатком.

вдаваясь в подробности, касающиеся этих интересных органических соединений, заметим о них, однако, еще следующее. Подобно тому, как в углеродистых соединениях можно заменить один или несколько паев водорода хлором, NO^2, OH, CO^2H и другими остатками кислот, так точно можно в них заменять один или несколько паев водорода и остатком серной кислоты SO^3H. Основность кислот, происходящих чрез такое замещение, определяется числом взошедших остатков. Так, болотному газу отвечают CH^3SO^3H — одноосновная кислота, $CH^2(SO^3H)^2$ — двуосновная кислота и т. п., совершенно так же, как и основность настоящих углеродистых кислот определяется числом остатков CO^2H, взошедших на место водорода. Если водород заменяется SO^3H, то это = присоединению SO^3, точно так, как замена $H - CO^2O$ = присоединению CO^2, а потому ангидрид двуосновной кислоты (CO^2 или SO^3), присоединенный к углеводородному веществу, делает его кислотою, а именно превращает 1 пай его водорода в способный прямо замещаться металлами. Но CO^2 не присоединяется прямо к углеводородам, тогда как SO^3 может прямо присоединяться, а именно к непредельным углеводородам. Так, из $C^6H^6 + SO^3$ образуется сульфобензиновая кислота $C^6H^5SO^3H$. Это есть один из общих способов образования подобных кислот. Вот другой очень замечательный. Сернистощелочные соли, например K^2SO^3, при нагревании с галоидными продуктами металепсии дают галоидную соль и соль сульфокислоты. Так, болотному газу CH^4 отвечает CH^3J, он с раствором K^2SO^3 при 100° дает KJ и CH^3SO^3K, то есть соль сильфометиловой кислоты. Это показывает, что сульфокислоты также могут быть отнесены к сернистой кислоте и что между серной и сернистой кислотой существует связь, которая ясно проявляется здесь в образовании из них обеих одного продукта. Об этом предмете мы будем говорить еще раз в конце этой главы.

Выше мы упоминали о реакциях серной кислоты, основанных на способности ее вступать в соединения с водой, и на свойстве ее с металлами и металлическими соединениями давать солеобразные вещества, то есть зависящие от способности вступать в замещения. Теперь же нам остается напомнить те реакции серной кислоты, которые основаны на ее способности разлагаться. Заключая довольно значительное количество кислорода, серная кислота представляет, однако, вещество сравнительно прочное и в большинстве случаев не действующее окислительно. Но, впрочем, немало есть и таких реакций, когда серная кислота действует именно последним образом, при этом она раскисляется, образуя сернистый газ и воду, а своим кислородом действует окислительно. Так, серная кислота действует, например, на уголь, медь, ртуть, серебро и другие, неспособные выделить из нее непосредственно водород. При нагревании *крепкой* серной кислоты с этими веществами, происходит ее разложение: металл окисляется на счет серной кислоты, а эта последняя раскисляется в сернистый газ; чрез окисление металла образуются основные окиси, действующие на новое количество серной кислоты и образующие с ним соль,

так что в результате действия серной кислоты на указанные металлы не будет выделения водорода, а происходит выделение сернистого газа. Подобным же образом действуют на серную кислоту и многие органические вещества, и самая сера.

Разложение серной кислоты под влиянием тех условий, при которых SO^2 сама распадается, будет сходно с реакциями этой последней, а потому при деятельном, раскислении она может дать и серу, и сернистый водород, но такие реакции редки, и потому мы над ними не останавливаемся.

Что касается до **применения серной кислоты** в практике, то многие виды его нам уже известны. Наибольшие массы употребляются в содовом производстве для реакции с поваренной солью, для приготовления из соответственных солей азотной, соляной и других летучих кислот, для приготовления серноаммиачной соли, квасцов, купоросов и других солей серной кислоты, для обработки костяной золы при получении фосфора, для растворения металлов, например серебра, при отделении его от золота, для чистки металлов от ржавчины и т. п. Большие количества купоросного масла идут также для обработки органических веществ: его употребляют при добыче из сала стеарина или стеариновой кислоты, для очищения керосина и разных растительных масел, для очищения крапа или марены, для растворения индиго или кубовой краски и других красильных веществ, для превращения бумаги в растительный пергамент, для получения эфира из спирта, для приготовления разных искусственных духов из сивушного масла, для извлечения растительных кислот: щавелевой, винной, лимонной, для превращения небродящих крахмалистых веществ в бродящую глюкозу и во множестве других производств. Едва найдется другое искусственно добываемое вещество, столь часто применяемое в технике, как серная кислота; где нет заводов для ее добывания — немыслимо выгодное производство многих других веществ, имеющих важное техническое значение. Там, где техническая деятельность развита, там потребляется и много серной кислоты; серная кислота, сода и известь — суть важнейшие из искусственно добываемых деятелей, применяемых на заводах.

Итак, мы видели ряд нормальных кислот серы: H^2SO^2, H^2SO^3, H^2SO^3S и H^2SO^4. Все они могут быть представлены соответствующими нормальному, т. е. наиболее прочному, чаще получаемому соединению серы с водородом H^2S, как кислоты хлора отвечают HCl. Те, к которым мы теперь перейдем, соответствуют многосернистому водороду H^2S^2, H^2S^3, H^2S^4, H^2S^5,— их называют **тионовыми кислотами**; они, как и многосерни-

стый водород, легко во многих случаях выделяют серу. В этом отношении они сходны с серноватистою кислотою. Но в этой последней только три кислорода, а потому второй пай заключающейся в ней серы можно считать соответствующим четвертому паю кислорода серной кислоты, тогда как в тионовых кислотах на H^2S'' заключается O^6, т. е. более кислорода, чем даже в серной кислоте. Это — их особенность, на первый раз прямо выделяющая их из ряда других кислот серы.

Нет поэтому никакого, повидимому, повода считать их соответственными нормальными кислотами, сумма серы и кислорода в них более, чем в нормальных кислотах серы. Нельзя достигнуть такого результата даже тогда, когда допустить в тионовых соединениях содержание конституционной воды, не означенной в общей их формуле. Так, если для тритионовой кислоты $H^2S^3O^6$ принять состав $H^4S^3O^7$, или $H^6S^3O^8$, или $S^3H^8O^9$, то все-таки получаются формулы, неделимые нацело и неподходящие к составу нормальных соединений серы. Вероятнее уже будет считать тионовые кислоты составленными подобно нордгаузенской кислоте, с заменой $SO^3 — SO^2$ и с замещением части $O — S$, например $H^2S^2O^6 = H^2SO^4SO^2$, $H^2S^3O^6$ принять за $H^2SO^4SO^2S$ (с заменой $O — S$), но этого предположения недостаточно уже для $H^2S^4O^6$ и на него нет права по недостатку данных, указывающих на подобное строение тионовых кислот. Поэтому вероятнее всего допустить, пока нет поводов признать другого их строения, что тионовые кислоты суть окисленные производные многосернистого H^2S^2, H^2S^3 водорода. Вот первый относящийся сюда вывод. Но отчего здесь являются кислоты с O^6 и притом все такого состава, тогда как между нормальными кислотами нет H^2SO^6? Отвечать с положительностью ныне, повидимому, невозможно (оттого нет даже по сих пор попыток разрешить этот вопрос), между прочим, конечно, и потому, что самые тионовые кислоты мало прочны и все они, и их производные мало изучены. Эт тем затруднительнее, что все хорошо известные высшие кислоты содержат только 4 пая кислорода: $HClO^4$, $HMnO^4$, H^2SO^4, H^2CrO^4, H^3PO^4 и т. д. Заметим однако, что в этих — 1 атом кислотного элемента Cl, Mn, S, Cr, P, тогда как в тионовых кислотах 2...5 атомов серы. Такое обстоятельство стоит, вероятно, в связи с значительным содержанием кислорода. Так, в нордгаузенской кислоте $H^2S^2O^7$, в $H^2Cr^2O^7$, в $H^4P^2O^7$ и тому подобных заключается уже более кислорода, но в них и более одного атома S, Cr, P. Точно так угольную кислоту можно представить, как H^4CO^4, которая с потерей воды дает H^2CO^3. В ней, значит, тоже удерживается на C не более O^4; а есть не мало органических кислот, содержащих C'' и более O^4. Притом, если мы обратим внимание даже на простейшую из сложных углеродных кислот, т. е. на щавелевую $C^2H^2O^4$, то увидим, что состав ее = два раза взятому составу углекислоты CH^2O^3 без H^2O и без кислорода. Так и дитионовая кислота $H^2S^2O^6$ равна два раза взятому составу серной кислоты H^2SO^4, без воды и кислорода: $H^2S^2O^6 = 2H^2SO^4 — H^2O — O$. Попытаемся же вывести состав тионовых кислот на подобие состава органических. Если допустить, что из CH^4 происходит чрез замену $H — CH^3$ другие предельные углеводороды, например $CH^3CH^3 = C^2H^6$, то точно также должно принять, что из SH^2 должны происходить чрез замену $H — HS$ другие сероводороды: $SHSH = H^2S^2$, $SHSSH = H^2S^3$, что и объясняет образование многосернистых водородов. А если так, то образование тионовых

кислот можно уподобить образованию сложных органических кислот. Эти последние происходят из углеводородов, заменяя в них водород карбоксилом, т. е. остатком углекислоты $CH^2O^3 - HO = CHO^2$. Также можно представить и образование кислот серы. Сере соответствуют предельные сероводороды, по крайней мере H^2S, H^2S^2, H^2S^3. Остаток серной кислоты, соответствующий карбоксилу, или сульфоксил $SH^2O^4 - HO = SHO^3$, действительно, оказывает то же действие, как карбоксил, например бензину C^6H^6 соответствуют одноосновные кислоты $C^6H^5(CHO^2)$ (бензойная) и $C^6H^5(SHO^3)$ (сульфобензиновая) и двуосновные $C^6H^4(CHO^2)^2$ (фталевая) и $C^6H^4(SHO^3)^2$ (двусульфобензиновая). Потому предельным сероводородам должны отвечать кислоты: для SH^2 кислоты: $SH(SHO^3) = H^2S^2O^3$ (серноватистая) и $S(SHO^3)^2 = H^2S^3O^6$ (тритионовая), для S^2H^2 кислоты $S^2H(SHO^2) = H^2S^3O^3$ (неизвестна) и $S^2(SHO^3)^2 = H^2S^4O^6$ (тетратионовая), для S^3H^2 кислоты $S^3H(SHO^3)$ и $S^3(SHO^3)^2 = H^2S^5O^6$ (пентатионовая). Это представление можно выразить и по отношению к серной кислоте, считая в последней два водяных остатка: серная кислота есть $SO^2(HO)HO$, серноватистая SO^2HOHS, тритионовая $(SO^2HO)^2S$, тетратионовая $(SO^2HO)^2S^2$, пентатионовая $(SO^2HO)^2S^3$. При этом некоторые реакции понимаются очень ясно. Иод не действует на водород серной кислоты, потому что не реагирует прямо с водородом водяного остатка, заключающегося в кислотах таких, как серная, но с водородом сероводорода он реагирует даже прямо, причем соединяется с ним, тем более реагирует он с металлами, заменившими этот водород. В серноватистой кислоте находится остаток сероводорода или такой же водород (связанный, если угодно, с серой) как и в сероводороде, оттого немудрено, что иод реагирует с серноватистонатровою солью и при том образует тетратионовую соль. SO^2HOHS с отнятием H дает остаток, который тотчас соединяется с другим таким же остатком, образуя тетратионовую соль $(SO^2HO)^2S^2$. При изложенном воззрении на строение тионовых солей становится понятным и то обстоятельство, что все тионовые кислоты, как серноватистая кислота, дают легко серу и сернистые металлы, за исключением одной дитионовой кислоты $H^2S^2O^6$, которая, судя по предыдущему, и выдается из ряда прочих тионовых кислот. Дитионовая кислота относится к серной точно так, как щавелевая к угольной. Щавелевая кислота есть двукарбоксил $(CHO^2)^2 = C^2H^2O^4$, точно как дитионовая кислота есть двусульфоксил $(SHO^3)^2 = S^2H^2O^6$. Щавелевая при накаливании разлагается на угольную кислоту и CO, дитионовая — на серную и SO^2, а SO^2 стоит к SO^3 в таком же отношении, как CO к CO^2. Заметим еще, что высказанным здесь представлением ясно объясняется и тот факт, что тионовые кислоты во многих случаях легко дают серную кислоту, как органические кислоты угольную. Становится при этом понятна и та замечательная особенность тионовых кислот, что соли их легко растворимы, хотя соли H^2SO^3, H^2SO^4, H^2S трудно растворяются, они подобны сульфосолям. Словом, по этим соображениям, тионовые кислоты в ряду серы занимают то же место, какое принадлежит органическим кислотам в ряду соединений углерода, они суть дисульфокислоты, подобно тому, как известны для углерода многие дикарбоксиловые кислоты, например $CH^2(CO^2H)^2$, $C^6H^4(CO^2H)^2$.

Мы видели (стр. 467), что соли сульфокислот получаются из сернистощелочных солей KSO^3K при действии на них RJ, RCl, следовательно для получения солей дисульфокислот $S''(SO^3K)^2$ должно взять $S''Cl^2$ и действовать на $(KSO^3K)^2$, произойдет 2KCl и $S''(SO^3K)^2$. Хлористые соединения такого типа известны, например SCl^2, S^2Cl^2 (см. следующую главу), а потому при посредстве их и можно ожидать образования тионовых кислот, если они не вступят в более полную реакцию, например, S^2Cl^2 с KSO^3K может дать $2KCl + S^3O^3$, а эта последняя распадается на

S и SO^2. Если соображения, высказываемые здесь, верны, то можно надеяться достигнуть и другими способами рациональных приемов получения тионовых кислот, исходя от соединений, отвечающих H^2SO^4 и H^2S.[1]

Тионовых кислот известно четыре, и они получили названия по числу паев серы, в них заключающихся: дитионовая $H^2S^2O^6$, тритионовая $H^2S^3O^6$, тетратионовая $H^2S^4O^6$ и пентатионовая $H^2S^5O^6$.

Самым малым содержанием серы отличается **дитионовая кислота**, называемая также серноватою кислотою, потому что в ее воображаемом ангидриде S^2O^5 более кислорода, чем в сернистом SO^2 или S^2O^4 и менее, чем в серном ангидриде SO^3 или S^2O^6. Тионовой кислоты с 1 паем серы неизвестно. Если бы эта последняя существовала, то серная кислота не была бы высшею степенью окисления, а ею была бы эта монотионовая кислота. Дитионовая кислота $H^2S^2O^6$, открытая Гей-Люссаком и Вельтером, известна в виде солей и гидрата, но не в виде ангидрида. Обыкновеннейший способ приготовления дитионовой соли состоит в действии мелкораздробленной перекиси марганца на раствор сернистой кислоты. При взбалтывании запах последней исчезает, и тогда в растворе находится уже марганцовистая соль описываемой кислоты: $MnO^2 + 2SO^2 = MnS^2O^6$. Если при этом температура возвысится, то полученная марганцовистая соль распадается на сернистый газ и серномарганцовую соль $MnSO^4$. Обыкновенно вследствие этого в растворе получается смесь марганцовистых солей серной и дитионовой кислот. Соль MnS^2O^6 весьма легко растворима в воде, трудно кристаллизуется и служит обыкновенно для приготовления других солей той же кислоты, преимущественно баритовой соли, растворимой в воде, хорошо кристаллизующейся и содержащей $BaS^2O^62H^2O$. Для получения смешивают раствор марганцовистой соли с раствором едкого барита, причем получается осадок гидрата закиси марганца. Тогда и вся серномарганцовая соль также разлагается, потому что едкий барит выделяет из нее в осадке как элементы закиси марганца, так и элементы серной кислоты. Таким образом в растворе получается только одна дитионовобаритовая соль, если едкий барит не будет прибавлен в избытке, а это последнее можно легко узнать посредством реактивной бумажки, если же это и случится, то стоит только пропустить в раствор углекислый газ, и едкий барит осядет весь из рас-

[1] Заметим еще, что высказанное здесь объясняет существование S^3Cl^2, S^2Cl, как продуктов металепсии SH^2 и S^2H^2, заставляет думать, что высшие степени соединения с хлором будут непрочны, как действительно и наблюдается, с чем познакомимся в следующей главе.

твора. Выделив полученную в растворе соль в кристаллическом состоянии, от чего она еще более очищается, а потом растворив в воде, разлагают ее потребным для разложения количеством серной кислоты. Тогда остается в растворе дитионовая кислота $H^2S^2O^6$, а сернобаритовая соль осаждается. Все эти разложения суть простые примеры соляных разложений, совершающихся по законам Бертолета. Сгущая полученный раствор под колоколом воздушного насоса, можно получить жидкость, имеющую удельный вес 1.347; но при этом в ней содержится еще вода, а при дальнейшем испарении кислота разлагается на серную кислоту и сернистый газ: $H^2S^2O^6 = H^2SO^4 + SO^2$. То же самое разложение совершается при слабом нагревании даже и при более значительном разбавлении водою. Как все тионовые кислоты, дитионовая кислота подвергается действию окисляющих веществ, переходя в серную кислоту. Накаливания, даже весьма слабого, ни одна соль дитионовой кислоты не выдерживает, выделяя тогда сернистый газ: $K^2S^2O^6 = K^2SO^4 + SO^2$. Все соли, однако, постоянны при обыкновенной температуре, щелочные соли имеют среднюю реакцию (что указывает на энергичность кислоты), растворимы в воде и в этом отношении представляют сходство с солями азотной кислоты. Последнее обстоятельство зависит, вероятно, от сходства атомного состава дитионовой и азотной кислот и их солей. Так их ангидриды суть N^2O^5 и S^2O^5, их баритовые соли BaN^2O^6 и BaS^2O^6, но для одноатомных металлов признают разность: KNO^3 и $K^2S^2O^6$, хотя последняя формула и делима пополам и нацело. Чтобы выставить ту аналогию, которая существует между азотной и дитионовой кислотами, стоит разделить пополам формулу дитионовой кислоты, этим аналогия будет выставлена совершенно ясно. В самом деле, $H^2S^2O^6 = 2HSO^3$, что и соответствует HNO^3. Когда дело идет о таких солях, как известковая или баритовая, то аналогия очевидна и при употреблении обыкновенной формулы, потому, например, что состав азотнобаритовой соли BaN^2O^6 будет как раз соответствовать составу дитионовобаритовой соли BaS^2O^6. Было бы чрезвычайно важно изучить отношения в кристаллических формах различных солей дитионовой и азотной кислот, чтобы решить вопрос о сходстве элементарных составов или их различии. В настоящее время, когда вес частицы дитионовых соединений нам не известен, мы только по аналогии с другими тионовыми кислотами изображаем дитионовую кислоту, как двуосновную, а подлинных на то поводов нет. Так, кислых солей HKS^2O^6 она не дает, а этим свойством прежде всего отличаются двуосновные

кислоты. Притом все они (угольная, серная, щавелевая) дают хотя некоторые нерастворимые соли, а дитионовая, как одноосновная азотная кислота, не дает ни кислых, ни нерастворимых солей.[1] Впрочем, и в других тионовых кислотах виден этот характер, так что ныне нет положительных поводов считать дитионовую кислоту за одноосновную, хотя и желательно было бы получить доказательства двуосновности дитионовой кислоты, изучив разные ее производные. Для получения щелочных солей дитионовой кислоты можно брать также растворы сернистощелочных солей и кипятить с мелкораздробленною перекисью марганца. По наблюдениям Желиса, гидрат окиси железа, разболтанный в воде, при пропускании сернистого газа растворяется, образуя соль окиси темнокрасного цвета; при стоянии он обесцвечивается, образуя две соли закиси, сернистой и диотиновой кислот: $Fe^2(SO^3)^3 = FeSO^3 + FeS^2O^6$.

Ланглуа в сороковых годах получил особую тионовую соль, нагревая до 60° крепкий раствор кислой сернистокалиевой соли с серным цветом до тех пор, пока не исчезло желтое окрашивание, происшедшее сперва при растворении серы. При охлаждении выделилась часть серы и кристаллы соли, отчасти смешанной с сернокалиевою солью. Растворяя в малом количестве воды, легко было получить чистые кристаллы, которые оказались содержащими $K^2S^3O^6$. Должно напомнить, что средние сернистощелочные соли при нагревании с серою дают соли серноватистой кислоты; кислые же дают описываемые теперь соли **тритионовой кислоты.** Процесс образования в точности здесь не известен, потому что не изучены вещества, образующиеся одновременно с тритионовою солью. Но так как соль серной кислоты несомненно наблюдена, то должно обратить внимание на то обстоятельство, что состав кислой сернистой соли соответствует как раз смеси тритионовой и серной солей:[2] $4KHSO^3 = K^2SO^4 + K^2S^3O^6 + 2H^2O$. Известно затем, что серноватистые соли при действии сернистой кислоты дают серу и тритионовую кислоту, как показал Плесси: $2K^2S^2O^3 + 3SO^2 = 2K^2S^3O^6 + S$. Этим даже пользуются для приготовления тритионовой кислоты. Смесь $KHSO^3$ с $K^2S^2O^3$ дает

[1] Это объясняется вышеприведенным предположением, по которому дитионовая есть дисульфокислота, потому что все известные дисульфокислоты дают растворимые соли бария и т. п.

[2] Так объясняют обыкновенно (Сентпьер) происхождение тритионовых солей. По нашему представлению о строении этой кислоты можно думать, что реакция сопровождается выделением H^2S, а именно: $2HKSO^3 + S^2 = H^2S + S(KSO^3)^2$ и второстепенным действием сероводорода на сернистую соль.

также тритионовую соль. Очень может быть, что явление того же самого рода происходит и при образовании тритионовой соли по способу Ланглуа. Вместо серноватистокалиевой соли также можно брать сернистый калий и пропускать чрез его раствор сернистую кислоту, причем сперва и образуется серноватистая соль, а потом — тритионовая $4KHSO^3 + K^2S + 4SO^2 = 3K^2S^3O^6 + 2H^2O$. Весьма важно заметить, что натровая соль не образуется в тех обстоятельствах, в каких происходит соответственная соль калия. Натровая соль не кристаллизуется и очень непостоянна, постояннее ее баритовая соль. Баритовая и калиевая соли безводны, раствор дают средний и при накаливании разлагаются, выделяя серу и сернистый газ и оставляя соль серной кислоты, например: $K^2S^3O^6 = K^2SO^4 + SO^2 + S$. Окислители, конечно, превращают ее в серную кислоту. Разлагая раствор калиевой соли посредством кремнефтористоводородной кислоты или при помощи хлорной кислоты, получают в осадке нерастворимые соли названных кислот, а в растворе тритионовую кислоту, которая при сгущении чрезвычайно легко разлагается. Прибавив к раствору тритионовой соли солей меди, ртути, серебра и других, получают или тотчас, или спустя некоторое время, черный осадок сернистых металлов, образование которых зависит от разложения тритионовой кислоты с отдачею серы металлу. Должно заметить, впрочем, что реакции тритионовой кислоты и ее солей весьма мало известны.

Тетратионовая кислота $H^2S^4O^6$, в отличие от вышеописанных кислот, гораздо постояннее в состоянии гидрата, чем в виде солей. В этом последнем случае она легко превращается в соли тритионовой кислоты, выделяя серу. Тетратионовая соль натрия получена Фордо и Желисом при действии иода на раствор серноватистонатровой соли. Исследователи полагали, что раствор иода переводит серноватистую соль в серную кислоту, как он переводит сернистую кислоту. Но опыт тотчас показал, что серной кислоты не образуется, потому что продукт действия иода на $Na^2S^2O^3$ с баритовыми солями осадка не образует. Образование тетратионовой соли из серноватистой идет чрезвычайно легко и замечается по исчезанию бурого окрашивания, сообщаемого прибавляемым иодом, и конец реакции можно тотчас заметить, потому что жидкость буреет, окрашиваясь иодом, когда вся серноватистая соль превратится в тетратионовую (на нее иод не действует). Жидкость при этом остается среднею и бесцветною, пока не прибавлен избыток иода. Сущность реакции состоит в том, что иод отнимает половину натрия от серноватистонатровой соли,

так как в этой последней находится $Na^2S^2O^3$, то в тетратионовой соли заключается NaS^2O^3. Обыкновенно, впрочем, рассматривают натровую соль тетратионовой кислоты, как содержащую 2 пая натрия, а потому реакция образования выразится следующим образом: $2Na^2S^2O^3 + J^2 = 2NaJ + Na^2S^4O^6$. Очевидно, что тетратионовая кислота относится к серноватистой совершенно точно так, как дитионовая кислота к сернистой: на то же количество других элементов в дитионовой KSO^3 и тетратионовой KS^2O^3 солях вдвое меньше металлов, чем в сернистой K^2SO^3 и серноватистой $K^2S^2O^3$ солях.[1] Если в вышеприведенной реакции заменить натровую соль серноватистой кислоты свинцовой солью PbS^2O^3, которую приготовляют, приливая раствор $Na^2S^2O^3$ к разбавленному раствору уксусносвинцовой соли, то получается малорастворимый иодистый свинец PbJ^2 и растворимая соль PbS^4O^6. Смесь перекиси свинца с сернистосвинцовою солью дает в растворе ту же соль при действии серной кислоты при обыкновенной температуре. Свинцовая же соль тетратионовой кислоты легко дает и самую кислоту; для этого раствор соли смешивают с серною кислотою, пока получается осадок серносвинцовой соли: $PbS^4O^6 + H^2SO^4 = PbSO^4 + H^2S^4O^6$. Можно также для разложения свинцовой соли употребить и сернистый водород, но при этом часть кислоты разлагается и выделяет сернистый газ. Раствор тетратионовой кислоты, полученный таким образом, может быть испарен непосредственно в водяной бане, а потом в безвоздушном пространстве, и тогда получается бесцветная и без запаха жидкость, имеющая весьма кислую реакцию. В разбавленном виде она может быть нагреваема до кипячения, но в сгущенном виде она разлагается на серную кислоту, сернистый газ и серу: $K^2S^4O^6 = H^2SO^4 + SO^2 + S^2$. Подобное же разложение происходит и при нагревании с кислотами, но при этом отчасти выделяется также и сероводород, а азотная кислота, конечно, действует окислительно. Соли тетратионовой кислоты, как и дитионовые, все растворяются в воде и могут быть получены непосредственным насыщением кислоты основаниями. Но большинство этих растворов при испарении разлагается, именно образуя тритионовые соли, а в некоторых случаях — сернистые металлы и соли серной кислоты. Соли тетратионовой кислоты могут быть, однако, получены, если к раствору их прибавить спирта, осаждающего соли из водя-

[1] Такое отношение видим в других случаях, например, $KMnO^4$ и K^2MnO^4, $K^3FeN^6C^6$ и $K^4FeN^6C^6$ и т. п. Не должно ли формулу $KMnO^4$ удвоить, как удваиваем формулы KSO^3 и KS^2O^3, и должно ли удваивать последние?

ного раствора. Так, баритовая соль $BaS^4O^62H^2O$ хорошо кристаллизуется. Подобный же состав и свойства имеет вышеназванная свинцовая соль. Соль калия $K^2S^4O^6$ выделяется в безводных кристаллах. Весьма замечательно, что раствор сернистого калия, прибавленный к раствору тетратионокалиевой соли, дает осадок серы и серноватистокалиевую соль:[1] $K^2S^4O^6 + K^2S = 2K^2S^2O^3 + S$.

К тому же ряду кислот принадлежит еще и **пентатионовая кислота** $H^2S^5O^6$, известная также и в состоянии гидрата, и в виде соли; она очень сходна с тетратионовой кислотой и даже в том отношении, что ее соли легко разлагаются с выделением сернистых металлов и серы. Образуется она в виде гидрата при прямом действии сернистой кислоты на сероводород в водяном растворе, причем осаждается большое количество серы, а в растворе получается одна пентатионовая кислота: $5SO^2 + 5H^2S = H^2S^5O^6 + 5S + 4H^2O$. Следовательно, половина серы выделяется в свободном состоянии, а другая переходит в состояние пентатионовой кислоты; в действительности получается меньшее количество пентатионовой кислоты. Обыкновенно поступают таким образом, что в раствор сернистой кислоты пропускают сероводород, пока не будет избытка этого последнего; потом в раствор опять пропускают сернистый газ и снова сероводород. Отцеживая жидкость от выделившейся серы, получают в растворе кислоту. Этот раствор можно выпаривать на водяной ванне, пока он не будет иметь удельный вес 1.3, а под колоколом воздушного насоса его можно сгустить при обыкновенной температуре до плотности 1.6. Раствор бесцветен, не имеет запаха и представляет резкие свойства кислоты. Раствор, имеющий плотность 1.6, содержит около 70% гидрата. Пентатионовые кислоты образуются и во множестве других случаев, в особенности из других тионовых кислот в присутствии сероводорода, потому, между прочим, что здесь будут все условия для образования этих кислот. Серноватистые соли в особенности легко дают во многих случаях пентатионовую кислоту. Крепкий раствор этой кислоты при нагревании разлагается, выделяя сернистый водород и сернистый газ и оставляя серу и серную кислоту. Кислород также содействует выделению сероводорода при нагревании. Сернистый калий превращает также пентатионовые соли в серноватистые, как это производит он с тетратио-

[1] По предполагаемому нами и объясненному выше строению обеих кислот эта реакция объясняется меной K, (из K^2S) с SO^3K (из тетратионовой соли). При этом не получается $K^2S^3O^3$, а она распадается на $K^2S^2O^3$ и S.

новыми солями. Щелочи почти тотчас выделяют из пентатионовой кислоты серу, образуя тетратионовую соль, а при нагревании с избытком щелочи образуется серноватистая соль: $2K^2S^5O^6 + 6KHO = 3H^2O + 5K^2S^2O^3$. При нагревании кислоты с углекислыми щелочами происходит подобное же разложение. Таким образом, соли пентатионовой кислоты оказываются весьма непрочными. Однако же эта кислота насыщает первоначально даже такие основания, как едкий барит, и выделяет угольную кислоту из углебаритовой соли. Действуя на пентатионовую кислоту синеродистой ртутью, Кесслер получил синильную кислоту, сернистую ртуть, серную кислоту и серу: $H^2S^5O^6 + HgC^2N^2 + 2H^2O = 2H^2SO^4 + HgS + 2S + 2HCN$.[1] Здесь должно заметить, что неизвестные анидриды водородосернистой кислоты H^2SO^2, серноватистой $H^2S^2O^3$ и пентатионовой $H^2S^5O^6$ должны представлять состав: SO, S^2O^2 и S^5O^5, должны бы представлять тела полимерные или одного и того же состава, и различного веса частицы. Различие их оказывается с ясностью на количестве оснований, насыщаемых ими. R^2O соединяется с указанными количествами ангидридов. Это весьма замечательный пример полимерности.

Впрочем, может быть суждение о частичном весе и даже о составе описанных кислот переменятся еще со временем. Мы изображали в предыдущем состав всех тионовых кислот, как и всех нормальных кислот серы, с содержанием 2 паев водорода, тогда как решить это с определенностью в настоящее время еще нет возможности. Шифф старался доказать двуосновность тионовых кислот, получив некоторые двойные соли названных кислот. Но такой прием не может быть доказательным, тем больше, что Шифф получил для дитионовой кислоты двойную соль бария и магния, которую никак нельзя считать доказывающей содержание 2 атомов водорода в самой дитионовой кислоте, потому что состав этой соли должен быть изображен: $BaMgS^4O^{12}$, а такая формула не соответствует и общепринятой формуле дитионовой кислоты. Подтверждением двуосновности описанных кислот могло бы служить только получение летучих соединений, им отвечающих, например эфиров, амидов, хлорангидридов и тому подобное и определение плотности их пара.[1] Так, например, для

[1] Такое же разложение претерпевают и другие тионовые кислоты, что отлично согласуется с нашим предположением в них остатков серной кислоты. Подробное изложение этого находится в моей статье в Русском химич. журнале, 1870, стр. 276. Случая при этом образование тионовых кислот с образованием сульфоазотистых солей (стр. 434), я высказал предположение, что они отвечают аммиаку, в котором часть или весь водород заменен остатком SO^3K, как в тионовых и сульфокислотах. Реакция сернистокалиевой соли с азотистокалиевой поэтому состоит в следующем: $3KSO^3K + KNO^2 + 2H^2O = N(SO^3K)^3 + 4KHO$.

[1] Но трудно ждать не только летучести таких тел, но даже и самого их образования — столь мало прочны тела этого рода. Впрочем, попытки этого рода, если и не дадут положительного результата, будут иметь большой интерес и заслуживают внимания химиков.

угольной кислоты известен летучий ее ангидрид CO^2, ее эфиры, например летучий угольный эфир $(C^2H^5)^2O^3$, ее хлорангидрид $COCl^2$, так же как и для серной кислоты ее летучие хлорангидриды и огромный ряд реакций, известных для серной кислоты. Реакции тионовых кислот до сих пор недостаточно хорошо исследованы, чтобы можно было на основании их одних, не получив ни одного летучего соединения, им отвечающего, положительно судить об их частичном составе. Мы видели выше поводы, позволяющие думать, что дитионовая и тетратионовые кислоты имеют частичный состав HSO^3 и HS^2O^3, т. е. первая соответствует азотной кислоте HNO^3 или хлорноватой $HClO^3$, а вторая хлорной $HClO^4$, в которой 1 пай кислорода замещен серой, подобно тому, как существует сернистая кислота и серноватистая $H^2S^2O^3$. Изображая таким образом дитионовую и тетратионовую кислоты, можно иметь ту выгоду, что эти две тионовые кислоты отнесутся тогда к разряду более обыкновенных, хорошо известных кислот, с которыми представляют названные тионовые кислоты еще и то сходство, что их соли в воде растворимы, как и соли азотной, хлорноватой и хлорной кислот. В таком случае тритионовая и петатионовая кислоты остаются все-таки выдающимися из ряда обыкновенных, не только по значительному содержанию кислорода, но и по необыкновенному содержанию металлоида. Итак, по нашему мнению, более подробное изучение этих кислот, может быть, заставит изменить представление об их составе, но то, что известно об них по сих пор, лучше всего согласуется и объясняется, предполагая, что тионовые кислоты суть дисульфокислоты, как было выше объяснено.

В заключение статьи об окисленных соединениях серы, считаю не излишним сделать следующее замечание. В них можно во всех заметить присутствие сернистого газа SO^2, составляющего единственный продукт горения серы, и в этом смысле нормальные кислоты серы будут:

$SO^2\begin{matrix}H\\H\end{matrix}$; $SO^2\begin{matrix}H\\HO\end{matrix}$; $SO^2\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}$; $SO^2\begin{matrix}Cl\\HO\end{matrix}$; $SO^2\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}$; $SO^2\begin{matrix}HS\\HO\end{matrix}$ и т. д.

Водородо-сернистая	Сернистая	Серная	Ее 1-й хлор-ангидрид	2-й хлор-ангидрид	Серноватистая кислота

А тионовые кислоты по этому представлению суть:

$SO^2\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}$; $SO^2\begin{matrix}HO\\S^2O\end{matrix}$; $SO^2\begin{matrix}HO\\SO^2\end{matrix}$; $SO^2\begin{matrix}HO\\SO^3\end{matrix}$ подобно $SO^2\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}CH^2$

Дитионовая	Тритионовая	Тетратионовая	Пентатионовая	Дисульфометиленовая

Из этого ясно, что SO^2 обладает (а CO^2 — нет) способностью к соединениям, стремится образовать SO^2X^2. Эти $X^2 = O$ в SO^3, и невольно спросит каждый: те O^3, которые находятся в SO^2, не таковы ли же, как и этот кислород, прибавляющийся к SO^2, то есть SO^2 не отвечает ли более общему типу SX^4, а ее соединения — типу SX^6? На это можно отвечать — и да, и нет. Да — в том общем смысле, который вытекает из исследования большинства соединений, особенно металлов, где RO отвечают RCl^2, RX^2. Нет — в том смысле, что сера не дает ни SH^4, ни SH^6, ни SCl^4, ни SCl^6, а потому стадии SX^4 и SX^6 замечаются только в кислородных соединениях, а так как считают H^2 и H^2O или H(HO) в одной стадии X^2, то при этом, так сказать, отказываются уже от суждения

о типе или стадии по кислородным соединениям. Поэтому-то многие считают серу двуатомною, глядя на ее соединения H^2S, Cl^2S и даже на кислородные, ибо в них гидраты все содержат H^2, например, H^2SO^3, H^2SO^4 и т. п. Если не считать кислорода — это верно. Другие считают серу шестиатомною и H^2S, Cl^2S, O^2S и т. п. считают не насыщенными, не полными соединениями серы и только крайнюю степень окисления серы $SO^2(HO)^2$ считают SX^6 насыщенным соединением. В этом смысле должно ждать гидрата $S(HO)^6$, хотя и нет SCl^6. Мы видели, что и гидрат $SO^2(OH)^2$ — тело непрочное. Отчего же не предположить, что вода дает с серою еще менее прочный гидрат $S(HO)^6 = H^2SO^42H^2O$? Это тем возможнее, что соли, отвечающие первому гидрату $(SO^2)(HO)^2$, часто соединяются с водой. Гипс $CaSO^42H^2O$ отвечает именно гидрату $S(HO)^6$, т. е. $S(CaO^2)(HO)^4$. В способности серной кислоты соединяться с SO^3, с H^2O, с различными солями (кислые соли) не должно ли видеть стремления неполного гидрата $SO^2(HO)^2$ наверстывать потерянную им воду? Как прилагается такое представление к обыкновенным соединениям — видно из примеров.

$S\begin{cases}X^2\\X^2\\X^2\end{cases}$; $S\begin{cases}(HO)^2\\(HO)^2\\(HO)^2\end{cases}$; $S\begin{cases}O\\O\\(HO)^2\end{cases}$; $S\begin{cases}O\\O\\(HO)(HS)\end{cases}$;

Тип | Гидрат | Серная кислота | Серноватистая

$S\begin{cases}CaO^2\\(HO)^2\\(HO)^2\end{cases}$; $S\begin{cases}BiO^2\\BiO^2\\(HO)^2\end{cases}$; $S\begin{cases}CuO^2\\PbO^2\\(HO)^2\end{cases}$

Гипс | Основная висмутовая соль | Свинцовая лазурь

Такое представление о соединениях серы (равно и других элементов) требует не различать соединения с кристаллизационною и конституционною водою. С этим нельзя не согласиться, и мы это развивали уже не раз (стр. 369 и др.). Но, допуская такое положение, должно будет признать и еще высшие типы SX^8, SX^{10}, SX^{12}... Так, например, медный купорос в этом смысле будет $S(CuO^2)(H^2O^2)(H^2O)^3$, то есть его должно отнести к типу SX^{12}. В этом последнем смысле надо допустить, что данный элемент образует известные, более постоянные формы (так, SX^2, SX^6, FeX^2, CrX^2, Cr^2X^6, CrX^6...), а другие формы его соединений менее постоянны, — а потому окажется невозможным установить, так называемой атомности, элементов. Притом, данное соединение мы можем рассматривать, исходя из других элементов, входящих в него. Так, по отношению к меди — серномедная соль того же типа, как и $CuCl^2$, следовательно есть $CuSO^4$, а медный купорос будет $Cu(SO^4)(HOH)^5 = CuX^{12}$, а потому, собственно говоря, мы имеем из всех этих соображений тот вывод, что *данное* соединение относится к определенному типу (например, медный купорос X^{12}), а судить по нему о способности серы или меди давать разные соединения типа RX^{12} мы не имеем права. Поэтому суждения об атомности элементов мы считаем лишенными твердых оснований.

Для нас имеет особо важное значение тот вывод, что SO^2 соединяется с разными X^2, но мы видим, что X^2 не могут быть всех возможных сортов, а потому заключаем с такой же точностью, что сера бывает двух-, четырех-, шести-, восьми-, десяти-, двенад-

цати- ... атомною, с каким одни утверждают, что она двуатомна, другие, — что она шестиатомна. Еще одно последнее замечание, прямо относящееся к этому делу: руководясь одними формулами, можно с таким же правом считать, что, переходя из сернистой кислоты в серную, — сера меняет тип SX^4 на SX^6, как и утверждать, что она при этом сохраняет тип SX^6. По первому представлению сернистокалиевую соль мы рассмотрим как $SX^2X^2 = SO(KO)^2$, по второму как $SO^2(KO)K$. Первому представлению отвечает то, что SOO, $SOCl^2$ легко дают сернистые соли, а второму то, что известны $SO^2(KO)Cl$, что соли сернистой кислоты легко соединяются с O, S, хотя SO^2 прямо этого и не производит; $SO^2(KO)K$ переходит в $SO^2(OK)^2$, потому что калий легко соединяется с O и S. Вопросы этого рода, составляющие в настоящее время предмет разноречий между химиками, главнейший интерес нашего времени, побудительную причину многих вновь являющихся работ, — вопросы этого рода, по моему мнению, удобнее всего разрешатся при рассмотрении соединений фосфора, а потому мы и отлагаем дальнейшее их развитие до главы о фосфоре.

Выводы. Между кислотами серы должно различить нормальные, отвечающие H^2S и тионовые, соответствующие многосернистому водороду. В первых содержание кислорода меняется, он может заменяться отчасти серой. Сюда относятся: водородосернистая кислота H^2SO^2, мало исследованная, сернистая H^2SO^3, серноватистая H^2SO^3S и серная H^2SO^4. Высшая нормальная кислота H^2SO^4 есть конечный продукт окисления всех соединений серы.

Водородосернистая кислота происходит при растворении цинка в сернистой кислоте, непрочна, восстановляет индиго.

При горении серы и при действии Cu, Hg, Ag, C и др. на серную кислоту происходит сернистый газ или сернистый ангидрид SO^2, чрезвычайно сходный с CO^2 по химическим и физическим свойствам и по солям. SO^2 сгущается и растворяется легче CO^2, дает кислоту более энергическую, способную окисляться. Потому SO^2 есть восстановитель, дает соли $NaHSO^3$ и Na^2SO^3 и им подобные.

Сернистый газ окисляется кислородом в воде медленно, губчатою платиною при накаливании (а, также окислителями и в виде солей) быстро и тогда дает серный ангидрид SO^3, тело твердое и легко летучее, дающее с водой H^2SO^4.

Железный купорос при накаливании дает Fe^2O^3, SO^2 и SO^3. Нордгаузенская кислота содержит раствор SO^3 в H^2SO^4, дымит на воздухе, выделяя пары SO^3, на холоду кристаллизуется.

Серная кислота H^2SO^4 фабрикуется в свинцовых камерах из SO^2, окисляя ее кислородом высших окислов азота, превращающихся в NO, возобновляющую в присутствии воды и воздуха вновь высшие степени окисления азота. При этом необходима вода еще и для того, чтобы разрушить кристаллические соединения окислов азота с SO^3 и H^2SO^4.

Камерная кислота содержит около 50% воды. Сгущается сперва в свинцовых, потом в стеклянных или платиновых сосудах до 66° Бомэ. Сгущенная содержит H^2SO^4 с $1^1/_2$% воды, при 325° разлагается (перегоняется) на SO^3 и H^2O. При замораживании она выделяет чистый гидрат H^2SO^4, уже отчасти разлагаемый при 40°. С водою значительно разогревается, притягивает влагу, обугливает, удельный вес 1.85.

Серная кислота двуосновна, не летуча и потому вытесняет летучие кислоты, насыщает самые энергические основания, с Ba, Pb, Ca дает мало растворимые соли, легко образует разные кислые соли, но в воде дает только средние соли.

Действуя на многие водородистые соединения RH (особенно углеродные), серная кислота дает сульфокислоты $R(SO^3H)$, т. е. H заменяется кислотным остатком HSO^3 серной кислоты.

Серноватистая кислота не получается в свободном виде $H^2S^2O^3$, а в солях, особенно натровой $Na^2S^2O^35H^2O$, происходящей из Na^2SO^3 и S, при действии NaHO на S, SO^2 на Na^2S, O на Na^2S''. Она растворима в воде, с кислотами дает SO^2 и S, легко образует двойные соли.

Тионовые кислоты содержат $H^2S''O^6$, где $n = 2 \ldots 5$, они и их соли при нагревании разлагаются, образуя SO^2, H^2SO^4, S и H^2S.

Дитионовая кислота $H^2S^2O^6$ довольно постоянна, дает растворимые соли, разлагается на H^2SO^4 и SO^2. MnS^2O^6 получается из MnO^2 и SO^2.

Тритионовая кислота $H^2S^3O^6$ мало постоянна, соль калия образуется при действии S на нагретый раствор $HKSO^3$.

Тетратионовая кислота $H^2S^4O^6$ прочнее солей, распадается на H^2SO^4, SO^2 и S^2. Соли происходят из серноватистых при действии иода.

Пентатионовая кислота $H^2S^5O^6$ подобна предыдущей, образуется при действии SO^2 на H^2S в водяном растворе.

Тионовые кислоты, вероятно, содержат остаток серной кислоты SHO^3, заменяющий два водорода в H^2, H^2S и H^2S^2 и H^2S^3, как он заменяет водород в углеводородах и как остаток угольной кислоты CHO^2 входит в органические кислоты.

Одиннадцатая глава

СЕРНИСТЫЕ СОЕДИНЕНИЯ УГЛЕРОДА, ХЛОРА И АЗОТА

Сера представляет кислотный характер не только в своих соединениях с водородом и кислородом, но и с другими элементами. В особенности хорошо изучено соединение серы с углеродом, представляющее и по элементарному составу, и по химическому характеру большую аналогию с угольным ангидридом. Это вещество есть, так называемый, сернистый углерод или сероуглерод CS^2, соответствует CO^2. Соединение, соответствующее окиси углерода CS, до сих пор с положительностью неизвестно. Даже первые опыты получения были неудачны, потому что хотя сера и соединяется прямо с углеродом, но для успешного образования требуются совершенно определенные условия. Если серу смешать с углем и накаливать, то сера совершенно отгоняется от угля и не получается ни малейших следов сернистого углерода. Для образования этого соединения требуется первоначально накаливание угля до краснокалильного жара, но не выше, и тогда должно пропускать пары серы или бросать в массу накаленного угля куски серы, но малыми порциями, чтобы не понизить чрез то температуру угля. Если уголь будет накален до белокалильного жара, то количество образующегося сернистого углерода уменьшается. Такие отношения зависят, во-первых, оттого, что сернистый углерод образуется из своих элементов не с отделением, а с приращением тепла. Фавр и Зильберман показали, что при горении одного грамма сернистого углерода (продукты будут CO^2 и $2SO^2$) выделяется 3400 единиц тепла, т. е. при горении пайного количества сернистого углерода (в граммах) выделяется 258 400 единиц тепла, потому что пай сернистого углерода равен 76; в этих 76 частях CS^2 находится 12 частей углерода, которые, будучи в свободном состоянии, отделяют при горении 96 000 (ч. 1, стр. 621) единиц тепла,

и 64 весовых части серы — 140 800 единиц тепла, потому что 1 весовая часть горящей серы выделяет 2200 единиц тепла. Если бы при соединении серы с углеродом выделялось тепло, то при горении сернистого углерода должно было бы выделяться менее тепла, чем при горении серы и угля в отдельности. В действительности же выделяется вместо 96 тыс. + 141 тыс., т. е. вместо 237 тыс. единиц тепла еще бóльшее количество: 258 тыс. единиц тепла, что и показывает присоединение тепла в момент образования сернистого углерода. Вычитая количество тепла, развиваемое горением S и C, из того, которое дает горящий CS^2, видим, что в момент соединения C с S^2 поглощается около 21 000 единиц тепла. Нужно принять при этом во внимание то обстоятельство, что сера и уголь до соединения находятся в твердом состоянии, а после соединения образуют жидкость или пары, следовательно, должны были бы от одной этой перемены состояния выделить некоторое количество тепла, в действительности же существует поглощение тепла. Оттого немудрено, что сернистый углерод, подобно другим телам, происшедшим с поглощением тепла, есть тело непрочное, легко превращающееся в первоначальные тела, из которых может быть получено. И действительно, пары сернистого углерода, пропущенные чрез накаленную трубку, разлагаются, то есть подвергаются диссоциации, образуя серу и углерод. И это совершается даже при той температуре, при которой это тело образуется, подобно тому, как при температуре образования воды она может разлагаться на водород и кислород. В этом поглощении тепла при образовании CS^2 должно видеть объяснение той легкости реакций разложения CS^2, какую мы увидим далее, и главнейшее различие его от столь аналогического с ним угольного ангидрида.

Для приготовления сернистого углерода в лабораториях употребляется обыкновенно фарфоровая трубка, вмазанная в печь в наклонном положении; верхний конец ее заткнут пробкой, а нижний соединяется с холодильником. В эту фарфоровую трубку кладут уголь и раскаливают до красно-калильного жара, тогда в верхний конец кладут куски серы. Сера плавится, пары ее приходят в прикосновение с углем, и соединение совершается, образующиеся пары проходят и сгущаются в холодильнике, потому что сернистый углерод есть жидкость, легко кипящая при температуре 48°. Так как особенные свойства сероуглерода, как жидкости маслянистой, горючей и сильно преломляющей свет, делают его применимым в практике, то его ныне и готовят на химических

заводах в больших количествах. Для этой цели употребляют аппарат, изображенный на фиг. 20.

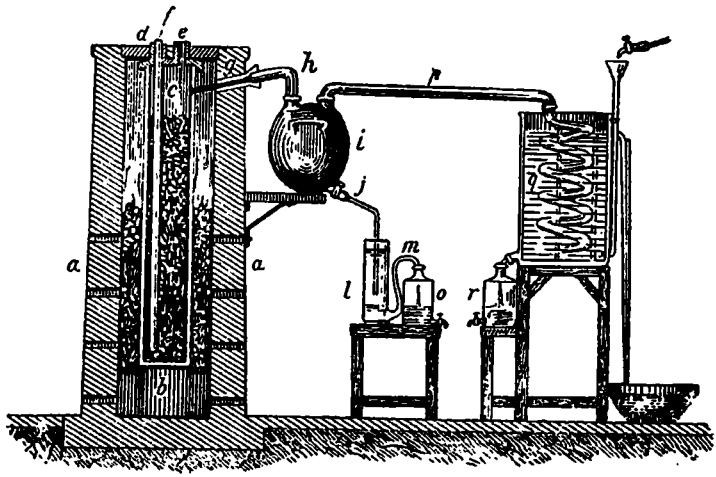
Чугунный цилиндр *c*, обмазанный глиной, ставится на подставке *b* в горн *aa*. Для засыпки в цилиндр древесного угля, в верхней части его вставляется трубка *e*, затыкающаяся глиняной пробкой, а для введения серы устроена рядом с ней другая трубка *df*, доходящая до дна цилиндра. Бросаемые чрез нее куски серы падают на дно цилиндра, испаряются, и пары серы проходят чрез весь слой угля, находящегося в цилиндре. Образующийся пар CS^2 проходит по трубке *gh* первоначально в вульфову склянку, потом в сильно охлаждаемый холодильник или змеевик *q*, где окончательно и сгущается сернистый углерод при помощи притекающей струи холодной воды. В вульфовой склянке *i* сгущается только малая часть сернистого углерода, содержащего в растворе серу, часть которой без изменения проходит чрез уголь. Этот раствор серы в сернистом углероде стекает по трубке *j* в сосуд *l*, содержащий воду. Так как CS^2 тяжелее воды, то он попадает на дно этого сосуда и, по мере накопления, из сосуда *l* стекает по трубке *m* в сосуд *o*. Эта часть сернистого углерода подвергается новой перегонке для отделения от подмеси серы.

Чтобы понять возможность того обстоятельства, что сера, соединяясь с углеродом, поглощает тепло, должно обратить внимание на веса частиц углерода и серы: частица серы заключает в себе по крайней мере 6 атомов, а частица углерода, как это было замечено на стр. 116 по всей вероятности, содержит весьма значительное число атомов; таким образом реакцию серы с углем можно выразить следующим образом: $3C'' + nS^6 = 3nCS^2$, т. е. из $n + 3$ частиц происходит $3n$ частиц, а как n должно быть весьма значительно, то $3n$ гораздо более $3 + n$, что и показывает распадение при образовании сернистого углерода, хотя такая реакция на первый раз и представляется, как реакция соединения. Это распадение видно и по объемам в твердом и жидком состояниях. CS^2 имеет удельный вес 1.29, следовательно объем частицы = 59, а объем C в виде угля не более 6, объем $S^2 = 32$, следовательно, 38 объемов после соединения дают 59 объемов — совершается расширение.

Необходимо заметить, что сгущение паров сернистого углерода должно быть производимо посредством сильного охлаждения, потому что они трудно сгущаются, так как температура кипения CS^2 не высока (48°) и скрытое тепло испарения не велико (около 90). Поэтому при недостаточном охлаждении много паров остается несгущенных, а пары CS^2, смешиваясь с воздухом, дают взрывчатую смесь, могущую легко воспламениться. Сернистый углерод, приготовленный заводским образом, обыкновенно очень нечист и содержит не только серу, но и особенные другие подмеси, придающие ему весьма неприятный редечный запах. Такой запах свойствен всегда продажному нечистому сернистому углероду. Он зависит, между прочим, от содержания особенных водородистых веществ,

получающихся из сернистого углерода при действии на него водорода в момент выделения. Лучший способ очищения вонючего сернистого углерода состоит в взбалтывании его с некоторым количеством сулемы или даже просто ртути до тех пор, пока поверхность этой последней не перестанет чернеть. Выше упомянутое водородистое соединение с сулемой способно образовать солеобразное тело, которое таким образом и извлекается из сернистого углерода. После этого сернистый углерод должно слить и перегонять в водяной бане.

Очищенный сернистый углерод представляет чистый эфирный запах. При взбалтывании со ртутью он нисколько



Фиг. 20. Прибор для заводского приготовления сероуглерода

не изменяет блестящей поверхности этого металла. Испаряясь на воздухе, чистый CS^2 не дает ни малейшего остатка, это есть жидкость, которая имеет при 0° удельный вес 1.293, а при 15° — 1.271; при долгом сохранении сернистый углерод, повидимому, изменяется, в особенности когда он сохраняется под водой. Вероятно, при этом образуются опять те вещества, которые придают продажному сернистому углероду его неприятный запах. Сернистый углерод кипит, как сказано, при 48°, и давление его паров при обыкновенной температуре столь значительно, что он испаряется очень легко, производя охлаждение, и потому его должно сохранять в хорошо закупоренных сосудах, чаще же всего его сохраняют под слоем воды, препятствующей испарению и не растворяющей этого

вещества. При испарении CS^2 под колоколом воздушного насоса или помощью струи воздуха можно получить весьма низкую температуру даже до —60°, и при этих температурах CS^2 не застывает. Впрочем, если чрез него пропускать посредством меха ряд пузырьков воздуха, то остается кристалличе-ское белое вещество, улетучивающееся ниже 0°, это есть гидрат сернистого углерода H^2O2CS^2, легко разлагающийся обратно на воду и сернистый углерод и происходящий в упомянутом опыте от понижения температуры и содержа-ния влажности в пропускаемом воздухе. Сернистый углерод имеет значительный показатель преломления, отчего его иногда употребляют для наполнения призм и стекол, назна-ченных для преломления света. Он совершенно бесцветен, очень мало растворим в воде, но имеет острый ароматический вкус; это зависит от того, что вода все-таки малое количество сернистого углерода растворяет.

Крепкий спирт смешивается с сернистым углеродом во всех пропорциях, слабый — только в определенных, вслед-ствие уменьшения растворимости от содержания в таком спирте воды. Эфир, углеродистые водороды, жирные масла и многие другие органические маслообразные вещества рас-творяются в сернистом углероде и притом с весьма большой легкостью. Этим пользуются в технике, употребляя сернистый углерод для извлечения жирных масл из растительных семян многих растений, например, из льняных, сурепных и тому подобных семян. Такое извлечение производят обыкновенно при помощи прожимания семян, но при этом всегда в остальной массе (в избойне) остается некоторое количество масла. При обработке сернистым углеродом и эти последние следы могут быть окончательно извлечены. Таким образом полу-чается раствор, который при нагревании легко выделяет весь сернистый углерод, оставляя нелетучее жирное масло, и потому тот же самый сернистый углерод может быть тогда сгущен и вновь употреблен для этой же цели. Такое произ-водство развито уже на нескольких заводах, но мало распро-странено вследствие того, что употребляют для этой цели худо очищенный сернистый углерод, сообщающий и маслам, извлекаемым при помощи его, неприятный запах и содержа-ние серы. Конечно, если будет взят сернистый углерод тща-тельно очищенный, то такое производство будет представлять множество технических выгод. Сернистый углерод растворяет также иод, бром, каучук, серу и многие смолы, отчего и употребляется в технической практике для извлечения этих веществ. На воздухе при обыкновенных температурах серни-

стый углерод нисколько не изменяется, но при повышении температуры до слабо краснокалильного жара он весьма легко загорается и тогда продолжает гореть голубовато-белым пламенем, образуя углекислый и сернистый газы. Пары его, смешанные с воздухом, легко взрывают, подвергаясь тому же самому горению. Взрыв, при этом происходящий, зависит главным образом от значительного отделения тепла. Действительно, если бы при сожигании паров CS^2 температура не менялась, то произошло бы сжатие: $CS^2 + 3O^2 = CO^2 + 2SO^2$; это показывает, что 8 объемов при этом дают 6 объемов продуктов горения: происходит сжатие, а не расширение. Сернистый углерод сгорает также и на счет других веществ, поддерживающих горение, например, на счет окиси и закиси азота, и тогда дает пламя, заключающее в себе значительное количество химически действующих лучей высокого показателя преломления, что можно подтвердить тем, что смесь хлора с водородом, не взрывающая при ламповом и газовом свете, взрывает при свете сернистого углерода, горящего в окиси азота, как и от дневного, электрического и магнезиального света. Если количество кислорода при горении CS^2 будет недостаточно, то появляется несгоревшая сера.

Сернистый углерод, в особенности при высоких температурах, очень часто действует, как простая смесь серы и угля. Это понятно из сказанного выше о разложимости сернистого углерода при высокой температуре. Если пропускать сернистый углерод чрез накаленные металлы, даже, например, чрез медь, не говоря уже о натрии и т. п., то получается сернистый металл и отлагается уголь, а при пропускании паров сернистого углерода чрез накаленные металлические окислы образуется сернистый металл и углекислый газ, а иногда, отчасти, и сернистый газ, происходящий на счет того кислорода, который заключался в металлическом окисле. Известь и тому подобные окислы дают в этих обстоятельствах углекислую соль и сернистый металл, например: $CS^2 + 3CaO = 2CaS + CaCO^3$. Получение сернистых металлов при помощи сероуглерода дает их нередко в отлично образованных кристаллах, какими встречаются они в природе. Так как сернистый углерод легко разлагается, то углерод, находящийся в нем, легко ввести в различные другие соединения, т. е. при посредстве CS^2 получить другие углеродистые соединения, прямо не происходящие. Так, если чрез накаленную медь пропускать смесь паров CS^2 и H^2S, то медь отнимает серу от них обоих и получаются углеводороды. Если смесь паров CS^2 и хлора накаливать, то происходят хлористые соединения серы и углерода, а именно CCl^4.

Таким образом сернистый углерод при высоких температурах не образует самостоятельных соединений, а разлагается. При низких же температурах он вступает во многие реакции соединения, часто чрезвычайно сходные с реакциями угольного ангидрида. В этом отношении сернистый углерод сам есть (тио- или) **сероангидрид**, то есть имеет **кислотный характер**, как углекислый газ, с той разницей, что кислород этого последнего здесь заменен серой. С сернистыми металлами щелочей и щелочных земель сернистый углерод образует солеобразные вещества, отвечающие углекислым солям, и эти тела называют **сероугольными** или тиоугольными солями. Состав их совершенно соответствует составу угольных солей, так, например, тиоугольная соль натрия имеет состав Na^2CS^3, совершенно как сода. Такие соли щелочных и щелочноземельных металлов растворимы в воде и образуются прямым растворением сернистого углерода в водяном растворе сернистых металлов, но они трудно получаются в кристаллическом виде, потому что легко разложимы. Однако поташная соль может быть получена в кристаллах, содержащих кристаллизационную воду. Впрочем, при значительном сгущении раствора такой соли начинается уже распадение, сопровождающееся выделением сернистого водорода и образованием углекислой соли, причем вступает в действие вода, например: $K^2CS^3 + 3H^2O = K^2CO^3 + 3H^2S$. Оставаясь на воздухе, растворы таких солей подвергаются подобному же разложению, но при этом сверх того выделяется сера, происходящая от действия воздуха на сернистый водород, а в растворе остаются под конец только углекислые соли. Если вместо сернистого металла взята будет прямо щелочь, то также образуются сероугольные соли вместе с углекислыми, так, например: $3BaH^2O^2 + 3CS^2 = 2BaCS^3 + BaCO^3 + 3H^2O$. Из этого непостоянства, которое имеют сероугольные соли щелочных металлов, можно уже ясно видеть причину, по которой трудно прямо образуются сероугольные соли более тяжелых металлов, для которых основные свойства несравненно слабее, чем для названных металлов. Однако такие соли могут быть получены двойным разложением в растворах, как и соответственные угольные соли. Аммиак, реагируя на сернистый углерод, дает, кроме таких же продуктов, как и другие щелочи еще и целый ряд продуктов столь же сложного состава, как и те вещества, которые происходят от действия углекислого газа на аммиак. В гл. 13, ч. I мы рассмотрели образование углеаммиачных соединений и видели переход из них в синеродистые соединения. Не мудрено после этого, что при действии сернистого углерода на аммиак получаются не только вышеуказан-

ные соли, но и соответствующие им амидные соединения, в которых вполне или отчасти кислород заменен серой. Карбаминово-аммиачная соль, как мы видели, сравнительно мало постоянна. Серо- или тиокарбаминовоаммиачная соль, напротив того, весьма легко получается, если к спиртовому раствору аммиака прибавлять сернистого углерода и такую смесь охлаждать в закрытом сосуде; эта соль выделяется тогда в виде мелких желтых кристаллов. Двойным разложением сероугольных солей щелочных металлов с солями тяжелых металлов легко получить и соответственные им сероугольные соли, которые в воде нерастворимы, например для меди.

Сернистый углерод дает не только соединения с сернистыми металлами, но и с сернистым водородом, т. е. образует **серо- или тиоугольную кислоту** H^2CS^3. Она получается при осторожном смешении раствора тиоугольных солей с слабой соляной кислотой. Она выделяется тогда в виде маслянистого слоя, легко разлагающегося от присутствия воды на сернистый водород и сернистый углерод, подобно тому как отвечающая ей угольная кислота (гидрат) разлагается на воду и углекислый газ.

Должно заметить, что сернистый углерод оказывает свои кислотные свойства в особенности легко в отношении к спиртам, с которыми он дает эфиры, как и всякая кислота, преимущественно же с сернистыми соединениями спиртовых радикалов. Так, Na^2CS^3 с $2C^2H^5J$ дает (в спиртовом растворе) 2NaJ и эфир $(C^2H^5)^2CS^3$, кипящий при 250° и нерастворимый в воде. Из этого рода соединений особенно замечательна и пользуется наибольшей известностью ксантиновая кислота, которая есть не что иное, как сероугольная, в которой один H заменен C^2H^5. Ее калиевая соль $C^2H^5KCS^2O$, или $CS(C^2H^5O)(KS)$ получается при смешении спиртовых растворов KHO и CS^2. В этом соединении, отвечающем углеэтиловой кислоте $C^2H^5HCO^3$, два кислорода заменены серой. Эта соль с кислотами выделяет очень непостоянную ксантовую кислоту $C^2H^5HCS^2O$ легко разлагающуюся на спирт C^2H^5HO и CS^2.

Мы не описываем многих продуктов, полученных при посредстве CS^2, потому что они рассматриваются органическою химиею; упомянем, однако, о соединении Cl^4SO^2, получающемся из CS^2 при действии растворов, дающих хлор. Лучше всего брать смесь CS^2, HCl, $K^2Cr^2O^7$ (в кусках) и HNO^3 и оставлять при обыкновенной температуре несколько дней, а потом промывать водой, которая извлекает все, кроме CCl^4SO^2. Это тело твердое, растворимое в спирте и эфире, разлагающееся при продолжительном нагревании на SO^2 и CCl^4, но оно плавится при 130° и перегоняется при 170° без изменения. С KHO при кипячении оно дает соль $CCl^3SO^2(KO)$, т. е. один хлор заменяется водяным остатком, но другие хлоры, как в хлороформе, не реагируют с KHO. Полученная соль отвечает сульфометиловой (стр. 466) кислоте CH^3SO^3H, в которой 3 метиловых водорода заменены хлором. Это доказывается тем, что CCl^3SO^2KO при действии амальгамы натрия и воды дает сульфометиловую кислоту.

Сернистый углерод есть представитель огромного ряда соединений серы, в которых сера находится в таком же отношении к другим элементам, как кислород в соответственных соединениях. Такие соединения серы называются часто **тиосоединениями**. Так, KHS, CS^2 и т. п. суть тиосоединения, отвечающие KHO, CO^2 и т. п. Но металлические тиосоединения мало исследованы, а органические, т. е. углеродные, изучены с полнотою, и потому хотя краткое знакомство с ними мы считаем весьма полезным. Каждому углеродистому водороду (ч. I, гл. 16, 17 и 18) отвечают спирты, эфиры, алдегиды кислот и тому подобные органические соединения, заключающие, кроме углеводородной группы, кислород. Этот кислород придает таким соединениям определенный химический характер. Сера, заступая в них кислород и становясь в таком же, как он, количестве, оказывает совершенно то же влияние на свойство соединения с тем только небольшим различием, которое можно выразить, назвавши тиосоединения более кислотными, чем соответственные им окисленные соединения, что подобно тому отношению, которое существует между водой и сернистым водородом. Последний имеет более ясный кислотный характер, чем вода. Так, если в соединении HO заменено HS, то водород приобретает способность легче заменяться металлами. Чтобы видеть этому примеры другие, кроме сернистого водорода, укажем на состав некоторых из таких соединений и опишем свойства немногих наиболее замечательных примеров. Подробности же, относящиеся к этому предмету, входят преимущественно в область органической химии. Из органических соединений, содержащих в частице 2 пая углерода, кроме углеродо-водородов (C^2H^6, C^2H^4, C^2H^2) известны и многие кислородные соединения; наиболее характерные суть: спирт C^2H^5OH, алдегид C^2H^4O, уксусная кислота $C^2H^4O^2$, гликолевая кислота $C^2H^4O^3$, гликоль $C^2H^6O^2$, простой эфир $(C^2H^5)^2O$ и целый ряд других тел. Известны совершенно такие же им соответствующие тиосоединения, получающие нередко особенные названия, таков, например, меркаптан, отвечающий спирту C^2H^6S, тиоуксусная кислота C^2H^4SO, тиогликолевая кислота $C^2H^4SO^2$, сернистый этил или тиоэфир $(C^2H^5)^2S$ и т. п. Что касается до образования подобных соединений, то его легко видеть из примера меркаптана, потому что он получается двойным разложением при помощи сернистоводородного калия KHS. При нагревании его с серновинно калиевой солью $C^2H^5KSO^4$ образуется сернокалиевая соль K^2SO^4 и меркаптан C^2H^5HS. Здесь очевидно калий заменился в KHS этилом, и потому меркаптан имеет такое же отношение к KHS, как спирт к KHO; меркаптан

представляет жидкость, кипящую при 36°, имеющую удельный вес 0.93, обладающую, хотя не ясно развитыми, но все-таки более заметными, чем в самом спирте, свойствами кислоты, вследствие чего и самое тело получило свое название, происходящее от свойства осаждать ртуть (mercurius captans). Меркаптан способен окисляться, как и все сернистые соединения, и давать ряд продуктов, содержащих серу в окисленной форме. Кислород окисляющего вещества при действии на спирт обращается к водороду, а при действии на меркаптан — к сере, заключающейся в этих телах.

Спирту C^2H^5OH отвечает эфир или окись этила $(C^2H^5)^2O$, так и меркаптану C^2H^5SH отвечает сернистый этил $(C^2H^5)^2S$. Он получается из хлористого этила и K^2S, причем образуется 2KCl и $(C^2H^5)^2S$, т. е. C^2H^5 и K меняются местами. Сернистый этил, как и меркаптан, нерастворим в воде, кипит он при 90°, удельный вес 0.82. Эти соединения представляют состав соответственных кислородных тел с заменою O — S.

Должно заметить сверх того, что существуют и такие органические сернистые (тио-) соединения, которые содержат более серы, чем в соответственных кислородных соединениях, подобно тому, как существуют многосернистые металлы, хотя и нет отвечающих им высших степеней окисления. Таков, например, двусернистый этил $(C^2H^5)^2S^2$, отвечающий двусернистому калию K^2S^2, но еще более замечательный ряд органических соединений серы получается из сернистого этила при действии на него иодистого этила и аналогичных ему иодангидридов. $(C^2H^5)^2S$ и C^2H^5J соединяются между собою, образуя новую цельную частицу $S(C^2H^5)^3J$. Обозначив чрез E углеродоводородную группу, например этил C^2H^5, такую реакцию должно выразить следующим уравнением: $E^2S + EJ = SE^3J$. Такое тело представляет солеобразный характер во всех отношениях и отвечает щелочным солям, сходно особенно с нашатырем. Оно растворимо в воде, при нагревании опять распадается на EJ и E^2S, а с водной окисью серебра дает гидрат E^3SOH, имеющий свойства ясной и энергической щелочи, сходной с едким аммиаком. Сложная группа SE^3 (если $E = C^2H^5$, то она называется триэтилсульфином) соединяется, значит, как K или NH^4 с J, HO, Cl и другими. Гидрат SE^3HO растворим в воде, осаждает металлические соли, насыщает кислоты и т. п. Значит, сера здесь входит в таком же отношении к другим элементам, в каком азот в аммиаке и аммиачных солях, с тем только различием, что азот при этом удерживает, кроме J, OH и тому подобных групп, еще H^4 или E^4 (например NH^4Cl, NE^3HJ, NE^4J), тогда как сера удерживает только E^3, но соединения с H^3 мы не знаем, а нам известны соединения только с E^3. Резкие щелочные свойства гидрата этилсульфина SE^3OH, как и резкие свойства соответствующих азотных соединений, например гидрата этиламина NEH^3OH, зависят, конечно, не от одних только свойств азота и серы, сюда входящих, но и от содержания углеродных групп и водорода в значительном количестве. Судя по образованию этилсульфиновых соединений, можно было бы думать, что сера образует с водородом соединение SH^4, но такое соединение не известно, подобно тому как не известно NH^5, хотя существует NE^4J. Замечательнее же всего для нас то обстоятельство, что этилсульфиновые соединения отвечают H^2S, веществу кислотному, как аммониакальные соли отвечают аммиаку; в отдельности взятый аммиак представляет уже чрезвычайно слабый кислотный харак-

тер, т. е. в нем водород с великим трудом замещается металлами, и притом немногими металлами; образующиеся соединения мало прочны, тогда как сернистый водород обладает довольно ясными свойствами кислоты. Отсутствие кислотных свойств в аммиаке проявляется и в том, что аммиак не реагирует со щелочами, т. е. не дает с ними продуктов металлического замещения, тогда как сернистый водород вступает в такую реакцию. Аммиак, не обладая кислотными свойствами, дает с водой щелочь, что составляет факт, на который уже мало обращается внимания, вследствие давнего с ним знакомства. Сернистый водород, судя по примеру этилсульфиновых соединений, с водой должен бы образовать также щелочь ($SH^3HO = H^2S + H^2O$), хотя этого и нельзя ожидать вследствие того, что он сам есть кислота, а в воде щелочные свойства совершенно слабо развиты. В этом мы видим пример того, как меняется характер от формы соединения (т. е. от количества элементов взошедших в состав, и от их взаимного отношения или строения), и здесь можно напомнить вновь то положение, что свойства продуктов соединения зависят не только от природных особенностей элементов, его образующих, но и от той формы, в которой соединены элементы. Форма этилсульфиновых соединений SR^4, очевидно, не та, как обыкновенных сернистых SR^2, — напоминает различие окисей и закисей, высших и низших степеней окисления. По первой форме SR^4 составлены SO^2, SE^3J, но для нее нет SH^4, SE^4, точно так, как для стадии FeX^6 (стр. 368) нет многих возможных, повидимому, форм. В стадии SX^4 радикалы, соединенные с серой, могут быть или нацело (SO^2), или отчасти (SE^3J) металлоиды. Но неизвестно соединений металлических этого типа, нет SK^4, даже нет SH^4 а есть формы, в которых часть X заменена CH^3, C^2H^5, другая J, Cl, NO^3, HO и т. п., и вот в таких-то смешанных соединениях и проявляется хотя слабый металлический, щелочной характер серы, совершенно исчезающий в других ее соединениях и столь резкий в низших формах окисления хрома и других, металлических аналогов серы. Заметим по этому поводу, что соединения SE^2 (например сернистый метил или этил) при действии азотной кислоты дают сперва окись состава SE^2O, очевидно SX^4, и она способна соединяться с кислотами, например, с самою азотною кислотою, образуя SE^2OHNO^3. Теллур, ближайший металлический аналог серы, о котором мы скоро будем говорить, дает соединения, имеющие характер соответственных соединений серы, но в нем уже гораздо яснее развиты щелочные, если можно так выразиться, свойства. Теллуристый метил и этил TeE^2 (аналог SE^2) с азотною кислотою дает окись TeE^2O уже с ясным характером щелочи, гидрат $TeE^2(HO)^2$ — уже резкая щелочь, дающая соли TeE^2Cl^2, $TeE^2(NO^3)^2$ и т. п. Для него соединение TeE^3J образуется весьма легко, отвечает энергической растворимой щелочи TeE^3HO. Здесь уже ясно проявляется подобие серы и теллура с металлами, о чем мы говорили при переходе от группы железа к группе серы. Заметим еще раз: Fe, Cr, Mn дают кислоты, относящиеся к той же стадии, как и серная, и с нею сходные: RH^2O^4, где R = S, Fe, Mn, Cr. Здесь стадия RX^6. В этой высшей стадии сходство серы и металлов железной группы очевидно и несомненно. В стадии RX^2 металлы Fe, Mn, Cr дают основные окислы-закиси и соли, им отвечающие, сера в этой стадии соединений с кислородом не дает. В промежуточной стадии RX^4 металлы железной группы дают безразличные перекиси, сера — кислотный окисел, но слабый до такой степени, что замена части кислорода этилом или метилом придает уже соединению основной характер. Поэтому можно думать, что окисел серы SO будет телом уже почти безразличным или очень слабокислотным, подобным по характеру окиси углерода и перекиси марганца. Характер соединений данного эле-

мента яснее всего может быть, мне кажется, выражен определением того, в какой степени окисления он дает кислотный окисел. Для хлора уже окисел вида Cl^2O, т. е. RX, имеет тот характер, для серы окисел вида SO, или RX^2, вероятно, будет уже слабо кислотен подобно Cl^2O, как для азота N^2O^3 или RX^3, для углерода вид CO^2 или RX^4, для металлов только высшие формы окисления могут быть кислотами. Для соединений водорода обратное явление: чем выше стадия, тем меньше кислотного характера. Так, в C^2H^6, в C^2H^4 нельзя еще водород заменять металлами, в C^2H^2 уже отчасти можно. Это подтверждается и тем, что ClH есть кислота, OH^2 и SH^2 суть кислоты слабые, в NH^3 способность водорода заменяться металлами уже очень слаба, в CH^4 она еще слабее, — чем больше водорода, тем меньше развит кислотный характер. А если он уменьшается, приобретается основной, щелочной, металлический характер. Оттого CH^3Cl уже напоминает соли. Оттого-то если в SH^2 мы имеем слабую кислоту, в SH^4 этих свойств уже не должно быть, в SH^3Cl должен быть уже характер соли, который и проявляется ясно в соединениях SE^3X. Если бы существовало SH^4, то оно напоминало бы болотный газ. Здесь, значит, мы видим вновь, что нет возможности ни резко разделить основные окислы от кислотных, ни металлов от металлоидов, — одни и те же общие законы управляют всеми элементами, в разных их формах соединений проявляются одни и те же характеры.

Другой весьма замечательный пример тиосоединений составляет так называемая **родановая кислота**, т. е. синеродистая кислота, в которой кислород заменен серой HCNS. Мы знаем (ч. I, стр. 610), что синеродистые щелочные металлы RCN с кислородом дают синеродистые соли RCNO, но они также соединяются и с серой, и потому, если желтую соль обработать на синеродистый калий (стр. 66) и прибавить к массе серы, то в растворе получается тиосинеродистый калий KCNS; эту соль называют чаще всего роданистым калием; она сравнительно с синеродистокалиевой солью гораздо более постоянна, хорошо кристаллизуется при испарении раствора, растворяется без изменения в воде и спирте, сохраняется на воздухе и даже в растворах, образуя бесцветные растворы; растворяясь в воде, поглощает значительное количество тепла и составляет исходный пункт для получения всех родановых соединений, т. е. солей RCNS и органических соединений, в которых металлы заменены углеводородными группами. Их называют родановыми, потому что они способны давать с солями окиси железа чрезвычайно яркокрасное окрашивание (стр. 282), могущее служить для открытия весьма малых следов солей окиси железа в растворах. Родановые соли могут быть получены из роданистого калия чрез двойное разложение. Этим путем может быть получена даже сама родановая кислота HCNS; для этого разлагают нерастворимую ртутную соль родановой кислоты, при слабом нагревании, струей хлористоводородного газа, причем получается хлористая ртуть и рода-

новая кислота, или же просто перегоняют роданистый калий с слабой серной кислотой, в обоих случаях родановая кислота получается в продукте перегонки. Она составляет летучую бесцветную кислоту, имеющую запах, напоминающий запах уксуса, при —12° она твердеет, и хотя ее соли довольно постоянны, но она сама довольно легко изменяется, превращаясь в сернистый водород и многосернистые соединения синерода. Она растворима в воде и в таком растворе сохраняется без изменения долгое время. Не мешает заметить здесь, что сернистые щелочные металлы поглощают синерод при накаливании и образуют соли родановой кислоты, сверх того должно заметить, что она образуется вследствие того и во множестве обстоятельств, когда углеродоазотистые и сернистые вещества подвергаются накаливанию, в особенности в присутствии щелочи.

Даже в организмах, в особенности в растительных, нередко образуются роданистые соединения; наиболее замечательным из органических роданистых соединений можно назвать **летучее горчичное масло**, или роданистый алил C^3H^5CNS, который отвечает роданистому калию, с заменой в нем калия углеродной группой алила C^3H^5, оттого он и получается чрез двойное разложение иодистого алила C^3H^5J с роданистым калием. В горчичных семенах его не заключается в готовом состоянии; в них находится одно нелетучее жирное масло, которое находит свое применение в практике. Мука семян черной горчицы, отжатая от этого жира или масла, и дает общеизвестную пряность, горчицу. В самой муке также еще нет летучего горчичного масла, она не имеет и запаха, если свежа, но в ней заключается сложное органическое вещество, называемое мироновою кислотою. Она в присутствии воды и других веществ дает летучее горчичное масло, или роданистый алил; оттого затертая горчица имеет всем известный едкий запах, свойственный C^3H^5CNS. Известные всем свойства горчицы зависят именно от содержания в ней, после смешения с водой, этого летучего, маслообразного вещества. Если роданистокалиевая соль KCNS реагирует при нагревании с иодистым алилом, то получается KJ и горчичное масло. Оно кипит около 150° и немного тяжелее воды. Роданистосеребряная соль с эфирным раствором иодистого синерода CNJ дает AgJ и растворимый в сернистом углероде сернистый синерод $(CN)^2S$, кристаллизующийся по испарении раствора в прямых ромбических табличках, которые плавятся и улетучиваются около 65°, а при высшей температуре разлагаются. Этот сернистый синерод изменяется водой, но в эфире и спирте растворяется без изменения. Эти тела могут служить образцом огромного ряда сернисто-органических соединений, подробное описание которых не может входить в предмет нашего изложения.

Для доказательства заменяемости кислорода серой, наиболее важно заметить, во-первых, то, что при таком замещении химический характер не меняется или изменяется очень слабо, а, во-вторых, то обстоятельство, что кислород можно последовательно заменить серой, если в данном теле находится не один, а несколько паев кислорода. Наилучшим примером этому

может служить сам угольный ангидрид CO^2, которому отвечает CS^2; CO^2, кроме CS^2, должно отвечать еще соединение COS, в котором половина кислорода заменена серой. Такое соединение должно называть **сероокисью углерода,** или одно-тиоугольным ангидридом. Это вещество получено в действительности в недавнее время Танном, но доказано уже, что оно образуется во множестве случаев. Если пропускать чрез накаленную трубку смесь окиси углерода и паров серы, образуется уже некоторое количество COS. Когда хлористый углерод нагревают с сернистым ангидридом, то также получается это вещество; лучшим же способом для получения его в чистом виде служит разложение роданистого калия смесью равных объемов воды и серной кислоты; при этом выделяется газ, содержащий некоторое количество синильной кислоты; для освобождения от нее его должно пропустить чрез слой ваты, содержащей влажную окись ртути, поглощающую CNH. Очищенный газ имеет ароматический запах, растворим в равном объеме воды, которая его, однако, изменяет, — оттого его и собирают над ртутью. Образование его выражается уравнением: $2KCNS + 2H^2SO^4 + 2H^2O = K^2SO^4 + (NH^4)^2SO^4 + 2COS$. При слабом накаливании сероокись углерода разлагается на серу и окись углерода. На воздухе она горит голубым пламенем, с кислородом дает взрыв, с едким кали образует сернистый калий и углекалиевую соль:

$$COS + 4KOH = K^2CO^3 + K^2S + 2H^2O.$$

Вот почти все те немногие сведения, какие имеются об реакциях сероокиси углерода.

Как отличный пример постепенного замещения кислорода серой, можно привести тиобензойные кислоты. В бензойной кислоте C^6H^5COOH два кислорода, один в форме водяного остатка, другой в том же состоянии, как и в окиси углерода, группа C^6H^5 есть та самая, как в бензине C^6H^6 (ч. I, стр. 553). Очевидно, что возможны три тиобензойные кислоты: C^6H^5COSH, C^6H^5CSOH и C^6H^5CSSH, — и все они действительно существуют, как показали преимущественно работы Энгельгардта и Личинова, все суть кислоты кристаллические, дают соли, словом, ясно сохраняют свойства самой бензойной кислоты.

В соединениях серы с водородом и углеродом ясно видна аналогия серы с кислородом, но в ее соединениях с хлором видят уже обыкновенно смешанный характер этого элемента, хотя, мне кажется, проще всего относить эти соединения к числу аналогических с кислородом. Кислород, мы знаем, со-

единяется с хлором, но хлорные соединения кислорода дают легко хлор и кислород, при действии же воды не реагируют как хлорангидриды, не дают хлористого водорода, а потому их рассматривают как ангидриды соответствующих кислот. Если бы сера образовала такие же соединения, то существовали бы кислоты HClS, $HClS^3$, $HClS^4$. Их, однако, мы не знаем по сих пор и соответственные им ангидриды Cl^2S, Cl^2S^2 не дают с H^2S — HClS и $HClS^2$. Это последнее обстоятельство, однако, не должно толковать, как признак несуществования подобных кислот. Если бы они и были получены, то в них, особенно в присутствии воды, должны были бы резко высказываться сродства хлора с водородом, а потому и можно для них ждать разложения с образованием хлористого водорода. Причина ожидаемого различия от кислородных аналогов здесь та, конечно, что Cl и O оба имеют значительное, как говорят, сродство с H, оба дают прочные водородистые соединения, а сера дает с водородом мало прочное тело, даже иод его разлагает.[1] В присутствии воды соединения Cl^2S'' должны разлагаться так, что водород воды станет реагировать с хлором, а кислород ее с серою, потому что сера обладает, как говорят обыкновенно, значительным сродством к кислороду. Поэтому такие хлористые соединения серы будут подобны хлорангидридам, например PCl^3, которые с водою дают кислоту и HCl. Так, из Cl^2S'' должны бы с водою получаться 2HCl и $S''(HO)^2$. Но мы знаем, что подобных гидратов серы не происходит, что прочные гидраты кислот серы образуются только тогда, когда к $S''(HO)^2$ присоединен еще кислород, а потому и немудрено, что в реакции Cl^2S'' с водою кроме 2HCl происходит сера и сернистая кислота. Даже сероводород здесь нельзя ждать, потому что и он разлагается хлором и реагирует с сернистою кислотою.

Итак, по аналогии серы с кислородом и судя по свойствам хлора, водородных и кислородных соединений серы, должно ждать следующих **соединений серы с хлором:** Cl^2S, Cl^2S^2, Cl^2S^3, Cl^2S^4, Cl^2S^5; они должны водою разлагаться, с образованием серы и HCl, вероятнее притом ждать низших степеней SCl^2 и S^2Cl^2, чем высших. На них можно смотреть как на хлорангидриды несуществующих кислот $S(HO)^2$ (водородосернистая) и $S^2(HO)^2$. Другими словами можно выразить это представление о соединениях серы и хлора, считая их продуктами металепсии сероводородов, как соединения хлора с углеродом суть продукты металепсии углеводородов. Значит, H^2S'' должны

---

[1] Хотя, с другой стороны, и сера разлагает иодистый водород, — отличный пример обратных реакций и влияния масс.

отвечать Cl^2S''. Если не известны промежуточные продукты $HClS''$, то этому объяснение дано уже в предыдущем.

Обыкновенно, однако, на соединения хлора с серой смотрят иначе, исходя от кислот серы. Для сернистой, серной и других кислот серы должно ждать хлорангидридов: $SOCl^2$, SO^2Cl^2, следовательно, можно ждать и SCl^2. Все три существуют действительно, но для фосфора, дающего гидраты $P(HO)^3$ и $PO(HO)^3$, существует не только PCl^3 и $POCl^3$, но и PCl^5, т. е. кислород, находящийся в $PO(HO)^3$ вне водяного остатка, заменяется хлором, а потому соответственно сернистой $SO(HO)^2$ и серной $SO^2(HO)^2$ кислотам должно было бы иметь хлористые соединения SCl^4 и SCl^6. Если бы такие соединения существовали, тогда бы вышеприведенное представление о хлористых соединениях серы было бы мало вероятно, но в том то и дело, что PCl^3 прямо соединяется с Cl^2, как и C^2Cl^4, тогда как SCl^2 не соединяется с хлором, даже сама двухлористая сера при нагревании разлагается, легко освобождает хлор, и тел SCl^4 и SCl^6 ни при каких условиях до сих пор получить не удалось. Однако не должно забыть, что теллур, аналогический сере, дает $TeCl^4$, а вольфрам — WCl^6.

Дуализм, некогда господствовавший в науке, делил все элементы по их электрическому и химическому полярному различию. В непрерывном ряду элементов O, Cl ставили в одном крае, Ba, K — в другом; одни уподобили O, другие K. Серу помещали близ первых — электроотрицательных, кислотных элементов, водород — в пространстве между теми и другими, но поближе к металлам. И тогда представление о хлористой сере было таково, что она есть соль, что сера в ней поставлена так, как металлы в хлористых металлах, т. е. электроположительна. Это представлялось, да и теперь многим представляется, очень ясным: сера по отношению к металлам отрицательна, по отношению к O, Cl положительна, — она тело амфидное, как говорилось на этом основании. Оно и верно, что она имеет свойство металлов и металлоидов, но неверно то, что в том и другом случае (в SCl^2 и в K^2S) считают содержание каких-то двух особых форм или состояний серы — одна де положительна, другая отрицательна. Утверждать это нет никакого права, или нужно отказаться от замещения водорода и хлором и металлами, а водород в воде действительно заменим и хлором и металлами, то же относится до NH^3, до CH^4 (есть и цинковый продукт замещения — цинк-метил, есть и хлорный — хлористый метил). Прямым действием K и Cl на NH^3 получаются амиды этих столь различных элементов. Нельзя же думать, что при этом NH^3 или его водород перестраиваются, они, конечно, те же, но соединены и замещены в двух случаях наиболее различными элементами. Реакции продуктов, разумеется, различны, но это зависит от того, что элементы в них разные, а не от того, конечно, что остаток NH^2, соединенный с K, обладает какими-либо особенными свойствами, чем тот, который соединен с Cl. А если так, то из SH^2 мы подобным же путем получим SCl^2 и SK^2 и какое же имеем право считать серу в них различной? Те, которые признают еще эту непонятную двойственность в характере элементов, могут задавать себе вопрос: хлористая сера отвечает

кислородным ли или металлическим соединениям серы? Но с тех пор, как стали известны случаи металепсии, когда стало ясным, что характер соединений зависит от качества и количества элементов, образующих частицу, и от той связи (строения), в которой находятся элементы (так, хлор металептический или, как говорят иные, связанный с одним углеродом, т. е. находящийся в углеводородной группе, различно реагирует от хлора, находящегося в связи с фосфором или с углеродом и кислородом), когда стало ясным, что существуют типы или часто повторяющиеся формы соединений для одного и, часто, многих элементов, — тогда такой вопрос перестал и не может нисколько интересовать. Уподобляя CO^2, CH^4, CCl^4, $CHCl^3$, $CH^3(HO)$ друг другу, мы уже должны отказаться в SH^2, SCl^2, SO (если б такое тело было известно) видеть различие в сере, а иначе нужно будет признать столько разных состояний углерода или водорода, сколько есть углеродистых и водородистых соединений. Существо дела в том, что частицы, вступающие в реакцию, действуют всеми своими элементами. Часто в результате мы имеем, повидимому, противное, — заменяется, например, один водород, но не в нем одном причина разного направления реакции, а во всех тех элементах, которые входят в дело. Это можно уяснить следующим грубым сравнением: сражаются два полка и в одном выбывает из строя несколько человек, и, неужели, кто решится сказать, что они одни сражались. Стреляли и другие, пули летели на волос от иных. Не одни упавшие сражались, но они одни выбыли, прочие остались, сражение же происходило между массами, — оттого выбыли немногие, что они зашли вперед, что они были заметнее и т. п., но не оттого, что остальные не принимали в деле участия, и эти действовали, они были целью, они сами били, только остались целы, не были убиты. Водород легче, его атомы подвижнее, — он чаще и легче поддается реакциям, но он не один реагирует — он даже менее других на это способен, не оттого ли он и попадается в реакциях? Он участвует и в весьма разнообразных реакциях не от того, что сам H изменяется, а от того, что один его атом выдался вперед, другой спрятан, один связан с углеродом, другой слабо удерживается серою, один стоит или движется близ кислорода, другой расположился среди углерода. Все H равны, одинаково служат целью для атомов встретившейся частицы, но выбывают те, которые ближе к поверхности частицы, подвижнее, связаны меньшим числом связей. Так и сера одна в SCl^2, в SO^2, в SH^2O^4, в SH^2, в SK^2, а реагирует разно; и те, кто с ней, сами изменяют свои реакции, потому что они с нею, и она сама меняет реакции, потому что с ними — или связана, или помещена своеобразно. Можно уловить характер, общий телам количественно и качественно сходным, можно видеть, что в некоторые формы реагирования иной элемент не способен вступать, а в другие вступает охотно, лишь только встретятся подходящие условия, но нельзя думать, что в разных случаях элемент переменился на другой лад. Предыдущие замечания касаются вопросов, подлежащих многим суждениям в среде химиков, и я высказался здесь ради того, чтобы показать то отношение к важнейшим еще и поныне вопросам химии, какое лежит в основании предлагаемого сочинения. Приведенные здесь и в иных местах соображения заставляют отрицать, по одним и тем же причинам, и полярность элементов, и их атомность, потому что постоянную (даже для $C = 4$) принять нельзя (в CO — C двуатомен), а изменчивая не мыслима. Что же бы это было за свойство атомов или элементов, если бы оно было столь переменчиво? Переменчивы и неопределительны бывают наши воззрения, но в материи, доведенной до неизменной простоты элемента, можно допустить только прочные постоянные свойства, постичь которые и составляет задачу химии в ее

современном развитии. И она достигает этого мало-помалу, изучая различные отдельные случаи и сводя в одно целое разнообразные изученные факты. Когда она достигает видимого господства над предметом, все возможные случаи реагирования будут ею столь же ясно понимаемы, так же точно предсказаны, как ныне мы можем уже предсказать многое, касающееся до углеродистых соединений. В том-то и дело, что над углеродистыми соединениями, лучше других поддающимися многим реакциям (так, в углеводородах можно водород удобно заменять и металлами, и хлором, и кислородом, и т. п.), выработались наши сведения, а углерод соединяется и с O^2, и с H^4, и с Cl^4 и с этим свойствам переходит в огромное число соединений, для него и можно, и полезно при нынешних сведениях принять способность удерживать X^4 как основной его характер, от того его и считают четырехатомным. Потом переносят те же понятия на другие элементы, допытываются, — какова их атомность. Но сера соединяется только с Cl^2, H^2, K^2, а не с большим их количеством — говорят двуатомна, — зато она соединяется с O^3, и громадный ряд окисленных соединений серы подтверждает этот шестиатомный ее характер, — признают потому шестиатомной. Мы увидим в дальнейшем изложении, что эти отношения находятся в стройной связи с величиною веса атомов, что они повторяются в других элементах, и потому утверждаем, что сера ни дву-, ни шестиатомна, а способна давать соединения стадии SX^2, SX^4, SX^6, она дает, как и другие элементы, еще и соединения высших стадий, но эти последние уже все из того ряда, так называемых, частичных соединений, которые совершенно упускают из виду, обсуждая односторонним образом способность элементов к соединениям, хотя на каждом шагу и встречают именно тела этого рода. Это забвение основывается на том, что химические силы, их производящие, слабы. Но кто же не знает, как слабы химические силы азота, платины, самого углерода? Дело не в величине, а в существовании силы. Полезно при этом напомнить, что слабые, но постоянно действующие силы способны побороть громадные силы, как видим это и в действии воды на соли, и в действии спирта на кислоту и тому подобное. Законы Бертолета показали, что не в величине силы причина хода реакций. Упускать из виду эти мало прочные соединения столь же не позволительно химикам, как, например, не позволительно было бы в общественном устройстве иметь в виду одних сильных, богатых и влиятельных членов. Забывая прочих, кончают тем, что впадают в очевидную односторонность.

Вопрос о разности двух приведенных представлений об отношениях хлористой серы к другим соединениям серы приобретает особый интерес преимущественно с точки зрения дуалистов, которые все еще не перестают видеть и ныне во всяком не только акте химического соединения, но и во всяком готовом теле какую-то борьбу противоположных начал. Для них сера в H^2S и SO^2 имеет различную полярность, в одном случае положительна, в другом отрицательна, и им желательно узнать: в SCl^2 тот или другой характер имеет она? Они отвечают, что в SCl^2 сера имеет характер SO^2, потому что оба эти тела при действии гальванического тока выделяют серу на отрицательном полюсе, следовательно сера в них положительна, тогда как в K^2S, в H^2S — отрицательна. Еще интересует этот вопрос и тех, кто смотрит на характер элемента в соединении как на выражение связи или места, занимаемого им в соединении. Можно допустить в духе некоторых существующих предположений, что сера имеет шесть сродств, не одинаковых между собой. В серной кислоте все эти шесть сродств в деле, два удерживают водяные остатки, а четыре других — 2 кислорода. Так как нельзя все сродства занять водородом SH^6, ни водяным остатком $S(HO)^6 = SH^2O^42H^2O$ — и получить

прочное тело, то должно признать, по смыслу этого представления, что два сродства серы отличны от остальных четырех. Поэтому рождается вопрос, которыми сродствами сера удерживает хлор, теми ли, которыми она удерживает кислород в $SO^2(HO)^2$ или теми, которыми она удерживает водород в SH^2 или водяной остаток в $SO^2(HO)^2$? Для нас и такая постановка вопроса кажется столь же неуместной, как и постановка его электрохимиками, но, конечно, в последней постановке менее искусственности, чем в первой. Вопросы об атомности и связи элементов определенными сродствами кажутся нам искусственными, потому что мы не можем представить себе ни неподвижной связи атомов в частице,[1] ни отсутствия влияния образовавшегося соединения на ход дальнейших его реакций. Этим я желаю сказать, что SO^2 соединяется с Cl^2, с O, с M^2O, с M^2O^2, с H^2O и др. не потому, что сера может содержать, кроме O^2, еще X^2, а потому, что сера, соединенная с кислородом SO^2, обладает этой способностью соединяться с X^2, не в одной сере надо искать причину связи. Сера дает прочную частицу S^6, кислород O^2, первая R^6, второй R^2, их высшее прочное соединение есть $R^4 = SO^3$. Не видно ли и здесь причинной связи? Если сера может держаться в форме R^6, то она может удерживаться в форме R^4, а кислород формы R^6 не дает, не оттого ли нет ни S^2O^4, ни S^2O^3, ни SO^4 и прочны только SO^2 и SO^3? Заметим еще, что высшая известная форма кислорода есть O^3 и что поэтому, нам кажется, и нет ни в одном соляном окисле, содержащем 1 атом элемента, более 3 [паев] кислорода. При этом взгляде на дело станет понятным, почему нет SH^6, нет SH^4, нет SO^4, SCl^6, а есть SH^2, SCl^2, S^2H^2, S^2Cl^2. Существование CH^4, CCl^4, $SiCl^4$, NH^3 и т. п. наводит при этом на мысль о возможности существования частиц H^4 и Cl^4 и во всяком случае указывает на особый характер элементов, соединяющихся с H^4, Cl^4. Заметим еще, что прямое соединение водорода с углеродом дает ацетилен C^2H^2 с 2 паями водорода, а не CH^4. Всем этим я хотел только указать на то, что в изучении самых простых тел можно найти объяснение их способности к соединениям, что в электрохимических явлениях нельзя видеть причину химических соединений, потому что самое электрическое движение проще всего рассматривается как следствие химического изменения, наконец мне желательно было вновь обратить внимание читателей на взгляды об, так называемой, атомности элементов. Удерживая их для соединений углерода, химики не встречают особых затруднений, потому что углерод и в отношении водорода CH^4, и в отношении кислорода CO^2, $CO(HO)^2$, и в отношении к хлору CCl^4 оказывается четырехатомным, т. е. дает высшую форму соединения CX^4. Но переходя в обе стороны от углерода к другим элементам, явление становится уже иным. Так, барий удерживает и 1, и 2 [пая] кислорода, BaO и BaO^2, с хлором дает только $BaCl^2$, а с водородом и не соединяется, а сера с водородом дает SH^2, с кислородом SO^3, с хлором опять SCl^2, т. е., в первом случае двуатомна во втором — шестиатомна. Можно бы думать, что в этом выражается то, что часть сродств серы способна удерживать только такие кислотные элементы (если угодно, металлоиды или электроотрицательные элементы), каков кислород, но тогда она могла бы, вероятно, удержать и хлор, образовать SCl^6, но в том-то и дело, что и таких тел нет. Если же выразиться так:

---

[1] Если допустить атомный состав частиц, то должно признать и постоянное движение атомов в частице, подвижное равновесие, непрерывное перемещение, иначе трудно объяснить легкость многих химических реакций, поглощение тепла во многих из них и т. п.

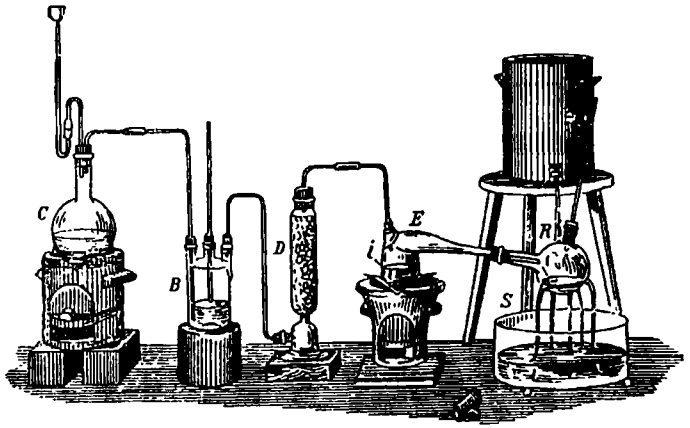
сера имеет сродство к большому числу атомов кислорода, но не хлора и водорода, то это будет простое описание фактов, оно не дает возможности ни предвидеть, ни обобщить явления. Итак, в понимании причины, отчего есть SO^2, SO^3, а нет SH^4, SH^6, SCl^4, SCl^6, должно сознаться, мы еще пока не сильны, поэтому-то именно мне и кажется, что лучше всего сводить для обобщений наблюдаемые факты на явления замещения, которые столь много раз служили и постоянно служат для уяснения химических реакций. В этом смысле хлористую серу удобнее всего рассматривать как сероводород, в котором хлор заменил водород. Становится понятным, что должны быть Cl^2S, Cl^2S^2..., что нет SCl^4, как нет SH^4. Становится ясным, что S и C суть элементы кислотные, аналогические, что проявляется хотя бы в том, что $S(C^2H^5)^2$ и $C(C^2H^5)^2$ — оба способны к соединениям, оба имеют одинаковые объемы, S^2H^2 и C^2H^2 станут близкими аналогами, и т. п. По электрохимическим понятиям, такое понимание хлористых соединений серы недопустимо, но ведь им казалось и невозможным допущение замены водорода хлором, что составляет важнейший факт, двинувший быстро всю химию углеродистых соединений. Для нас в том понятии, что хлористая сера SCl^2 есть металептический сероводород, нет противоречия с тем, что то же вещество есть хлорангидрид, с водою разлагается, отделяя HCl, потому именно, что ни разных сродств в сере, ни ее полярного различия мы не допускаем, поэтому $SCl^2 = Cl^2S$; в разложении гальваническим током, как и в отсутствии SCl^4 мы не видим причины допустить ту или иную связь между хлором и серой. Соединения PH^3, PCl^3, P^2O^3, PX^3 мы считаем аналогами, потому что отношения их состава и их реакции сходятся с понятиями о замещениях, а не потому, чтобы мы считали причину связи P с H, Cl, HO всегда и во всех их совершенно одинаковой. Поэтому все равно, на котором электроде выделится фосфор при разложении PCl^3, на том ли, как из PH^3, или на другом, все-таки для нас эти тела представляют то же взаимное отношение, как H^2 и HCl, H^2O и HClO или Cl^2O, CH^4 и CH^3Cl или CCl^4. Конечно, простое арифметическое сравнение SH^2 и SCl^2 было бы само по себе бесплодным, если бы не существовало действительных аналогических превращений (металепсии), если бы между продуктами металепсии не существовало известного химического соотношения, если бы подобное арифметическое сходство не влекло за собой столь часто физического и химического подобия. Достаточно сличить $KClO^4$ с $KMnO^4$, K^2SO^4 с K^2MnO^4, чтобы убедиться в том, что один из важнейших факторов, влияющих на природу вещества, выражается числом атомов, входящих в частицу. Различие марганца от хлора и серы исчезает, когда они взошли в аналогические соединения. Качество и количество атомов, — вот первые признаки, определяющие и объясняющие аналогию и различия; только там, где этого недостаточно, должно искать причину разности или аналогии в различии или сходстве строения, т. е. отношений разных атомов друг к другу. Когда мы имеем два изомерных тела $C^2H^4Cl^2$, мы вправе искать причину различия их в том, что одно содержит CH^3CHCl^2, а другое — CH^2ClCH^2Cl, но и здесь нет нужды допускать связь атомов одним углеродом, и в этом случае достаточно принять различные случаи замещения в CH^4 водорода Cl и CH^2Cl в одном случае и $CHCl^2$ в другом.

Считаем необходимым оговориться, что, судя по сказанному, не должно думать, что SCl^4 и SCl^6 не могут существовать, можно только сказать, что они будут мало прочны, ведь существуют же $SeCl^4$, $TeCl^4$, $SnCl^4$, можно думать, что фтор будет легче образовать такие соединения чем хлор, потому что он сроднее с кислородом. Еще следует обратить внимание на то, что Cl^2S соответствует гидрату $S(HO)^2$, т. е. водородистосернистой кислоте, а эта последняя, мы знаем, распадается на серно-

ватистую и сернистую кислоты. А в заключение всего этого длинного отступления, вызванного живучестью некоторых неверных (когда-то бывших плодотворными, а ныне задерживающих развитие науки) начал, позволим себе заметить, что исходным пунктом их мы считаем стремление видеть в образовавшемся сложном теле борьбу противоположных элементов. Мы думаем, что современное состояние науки заставляет уничтожать все те, казавшиеся когда-то резкими, различия в природе элементов и их соединений. Можно с таким же правом думать, что причиною, заставляющею тела вступать во взаимное соединение, служит их сходство, т. е. что соединение химически разнородных атомов совершается на счет тех же сил, которыми удерживаются и химически одинаковые атомы в частице. Те силы, которые заставляют серу давать частицу S^6, влекут ее и в соединения с другими элементами. Это хорошо выражается старинным словом «сродство».

Итак, сера с хлором при избытке последнего дает двухлористую серу SCl^2. Для получения соединений серы с хлором употребляется прибор, изображаемый на прилагаемой фигуре. Так как хлористая сера с водою разлагается, то следует хлор предварительно высушивать, для чего хлор, добываемый в колбе *C* (фиг. 21), пропускается сперва чрез вульфову склянку *B* с серною кислотою, а потом чрез цилиндр *D* с пемзою, смоченною серною кислотою, и только высушенный вводится в реторту *E*, в которой нагревается сера. Образующееся соединение перегоняется в приемник *R*. Вместе с хлористою серою при этом переходит и часть серы. Если полученный перегон вновь насытить хлором и перегнать, то не останется серы, и температура кипения доходит до 140°, тогда получается **хлористая сера** S^2Cl^2. Такую формулу имеет она потому, что плотность ее паров по отношению к воздуху 4.7, к водороду 68, а потому частичный вес ее около 136, формула же S^2Cl^2 соответствует весу 135 или плотности по водороду 67.5. Хлористая сера получается также при накаливании некоторых хлористых металлов ($SnCl^2$, $HgCl^2$) с серою, причем и металл, и хлор соединяются с серою. Хлористая сера есть буро-желтая жидкость, кипит при 144°, удельный вес 1.70 при 0°, сильно дымит на воздухе, реагируя с водяными его парами, имеет тяжелый хлорангидридный запах. Она растворяет серу, смешивается с CS^2, в воде падает на дно и разлагается, образуя серу, SO^2 и HCl, но первоначально образует разные низшие степени окисления серы, потому что раствор с $AgNO^3$ дает черный осадок. С H^2S дает серу и HCl, с металлами же она прямо образует сернистый и хлористый металл, особенно легко с As, Sb, Sn. На холоду поглощает хлор и дает **двухлористую серу** SCl^2. Для полного превращения сухой хлор должно долго пропускать чрез охлажденную хлористую серу. Перегонку двухлористой серы должно вести в струе хлора, иначе она отчасти

распадается на S^2Cl^2 и Cl^2. Чистая двухлористая сера образует жидкость красно-бурого цвета, во многом очень сходную с S^2Cl^2, удельный вес = 1.62, пахнет еще пронзительнее, чем S^2Cl^2, перегоняется при 64°. Плотность паров по водороду наблюдена 53.3, а по формуле 51.5. Меньший вес частицы объясняет низшую температуру кипения, чем для S^2Cl^2. Реакции этих обоих соединений хлора с серою очень сходны. Сера превращает SCl^2 в S^2Cl^2. Одно отличает резко SCl^2 от S^2Cl^2 — это способность первой легко отдавать хлор и разлагаться. Даже свет разлагает двухлористую серу с выделением хлора



Фиг. 21. Прибор для получения хлористой серы и тому подобных летучих тел, добываемых сожиганием в струе сухого хлора.

и S^2Cl^2. Оттого она может действовать на многие вещества подобно хлору или веществам, легко его выделяющим, — PCl^5, $SbCl^5$. В отличие от них двухлористая сера перегоняется, повидимому, без значительного разложения, как можно судить по плотности паров. Однако это не так. Если разложение существует, то из $2SCl^2$ получается S^2Cl^2 и Cl^2, плотность S^2Cl^2 = = 67.5, хлора = 35.5, следовательно смесь равных объемов S^2Cl^2 и Cl^2 весит 51.5, как и такой же объем SCl^2. Поэтому перегонка двухлористой серы, вероятно, сопровождается ее разложением. Однако разложение наверное не полно, потому что иначе температура кипения не была бы столь постоянна и столь низка сравнительно с температурой кипения S^2Cl^2.

Итак, есть повод считать, что SCl^2 распадается при перегонке на S^2Cl^2 и Cl^2, но Кариус, исследуя действие двухлористой серы на спирты, допускает, что она — простая смесь SCl^4 с S^2Cl^2, а именно, $3SCl^2$ =

$= SCl^4 + S^2Cl^2$. Такое допущение мало вероятно,[1] потому что в парах смесь эта имела бы плотность $\frac{87+67.5}{2}$ или около 77, а в действительности наблюденная плотность = 53. Сущность исследований, сделанных Карнусом, состоит в том, что двухлористая сера, действуя на спирты и соли органических кислот, дает хлорангидриды, им отвечающие, и хлористый тионил $SOCl^2$, вещество, соответствующее сернистому газу (мы тотчас будем говорить о нем); из этого Карнус и заключает, что в двухлористой сере находится четыреххлористая, потому что тогда реакция будет подобна реакции пятихлористого фосфора. Если чрез RHO означить гидрат, например спирт, то RCl будет его хлорангидрид, и реакции, о которых идет речь, выразятся так:

$$SCl^4 + RHO = SOCl^2 + HCl + RCl;$$
$$PCl^5 + RHO = POCl^3 + HCl + RCl.$$

Карнус полагает, что SCl^2 действует именно потому, что в ней находится SCl^4. Такое заключение, однако, не точно, потому что и хлористая сера S^2Cl^2 также действует на спирты, причем, однако, не выделяется хлористый тионил, а появляется сера. По общепринятому предположению образование $SOCl^2$ при посредстве SCl^2 станет понятным, если только допустить образование свободного хлора. SCl^2, реагируя с гидратом RHO, дает HCl, RCl и SO, а эта последняя без свободного хлора превращается в SO^2 и S, а при свободном хлоре, какой надо допустить в SCl^2, соединяется с ним и дает $SOCl^2$. Я привел здесь предположение Карнуса для того, чтобы показать в частном примере, как в толковании иных явлений химии, увлекаясь известными предположениями, видят нередко подтверждение в тех фактах, которые сами по себе не дают никакого повода к подтверждению предположения и так же свободно объясняются многими другими гипотезами. В истории двухлористой серы, которой занимались многие химики, есть много таких интересных сторон и, должно сознаться, по сих пор, как то было сначала, нет еще полной уверенности в существовании SCl^2 как отдельного тела, хотя допустить поглощение Cl^2 хлористою серою S^2Cl^2 именно в пайном количестве, нам и кажется весьма сомнительным. Раствор с определенными и постоянными свойствами, определенного пайного состава и есть определенное химическое соединение. Оно может быть более или менее прочно, но если имеет постоянный атомный состав, нет повода считать его за смесь, а не за соединение. Здесь кстати заметить, что Миллон счел было сперва двухлористую серу способной на холоду кристаллизоваться, но потом нашел, что кристаллы получаются только при пропускании в S^2Cl^2 влажного, а не сухого хлора. Он придал им формулу $S^2O^3Cl^4$; они мало исследованы и вероятно имеют иной состав.

Хлористый тионил. $SOCl^2$ есть как бы окисленная двухлористая сера; он соответствует S^2Cl^2, в которой один кислород заменен серой. В то же время это есть окись хлора (хлорноватый ангидрид Cl^2O), соединенная с серою, а также хлорангидрид сернистой кислоты, т. е. $SO(HO)^2$, в которой два водяных остатка заменены хлором, или SO^2, в котором 1 [пай] кисло-

[1] Исследования Гутри над соединениями одно- и двухлористой серы с этиленом и амиленом доказывают это наиболее положительным образом.

рода заменен 2 [паями] хлора. Все эти представления подтверждаются фактами, все согласны с понятием о других соединениях S, O и Cl, значит, все эти определения друг другу не противоречат.

В первый раз хлористый тионил (тионилом называют остаток SO сернистой кислоты) был получен Шиффом при действии сухого сернистого газа на пятихлористый фосфор; при перегонке полученной жидкости сперва до 80° отгоняется $SOCl^2$, а потом выше 100° $POCl^3$:

$$PCl^5 + SO^2 = POCl^3 + SOCl^2.$$

Потом Кариус получил его, хотя в малом количестве, при действии некоторых органических соединений, особенно спирта, на двухлористую серу. Он приготовил его также нагреванием сухой сернистоизвестковой соли в запаянной трубке с хлорокисью фосфора $POCl^3$, т. е. другим общим способом образования хлорангидридов:

$$3CaSO^3 + 2POCl^3 = 3SOCl^2 + Ca^3(PO^4)^2.$$

Тот же исследователь превратил хлористый тионил в хлористую серу, нагревая первый с пятисернистым фосфором:

$$P^2S^5 + 5SOCl^2 = P^2O^5 + 5S^2Cl^2.$$

Этим же путем $POCl^3$ может быть обращено в $PSCl^3$; а потому несомненно, что между $SOCl^2$ и S^2Cl^2 существует полное сходство с заменою кислорода серою. Наконец, Вюрц получил то же вещество, пропуская на холоду в раствор серы в S^2Cl^2 струю окиси хлора — она прямо соединилась с серою: $S + Cl^2O = SOCl^2$, а S^2Cl^2 осталась неизменною. Прямо нельзя соединять с Cl^2O: происходит взрыв.

Хлористый тионил — бесцветная жидкость, удушливого и едкого запаха, удельный вес 1.675 при 0°, кипит при 78°, с водой, падая на дно, тотчас разлагается, как хлорангидриды, например, как соответственный ей фосген: $SOCl^2 + H^2O = SO^2 + 2HCl$.

Итак, хлористый тионил в системе обыкновенных соединений серы должен быть поставлен, как хлорангидрид сернистой кислоты. Для других кислот серы известны хлорангидриды только серной кислоты, но для тионовых не известны. Дитионовые соли с пятихлористым фосфором дают хлористый тионил. Нормальной серной кислоте отвечают два хлорангидрида: первый $SO^2(HO)Cl$ представляет серную кислоту $SO^2(HO)^2$,

в которой 1 пай HO заменен хлором, второй имеет состав SO^2Cl^2, т. е. два HO заменены 2 [паями] хлора. Их называли еще хлоросерными кислотами, когда кислотою называли то, что мы называем ныне ангидридом. Так, соединение SO^2Cl^2, соответствующее SO^3, получило название хлоросерной кислоты, его можно также назвать хлоросерным ангидридом; следуя за Жераром, его называют иногда хлористым сульфирилом, а первый хлорангидрид SO^2HOCl и ныне можно назвать хлоросерною кислотою, потому что это тело действительно есть кислота, в нем остался еще один водяной остаток серной кислоты и действительно известны даже соответственные соли: хлористый калий поглощает пары серного ангидрида, образуя такую соль SO^3KCl, отвечающую SO^3HCl как кислоте. При действии на NaCl она дает HCl и $NaSO^3Cl$. Этот первый хлорангидрид серной кислоты SO^2HOCl, открытый Виллиамсоном, получается как при действии пятихлористого фосфора на серную кислоту ($PCl^5 + H^2SO^4 = POCl^3 + HCl + HSO^3Cl$), так и прямо при действии сухого хлористого водорода на серный ангидрид: $SO^3 + HCl = HSO^3Cl$. Простейший и скорый способ для получения его состоит в прямом насыщении холодной нордгаузенской кислоты сухим хлористым водородом и в отгонке полученного раствора. Тогда в дистиллате получается прямо HSO^3Cl. Это есть бесцветная, дымящая жидкость, едкого запаха, кипит при 153° (по моим определениям; 145° — по Виллиамсону), удельный вес при 19° = 1.776 (по моим определениям). С водою он тотчас разлагается, образуя HCl и H^2SO^4, как и следует для настоящего хлорангидрида. В реакциях этого хлорангидрида должно искать легчайшего средства вводить остаток серной и сернистой кислот HSO^3 в другие соединения, что видно из простого сопоставления:

SO^2HO	SO^2HO	SO^2HO
H	HO	Cl
Сернистая кислота	Серная кислота	Первый хлорангидрид

Но до сих пор реакции этого вещества очень мало исследованы. Приведу, однако, одну из замечательных реакций: действуя на сернистый углерод, первый серный хлорангидрид дает серооксись углерода: $CS^2 + SO^3HCl = COS + SO^2 + HClS$.

Второй хлорангидрид серной кислоты или **хлористый сульфурил** SO^2Cl^2 получен был первоначально Реньо при действии прямых лучей солнечного света на смесь равных объемов хлора и сернистого газа. Понемногу газы сгущаются в жидкость,

соединяясь между собою как CO с Cl^2. Здесь мы вновь видим сходство реакций CO и SO^2 относительно способности к соединениям, хотя в большинстве случаев SO^2 наиболее подобна CO^2, а не CO. Также хлористый сульфурил получен при действии избытка пятихлористого фосфора на серную кислоту и наиболее чистый — при нагревании (в течение нескольких часов) серносвинцовой соли с хлорокисью фосфора до 100°: $2POCl^3 + 3PbSO^4 = Pb^3(PO^4)^2 + 3SO^2Cl^2$. Хлористый сульфурил сходен по свойствам с двумя тотчас описанными хлорангидридами, кипит при 77°, удельный вес 1.66, с водою дает HCl и H^2SO^4, на воздухе дымит, при перегонке не разлагается, судя по плотности паров.

Обратим внимание на объемы частиц некоторых рассмотренных тел. Объем SO^2 при 0° = 45, SO^3 = 41, следовательно присоединение кислорода не увеличило объема.[1] Объем $SOCl^2$ = 71, SO^2Cl^2 = 81, следовательно, здесь прибыль в кислороде повлекла за собою увеличение объема частицы, то есть удаление центров частиц, и только этим объясняется хоть сколько-нибудь то странное обстоятельство, что $SOCl^2$ и SO^2Cl^2 имеют почти одинаковую температуру кипения, притом мало отличающуюся и от температуры кипения SCl^2. Мы имеем три тела: SCl^2, $SOCl^2$ и SO^2Cl^2; их объемы частиц суть: 64, 71 и 81; введение кислорода увеличило расстояние [между] частиц[ами] и хотя увеличило и вес их, но оба противоположно действующие влияния оказали в результате мало изменения на температуры кипения, которые = 64°,78° и 77°.[2] Обратим еще внимание на то, что объем частицы $SO^2(HO)^2$ = 53, $SO^2(HO)Cl$ = 66, SO^2Cl^2 = = 81, следовательно расстояние [между] центр[ами] частиц при замене HO — Cl увеличивается, а температура кипения понижается, — факт, постоянно повторяющийся. S^2Cl^2 имеет объем 79, $SOCl^2$ = 71, — замена серы кислородом уменьшила расстояние частиц, хотя и сделала их более легкими. Но если S заменяется O^2 — вес частицы не изменяется, потому что S = 32 и O^2 = 32, и тогда объем также почти не меняется: S^2Cl^2 = 79, SO^2Cl^2 = 81. Так точно PbS = 31, PbO^2 = 27.

Не одной нормальной серной кислоте $SO^2(HO)^2$ известны соответственные хлорангидриды, а также — и нордгаузенской $H^2S^2O^7$, которой соответствует второй хлорангидрид $S^2O^5Cl^2$. Это вещество получено при действии паров SO^3 (или нордгаузенской кислоты) на S^2Cl^2; реакция совершается по уравнению: $S^2Cl^2 + 5SO^3 = 5SO^2 + S^2O^5Cl^2$. Это тело = $SO^2Cl^2SO^3$, как нордгаузенская кислота = $H^2SO^4SO^3$. Оно представляет маслообразную жидкость, кипящую (разлагающуюся) около 150°, удельный вес 1.8. Плотность паров (54 по водороду) показывает, что при перегонке она разлагается на SO^2Cl^2 и SO^3. Обратим внимание на то, что то же вещество получается при действии SO^3 на CCl^4, а это вещество есть последний продукт металепсии CH^4, а потому наше сравнение SCl^2 и S^2Cl^2 с продуктами металепсии находит подтверждение и в частных реакциях. Розе, получивший $S^2O^5Cl^2$, рассматривал его как

---

[1] На малые разности в объемах мы не станем обращать внимания, потому что ни наблюдения не довольно точны, ни температуры их не одинаковы.

[2] Это напоминает явление, замечаемое в органической химии для гликолей.

$SCl^6 5SO$, потому что в те годы везде стремились отыскать две полярно противоположные составные части. Тогда описываемое тело приводили в доказательство существования SCl^6.

Если в соединениях серы с кислородом, углеродом и хлором видны уже некоторые незнакомые еще нам свойства, хотя состав и общий характер таких соединений и предугадываются по изучению аналогических соединений других элементов, то в отношениях серы к азоту не мудрено уже встретить случаи значительного усложнения характера, потому что соединения азота даже с кислородом и водородом представляют уже весьма оригинальные соединения. Часть таких соединений мало исследована,[1] иные возможные еще вовсе не получены или не изучены, а потому мы остановимся здесь только на некоторых аммиачных производных. Кислотам серы отвечают, конечно, аммиачные соли, а этим последним свои амиды и нитрилы. Достаточно уже этого одного напоминания, чтобы понять, сколь обширное поле для исследования предстоит в этом ряду тел, если угольной и муравьиной кислотам отвечает, как мы видели (ч. I, гл. 18), обширнейший ряд производных, соответствующих их аммиачным солям. Принимая во внимание разность в кислотном характере названных кислот углерода и известных нам кислот серы, можно думать, что в качестве соответственных угле- и сероазотистых соединений будет довольно большое различие, а соображая то, что углерод дает, как высшие степени соединения, CO^2 и CH^4, а сера — SO^3 и SH^2, должно думать, что и в количественном отношении между азотистыми соединениями этих элементов будет существовать разность. Это видно будет из примера. Кислотам угольной и муравьиной отвечают нитрилы CNOH и CNH, которые оба суть слабые кислоты. Серной кислоте соответствуют две аммиачные соли: $SO^2(HO)(NH^4O)$ или $SO^2(NH^4O)^2$, три амида: кислый $SO^2(HO)(NH^2)$ или серноамидная кислота, средний соляной $SO^2(NH^4O)NH^2$ — серно-амидноаммиачная соль и средний амид $SO^2(NH^2)^2$ — сульфамид (аналог мочевины), затем кислый нитрил $SON(HO)$, его соль $SON(NH^4O)$ и средние нитрилы: $SON(NH^2)$ и SN^2. Такие же соединения ответят сернистой кислоте, а потому ее нитрилы будут кислый $SN(HO)$, его соль, и средний $SN(NH^2)$, серноватистой, дитионовой и другим кислотам серы должны соответствовать свои амиды и нитрилы. Известны только немногие примеры, которые мы

[1] С некоторыми мы познакомились уже. Таковы, например, сульфазотные кислоты и соли, камерные кристаллы и тому подобные продукты, образованные окислами азота.

кратко опишем. Серная кислота с аммиаком дает соль весьма большой прочности; серноаммиачная соль есть одно из обыкновеннейших аммиачных соединений, употребляющихся в практике. Она получается непосредственным действием серной кислоты на самый аммиак или на углеаммиачную соль; из растворов она выделяется в безводном состоянии, как сернокалиевая соль, с которой она и изоморфна. Кристаллы **серноаммиачной соли** имеют, значит, состав $(NH^4)^2SO^4$. Соль эта плавится при температуре 140° и при нагревании до 180° не изменяется. При высших температурах она выделяет (не воду) половину своего аммиака и превращается в кислую соль HNH^4SO^4. Эта последняя при дальнейшем нагревании снова разлагается, выделяя азот, воду и кислую сернистоаммиачную соль HNH^4SO^3. Средняя серноаммиачная соль при обыкновенной температуре растворяется в двойном по весу количестве воды, при температуре кипения — в равном количестве воды. Относительно способности к соединениям соль эта представляет чрезвычайное сходство с сернокалиевою солью и, подобно ей, весьма легко дает множество двойных солей, из которых особенно замечательные аммиачные квасцы $NH^4AlS^2O^812H^2O$ и двойные соли, образованные металлами магнезиальной группы, имеющие состав $(NH^4)^2MgS^2O^86H^2O$. Серноаммиачная соль не дает при нагревании амида, что зависит, может быть, от свойства серного ангидрида удерживать с большею силою соединенную с ним воду. Если же взять серный ангидрид, то посредством его весьма удобно можно приготовить амиды серной кислоты. Образование их при этом легко понять, потому что амид равен аммиачной соли без воды, и если взят ангидрид, то он прямо с аммиаком дает амид. Действительно, если в охлажденный сосуд, наполненный серным ангидридом, впускать сухого аммиака, то образуется белая масса, имеющая состав SO^32H^3N, сходная с подобным же соединением угольной кислоты CO^22NH^3. Оно медленно изменяется водою, а потому может быть получено в растворе, в котором медленно реагирует с $BaCl^2$, что и доказывает, что с водою оно не дает еще серноаммиачной соли. Это вещество, конечно, есть аммиачная соль сульфоаминовой кислоты $SO^2(NH^4O)(NH^2)$. При действии воды это вещество сперва дает особую расплывчатую аммиачную соль, содержащую в себе $H^2O2(SO^32NH^3)$, а потом и среднюю аммиачную соль. Это вещество названо **сульфаммоном.** Оно в свежем состоянии порошкообразно, с $CaCl^2$ осадка не дает, но с $BaCl^2$ осадок, хотя неполный, получается. Если это тело растворить осторожно в воде и выпаривать, то [оно] выделяется в хорошо об-

разованных кристаллах, раствор которых и с $BaCl^2$ уже не дает осадка. Это не зависит от подмесей, а от изменения в природе тела, почему Розе и называет кристаллическое соединение **парасульфаммоном.** Хлористая платина осаждает из растворов сульфаммона и парасульфаммона только половину азота в виде двойной аммиачной соли, из чего и видно, что это суть аммиачные соли: $SO^2(NH^4O)(NH^2)$. Их изомерность мало разъяснена [1] и может быть предметом интересных исследований. Но есть еще здесь один замечательный факт: если взять избыток аммиака, а не SO^3, то при соединении их образуется **иное амидное,** также в воде растворимое тело, а именно: соединение состава $2SO^33NH^3$. Это соединение (первое получено Розе, а второе Жакеленом и исследовано Воропиным), без сомнения, заключает также соль сульфаминовой кислоты, т. е. амида, отвечающего кислой серноаммиачной соли $= HNH^4SO^4 - H^2O = OH(NH^2)SO^2$. Вероятно, оно есть соединение сульфаммона с сульфамидною кислотою. Действительно, оно имеет кислую реакцию, с $BaCl^2$ осадка не дает.

Средней серноаммиачной соли должен отвечать амид состава $N^2H^4SO^2$, который представляет такое же отношение к серной кислоте, какое имеет мочевина к угольной кислоте. Этот амид, названный **сульфамидом,** получается действием сухого аммиака на хлорангидрид серной кислоты SO^2Cl^2, с которым мы выше познакомились, точно так же, как мочевина получается при действии аммиака на фосген: $SO^2Cl^2 + 4NH^3 = N^2H^4SO^2 + 2NH^4Cl$. Нашатырь очень трудно отделяется от получающегося сульфамида. Холодная вода, действуя на их смесь, растворяет оба, холодный раствор с $BaCl^2$ не дает осадка, щелочи действуют на него медленно, как и на мочевину; но при кипячении, а особенно при содействии щелочей и кислот, он легко соединяется вновь с водою и дает аммиачную соль.

Нитрилы, отвечающие серной кислоте, в настоящее время с достоверностью не известны. Кислому амиду должен отвечать кислый нитрил состава $HONH^2SO^2 - H^2O = HONSO$. Аммиачная соль его должна иметь состав $N^2H^4SO^2$; такой же

---

[1] Может быть причина различия зависит от того, что возможны два различных тела состава $N^2H^4SO^2$: одно есть амид, соответствующий средней соли $SO^2(NH^2)^2$, а другое тело есть соль нитриловой кислоты, отвечающей кислой серноаммиачной соли, т. е. $SON(ONH^4)$, соответствующей кислоте $SON(OH) = SO^2(NH^4O)OH - 2H^2O$. То есть здесь может быть различие таково же, как между мочевиною и аммиачною солью циановой кислоты.

состав имеет и (сульфамид) амид серной кислоты, отвечающий средней серноаммиачной соли. Сернистый хлорангидрид $SOCl^2$ при действии аммиака реагирует, как серный хлорангидрид SO^2Cl^2, образуя трудно очищающееся вещество N^2H^4SO; но это последнее превращается весьма легко в сернистоаммиачную соль, так что не имеет постоянства, которым обыкновенно обладают нитрилы. Другой нитрил, могущий отвечать средней серноаммиачной соли, должен иметь состав: $N^2H^8SO^4 - 4H^2O = N^2S$. Это будет своего рода синерод, отвечающий серной кислоте. Конечно, раньше того может образоваться еще нитрил состава N^2H^2SO, но эти вещества, несомненно могущие образоваться, до сих пор не получены. Сравнивая сернистую кислоту с угольной, мы видели, что они представляют весьма большое сходство во многих отношениях, а потому должно ожидать и других нитриловых соединений, отвечающих известным уже нам синеродистым соединениям, а потому имеющим состав NHS и N^2S^2.[1] Последнее из этих соединений хорошо известно и получено Субейраном при действии сухого аммиака на хлористую серу. Это вещество, соответствующее синероду и известное под именем **азотистой серы** N^2S^2, не превращено, впрочем, до сих пор в соединения, соответствующие синеродистым, хотя, по всей вероятности, имеет тот же характер, как и синерод (может быть парациан). При образовании его выделяется сера и образуется нашатырь, $3SCl^2 + 8NH^3 = N^2S^2 + S + 6NH^4Cl$. Действуя на полученный продукт сернистым углеродом, растворяют и свободную серу, и азотистую серу. Последняя гораздо менее растворима в сернистом углероде, чем сама сера. Лучше прямо SCl^2 растворять в CS^2 и пропускать NH^3, но и этот способ дает мало чистого продукта, что зависит от действия SCl^2 на S^2N^2 и от других рядом идущих реакций. Азотистая сера представляет желтое вещество, почти не имеющее запаха, но сильно раздражающее глаза и органы обоняния. При растирании с твердыми телами она взрывает, причем, конечно, разлагается с выделением азота, но при нагревании она плавится без разложения и только при 157° разлагается со взрывом. Она нерастворима в воде и мало растворима в спирте и эфире: 100 частей сернистого углерода растворяют 1.5 части этого вещества при температуре кипения. Такой раствор выделяет азотистую серу в виде мелких, прозрачных призм золотисто-желтого цвета. Вода медленно действует на описываемое

[1] Соединение C^2N^2 есть нитрил щавелевой кислоты, тело S^2N^2 — если есть нитрил, то неизвестной кислоты $S^2H^2O^4$.

вещество при обыкновенной температуре, развивая аммиак и аммиачные соли серноватистой и тритионовой кислот. Во время образования азотистой серы часто получаются кристаллические ее соединения с хлористой серой и с самой серой. Изучение этого вещества, мне кажется, вполне достойно внимания для желающего разъяснения истории нитрилов.

Выводы. Сера прямо соединяется с накаленным углем, причем поглощается тепло и образуется CS^2.

CS^2 — аналог CO^2, жидкость кипит при 46°, не растворим в воде, растворяет S, P, жирные масла и др.

CS^2 имеет кислотные свойства, дает тиосоли, например K^2CS^3, самую кислоту H^2CS^3, эфиры и др.

CS^2 горюч, взрывает с O, легко разлагается.

Сера способна в соединениях углерода заменять кислород пай за пай. Таковы, например, меркаптан C^2H^5HS и сернистый этил $(C^2H^5)^2S$, отвечающие спирту и эфиру. Сернистый этил соединяется с C^2H^5J и дает соль, отвечающую основанию $(C^2H^5)^3S(HO)$.

Сера дает и многосернистые органические соединения, например $(C^2H^5)^2S^2$.

Родановая или серосинеродистая кислота CNHS соответствует CNHO. Родановый калий получается из KCN и S. Этой кислоте также отвечают свои эфиры, например летучее горчичное масло C^3H^5CNS, придающее горчице ее свойства.

Серооокись углерода COS — газ, растворимый в воде, получается при действии H^2SO^4 на KCNS, SO^3HCl на CS^2 и др.

С хлором сера дает S^2Cl^2, жидкость, дымящую на воздухе, кипящую при 140°, разлагаемую водой и др. Она с хлором дает двухлористую серу SCl^2, кипящую при 64°, но высших соединений не получается.

Соединение SCl^2 и S^2Cl^2 можно считать металептическими продуктами SH^2 и S^2H^2.

SO^2 прямо соединяется с Cl^2 при действии света, образуя, хлорангидрид серной кислоты SO^2Cl^2, образующийся при нагревании $PbSO^4$ с $POCl^3$.

Серной кислоте отвечает и другой хлорангидрид $SO^2(OH)Cl$, образующийся прямым соединением SO^3 с HCl. Оба с водой дают H^2SO^4, дымят, кипят — первый при 80°, второй — 150°.

Хлористый тионил $SOCl^2$ получается из Cl^2O и S, из PCl^5 и SO^2, кипит около 80°, есть хлорангидрид сернистой кислоты.

SO^3 соединяется с $2NH^3$ в сульфаммон, т. е. $SO^2(NH^4O)(NH^2)$, который с $BaCl^2$ осадка не дает.

SO^2Cl^2 с NH^3 дает NH^4Cl и сульфамид $SO^2(NH^2)^2$, аналог мочевины, растворимый в воде и с ней трудно дающий аммиачную соль.

Нитрилы кислот серы не известны. Сернистый азот N^2S^2 получается при действии NH^3 на SCl^2. Он легко разлагается на S и N.

Двенадцатая глава

АНАЛОГИ СЕРЫ

Селен и теллур, молибден и вольфрам

Se = 79.4; Te = 128?; Mo = 96; W = 186

В группе галоидов мы видели четыре очень сходных элемента: F, Cl, Br, J; такое же число ближайших аналогов встречаем и в группе кислорода, потому что к ней, кроме серы, относятся еще селен и теллур: O, S, Se, Te. Эти две группы чрезвычайно близки между собою по отношению в величине весов атома, также и по способности тел обеих групп соединяться с металлами. Пай фтора (19) немного более пая кислорода (16), точно так же пай хлора (35) более пая серы (32) и пай брома (80) более пая селена (79). Что касается до пая теллура (128), то по ныне известным наблюдениям он больше пая иода (127), а не менее, как для остальных аналогов двух упомянутых групп, но так как определение величины его было произведено только двумя исследователями и притом очищение теллуровых соединений весьма затруднительно (так как только немногие из них кристаллизуются), потому весьма вероятно, что пай теллура определен не точно и может быть в действительности менее пая иода, что и желательно было бы показать рядом новых исследований. Сопоставление атомных весов элементов двух названных групп прямо указывает то отношение, какое здесь существует:

F = 19	Cl = 35.5	Br = 80	J = 127
O = 16	S = 32	Se = 79.4	Te = 128?

Явственная аналогия и определенная мера различия, известная нам для членов группы галоидов, повторяются в такой же степени и для элементов описываемой группы. Это можно

видеть, сравнивая отношения фтора и хлора с отношением кислорода и серы, а также, если еще не в большей мере, из сравнения отношений хлора к брому и иоду, с одной стороны, и отношения серы к селену и теллуру, с другой. Аналогия выражается в обоих случаях образованием соединений, аналогических и по атомному составу, и по изоморфизму, а также и по химическим свойствам. Так, галоиды соединяются с 1 паем водорода, а тела описываемой группы с 2 паями водорода, образуя H^2O, H^2S, H^2Se, H^2Te. Водородистые соединения селена и теллура суть такие же кислоты, как и H^2S, но кислотный характер их еще недостаточно ясно определен, чтобы можно было судить о степени относительной энергии этих соединений. Известно, впрочем, что селен прямо, при простом накаливании в струе водорода, с ним соединяется, но водородистый селен подвергается еще более легкому разложению от действия жара, чем сернистый водород, а относительные свойства теллуристого водорода совсем не исследованы.[1] Даже в физических свойствах H^2Se и H^2Te видно разительное сходство со свойствами H^2S; это суть газы, такие же, как и сернистый водород, имеющие запах такой, как и сернистый водород, растворимые, как и он, в воде, образующие с щелочами солеобразные тела, осаждающие металлические соли, получающиеся через действие кислоты на металлические соединения этих элементов, и т. д. Селен и теллур, как и сера, дают две нормальных степени соединений с кислородом, обе кислотного характера, прямо происходит только форма, соответственная SO^2, т. е. селенистый SeO^2 и теллуристый TeO^2 ангидриды. Оба последние суть тела твердые, получающиеся при горении самих элементов и при действии на них окисляющих веществ. Они образуют мало энергические кислоты, однако с ясными свойствами двуосновных кислот, однако в физических свойствах этих соединений, так же как и в их прочности, и способности к дальнейшему окислению, замечается характерное различие, подобное тому, которое известно нам в ряду галоидов, но только в обратном смысле: так мы видели, что иод легче соединяется с кислородом, чем бром и хлор, образуя более прочные кислородные соединения, здесь — напротив того. SO^2, как мы знаем, трудно разлагается, с трудом выделяет серу, легко окисляется даже на воздухе, и в особенности в своих солях, в SO^3 и ее соедине-

[1] Судя по аналогии с иодистым и сернистым водородом, теллуристый водород должен легко разлагаться, отдавать свой водород окислителям, действовать очень сильно восстановительно и т. д.

ниях, а SeO^2 и TeO^2 трудно окисляются. **Селенистый ангидрид** SeO^2 есть тело твердое, летучее, кристаллизующееся бесцветными призмами, растворимое в воде, легче всего образующееся из селена действием на него азотной кислоты. Он легко восстановляется обратно в селен многими восстановителями.

Теллуристый ангидрид TeO^2, происходящий в тех же обстоятельствах, тело также твердое, бесцветное, кристаллизующееся октаэдрами, также при накаливании сперва плавящееся, а потом улетучивающееся, в воде оно не растворимо, при разложении солей, ему соответствующих, оно дает гидрат H^2TeO^3, который, однако, также не растворим. Эти соединения дают соли, соответствующие солям сернистой кислоты, и так же, как они, мало растворимы в воде, с изъятием одних только щелочных солей. Особенно же характерно здесь то обстоятельство, что SeO^2 и TeO^2 весьма легко **восстановляются** в Se и Te, — для этого достаточно не только металлов таких, как цинк, или сернистого водорода, действующих как сильные восстановители, но даже и самой сернистой кислоты, которая из растворов солей селенистой и теллуристой кислоты и также из самых кислот способна выделять селен и теллур, чем и пользуются при получении этих элементов и при отделении их от серы. Это показывает малую степень связи, существующей между кислородом и селеном и теллуром даже в низших степенях соединений; она еще слабее в высшей степени соединения, отвечающей серной кислоте. Серная кислота, как мы знаем, восстановляется чрезвычайно трудно, хотя и способна распадаться во многих обстоятельствах, она редко действует окислительно. Не таковы селенистая и теллуристая кислоты; они сами суть сильные окислители, т. е. легко восстановляются в множестве обстоятельств или в низшую степень окисления, или даже до Se и Te. Чтобы SeO^2 и TeO^2 превратить в SeO^3 и TeO^3 — требуются сильные окислители и притом взятые в значительной массе, но и такое соединение происходит только в присутствии щелочей. Они образуются в том случае в особенности легко при пропускании хлора чрез раствор, содержащий K^2Se, K^2Te или K^2SeO^3, K^2TeO^3. Хлор в присутствии воды тогда действует на них окислительно, образуя K^2SeO^4 и K^2TeO^4. Те же соли происходят и при сплавлении низших степеней окисления с селитрой; образующиеся при этом соли изоморфны с соответственными солями серной кислоты, и от них потому не могут быть отделены кристаллизацией. Соли калия, натрия, магния, меди, кадмия и т. п. растворимы, как и для серной кислоты, но соли бария, кальция также не растворимы, совершенно аналогично с солями сер-

ной кислоты. Свободные кислоты могут быть получены из этих солей в подходящих условиях; так, например, медную соль селеновой кислоты $CuSeO^4$ разлагают в растворе сернистым водородом, при этом осаждается CuS, а в растворе остается **селеновая кислота**; при испарении она дает сиропообразную жидкость, достигающую почти до состава H^2SeO^4, имеющую удельный вес 2.6. Такая кислота притягивает, как и серная, влагу из воздуха, с сернистой кислотой не разлагается, а на соляную действует окислительно, как и азотная, хромовая, марганцовая кислоты, выделяя хлор и образуя селенистую кислоту: $H^2SeO^4 + 2HCl = H^2SeO^3 + H^2O + Cl^2$. **Теллуровая кислота** H^2TeO^4 получается при сплавлении TeO^2 с едким кали и бертолетовой солью в виде K^2TeO^4. Раствор соли осаждают потом хлористым барием, и в осадке получается $BaTeO^4$, которая разлагается серной кислотой; в растворе тогда получается теллуровая кислота, которая при испарении выделяет бесцветные призмы, растворимые в воде и содержащие $TeH^2O^4 2H^2O$, эти последние 2 пая воды выделяются при 160°; при дальнейшем накаливании выделяется и последний пай воды, и затем отделяется и кислород. С соляной кислотой она дает так же хлор, как и селеновая кислота. Соли ее так же соответствуют солям серной кислоты. Должно, однако, заметить, что теллуровая, как и селеновая кислота, способны, подобно иодной кислоте, и гораздо легче, чем серная кислота, давать многокислотные соединения; так, например, известны для теллуровой кислоты не только $K^2TeO^4 5H^2O$ и $KHTeO^4 3H^2O$, но и $KHTeO^4 H^2TeO^4 H^2O$. Эта соль получается легко из кислых растворов предыдущей соли и труднее растворима в воде.

Из предыдущих отношений видна уже и степень сходства, и мера различия между серой, селеном и теллуром в их окисленных формах соединения; так как Se и Te составляют элементы довольно редкие в природе, то к предыдущему мы прибавим только немногие данные для дальнейшей характеристики этих элементов.

Селен получен Берцелиусом в 1817 г. из того налета, который собирается в первой камере при приготовлении серной кислоты из фалунских колчеданов; некоторые другие колчеданы точно так же содержат в себе малую подмесь селена; в Гарце найдены некоторые селенистые металлы, в особенности селенистый свинец, селенистая ртуть, серебро, медь, но малыми количествами. Главным источником для его добычи остаются колчеданы и обманки, в которых селен отчасти заменяет серу. При обжигании их образуется SeO^2, который сгущается и отчасти или вполне от SO^2 восстановляется в холодных частях приборов, назначенных для обжигания. В газе SO^2, выделяющемся при этом, не будет подмеси селена, а он остается в виде SeO^2 и Se в холодных частях аппарата. Для открытия селена в рудах и налетах служит чаще всего про-

стое нагревание пред паяльной трубкой на угле, причем развивается характеристический редечный запах. Добывают селен обыкновенно из налетов, собираемых в камерах для серной кислоты, где обжигают колчеданы; собирающиеся там осадки смешивают с водой и серной кислотой и нагревают с малой подмесью бертолетовой соли до тех пор, пока исчезает темнокрасное окрашивание, свойственное таким осадкам — оттого, что в них содержится и свободный селен, имеющий краснобурый цвет, а при накаливании с серной кислотой и бертолетовой солью Se и SeO^2 окисляются. Тогда массу разводят водой, процеживают, кипятят с соляной кислотой (она дает хлор и раскисляет SeO^3, как сказано выше), чтобы превратить содержащуюся в массе SeH^2O^4 в SeH^2O^3, а потом пропускают сернистый водород, причем Se и осаждается. Селен представляет два видоизменения, как сера: одно аморфное, не растворимое в сернистом углероде, а другое кристаллическое, хотя слабо (в 1000 частях при 46° и в 6000 при 0°) растворимое в сернистом углероде и выделяющееся из растворов в одноклиномерных призмах. Если высушить красный осадок, полученный чрез действие SO^2 на SeO^2, то образуется бурый порошок, имеющий удельный вес 4.26; при нагревании цвет его меняется, и он плавится в металлическую массу, при охлаждении блестящую. Смотря по тому, как быстро произошло охлаждение, Se получает при этом различные свойства: быстро охлажденный он остается аморфным, имеет удельный вес такой же, как и осадок (4.28); при медленном охлаждении он становится кристаллическим и непрозрачным, растворим в сернистом углероде и тогда имеет удельный вес 4.80. В этом виде он плавится при 214° и остается постоянным, а из аморфного состояния, в особенности при температуре выше 80°, понемногу переходит в кристаллическую форму; такой переход сопровождается выделением тепла, как и для серы, так что аналогия с серой здесь ясно подтверждается. В аморфном виде сплавленный селен представляет бурую массу, слабо просвечивающую и с стеклянным изломом, а в кристаллическом состоянии он имеет вид серого металла с слабым блеском и кристаллическим сложением в изломе. Селен кипит при 700°, образуя пары, плотность которых постоянна только при температуре около 1400°, причем она равна 79.4 (относительно к водороду), т. е. частичная формула селена тогда Se^2, как серы, при столь же высоких температурах.

Для характеристики селена прибавим еще следующее: азотная кислота окисляет его только в SeO^2, а не в SeO^3; царская водка производит то же самое, сернистый водород восстановляет SeO^2, как и SO^2, причем образуется смесь серы и селена ($SeO^2 + 2H^2S = 2H^2O + Se + 2S$); не только Zn и Fe, но даже Cu осаждает Se из кислых растворов SeO^2; такое же восстановление производит нашатырь, причем выделяется азот (например, $2NH^4Cl + K^2SeO^3 = 2KCl + Se + 3H^2O + N^2 + H^2$). Щелочи растворяют селен, как серу, образуя K^2Se и K^2SeO^3 ($K^2Se^2O^3$ не происходит), а полученный раствор на воздухе выделяет Se в свободном виде; кислоты из этого раствора выделяют весь селен, потому что освобождают H^2Se и SeO^2; а они действуют друг на друга до конца; при сплавлении Se с K^2CO^3 образуется такая же масса, как в предыдущем случае, а при добавке угля K^2SeO^3 восстановляется в K^2Se, который, оставаясь на воздухе, дает Se ($K^2Se + H^2O + O = 2KOH + Se$). Синеродистый калий растворяет Se, как и S, образуя KCNSe, соответствующий роданистому калию; из этого раствора кислоты выделяют Se, потому что HCNSe в свободном виде тотчас разлагается. Кипящий раствор Na^2SO^3 растворяет Se, как и S, образуя соль, аналогическую с серноватистой, а именно: Na^2SSeO^3. Кислоты, действуя на

раствор этой соли, выделяют Se. Эти характерные свойства селена показывают вновь его меру сходства и различия с серой.

Теллур встречается еще реже селена, преимущественно в Саксонии, в соединении с золотом, серебром, свинцом и сурьмой в так называемой письменной руде. В Венгрии, и на Алтае найдены теллуристый висмут и теллуристое серебро. Извлечение теллура из этих руд само по себе не затруднительно, но отделение от селена едва ли совершенно достигнуто. Для получения теллура, например, из теллуристого висмута, измельченную руду смешивают с поташом и углем, образуя как можно более тесную смесь, которую накаливают в закрытом тигле, при этом получается только теллуристый калий K^2Te и не образуется теллуристокалиевой соли, потому что уголь эту последнюю восстановляет. Так как теллуристый калий растворяется в воде, образуя красно-бурый раствор, но кислородом воздуха разлагается ($K^2Te + O + H^2O = 2KHO + Te$), то извлечение теллура весьма понятно; массу, полученную в тигле, обливают водой, прокипяченной и чрез то лишенной воздуха, и процеживают возможно быстро, а полученный раствор оставляют на воздухе, при чем и осаждается теллур. Можно также из растворов, содержащих в себе теллуристую кислоту, осаждать теллур цинком, причем, конечно, вместе с теллуром осаждаются и другие металлы, если они встречаются вместе с ним, например, мышьяк, медь, свинец и т. п., растворяя потом в азотной кислоте и осаждая посредством сернистого газа, можно получить теллур в более чистом виде. Во всяком случае, при этом получается нечистый теллур: он содержит много селена. Для отделения смесь их превращают в смесь калиевых солей теллуровой и селеновой кислоты, а такую смесь обрабатывают азотной кислотой и азотнобаритовой солью, причем осаждается только селенобаритовая соль, а теллуробаритовая соль остается в растворе; но этот способ не дает чистого результата; повидимому, селен лучше отделяется от теллура в металлическом виде, — для этого нечистую теллурокалиевую соль кипятят с соляной кислотой, получается теллуристокалиевая соль, а из этой последней восстановляется теллур сернистым газом; потом плавят и перегоняют полученный металл в струе водорода, причем первоначально улетучивается селен, а потом теллур, потому что последний гораздо труднее летуч, чем селен. Но, однако, и теллур летуч, и этим способом может быть отделен от других, гораздо менее его летучих металлов, например от сурьмы. Ясно, что эти способы не дают еще уверенности в совершенной чистоте теллура, и потому-то, может быть, его пай не вполне верно определен. Теллур в свободном состоянии имеет вполне металлический вид: он серебристо-белого цвета, весьма легко кристаллизуется в блестящих ромбоэдрах, очень хрупок, так что легко измельчается, но плохо проводит теплоту, электричество, так что в этом отношении, как и во многих других, составляет переход от металлов к металлоидам; его удельный вес 6.18; он плавится раньше начала краснокалильного жара, а при нагревании на воздухе загорается и горит, как селен и сера, голубым пламенем, выделяя белые пары TeO^2, причем слышен слабый кисловатый запах, если теллур не содержит подмеси селена; в последнем случае слышен запах, развиваемый этим последним. Щелочи растворяют при кипячении теллур, как и селен и серу, причем образуется K^2Te и K^2TeO^3. От содержания K^2Te раствор имеет красный цвет, но при охлаждении или разбавлении водой этот последний исчезает, причем вполне осаждается теллур, а в жидкости остается едкое кали. По этой причине на холоду KHO не действует на теллур. $2K^2Te + K^2TeO^3 + 3H^2O = 6KHO + 3Te$. На холоду разложение идет в показанном порядке, а в нагретой жидкости — в обратном. Подоб-

ное же явление происходит, когда теллур сплавляется со щелочами, потому-то и необходимо для получения K^2Te прибавлять при сплавлении угля. Кислоты, если не окисляют, не действуют на теллур; так, например, соляная и серная кислоты его не изменяют на холоду, но нагретая серная кислота разлагается им, отделяя SO^2 и образуя теллуристый ангидрид; азотная окисляет.

Кроме того, о селене и теллуре должно заметить, что они образуют с хлором высшие степени соединения, чем сера. Для селена известны $SeCl^2$ и $SeCl^4$ и для теллура $TeCl^2$ и $TeCl^4$. Четыреххлористые селен и теллур образуются при пропускании хлора чрез эти металлы. $SeCl^4$ представляет кристаллическую летучую массу, которая с водой дает SeO^2 и HCl. Четыреххлористый теллур гораздо труднее летуч, легко плавится и также разлагается с водой. Подобные же соединения известны для брома. Четырехбромный теллур красного цвета, плавится в бурую жидкость и возгоняется, а с водяным раствором бромистого калия дает кристаллическую соль $K^2TeBr^63H^2O$; это есть единственное известное кристаллическое соединие теллура, при помощи которого и был определен пай этого элемента.

Итак, селен и теллур суть аналоги серы и кислорода, а между тем теллур по своим физическим свойствам уже металл. Это сходно с тем, что видим в группе галоидов, где мы так же, как и здесь, видим в начале газы (F, Cl, как здесь O), а при высшем пае — тела с металлическими признаками (J, а здесь Te). Это дает полный повод утверждать, что между неметаллическими и металлическими телами не существует такой резкой границы, какую хотели сперва проводить, разделяя тела на металлоиды и металлы. Нельзя, кажется, быть уверенным, что самая сера не будет получена в металлическом состоянии. Эти заключения еще более резко подтверждаются в ряду аналогов азота, к описанию которых мы переходим в следующей главе, а теперь предварительно опишем два элемента, связывающих еще более тесным образом описанную группу серы с группой железа; эти элементы в высших степенях окисления ближе всего подходят к хрому, но так как они в низших степенях окисления, сколько то ныне известно, не дают таких оснований, как металлы железной группы, то мы считали бы удобнее всего поместить их в число ближайших аналогов серы. Они, как хром, дают RO^3, ангидрид кислоты, дающей соли подобно серной, и отвечают металлам, во многом сходным с хромом.

Мы хотим сказать о **молибдене и вольфраме**, двух металлических элементах, хотя и редко встречающихся в природе, но все-таки гораздо чаще попадающихся, чем теллур и селен; их сходство с элементами описанной группы выражается исключительно в тех высших окислах, которые они способны образовать, т. е. в MoO^3 и WO^3. Но эти последние, хотя и

легко раскисляются, но не образуют уже, как TeO^3, SeO^3, SO^3, низших кислотных окислов вида RO^2, сколько то известно по настоящее время. Тем более не известно для них солеобразных соединений вида K^2S, которые, впрочем, и для теллура уже непрочны, а потому не получены и водородные соединения молибдена и вольфрама.

Вольфрам встречается в довольно редких минералах: шеэлите $CaWO^4$ и вольфраме (или, по-русски, волчеце); этот последний представляет изоморфную смесь средних вольфрамовых солей закиси железа и марганца $(FeMn)WO^4$. Молибден же встречается чаще всего в виде молибденового блеска MoS^2, представляющего некоторое сходство по физическим свойствам и по своей мягкости с графитом. Гораздо реже молибден встречается в виде желтой свинцовой руды, т. е. $PbMoO^4$; в этих обоих видах Мо встречается в первобытных породах: в гранитах, гнейсах и тому подобных и в железных и медных рудах в Саксонии, в Швеции, в Финляндии и других. Вольфрамовые руды встречаются иногда довольно значительными массами, в первозданных породах как в Богемии и Саксонии, так в Англии, Америке и на Урале. Первоначальная обработка этих минералов весьма проста: стоит обжечь молибденовый блеск MoS^2, сера выгорает, а молибден окисляется в MoO^3, который и можно растворить посредством щелочей и чаще всего растворяют в аммиаке. Полученная таким образом молибденовоаммиачная соль легко осаждается и выделяет с кислотами мало растворимый гидрат молибденовой кислоты. Вольфрам обрабатывается различным образом, чаще всего измельченный минерал кипятят с соляной и азотной кислотами и полученный раствор (солей закиси Mn и Fe) сливается, пока не исчезнет чернобурая масса минерала и не будет оставаться вольфрамовая кислота в виде нерастворимого осадка, смешанного тогда с горными породами; его обрабатывают также аммиаком для растворения, причем и переходит в раствор вольфрамово-аммиачная соль, выделяющая с кислотами гидрат, при накаливании оставляющий вольфрамовый ангидрид.

Относительно состава вольфрамовых и молибденовых соединений должно заметить, что атомный состав для соединений принимается одинаковым с составом соединений серы и хрома, потому что: 1) оба эти металла, как S, дают окислы, в которых на данное количество металла количество кислорода относится как 2 : 3; 2) высшая степень окисления именно есть окисел второго рода и она имеет, как CrO^3 и SO^3, кислотный характер, а потому, вероятно, формулы этих высших степеней = RO^3; 3) это подтверждается изоморфным смешением солей MoO^4 и SO^3;

4) весьма важно так же и то, что при допущении этого состава высших окислов[1] получаются — пай W = 184, а теплоемкость — 0.0334, произведение — 6.15 такое же, как для других элементов. То же относится, но в меньшей мере, до молибдена: 96 × 0.0722 = 6.9. Следовательно, принимаемые паи удовлетворяют термическим свойствам металлов; 5) вольфрам образует с хлором не только WCl^6, WCl^5 (?) и $WOCl^4$, но и WO^2Cl^2, аналог CrO^2Cl^2 и SO^2Cl^2 — тело летучее. Молибден дает $MoCl^2$, $MoCl^3$ (?), $MoCl^4$, $MoOCl^4$ и MoO^2Cl^2. Существование WCl^6 служит отличным подтверждением того, что в аналогах серы проявляется в SO^3 тип SX^6; 6) плотность пара определена с достоверностью только для $MoCl^4$ (см. далее), но и то едва ли для чистой, а потому в этом отношении есть еще сомнение в частичном составе соединений W и Mo.

Высшим окислам молибдена и вольфрама, известным по сих пор, придают форму, свойственную серному и хромовому ангидридам, т. е. *с 1 паем металла и с 3 паями кислорода. Молибден обозначается* Mo (иногда Mb), его пай, по определениям Струвэ, Сванберга и Берлина, равен 98, а по исследованиям Дюма, так же как и другие, восстановлявшего MoO^3 посредством водорода, он равен 96. Эти исследования подтверждены позже Дебре.

Атомный вес вольфрама, найденный также восстановлением WO^3 водородом прежними исследователями, дается около 184, а по исследованиям Риша 174, но эти последние не согласны с прочими наблюдателями. Дюма (1859) дает также число 184, Шейбнер (1861) 180.5, Цетнов (1867) опять 184, а потому это число вероятнее других. Вольфрам обозначается чрез W, немцы называют его иногда шеэлем, в честь Шеэле, который открыл в 1778 г. молибден, а в 1781 г. вольфрам; французы называют вольфрам тунгстеном, как его назвал и Шеэле, потому что он извлек его из минерала, носящего название тунгстена и называемого ныне шеэлитом $CaWO^4$.

Для характеристики приводим сравнение удельных объемов некоторых соответственных соединений аналогов серы. Объем атома ромбической серы = 15.5, нерастворимой = 16.3, селена кристаллического = 16.5, аморфного 18.5, теллура кристаллического = 20.7. Следовательно, объем этих аналогов увеличивается, но медленно, с возрастанием веса атома. Если бы такое же изменение в объеме происходило и при переходе от серы к кислороду, то объем атома последнего был бы (в твердом и жидком виде) близок к 14. Хром имеет объем атома 7.6, т. е. почти вдвое меньший, чем сера и селен, — немудрено, что он столь мало энергичен (стр. 200). Объем молибдена = 11.2, вольфрама = 10.1. Эти числа также меньше, чем для серы. Сравним теперь объем окислов вида RO^3, а именно, SO^3 имеет объем = 42, CrO^3 = 37, MoO^3 = 42, WO^3 = 37.[2] Сравнивая объемы солей, замечаем ту же близость: $BaSO^4$ (удельный вес 4.45) = 52, $BaMnO^4$ (4.85) = 53, $BaCrO^4$ (4.49) = 56, а также $PbSO^4$ (6 28) = 48, $PbSeO^4$ (удельный вес 6.37) = 55, $PbCrO^4$ (удельный вес 5.93) = 55, $PbMoO^4$ (6.72) = 55, $PbWO^4$ (8.05) = 57. Здесь вновь подтверждается, что в соответственных соединениях исчезает та разность в объемах, какая свойственна элементам, могущим давать аналогические тела (стр. 373).

---

[1] Персо придает формулу вольфрамовому ангидриду W^2O^5 (пай W = 153.3), произведение из теплоемкости на пай тогда = 5.2, т. е. менее обычного.

[2] Принимая для MoO^3 удельный вес 3.47 по Берцелиусу, Томсону и Бергману, для WO^3 удельный вес 6.2 по Гюйару и Норденшильду.

Прокаливая аммониакальные соли вольфрамовой и молибденовой кислот, получают в остатке ангидриды, которые во многом сходны между собою; так, **вольфрамовый ангидрид** WO^3 представляет желтоватое вещество, плавящееся только при сильном жаре и имеющее удельный вес 6.2. Ни вода, ни кислоты его не растворяют, но растворы щелочей, в особенности при нагревании, растворяют его, образуя щелочные соли. *Молибденовый ангидрид*[1] MoO^3 получается прокаливанием гидрата или аммиачной соли и представляет белую массу, которая при краснокалильном жаре плавится, образуя по охлаждении желтоватую кристаллическую массу, удельного веса 3.5, а при дальнейшем нагревании в открытых сосудах или в струе воздуха этот ангидрид улетучивается, что и дает возможность получить его в довольно чистом виде. Вода растворяет его в малом количестве, а именно, на 1 часть требуется до 600 частей воды. Гидраты молибденовой кислоты *растворяются также в кислотах*, что и составляет одно из отличий от вольфрамовых гидратов, но после прокаливания молибденовый ангидрид так же не растворим в кислотах, как и вольфрамовый,[2] щелочи растворяют и этот ангидрид, образуя легко молибденовые соли.

Из всех первоначальных сведений явственно, что вольфрамовый и молибденовый ангидриды не могут равняться по энергии не только с серным, но даже и с хромовым ангидридами, и это проявляется во всей дальнейшей их истории. Наиболее резким образом проявляется характер этих ангидридов в том, что водород, только отчасти раскисляющий SO^3 и CrO^3, вполне восстановляет MoO^3 и WoO^3 при довольно невысокой температуре; это и составляет путь, которым получаются эти элементы. Опыт производят прямо в трубке, в которую кладут ангидрид и проводят струю водорода при накаливании. **Оба металла** тугоплавки; молибден получен, сверх того, прокаливанием его окислов с углем и с синеродистым калием. Он представляет порошок серого цвета, едва спекающийся в сильнейшем жару, имеющий удельный вес 8.6. На воздухе он не

---

[1] В химической практике употребляется молибденовая кислота в виде аммониакальных солей для осаждения фосфорной кислоты; для этой цели требуется совершенно чистая соль, не содержащая фосфорной кислоты. Для очищения аммониакальную соль смешивают с небольшим количеством азотномагниевой соли, чтобы осадить фосфорную кислоту, потом процеживают, прибавляют азотной кислоты и выпаривают досуха. Из осадка тогда извлекается чистая молибденовоаммиачная соль, не содержащая фосфорной кислоты.

[2] Виннокаменная или даже и кислая виннокаменная соль растворяет и ангидрид при нагревании.

изменяется, но при окислении превращается сперва в бурую, а потом в голубую окись, и наконец сам загорается и превращается в молибденовый ангидрид. Кислоты на него не действуют, т. е. не выделяют с ним водорода, даже соляная кислота, но крепкая серная кислота выделяет сернистый газ, образуя бурую массу, содержащую низший окисел молибдена. Только азотная кислота растворяет, переводя или в окись, или в кислоту. Щелочи в растворе не действуют на молибден, а при сплавлении выделяют водород, что показывает, как и весь характер молибдена, кислотные его свойства. Таковы почти все химические свойства и вольфрама, но физические его свойства отчасти сходны, отчасти различны от молибдена; так, он не плавится в жару, как и молибден, имеет так же серый железный цвет и весьма тверд, так что режет даже стекло, но удельный вес его весьма велик, а именно: полученный чрез восстановление вольфрамового ангидрида или вольфрамовой соли посредством прокаливания с водородом, он имеет удельный вес 18.3, т. е. принадлежит к числу одних из тяжелейших металлов, вместе с ураном, платиной и т. п.

Должно заметить, что химические свойства обоих этих металлов, как и многие их соединения, кроме солей вольфрамовой и молибденовой кислот, весьма мало по сих пор исследованы. Известно, впрочем, что молибден, кроме MoO^3, образует еще по крайней мере три степени окисления, и в этом отношении наиболее сходен с хромом; даже, повидимому, низшие степени окисления молибдена суть основания, подобные закиси урана и хрома, но эти основные свойства окислов молибдена весьма слабы. Допускают, хотя и нельзя быть убежденным в справедливости этого, существование закиси молибдена MoO, полуторной окиси Mo^2O^3 и окиси MoO^2 и, кроме того, промежуточной синей окиси, которой придают состав Mo^3O^7. Это последнее соединение получается действием восстановляющих веществ, например, солей закиси олова, металлического цинка и т. п. на раствор молибденовой кислоты; при этом получается синий осадок, тождественный по виду с тем, который образуется при смешении солей молибденовой кислоты с солями окиси молибдена, потому и считают за молибдено-молибденовую соль $MoO^2 2MoO^3$. Оно же получается при осторожном прокаливании молибденовоаммиачной соли, причем часть водорода из аммиака действует раскислительно на молибденовую кислоту. Совершенно такие же соединения образует и вольфрам. Что касается до низших степеней окисления молибдена, то они получаются или из соответственных хлористых соединений, или чрез постепенное восстановление молибденовой кислоты, или вышеупомянутого синего соединения, легче всего этими способами получается окись молибдена MoO^2, о существовании которой можно еще судить и по тому, что в природе является сернистый молибден MoS^2, соответствующий этой окиси. Если молибденовая кислота будет растворена в соляной и к такому раствору прибавить металлического молибдена или другого металла, например меди, то без доступа воздуха получается при избытке соляной кислоты темнокрасный раствор, заключающий соль этой окиси молибдена. Ей соответствует хлористое соединение $MoCl^4$, получающееся при

пропускании хлора на накаленный молибден или на смесь молибденовой кислоты с углем, при этом образуется темнокрасный пар, сгущающийся в кристаллы темносерого цвета и с металлическим блеском. Это есть четырехлористый молибден $MoCl^4$, судя по исследованиям Берцелиуса и Бломстранда. Он легко возгоняется и дает двойные соли с хлористыми металлами. Судя по исследованиям Дебре, этот продукт, будучи перегнан в струе угольной кислоты, плавится при 194°, кипит при 268° и растворяется в воде с отделением большого количества тепла, но содержит $MoCl^5$, а не $MoCl^4$. Плотность паров этого соединения, определенная при 350°, равна 137 (по H), что соответствует формуле, данной Дебре. Вероятно, значит, что существует и $MoCl^6$, а Дебре имел смесь его с $MoCl^4$. Пропуская водород чрез описанные соединения при слабом нагревании, получили соединение Mo^2Cl^6, соответствующее полуторной окиси молибдена. Это соединение, повидимому, в жару разлагается на $MoCl^2$ и $MoCl^4$; первая летуча, и потому вторая от нее легко отделяется. При обработке кислотами эти соединения дают бурый раствор, содержащий, повидимому, соли соответствующих им окислов молибдена, но соляные соединения, отвечающие им, до сих пор мало исследованы, между прочим, потому что не образуют хороших кристаллических соединений. Замечательны, однако, хлороокиси молибдена, отвечающие названным соединениям. Так, $MoCl^2$, растворенный в слабом растворе KHO, выделял при действии CO^2 и слабых кислот жидкое вещество, содержащее гидрат Mo^3OCl^4 (т. е. в $3MoCl^2$ 2 хлора заменены кислородом). Это вещество растворяется в галоидных кислотах и выделяет тогда при испарении кристаллы, например $Mo^3Cl^4Br^2$. Из 6 паев галоида в них только два реагируют с $AgNO^3$ — явление, показывающее сложность вещества и подобное указанному на стр. 363. Если смесь угля и окисей молибдена *слабо* нагревать в струе сухого хлора, то образуется весьма летучее (ниже 100°) кристаллическое вещество, состава $MoOCl^4$, разлагаемое избытком воды, а если то же производить без подмеси угля, то происходит другая хлороокись MoO^2Cl^2 в виде бесцветного летучего тела. Оба эти соединения представляют переход от MoO^3 к $MoCl^6$ и подобны SO^2Cl^2, но $MoCl^6$ не известно, первый же хлорангидрид. $MoO^2(HO)Cl$ известен и образует бесцветное летучее кристаллическое вещество, происходящее при пропускании HCl чрез MoO^3, накаленный до 200°. Бромистые соединения молибдена очень сходны с хлористыми, а фтористые известны в виде двойных солей, образующихся при растворении молибденовых солей в плавиковой кислоте, например: $KFMoO^2F^2 = KMoO^2F^3$ и $K^2MoO^2F^4$.

Для вольфрама низшие степени окисления исследованы едва ли еще не менее, чем для молибдена; для него допускают, кроме WO^3, только одну степень окисления WO^2, так что в этом отношении вольфрам близко подходит к сере, если молибден к хрому. Окись вольфрама WO^2 кислотных свойств не представляет, — это, повидимому, безразличный окисел, его получают, слабо прокаливая в струе водорода вольфрамовый ангидрид. При действии цинка на кислый раствор вольфрамовой кислоты получают гидрат этого самого вещества.

Главный интерес вольфрам и молибден по сих пор возбуждают свойством солей, отвечающих вольфрамовой и молибденовой кислотам.

Прежде всего должно заметить, что ни для одной из кислот, рассмотренных нами по сих пор, не образуется столько разнообразных солей с одним и тем же основанием и той же кислотой, как для MoO^3 и WO^3. Состав этих солей и их свой-

ства при этом значительно меняются. В этом отношении важнейшее открытие сделано было Маргеритом и Лораном, которые показали, что соли, содержащие много вольфрамовой кислоты, очень легко растворимы в воде и приписали это тому, что вольфрамовая кислота может быть получена в нескольких состояниях. Обыкновенные ее соли, полученные при избытке щелочи, имеют щелочную реакцию и по прибавлении серной или соляной кислоты выделяют сперва кислую соль, а потом гидрат вольфрамовой кислоты, не растворимый не только в воде, но и в кислотах, но если вместо H^2SO^4 или HCl прибавить слабых уксусной или фосфорной кислот, или если вольфрамовую соль насытить новым количеством вольфрамового гидрата, что достигается кипячением раствора шелочной соли с осадком вольфрамовой кислоты, то получается раствор, который от прибавления серной и тому подобных кислот не только при обыкновенной температуре, но даже и при нагревании не выделяет осадка вольфрамовой кислоты. Тогда получаются в растворе и особые соли вольфрамовой кислоты, а при избытке кислоты в растворе — и самая вольфрамовая кислота. Ее Лоран считает особенной кислотой и назвал метавольфрамовой кислотой, под этим именем она и известна по сих пор. Лоран принял, а впоследствии было доказано преимущественно Шейблером, что эта разница в реакциях вольфрамовых солей зависит от преобразования в свойствах самой вольфрамовой кислоты. Те соли вольфрамовой кислоты, которые с кислотами выделяют тотчас нерастворимый вольфрамовый гидрат, содержат соли, имеющие состав, соответствующий средним или незначительно кислым солям R^2WO^4, $RHWO^4$, а те, которые дают растворимую вольфрамовую кислоту, заключают гораздо меньшее количество оснований, следовательно большее количество кислотных элементов, и сами соли этой кислоты гораздо более растворимы в воде, чем соли первого разряда. Обрабатывая серной кислотой растворимую (мета) четырехвольфрамовую соль бария $BaO4WO^3$, Шейблер получил и самую растворимую метавольфрамовую кислоту. Лоран допускал существование нескольких изомерных[1] вольфрамовых ангидридов, признавая что замеченное различие в составе и свойстве разных вольфра-

[1] А именно WO^3, W^2O^5, W^3O^9, W^4O^{12}, W^5O^{15} и W^6O^{18} (1847); он полагал, что разные соли с кислотой выделяют разные гидраты, а различием их ангидридов объяснялось различие в реакции различных солей. В соли Na^2WO^4 находится WO^3, в соли $Na^2W^4O^{13}$ находится W^4O^{12} — оттого обыкновенные соли отличаются от метасолей. Таков смысл исследований Лорана.

мовых солей не может быть объяснено одной разностью степеней соединения одних и тех же элементов (ангидрида и основания). Риш, Шейблер и Мариньяк приняли только две формы вольфрамовой кислоты: обыкновенную, гидрат которой не растворим в воде, и метавольфрамовую, растворимую в воде. Последние исследования открыли подобные же явления и отношения и для молибденовой кислоты.

Многие занимались исследованием разнообразных солей, образованных молибденовой и вольфрамовой кислотами. Вольфрамовые соли исследованы были Маргеритом, Лораном, Мариньяком, Ришом, Шейблером, Центовым, Уликом, Антоном и др. Молибденовые соли отчасти теми же исследователями, а преимущественно Струве и Сванбергом, де-Лафонтеном и др. Результаты, добытые этими исследователями, могут быть формулированы следующим образом: вольфрамовая и молибденовая кислоты образуют целый ряд солей с одним и тем же основанием, а именно: по составу на данное количество оснований в различных солях содержатся от 1 до 8 паев названных кислот, т. е., если основание имеет состав RO, то высшее количество основания заключается в солях состава $ROWO^3$ или $ROMoO^3$, т. е. отвечающих нормальной кислоте вроде серной H^2WO^4 и H^2MoO^4, но существуют соли и состава $RO2WO^3$, $RO3WO^3$... $RO8WO^3$. При этом весьма часто не принимают во внимание воду, содержащуюся в составе многих кислых солей. Конечно, нам известны K^2O2SO^3, K^2O3CrO^3, но известны и многокислотные соли, содержащие воду (стр. 460), например $K^2SO^4H^2SO^4$, а в указанных солях вольфрамовой и молибденовой кислот действительно часто содержится такая основная вода, т. е. соль состава $RO8WO^3$ содержит иногда по крайней мере $7H^2O$, а потому рождается возможность считать многокислотные соли за гидратные, кислые. Свойства солей с разным количеством кислоты значительно между собою различаются, но одна соль может быть превращена в другую прибавлением кислоты или основания весьма легко, и чем более элементов кислоты в соли, тем постояннее до известной степени раствор и самая образующаяся соль. Для доказательства опишем натровые соли молибденовой и вольфрамовой кислот, полученные по сих пор.

Средняя соль Na^2MoO^4 получается в безводном состоянии сплавлением соды с молибденовым ангидридом в определенной пропорции. Она вполне растворима в воде и при испарении дает ромбоэдрические кристаллы, содержащие 2 пая кристаллизационной воды. Двумолибденовая соль $Na^2Mo^2O^7 = Na^2O2MoO^3$, соответствующая двухромовокалиевой соли, может быть также получена чрез сплавление соответственного количества соды и молибденового ангидрида. Она с водою распадается на среднюю соль и соль $(Na^2O)^3H^2O7MoO^321H^2O$, происходящую из средней соли, если к ее раствору прибавлять до тех пор азотной кислоты, пока осадок молибденовой кислоты растворяется. Если раствор соды кипятить с молибденовой кислотой, то между щелочью и основанием, заключающимся в растворе, получается отношение $Na^2Mo^4O^{13}$, т. е. на Na^2O находится $4MoO^3$. Если такой раствор быстро испарять, то образуется прозрачная, легко растворимая масса четырехмолибденовой соли, на воздухе притягивающая угольную кислоту и образующая трехмолибденовую соль $Na^2Mo^3O^{10}$, кристаллизующуюся с 7 паями воды, из которых шесть легко выделяются при 100°. Для растворения 1 части этой соли требуется 0.73 части воды при 20°. При подмеси посторонней соли четырехмолибде-

новая соль выделяет кристаллическую соль, содержащую 6 паев кристаллизационной воды, эта соль труднее растворима в холодной, чем в горячей воде. Соответствующая ей соль кальция легко растворима в воде, тогда как соль, соответствующая средней соли, трудно растворима. Трехмолибденовая соль, смешанная с незначительным количеством соды, при испарении дает прозрачные вышеупомянутые кристаллы, содержащие $Na^6Mo^7O^{24}22H^2O$, т. е. $3Na^2O$ и $7MoO^3$; эта соль при 100° теряет всю воду, кроме 1 пая. Обыкновенная аммониакальная соль молибденовой кислоты соответствует также этой соли и имеет состав $(NH^4)^6Mo^7O^{24}4H^2O$. Магнезиальная соль, соответствующая этому составу, в воде растворима. Кроме этих известна еще одна форма солей — восьмимолибденовые соли; они получаются из солей всех предыдущих форм по прибавлении достаточного количества серной или соляной кислоты, хорошо кристаллизуются в форме косых ромбических призм, а в воде часто мало растворимы. С желтой солью $K^4FeC^6N^6$ восьмимолибденовые соли дают красно-бурый осадок, четырехмолибденовые — темнобурое окрашивание, тримолибденовые — красное окрашивание, а средние соли не дают окрашивания. Восьмимолибденовая соль натрия $Na^2Mo^8O^{25}17H^2O$ кристаллизуется в прозрачных блестящих призмах, при 100° теряет 14 паев воды, а остальную воду — около 170°. Соответственная баритовая соль $BaMo^8O^{25}18H^2O$ получается растворением углебаритовой соли в растворе молибденовой кислоты и чрез двойное разложение вышеуказанной натровой соли с хлористым барием; она в холодной воде мало растворима, а в горячей разлагается.

Для молибденовой кислоты по сих пор известны следующие типы солей: 1) средние, например K^2MoO^4; 2) двумолибденовые, например $Na^2Mo^2O^7$, соответствующие двухромовым и, как последние, воды иногда не содержащие; 3) трехмолибденовые, получаемые кипячением углекислых солей с избытком молибденового гидрата и воды; они растворимы в горячей воде, даже $CaO3MoO^3 6H^2O$, $CuO3MoO^3 9H^2O$ и все содержат в кристаллах воду, но ее теряют легко, так, $K^2O3MoO^3 3H^2O$ или $K^2H^4(MO^4)^3H^2O$ теряет всю воду при 100°; 4) четырехмолибденовые соли остаются при кристаллизации тримолибденовых в растворе, потому что легче их растворимы. Соль $CaO4MoO^3 9H^2O$ или $CaH^6(MoO^4)^4 6H^2O$ легко растворима; 5) восьмимолибденовые соли получены из предыдущих при действии значительного количества энергических кислот. Они хорошо кристаллизуются, легко растворимы. $Na^2O8MoO^3 17H^2O$ или $Na^2H^{14}(MoO^4)^8 10H^2O$ при 100° теряет только $14H^2O$. Соли этого рода можно считать по отношению к предыдущим за кислые, тем более, что они известны только для легких металлов; 6) обыкновеннейшие соли молибденовой кислоты имеют состав еще сложнее предыдущих, например, аммиачная соль $(Am^2O)^3 7MoO^3 4H^2O$. Так как в этих последних не менее 4 паев воды, то их можно считать имеющими состав $R^6H^8(MoO^4)^7$; такова, например, калиевая соль, и от этого состава, повидимому, H^6 легко выделяются в виде воды, и тогда остаются соли состава $R^6H^2(MoO^4)^4 3MoO^3$. Между существующими данными относительно молибденовых солей есть немало противоречивого, что и до сих пор делает затруднительным их изучение и описание.

Вольфрамовая кислота образует соли, по составу и характеру во многом сходные с молибденовыми солями. Для нее известны: 1) средние соли, например K^2WO^4; 2) так называемые кислые соли[1] состава подоб-

[1] Настоящих кислотных солей, например $RHWO^4$, и двукислых $K^2W^2O^7$ не известно.

ного $3(K^2O)7(WO^3)6H^2O$ или $K^6H^8(WO^4)^7$; 3) тривольфрамовые вроде $(Na^2O)3(WO^3)3H^2O = Na^2H^4(WO^4)^3H^2O$. Все эти [1] три рода солей если растворимы в воде, то осаждаются $BaCl^2$, а с кислотами в растворе дают нерастворимый гидрат вольфрамовой кислоты, а те, которые перечислены вслед за сим, ни с кислотами, ни с солями тяжелых металлов осадка не дают, потому что образуют даже с Ba и Pb растворимые соли. Их называют обыкновенно метавольфрамовыми солями. Они все содержат воду и в них более кислотных элементов, чем в предыдущих солях. Их типы соответственно обозначению молибденовых солей, суть: 4) четырех-вольфрамовые, как, например, $Na^2O4WO^310H^2O$, $BaO4WO^39H^2O$ и т. п.; 5) восьми-вольфрамовые, например $Na^2O8WO^324H^2O$. Так как метавольфрамовые соли при 100° теряют столько воды, что оставляют соли состава, отвечающего кислоте $(H^2O)^3(WO^3)^4$, т. е. $H^6W^4O^{15}$, то и полагают, хотя без большого основания, что в этих солях находится особая метавольфрамовая растворимая кислота состава $H^6W^4O^{15}$. Это было бы вероятно, если б действительно были известны соли $(R^2O)^3(WO^3)^4 = R^6W^4O^{15}$, дающие растворимую вольфрамовую кислоту, но даже те, у которых на $4WO^3$ приходится $2Na^2O$ — уже дают нерастворимую вольфрамовую кислоту и малое количество щелочи превращает метасоли в обыкновенные.

Для примера кратко опишем соли натрия. Средняя Na^2WO^4 натровая соль получается чрез нагревание до 80° крепкого раствора соды с измельченной вольфрамовой кислотой, при процеживании еще горячего раствора она кристаллизуется в ромбических табличках состава $Na^2WO^42H^2O$, на воздухе постоянна и легко растворяется в воде. Из нее может быть перекристаллизована. При сплавлении ее с новым количеством вольфрамовой кислоты получается масса двувольфрамовой соли, которая растворима в воде и из раствора выделяется в кристаллах, содержащих воду. Та же соль получается, если к раствору средней соли осторожно прибавлять HCl, пока не является осадка и жидкость еще имеет щелочную реакцию. Этой соли приписывали первоначально состав $Na^2W^2O^74H^2O$; в настоящее время утверждают, что она содержит (при 100°) $Na^6W^7O^{24}14H^2O$, т. е. соответствует такой же молибденовой соли.[2]

---

[1] Лоран и Мариньяк признают еще паратунгстеновые соли, например $(Na^2O)^5(WO^3)^{12}25H^2O$ или $5(Na^2WO^4)7WO^4H^218H^2O$, а также соли иных составов.

[2] Если такую соль нагревать в струе водорода до краснокалильного жара, то она теряет часть кислорода, приобретает металлический блеск, желто-золотистый цвет и оставляет при обработке водой, щелочью и кислотами золотисто-желтые листочки и кубы, весьма похожие на золото. Это весьма замечательное вещество, открытое Велером, по анализу Малагути имеет состав $Na^2W^3O^9$, т. е. содержит как бы двойную вольфрамовую соль окиси вольфрама WO^2 и натрия $Na^2WO^4WO^2WO^3$. Сплавленную соль натрия лучше всего разлагать порошком олова. Это вещество имеет удельный вес 6.6, оно проводит электричество, как металлы, и обладает подобно им металлическим блеском; приведенное в соприкосновение с цинком и серной кислотой оно выделяет водород и в растворе медного купороса покрывается слоем меди в присутствии цинка, т. е. при своей сложности представляет некоторый вид и реакции металлов. Ни кислоты, ни царская водка, ни щелочные растворы не изменяют его, но при накаливании на воздухе оно окисляется. Исследование такого соединения было бы, может быть, весьма поучительно не только для истории вольфрамовых соединений, но, может быть, и для всей совокупности химических сведений о причине металлических свойств тел.

Лишившись при прокаливании воды, эта соль при обработке водою оставляет безводную малорастворимую четырехвольфрамовую соль $Na^2WO^4 3WO^3$, которая при нагревании в запаянной трубке с водою до 120° переходит в легко растворимую метавольфрамовую соль. Это ясно показывает, что метавольфрамовые соли суть водные соединения. Кипятя раствор упомянутых выше солей натрия с желтым гидратом вольфрамовой кислоты, получили в растворе метавольфрамовую соль, которая есть четырехвольфрамовая соль. Кристаллы ее содержат $Na^2W^4O^{13}10H^2O$. Когда после долгого настаивания (при нагревании или без него) гидрата вольфрамовой кислоты (полученного осаждением кислотой из обыкновенных вольфрамовых солей) с вольфрамово-натровою солью, получится раствор, не дающий с HCl осадка (причем желтый осадок гидрата переходит в белую натровую соль), то его должно процедить и испарять под колоколом над серною кислотою (при кипении разлагается). При этом получается сперва весьма густой (алюминий плавает) раствор, удельного веса 3.0, а потом выделяются октаэдрические кристаллы метавольфрамово-натровой соли удельного веса 3.85. Они выветриваются, теряя воду: при 100° остается из 10 паев только 2 пая, но тогда соль еще не изменилась. Если дальше нагревать и лишать соль воды, то она уже перестает быть растворимою. При обыкновенной температуре 1 часть воды растворяет 10 частей этой соли $Na^2W^4O^{13}10H^2O$. Из этой соли легко получаются другие метавольфрамовые соли. Так, крепкий и нагретый раствор ее с таким же $BaCl^2$ дает[1] при охлаждении кристаллы метавольфрамово-**бариевой соли** $BaW^4O^{13}9H^2O$. Эти кристаллы без изменения растворяются в воде, содержащей HCl, а также в горячей воде, а холодной разлагаются, хотя и не вполне, с образованием раствора метавольфрамовой кислоты и средней соли бария $BaWO^4$.

Мы встречаем для молибденовой и вольфрамовой кислот такое разнообразие в отношении свойств и состава солей, какого не видели для кислот, изученных нами, но оно не представляет исключительности в ряду известных в химии данных. Отчасти оно уже знакомо и нам. Для иодной кислоты (ч. I, стр. 708), для серной кислоты (стр. 460) и для хромовой кислоты (стр. 342), а также для угольной (стр. 27) мы знаем существование солей с различным отношением оснований и кислоты, и для них, как здесь, с окисью RO соединяются разные количества ангидридов и гидратов (преимущественно двуосновных кислот), а потому указанные факты принадлежат, повидимому, к числу обыкновенных явлений в образовании солей, но есть и видимое различие. Все выше названные соли, принадлежащие к одной кислоте, при всех обстоятельствах, известных по сих пор, выделяют одну и ту же кислоту, хотя бы в солях и было различное отношение между основанием и кислотой, из K^2CrO^4, $K^2Cr^2O^7$, $K^2Cr^3O^{10}$ и т. д. полу-

[1] Требуется прибавить несколько капель соляной кислоты, но все-таки образуется часть средней соли бария: нужно процедить, пока раствор тепел.

чается одна и та же CrO^3, а для вольфрамовой [1] кислоты, как сказано было выше, замечается выделение другой кислоты из кислых солей, чем из средних; из средних выделяется мало растворимый гидрат H^2WO^4 [2] а из многокислотных (мета-) вольфрамовых солей получается растворимая в воде вольфрамовая кислота. Мы увидим впоследствии подобный факт, особенно хорошо разработанный для фосфорной кислоты; нечто подобное встретится нам в оловянной и кремневой кислотах; описывая их, мы остановимся подробнее над этими фактами, а теперь приведем те данные, которые, как нам кажется, могут служить для объяснения явления, замечаемого здесь. Разность реакций обыкновенных и метавольфрамовых солей приписывают чаще всего тому, что в них именно заключаются разные сорты вольфрамовой кислоты, в одних нерастворимая, в других растворимая кислота. Но от чего зависит эта разность? Если бы существовали две одинаково составленные вольфрамовые соли и если б одна давала растворимый, а другая нерастворимый гидрат, тогда бы можно было утверждать, что разность зависит действительно и несомненно от природы кислоты. Так, две изомерных кислоты (например фумаровая и малеиновая C^4H^4O) дают соли разных свойств, но одного состава (в примере $C^4H^2M^2O^4$), и тогда очевидно, что причина различия солей та же, что и кислот. Здесь известно следующее: гидрат из обыкновенных солей при высушивании над серною кислотою имеет состав H^2WO^4, при 100° содержит $H^2W^2O^7$, а раствор метавольфрамовой кислоты при высушивании над серною кислотою под колоколом воздушного насоса дает кристаллы $(H^2WO^4)^45H^2O$, которые при 100° теряют 7 паев воды, оставляя $H^2W^2O^7$. Значит, при 100° оба гидрата имеют один и тот же состав.[3] Но может быть тогда вес их частиц не одинаков. Это нам пока неизвестно. Поэтому возможно признать, что существуют, если не в солях, то в виде гидратов разные по свойствам, но одинаковые по составу, две кислоты, дающие разные разряды солей, но точного решения вопроса о причине различия реакций обыкновенных и метавольфрамовых солей еще нет,

---

[1] То же должно, собственно говоря, отнести и к молибденовой. То же узнаем и для фосфорной и других.

[2] Собственно говоря, сперва осаждается белый гидрат $WH^2O^4H^2O$, но он даже при обыкновенной температуре над серною кислотою переходит в H^2WO^4, а при 100° — в $H^2W^2O^7$.

[3] Неизвестно только, способна ли вновь растворяться после такого высушивания метавольфрамовая кислота или она тогда переходит в обыкновенную нерастворимую форму.

потому что оба рода солей весьма легко переходят друг в друга.

Здесь, однако, есть разные нерешенные вопросы. Увидим далее, что есть два пути получить растворимую вольфрамовую кислоту, и оба они дают, судя по одним фактам, повидимому (?), неодинаковую кислоту. Кислота Шейблера кристаллизуется, легко переходит в нерастворимую при нагревании крепкого раствора; кислота Грема не кристаллична и легко теряет воду, до 200° не изменяется; может быть в приведенном выше исследовании метавольфрамовая кислота при 100° перешла уже в обыкновенную, и, имея состав $H^2W^2O^7$, уже не растворима.

Мне кажется, что следовало бы исследовать разные хлорокиси вольфрама, чтобы решить вопрос об различных вольфрамовых кислотах. Мы знаем случаи, где не все пай хлора одинаково действуют в хлористых соединениях. Таких случаев много особенно в органической химии. Если в хлорокиси, например $WOCl^4$, не все хлоры одинаковы (например, не все одинаково реагируют с $AgNO^3$, с солями разных кислот, с C^2H^5NaO и т. п.), то и водяные остатки, находящиеся в гидрате $WO(HO)^4$, будут не все одинаковы. Предположим, что два будут иные, чем два других, например в одних водород легко заменяется металлами, в других трудно, то и гидратов $WO^2(HO)^2$ должно быть два или три (с выделением двух водородов, легко или трудно заменяемых, и с выделением одного водорода, легко заменяемого, а другого — трудно заменяемого). Словом, вопрос об полном сходстве водородов в гидратах вольфрамовой и тому подобных кислот еще нисколько, мне кажется, не выяснен, а его выяснение может повлиять и на понимание самой природы вольфрамовой кислоты.

Следующий за тем, наиболее разительный факт, долженствующий влиять на объяснение вышеупомянутых различий вольфрамовых солей, есть тот, что многокислотные или метавольфрамовые соли по прибавлении к ним щелочи не только едкой, но углекислой, тотчас превращаются в обыкновенные соли и потом с кислотами сразу выделяют вольфрамовую кислоту, а средние в разбавленном растворе не осаждаются кислотами. Это показывает, что если и существует различие между вольфрамовыми кислотами, заключающимися в обыкновенных средних R^2WO^4 и в метавольфрамовых солях, то это различие прежде всего определяется количеством щелочи, связанной с вольфрамовою кислотою. Обратим еще внимание на то обстоятельство, что средние соли вольфрамовой кислоты имеют щелочную реакцию, разлагаются угольной кислотой и легко переходят в соли, содержащие большее количество кислоты, а потому можно думать, что вольфрамовая (и молибденовая) кислота имеет слабый характер, но ее многокислотные соли имеют кислую реакцию.

Кислота есть водородная соль, по нашим современным понятиям. Для данного основания мы знаем часто средние, кислые и основные соли,

хотя другие основания таких солей и не дают. А средние, кислые и основные соли часто резко различаются свойствами. Можно бы думать, что метавольфрамовая кислота есть кислая соль водорода, т. е., что в ней меньше элементов воды, чем в обыкновенной (нерастворимой) вольфрамовой кислоте, но факт показывает другое: гидрат метавольфрамовой кислоты содержит не менее воды, чем гидрат обыкновенный, да и в солях, отвечающих обеим кислотам, нельзя видеть постоянной разности в содержании кристаллизационной воды. Действительно, из метавольфрамовых солей одна серебряная соль в своих кристаллах содержит мало воды. Состав ее $Ag^2O(H^2O)^34WO^3$, т. е. на пай W в ней 2 [пая] водорода, из которых $^1/_2$ пая заменена серебром. Состав этой соли можно представить так: $AgH^3W^2O^8$. Все прочие мета — соли содержат больше воды, например $KH^3W^2O^82^1/_2H^2O$, и притом все, как эта соль, будучи приведены в соответствие с формулою серебряной соли, оказываются с дробным числом паев воды. Это ясно указывает необходимость удвоения формул. Тогда состав солей будет: $Ag^2H^6W^4O^{16}$, $K^2H^6W^4O^{16}5H^2O$, $Na^2H^6W^4O^{16}7H^2O$, $MgH^6W^4O^{16}H^2O$ и т. д. В соответствии с этими формулами состав обыкновенных вольфрамовых солей: $Ag^8W^4O^{16}$, $K^8W^4O^{16}$, $K^4H^4W^4O^{16}$(?), $Na^8W^4O^{16}8H^2O$, $Na^4H^4W^4O^{16}8H^2O$,[1] $Mg^4W^4O^{16}28H^2O$ и т. п. Поэтому разности в содержании воды и оснований никак нельзя приписать разность двух родов вольфрамовых солей. Причина разности, конечно, другая и, вероятно, состоит в полимерности, которой, как увидим в следующих главах, должно приписать различия во многих других случаях. Лоран думал, что полимерия свойственна ангидридам, но вероятнее допустить ее для гидратов, но вопросы этого рода, только что затронутые в последнее время, еще далеко не приведены в систему, и ответы гипотетичны. Доказательством полимерной способности вольфрамовой (а также кремневой, фосфорной, молибденовой и др.) кислоты служит для нас особенно то обстоятельство, что она (как видно из выноски, помещенной на следующей странице) дает с кремнекислотою особую сложную кислоту. Так, молибденовая кислота дает очень сложную кислоту с фосфорною (см. следующую главу). Это, мне кажется, можно объяснить так: гидрат А (например вольфрамовая кислота) способен соединяться с гидратом В (например с кремнеземом или фосфорною кислотою, с выделением воды или без него) и по той же самой способности он полимеризирует, т. е. соединяется А с А, сам с собою, подобно тому как алдегид C^2H^4O или циановые соединения, способные соединяться с H^2, с О и т. п., способны к полимерности. В этом смысле вольфрамовые кислоты, может быть, и гораздо сложнее того, как мы ныне представляем их, т. е. имеют, вероятно, весьма значительный вес частицы. Такое представление находит особое подтверждение в исследованиях Грема над коллоидным состоянием вольфрамовой кислоты, потому что коллоидальные свойства принадлежат только телам очень сложного состава, частицы которых имеют большой объем, значительно удалены друг от друга и потому (как это представляется при первом знакомстве с явлениями этого рода), медленно проникают чрез скважистые перепонки, легко пропускающие кристаллоиды.

Наблюдения Грема[2] над коллоидальным состоянием вольфрамовой и молибденовой кислот внесли много нового в историю этих веществ.

---

[1] Так выражен приблизительною формулою состав той соли, которой придают обыкновенно состав $(Na^2O)^3(WO^3)^716H^2O$.

[2] По его наблюдениям студенистые нерастворимые кислоты все (?) могут быть получены в растворимой форме. В первой форме он называет

В 1-м томе на стр. 29 и 30 были указаны основные признаки коллоидов; мы встретим потом и остановимся подробнее над этими явлениями, описывая кремнезем, а теперь заметим, что соль вольфрамовой кислоты, будучи в слабом растворе смешана с пайным количеством разбавленной соляной кислоты (не лучше ли с уксусною?) и помещена в диализатор, выделяет в воду чрез перепонку всю прибавленную в избытке и свободную соляную кислоту, и образовавшуюся из нее соль того основания, с которым в соединении была вольфрамовая кислота, а в диализаторе остается раствор вольфрамовой кислоты. Из 100 частей вольфрамовой кислоты остается в диализаторе около 80 частей этой последней. Раствор обладает горьким вяжущим вкусом и не выделяет студенистой вольфрамовой кислоты ни при кипячении, ни от прибавления кислоты или солей; он также может быть выпарен досуха, и тогда представляет стеклообразную массу **коллоидной вольфрамовой кислоты**, плотно пристающую к стенкам сосуда и вполне растворимую опять в воде. Эта растворимость не теряется даже от нагревания до 200°, и только около краснокалильного жара такой остаток становится нерастворимым, выделяя около $2^1/_2\%$ воды. Сухая кислота, растворенная в небольшом количестве воды, образует клейкую массу, совершенно сходную с аравийскою камедью, которая есть один из представителей коллоидальных тел.[1] При содержании 5% ангидрида раствор имеет удельный вес 1.047, при 20% — 1.217, при 50% — 1.80, при 80% — 3.24. Такой же раствор молибденовой кислоты получается при диализе смеси крепкого раствора молибденовонатровой соли с соляной кислотой (образующийся осадок вновь растворяется). Чрез несколько дней вся HCl и NaCl пройдут чрез перепонку, а в диализаторе останется раствор молибденовой кислоты. Он имеет также кислую реакцию и также чрезвычайно постоянен, как и раствор вольфрамовой кислоты; смешение этих растворов со щелочью дает тотчас опять обыкновенные соли вольфрамовой и молибденовой кислот.

Мы не будем здесь еще подробнее входить в рассмотрение того, что вольфрамовая кислота существует в нерастворимой и растворимой форме, потому что подобные явления мы рассмотрим впоследствии (в главе о кремнии), а теперь заметим, что нельзя сомневаться в том, что при переходе обыкновенных вольфрамовых солей в метавольфрамовые соли совершается такое же превращение, как и при переходе самой вольфрамовой кислоты из нерастворимого состояния в растворимое, на это

их *гидрогелями*, во второй — *гидрозолями*. В этом смысле нельзя думать, что метавольфрамовая кислота есть особое изменение, обыкновенная есть гидрогель, мета — есть гидрозоль вольфрамовой кислоты.

[1] Смесь раствора вольфрамовой кислоты с раствором кремневой кислоты не свертывается при нагревании, хотя сама кремневая кислота свертывается, это зависит, вероятно, от образования открытой Мариньяком кремневольфрамовой кислоты. Раствор вольфрамовой соли растворяет студенистый кремнезем, как он растворяет студенистую вольфрамовую кислоту, и при испарении выделяет кристаллическую соль кремневольфрамовой кислоты. Такой раствор не осаждается ни от кислот (ясная аналогия с метавольфрамовыми солями), ни от сернистого водорода и соответствует ряду солей и кислоте. В образующихся солях всегда на 12 паев вольфрамового ангидрида находится пай кремневого ангидрида и 8 паев водорода или металла в виде таком же, как в солях, например кристаллическая калиевая соль имеет состав $K^8W^{12}SiO^{42}14H^2O = 4(K^2O)12(WO^3)SiO^2 14H^2O$. Известны и кислые соли, где половина металла заменена водородом.

имеются даже положительные доказательства, потому что Шейблер еще раньше Грема получил раствор вольфрамовой кислоты посредством разложения метавольфрамово-баритовой соли серной кислотой.

Обрабатывая эту соль серной кислотой в определенном количестве, необходимом для осаждения барита, Шейблер получил раствор метавольфрамовой кислоты, которая при 43.75% кислоты имеет удельный вес 1.634, а при 27.61% удельный вес 1.327, т. е. такие же удельные веса, которые соответствуют найденным Гремом. Замечательно, что большинство метавольфрамовых солей и других тяжелых металлов также оказываются растворимыми в воде, как и баритовая соль. Водород здесь как будто тяжелый металл в обыкновенных солях, где соли Ba, Pb и другие не растворимы и водородная соль (гидрат) не растворима, а в метавольфрамовых солях и соль водорода и соли Ba, Pb растворимы.

Закончим статью о вольфраме и молибдене, упомянув о том, что их сернистые соединения имеют кислотный характер, как CS^{2} или SnS^{2}. Если в соль молибденовой кислоты пропустить сероводород, осадка нет, но если к раствору прибавить потом серной кислоты, образуется осадок темнобурого цвета — **трехсернистый молибден** MoS^{3}. Накаленный без доступа воздуха, он дает MoS^{2}, который не обладает способностью соединяться с $K^{2}S$ и тому подобными, как MoS^{3}. В этом случае происходит соль $K^{2}MoS^{4}$, соответствующая $K^{2}MoO^{4}$. Она растворима в воде, выделяется из раствора в красных кристаллах, обладающих металлическим блеском и отражающих зеленый свет. Она получается легко при прокаливании природного MoS^{2} с поташом, серой и небольшим количеством угля, который назначается для раскисления кислородных соединений, могущих при этом образоваться. Из раствора этой соли кислоты выделяют MoS^{3}. Подобные же соли дают Na, NH^{4} и такие же — вольфрам.

Для характеристики молибдена и вольфрама очень важно заметить, что соль $K^{2}MoO^{4}MgMoO^{4}$ с $K^{2}SO^{4}MgSO^{4}$ дает изоморфные смеси.

Выводы. Селен и теллур относятся к сере, как бром и иод — к хлору. Они соединяются с металлами и водородом и образуют кислотные окислы RO^{2} и RO^{3}, как и сера.

Селен встречается в колчеданах, теллур — в соединении с золотом и висмутом. Окисляясь, они дают твердые SeO^{2} и TeO^{2}, которые с SO^{2} дают Se и Te.

Если окисление селена и теллура идет далее, то образуются SeO^{3} и TeO^{3}, дающие соли, подобные $K^{2}SeO^{4}$ и $K^{2}TeO^{4}$, которые с HCl дают хлор и раскисляются в соли SeO^{2} и TeO^{2}.

Селен труднее летуч, чем сера, но летучее теллура. Селен кипит при 700°. Аморфный Se дает краснобурую массу, не растворимую в CS^{2}, кристаллический похож на металлы, плавится при 117°. Теллур есть хрупкий металл. Оба горят.

Se и Te с K^{2} дают соли, которые на воздухе выделяют в растворах Se и Te. Кроме двухлористых соединений, они дают и четыреххлористые, например, $TeCl^{4}$. SeO^{2} и TeO^{2} тверды и растворимы в воде и имеют слабые кислотные свойства. $TeH^{2}O^{4}$ дает легко многокислотные соли, подобно многим металлическим кислотам.

Молибден и вольфрам суть металлы, образующие кислотные окислы MoO^{3} и WO^{3}, сходные с SO^{3}. Первый встречается в MoS^{2} и $PbMoO^{4}$, второй — в виде солей RWO^{4}, где R = Ca, Fe, Mn. При действии кислот эти соли дают гидраты кислот, в воде не растворимые.

MoO^{3} летуч, WO^{3} мало летуч. Раскисляясь, дают синие окислы $MoO^{2}MoO^{3}$ и $WO^{2}WO^{3}$, с хлором дают летучие высшие соединения состава $MoCl^{4}$ и WCl^{6}, восстановляясь водородом, дают металлы, трудноплавкие и трудно реагирующие.

WO^3 дает соли с разным количеством оснований. Средние соли типа K^2WO^4 для тяжелых металлов не растворимы, для легких щелочны, с кислотами дают не растворимый в воде гидрат H^2WO^4. Таковы же и те, в которых менее вольфрама, чем в метавольфрамовых солях типа $Na^2WO^43WO^3nH^2O$. Эти последние легко растворимы, с кислотами дают растворимую метавольфрамовую кислоту, имеют кислую реакцию. Молибденовая кислота дает такие же разнообразные соли.

Растворы молибденовой и вольфрамовой кислот получаются из многокислотных солей бария, например $BaWO^44H^2WO^4$, при действии серной кислоты или при диализе кислого раствора натровых солей.

Глава тринадцатая

ФОСФОР

Мы познакомились в предыдущих главах со многими из так называемых двуатомных металлических и неметаллических элементов, которые соединяются с H^2, с Cl^2 и которые в частице своих соединений содержат 2 или [иное] четное число атомов H, Cl, K, Na и тому подобных одноатомных элементов. Так, даже $FeCl^3$ не образует частицы, а она содержит Fe^2Cl^6. Так, во всех кислотах серы 2 пая водорода; так, частица хлористой серы S^2Cl^2, а не SCl. Мы видели в предшествующем переход от металлических элементов этого рода к неметаллическим, так что, поставя ряд знакомых уже нам тел: O, S, Se, Te, Cr, Fe, Co, Zn, Mg, Ba, — мы не заметим быстрого изменения в переходе, а между тем крайние члены: кислород и барий, как хлор и натрий, могут служить представителями двух наиболее различных простых тел. Между настоящими одноатомными телами мы встречаем подобное же явление, хотя ряд этих тел и не столь полон, как предыдущий: F, Cl, Br, J, ... H, Ag, ... Li, Na, K. В этом ряде различия более резки, нет постепенных переходов от истинных металлов к настоящим металлоидам, таким, как хлор. Судя по этому, можно уже думать, что между трех- и четырехатомными элементами это различие металлов и металлоидов будет еще более сглаживаться. Это так и есть. К телам этого рода мы теперь и переходим. Заметим при этом, что из органогенов (H, O, N, C) водород есть представитель одноатомных, кислород — двуатомных, азот — трехатомных, углерод — четырехатомных. Мы видели ближайших аналогов водорода и кислорода. Теперь познакомимся с аналогами азота, а потом перейдем и к аналогам углерода, т. е. сперва опишем элементы, дающие RH^3 и R^2O^5, как азот, а потом такие, которые, как C, дают RH^4 и RO^2. Значение же

названий одно-, дву-, трех-... атомные элементы мы употребляем здесь в том смысле, какой им обыкновенно придают; сущность тех понятий об этом предмете, какие мы желали бы поселить в читателе, будет преимущественно развита в этой и следующих главах.

К разряду неметаллических трехатомных элементов, представителем которых служит азот, относятся: фосфор (P), мышьяк (As) и сурьма (Sb). Эти три элемента столь же сходны с азотом и между собой, как Cl, Br, и J с F. И тут снова замечается далеко не случайная последовательность в паях, очевидная из таблицы:

F = 19	O = 16	N = 14
Cl = 35,5	S = 32	P = 31
Br = 80	Se = 79	As = 75
J = 127	Te = 125	Sb = 122

Замечательно, что в крайних высших своих членах все эти ряды представляют ясные металлоиды, в низших же они содержат тела, имеющие общий вид и свойства металлов, так что тут мы ясно видим подтверждение тому, что группировка элементов по их химическому сходству совершенно не соответствует делению их на металлы и металлоиды. Сурьма еще более металл, чем теллур, и это согласно с тем, что J дает очень прочные соединения с металлами, Te — менее прочные, а Sb — еще менее.

Сходство P, As и Sb с азотом выражается преимущественно в составе и свойствах их водородных и кислородных соединений. Все они дают газообразные соединения с водородом, имеющие состав RH^3, как аммиак, все с кислородом образуют окислы вида R^2O^3 и R^2O^5, как азотистый и азотный ангидриды, а в гидратах, отвечающих им, находится нечетное число паев водорода, как в азотной кислоте. Эти же общие признаки отличают их от двуатомных элементов. При таком количественном различии элементы этого рода представляют полное качественное сходство с переходными членами двуатомных элементов. Так, в кислотах фосфора, мышьяка и сурьмы много сходного с кислотами селена, теллура, молибдена и вольфрама; в фосфористых и мышьяковистых металлах много сходства с сернистыми металлами. Однако должно заметить, что при переходе от Cl к S, P замечается не только количественное, но и качественное различие, ясно выражающееся в том, что HCl есть энергическая кислота, H^2S — слабая, и H^3P — тело вовсе не кислотное, в нем водород не

заменяется металлами в тех условиях, как в HCl или H^2S. Следовательно, P менее кислотен, чем S или Cl, в нем виден переход к металлам. И во всей этой группе тот же характер. В ней нет ни таких резких металлоидов, как F, O, Cl, S, ни таких ясных металлов, как Na, Mg, K, Ca — все известные аналоги азота — тела с нерезкими химическими реакциями. Оттого новых химических функций мы здесь не встречаем. Это дозволяет нам быстрее с ними познакомиться.

Фосфор представляет один из элементов, весьма распространенных **в природе**. Почти нет ни одного каменистого вещества, составляющего массу земной коры, в состав которого не входило бы хотя немного фосфористых веществ. В землистых веществах фосфор находим именно в соединении с кислородом, в солях фосфорной кислоты. В первозданных породах, в гранитах, гнейсах, а также и в осадочных водных породах нашли ее хотя и в незначительных количествах. Почва и вообще землистые вещества содержат обыкновенно в 10 000 частей от одной до 10 частей фосфорной кислоты. Это количество, столь малое на вид, имеет, однако, весьма важное значение в природе. Ни одно растение не может существовать в почве, не содержащей этого вещества. Так, растение не может достигнуть зрелости, если его посадить в искусственную почву, совершенно лишенную фосфорной кислоты. Однако из этого не должно заключить, что растения нуждаются преимущественно в фосфористых соединениях, потому что точно так же им необходимы азотистые, известковые и многие другие вещества, извлекаемые из почвы. В этом отношении замечательно, что нет ни одной почвы, исключая разве песков, которая не содержала бы этих соединений. Для увеличения плодородия почвы в нее вводят, посредством удобрительных веществ, вещества, заключающие азотистые, известковые, фосфорные и другие питательные для растений вещества. Вместе с растениями, в зернах которых, преимущественно, скопляются фосфористые соединения, эти последние переходят в организмы животных, в которых скопляются эти вещества во многих случаях в большом количестве. Так, главную составную часть костей составляет фосфорноизвестковая соль $Ca^3P^2O^8$, от которой и зависит твердость кости. Та же соль находится и в некоторых других частях животного организма, но уже далеко не в таком большом количестве.

Соли фосфорной кислоты встречаются в массе земли иногда и отдельными минералами, таковы, например, встречающиеся нередко в значительном количестве апатиты, они содержат эту же соль в кристаллическом виде, соединенную с $CaCl^2$ или

CaF^2, а именно $CaR^23Ca^3(PO^4)^2$, где R = F, Cl, иногда — в изоморфной смеси. Этот минерал часто отлично кристаллизуется в гексагональных призмах, удельный вес 3.17—3.22. Вивианит есть водная фосфорнокислая соль закиси железа $Fe^3(PO^4)^28H^2O$, встречающаяся вместе с другими водными рудами железа. Фосфорномедные соли нередко [встречаются] в рудниках меди, например тагилит $Cu^3(PO^4)^2Cu(HO)^22H^2O$, свинец, алюминий образуют подобные же соли. Все они в воде почти не растворимы, а потому и понятно, что в морской и всякой другой воде трудно ждать их в значительных количествах. Однако они и там находятся, что видно по тому, что зола морских растений содержит соли фосфорной кислоты, как и зола сухопутных. Нередко встречаются также пласты фосфорноизвестковой соли, называемые фосфоритами и остеолитами, — это остатки костей и других частей когда-то живших животных; они разрабатываются для удобрения. Таковы же: так называемое гуано с Бакерских островов, целые пласты в Испании, Франции, у нас в Орловской, Курской и других губерниях. Очевидно, что в такой почве, которая назначена для возделывания растений и которая содержит мало фосфорной кислоты, удобрение этими минералами будет полезно, но, конечно, только тогда, когда другие начала, необходимые растениям, будут в почве. Возвращая в почву извлеченные растениями части в виде навоза, обыкновенно не возвращают (если не добавляют в навоз посторонних, не снятых с поля частей) всей фосфорной кислоты, потому что зерна продают при этом часто на сторону, а в зернах-то преимущественно и скопляется это вещество. Конечно, при пользовании для удобрения всеми остатками, получающимися из растений данного поля, или вводя удобрение остатками животных,[1] выросших на других местах, возвратят эти начала и достигнут лучшего результата, чем при употреблении одного фосфористого удобрения, потому что тогда вводятся и другие необходимые для растений начала. Так как у нас и последний вид удобрения еще недостаточно развит, то едва ли настала у нас нужда в прямых фосфорных удобрениях. Одними фосфорными удобрениями нельзя ни усилить, ни восстановить плодородия большинства почв.

В первый раз фосфор был извлечен Брандтом в 1769 г. при накаливании испаренной мочи, дающей малое количество фосфора, потому что в моче немного и солей фосфорной кис-

[1] Например обрезками кожи, оческами шерсти, выварками от клея, сухою кровью и т. п.

лоты. Уже впоследствии Шеле узнал, что кости составляют более обильный источник фосфористых соединений. В них находится фосфорноизвестковая соль, проникающая азотистое органическое вещество, дающее клей, называемое оссеином. В том случае, когда кости перерабатывают исключительно для получения фосфорноизвестковой соли, пренебрегая оссеином, их обжигают, причем выгорает весь оссеин. Когда же хотят сохранить также клей, то обливают кости хлористоводородной кислотой, которая растворяет фосфорноизвестковую соль, а клей остается нетронутым. При этом употребляют, обыкновенно, слабую кислоту, в особенности под конец, раствор ее приблизительно в 2%. В растворе при этом получается $CaCl^2$ и кислая фосфорноизвестковая соль, а клей остается в форме костей; его промывают водой, разваривают в ней, выпаривают, сушат, и в этом виде он дает обыкновенный столярный клей, большую часть которого (шубный клей) вываривают, однако, не из костей, а из кожаных обрезков. Совершенно такой же результат, как и соляная кислота, дает сернистая кислота, водяной раствор которой растворяет фосфорноизвестковую соль, а клеевой массы костей не растворяет. Когда кости обрабатывают по первому способу, т. е. прямо обжигают, тогда остается одна минеральная часть их, содержащая около 90% фосфорноизвестковой соли $Ca^3(PO^4)^2$, смешанной с небольшим количеством других солей кальция ($CaCO^3$), магния и других. Эту массу обрабатывают серной кислотой, и тогда в растворе получается то же вещество, которое получается из свежих костей, облитых соляной кислотой, т. е. кислая фосфорноизвестковая соль, растворимая в воде, при этом, конечно, главная масса серной кислоты превращается в серноизвестковую соль. Действие кислот на фосфорноизвестковую соль заключается в следующем:

$$\left.\begin{array}{l} Ca^3(PO^4)^2 + 2H^2SO^4 = 2CaSO^4 + CaH^4(PO^4)^2 \\ Ca^3(PO^4)^2 + 4HCl = 2CaCl^2 + CaH^4(PO^4)^2 \end{array}\right\} \text{кислая фосфорноизвестковая соль.}$$

В первом случае образующийся гипс остается в осадке, а при испарении раствора получается кислая фосфорноизвестковая соль.

Во втором случае обе соли получаются в растворе, но при испарении кристаллизуется первоначально фосфорноизвестковая соль, а $CaCl^2$, как соль очень легко растворимая, остается в маточном растворе. Сущность получения фосфора из $CaH^4(PO^4)^2$ соли состоит в **накаливании ее с углем** до белокалильного жара. Для этого необходимы такие печи, которые

способны давать сильный жар, и такие глиняные сосуды, которые не портились бы при такой температуре. При накаливании из $CaH^4(PO^4)^2$ первоначально выделяется вода и как бы образуется пирофосфорная соль кальция $Ca^2P^2O^7$ и фосфорный ангидрид, который с углем дает фосфор и окись углерода:

$$2CaH^4(PO^4)^2 = 4H^2O + Ca^2P^2O^7 + P^2O^5$$
$$P^2O^5 + 5C = P^2 + 5CO.$$

Так что здесь в действительности совершается довольно сложный процесс, который в окончательных продуктах будет следующий:

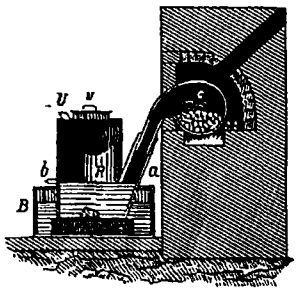
$$2CaH^4(PO^4)^2 + 5C = 4H^2O + Ca^2P^2O^7 + P^2 + 5CO.$$

Из реторты после водяного пара выделяются пары фосфора и окись углерода, впрочем, отчасти и углеродистые продукты. Пирофосфорноизвестковую соль, остающуюся в реторте, весьма прочную и постоянную, можно снова превратить в $CaH^4(PO^4)^2$ посредством обработки серной кислотой.

Для получения фосфора из фосфорноизвестковой соли предложены разные способы, облегчающие производство. Так, $Ca^3(PO^4)^2$ можно смешивать прямо с углем и кварцем (кремнеземом) и при накаливании выделяется фосфор, потому что SiO^2 вытесняет P^2O^5, а он с C дает CO и P. Предложено также прямо чрез накаленную смесь $Ca^3(PO^4)^2$ и C пропускать HCl, — здесь HCl на CaO действует так же, как и SiO^2, освобождая P^2O^5, который и восстановляется углем.

При охлаждении паров фосфора нужно избегать прикосновения их с воздухом, потому что они весьма легко воспламеняются; на этом основании их охлаждают водою, заставляя газообразные продукты проходить чрез сосуд, наполненный водою. Для той цели употребляют охладники, подобные изображенному на фиг. 22. Так как фосфор уже при 40° превращается в жидкость, то он сгущается на дне холодильника в сплавленную жидкую массу, которая под водою же разливается в трубочки, и, таким образом, он в виде палочек поступает в продажу. Это есть обыкновенный, или **желтый фосфор**. Он представляет прозрачное, воскообразное желтоватое тело, нехрупкое, почти не растворимое в воде, легко претерпевающее изменения в своем внешнем виде и свойствах от света, нагревания и действия разных веществ. Кристаллизуется в правильной системе и особенно ясно (в отличие от других изменений) характеризуется тем, что весьма легко растворяется в сернистом углероде и также отчасти и в других маслообраз-

ных жидкостях. Этим он напоминает обыкновенную серу. Удельный вес его равен 1.84. Он плавится при 44°, при 290° переходит в пар, весьма легко воспламеняется, а потому при обращении с ним требуется особая осторожность: достаточно неосторожного трения, чтобы фосфор загорелся. На этом основано применение его для зажигательных спичек. Он на воздухе светит оттого, что окисляется, оттого хранится под водою, в которой, однако, немного растворяется (?), — такая вода светит в темноте, как сам фосфор. Окисляется он также и разнообразными окислительными средствами чрезвычайно легко, отнимает кислород от многих веществ, вступает в прямое соединение со многими металлами, с серою, хлором и др., выделяя значительное количество тепла. Он сильно ядовит, хотя и мало растворим в воде. Кроме вышесказанного видоизменения фосфора, существуют еще два другие, значительно отличающиеся от обыкновенного желтого фосфора, а именно: красный и металлический фосфор. **Красный фосфор** (называемый иногда просто аморфным, потому что в нем не видно кристаллического сложения), образование которого замечается уже, когда обыкновенный фосфор остается долго под влиянием света, употребляется в практике. Это видоизменение фосфора получается при многих реакциях, например: когда обыкновенный фосфор соединяется с хлором, бромом, иодом, кислородом, некоторая часть его переходит в красный фосфор; при этом и он может быть введён в соединение, только для этого нужна более высокая температура. Шрёттер в Вене исследовал это видоизменение фосфора и указал на те способы, которыми оно может быть получено в значительных количествах. Красный фосфор представляет порошкообразное, красно-бурое, непрозрачное вещество, удельного веса 2.14, с кислородом и с другими телами уже не столь энергически соединяющееся. Обыкновенный фосфор на воздухе довольно скоро соединяется с кислородом, красный же не окисляется вовсе при обыкновенной температуре, оттого он не светится на воздухе и сохраняется в виде порошка очень удобно. При его употреблении нет нужды заботиться об том, чтобы от



Фиг. 22. Получение фосфора. В реторте *c* накаливается смесь, пары фосфора чрез *a* проходят в воду, а не могут прямо выходить на воздух. В воде сгущается фосфор, а газы, сопровождающие его, улетучиваются. $^1/_{70}$.

неосторожного трения масса фосфора не воспламенилась, как при обыкновенном видоизменении. Он уже не плавится при 44°. Замечательно, что, превращаясь в пар при 290° или 300°, он по охлаждении снова переходит в обыкновенный фосфор. Красный фосфор не растворяется в сернистом углероде и других маслообразных жидкостях, что дает возможность извлечь из него подмесь обыкновенного фосфора. Он не ядовит. Он употребляется во многих случаях, в которых обыкновенный фосфор неудобоприменим. Чтобы получить такой красный фосфор, нужно нагревать обыкновенный фосфор до 230—270°; очевидно, что это нужно производить в атмосфере, не поддерживающей горения, например в азоте, углекислом газе и пр. Для фабричного приготовления красного фосфора обыкновенный фосфор кладут в закрытый железный котелок [1] с газоотводной трубкой и погружают его в легкоплавкую смесь равных частей олова и свинца, при помощи которой легко достичь необходимой для превращения температуры в 170—200°. При этой температуре его держат довольно продолжительное время. При первоначальном осторожном нагревании воздух из котелка отчасти вытесняется нагреванием и развитием водяного пара (фосфор кладется сырой — из воды вынутый), а отчасти остающийся кислород его поглощается фосфором, а потому в котелке получится атмосфера азота. Должно, конечно, позаботиться, чтобы воздух более не входил в прибор, что достигается при помощи газопроводной трубки, идущей из котелка, погружаемой во ртуть или в другую жидкость.

При подобном превращении фосфора в красный всегда некоторая доля обыкновенного фосфора остается неизменною. Его можно отделить помощью сернистого углерода, в котором он, как мы уже сказали, легко растворяется, а также при помощи щелочей, слабо действующих на красный фосфор. Этот последний вступает во все реакции, свойственные обыкновенному фосфору, только гораздо медленнее, что весьма удобно во многих других случаях, так, например, для получения иодистого фосфора, иодистого этила и в тому подобных случаях химической практики нередко обыкновенный фосфор заменяют красным, потому что с первым иод развивает много тепла и оттого температура может быстро возвышаться и реакция идет не так спокойно, как с красным фосфором. Такая разность зависит от того, что переход в красный фосфор сопровождается отделением некоторого количества тепла.

[1] Фосфор действует на железо только при калильном жаре.

Доказательством тому, что при переходе обыкновенного фосфора в красный происходит выделение тепла и изменение во внутреннем строении, служит, во-первых, то обстоятельство, что при горении (до P^2O^5) обыкновенного фосфора пай его (31 часть) выделяет 190 500 единиц тепла, а при горении красного только 162 300 единиц тепла; 2) теплоемкость желтого = 0.189, а красного = 0.170; 3) удельный вес желтого = = 1.84, красного = 2.14; 4) при 230° давление паров обыкновенного фосфора = 514 мм ртути, а красного = 0, т. е. при этой температуре красный еще не дает паров, при 447° для обыкновенного фосфора давление сперва 5500 мм, но оно постепенно уменьшается и доходит до 2500 мм, а для красного фосфора оно равно 1636 мм.

Из работ Гитторфа над изменениями фосфора приведем следующие данные. Желтый фосфор от иода при 160° переходит в красный, что происходит вследствие неизбежного действия иодистого фосфора на желтый фосфор.

Нагревая в запаянной трубке (без воздуха) нижнюю часть, содержащую красный фосфор, до 530°, а верхнюю часть трубки до 447°, Гитторф получил на последней кристаллы металлического фосфора, что позволяет думать, что последний есть окристаллизованный красный фосфор. Но так как плотность, давление паров и реакции их иные, то должно отличать металлический фосфор как особое изменение. Красный фосфор при 255° не окисляется кислородом. Заметим еще, что при медленном охлаждении фосфора, подвергавшегося действию света, Тенар и Блондо получили, но не исследовали, черное видоизменение фосфора. Сохраняясь под водою, фосфор становится белым и непрозрачным, может быть, от простого механического измельчения и образования низшей окиси.

Еще гораздо меньшее, чем для красного фосфора, давление паров при тех же температурах представляет третье видоизменение, а именно **металлический фосфор**. Он еще менее деятелен относительно химических реакций, чем красный фосфор, и он плотнее двух предыдущих видов фосфора; удельный вес = 2.34, на воздухе не окисляется; кристаллизуется и имеет металлический блеск. Это, так сказать, фосфор в состоянии металла. Можно бы думать, что металлический фосфор есть кристаллизованный красный фосфор, но такое предположение оказывается неверным, потому что оба эти видоизменения имеют весьма различную упругость паров при одинаковой температуре: так, при 530° упругость желтого = = 8040 мм, красного = 6139, металлического = 4130 мм. Металлический фосфор получается в том случае, когда обыкновенный фосфор несколько часов нагревается до 400° в запаянном сосуде (из которого воздух выкачан) со свинцом; тогда он и превращается в металлический фосфор, выделяющийся отчасти в кристаллическом виде. При этом некоторая

часть фосфора соединяется со свинцом, так что в результате получаются металлический свинец, металлический фосфор и фосфористый свинец.

Действуя на массу свинца *слабою азотною кислотою*, растворяют сперва свинец (фосфор, электрически отрицательный относительно свинца, сперва не действует на азотную кислоту), и тогда остаются блестящие ромбоэдры фосфора, темно-фиолетового цвета с слабым металлическим блеском, проводящие электричество несравненно лучше, чем желтый фосфор, что и составляет признак металлического состояния фосфора.

Самый интересный, как нам кажется, вопрос состоит здесь в том: фосфор в парах представляет обыкновенное или какое другое изменение? Гитторф (Poggendorff's Annalen, 1865, т. 124) представил для решения этого вопроса многие данные, хотя и не окончательно, как нам кажется, решил вышепредложенный вопрос. Извлекаем из его данных следующие факты, не указанные выше. Пары, развиваемые красным фосфором в безвоздушном пространстве, при сгущении дают желтый фосфор, причем остаток не сплавлен даже и при 447°. Из этого можно судить, что в парах может быть только обыкновенный фосфор. Но тогда при некоторой возвышенной температуре давление паров всех видов фосфора было бы одинаково, но это не так, что было указано и выше. Можно думать, что это зависит от присутствия измененного фосфора, но опыты Гитторфа показали, что плотность паров обыкновенного фосфора не уменьшается от подмеси измененного. Плотность эту Гитторф определял так: в безвоздушной запаянной трубке нагревалось одно из изменений фосфора до известной температуры, потом верхняя часть охлаждалась, в ней сгущался фосфор, и, когда охлаждение наступало, определялось количество сгущенного в ней фосфора, притом отдельно обыкновенного и не растворимого в CS^2. Зная вес и объем, определится и вес одной кубической меры паров. Против этого можно возразить, что при охлаждении происходила новая перегонка, но все же по недостатку иных данных интересны и те, которые добыты путем Гитторфа. Вот их сущность: обыкновенный фосфор при данной температуре развивает сперва очень плотные пары, которых плотность потом уменьшается и достигает постоянной величины. Так, при 358° вес литра паров чрез 7 мин. = 13.274, чрез 30 мин. = 7.47, чрез 2 часа = 5.35, чрез $6^1/_4$ = 5.40 г; при 447° чрез 5 мин. = 15.307, чрез 2 и более часов = 6.966 г. Для красного и металлического фосфора плотность пара сразу постоянна. Так, для красного чрез 35 мин. она = 4.531, чрез 3 часа = 4.546 г при 447°. Гитторф объясняет это тем, что обыкновенный фосфор превращается в красный, и тогда плотность паров меняется. Разочтем теперь, по данным Гитторфа, плотность паров фосфора по отношению к водороду при разных условиях опыта, взявши средние цифры Гитторфа для плотностей, остающихся постоянными:

	Желтый			Красный		Металлический	
Температура по Ц.	358°	447°	530°	447°	530°	447°	530°
Давление в мм ртутного столба	1 700	2 500	8 040	1 646	6 140	930	4 130
Вес 1 л в граммах { P. набл. .	5.376	6.945	19.998	4.538	15.265	2.57	10.268
Вес 1 л в граммах { H выч. . .	0.087	0.112	0.322	0.073	0.246	0.048	0.166
Плотность по H = ...	61.8	62.2	62.1	62.0	62.0	63.2	62.0

Из этой таблицы, *относящейся к насыщенным парам* (а не к перегретым, к которым относятся приведенные ниже данные Дюма, Девилля и др.), выводятся следующие данные: 1) при равных температурах веса 1 л насыщенных паров белого, красного и металлического фосфора относятся почти как 4 : 3 : 2; 2) а между тем, так как давления при этом различны, плотности по отношению к водороду во всех случаях одни и те же; 3) особенно поразительно, что пары, насыщающие пространство, имеют плотность (по H) такую же, как и пары перегретые. Это последнее обстоятельство имеет особый интерес в том смысле, что для многих других тел плотность паров, насыщающих пространство, иная, чем перегретых; 4) поэтому должно думать (повидимому Гитторф думает иначе), что в парах фосфор имеет одну форму, потому что [имеют] одну плотность, а замечаемые различия относятся только к твердому и жидкому состояниям. Эти различия определяют разные температуры кипения. Для обыкновенного фосфора = 290°. Судя по тому, что для этой температуры надо признать давление = 760 мм и что для 358° оно = = 1700 мм, а для 447° = 2500, т. е. в давлении не происходит постоянного равномерного возрастания, а также судя по тому, что для обыкновенного фосфора сперва замечается другое давление пара, чем потом, должно думать, что в парах находится не обыкновенный, а какой-либо измененный фосфор. Переход обыкновенного фосфора в красный совершается ранее кипения желтого фосфора, а потому можем в парах предположить именно красный (?) или особый какой-либо фосфор. Во всяком случае, несомненно, что кипение красного фосфора, *если бы оно* совершалось, происходило бы при высшей температуре, чем желтого, потому что при равных температурах давление паров первого менее, чем второго, для металлического эта температура еще выше, а потому можно думать, что красный сложнее желтого фосфора. Это подтверждается и сравнением теплоемкостей. Атомная теплоемкость красного фосфора меньше, чем обыкновенного, а это (стр. 115) указывает уже на бо́льшую сложность частицы. Если P^4 есть состояние фосфора в парах, то, вероятно, в форме белого фосфора его частица весит более, может быть P^6 *или* P^8 *или* еще того более, в состоянии красного — еще более.

Вопросы этого рода в настоящее время еще не вполне разрешимы, нужно найти новые методы для их разрешения.

Плотность паров фосфора при низких и высоких температурах, сколько то известно по сих пор, остается одна и та же. Дюма (1833) нашел ее при 313° = 4.42, при 500° = 4.35, Мичерлих (1833) = 4.58, Девилль и Трост (1859) при 1040° = = 4.5, (1863) при 500° = 4.35, при 1040° = 4.5. Все эти определения показывают, что по отношению к воздуху плотность почти не меняется от 300° до 1040° и около = 4.4. По отношению к водороду она, значит, = (4.4 × 14.4 =) 63, а потому соответствует частичному весу 124, или частица паров фосфора содержит P^4. Напомним, что азот в частице содержит N^2, сера S^6 и S^2, кислород O^2 и O^3. Вероятно и для фосфора будет замечено состояние P^2 и, судя по примеру серы, его нужно ждать для высоких температур.

Итак, мы встречаем и для фосфора подобные же видоизменения как для углерода, серы и так далее, хотя для азота и неизвестно таких изменений, — сходство их видно не в отдельности, а в соединениях. Аналогия между фосфором и азотом нарушается и многими химическими свойствами этих простых тел, взятых в отдельности. Так, фосфор чрезвычайно легко горит, во всех видах способен соединяться с кислородом, тогда как азот весьма трудно окисляется. Это обстоятельство до некоторой степени объясняется тем различием в строении частиц обоих элементов, которое представляется в этом случае. В частице азота заключаются 2 атома, и она не способна усложняться, тогда как в парообразной частице фосфора заключаются 4 атома, т. е. в атомах P существует уже способность соединяться друг с другом в большем количестве, чем для азота. Оттого, может быть, и склонны атомы фосфора легче притягивать и атомы других тел, чем замечается это у азота. Химическая энергия фосфора в свободном состоянии ближе подходит к энергии серы, чем азота. Но в том-то и дело, что, выделив часть своей энергии во время акта соединения в виде тепла, фосфор становится [1] очень сходным с азотом, пока не идет речи об обратном восстановлении фосфора. Азотная кислота легко восстановляется до азота, а фосфорная гораздо труднее, а между тем между ними много качественного сходства. Впрочем, все соединения фосфора менее летучи, чем соединения азота. HNO^3 легко перегоняется, HPO^3, как обыкновенно говорят, не летуча, триэтиламин $N(C^2H^5)^3$ кипит при 90°, а триэтилфосфин $P(C^2H^5)^3$ — при 127°.[2] Из химических реакций, свойственных обыкновенному фосфору, прежде всего должно обратить внимание на его способность соединяться с кислородом. При этом обращает на себя внимание тот давно известный факт, что при обыкновенной температуре фосфор не окисляется в чистом кислороде, окисление же совершается быстро при нагревании, при прибавлении другого газа (особенно N, H) и при прямом уменьшении давления кислорода. Зажженный фосфор, как известно, выделяет тепло и свет, и даже медленное его окисление на воздухе при обыкновенной температуре сопровождается отделением света,

[1] В этом смысле малоэнергический красный фосфор ближе к азоту, а потому можно подумать, что его частица более проста, как и частица азота, но, как мы видели выше, это не так.

[2] Для сличения удельных объемов азотистых и фосфористых соединений недостает ныне данных. Так, удельные веса $N(C^2H^5)^3$, PH^3, $P(CH^3)^3$ неизвестны. Было б очень интересно определить их.

так что фосфор в темноте светится. Он воспламеняется при такой температуре (60°), при какой ни одно известное до сих пор простое тело не загорается. На этой способности легко воспламеняться основано его применение в производстве спичек. Масса на конце спичек заключает в себе обыкновенный или даже красный фосфор (иногда сернистую сурьму), смешанный с окисляющими веществами, легко выделяющими кислород, каковы, например, перекись свинца, бертолетова соль, селитра и др. Фосфор для этой цели тщательно растирается под водой, содержащей немного камеди, или растворяется в сернистом углероде. Затем к нему прибавляют окисляющих, т. е. легко раскисляющихся веществ, и в эту массу опускают концы спичек, предварительно обмакнув их в смолистые вещества или серу. После этого спички опускают в раствор камеди и лаку для того, чтобы предохранить фосфор от действия воздуха. При трении спичкою о шероховатую поверхность масса несколько разогревается, и этого достаточно, чтоб фосфор воспламенился, загораясь на счет кислорода разлагающихся веществ, находящихся в этой массе. Чтобы показать легкую воспламеняемость фосфора, наливают на бумагу раствор его в сернистом углероде, это растворяющее вещество скоро испаряется, и свободный фосфор, распределенный на большой поверхности, воспламеняется сам собой, несмотря на охлаждение, происходящее от испарения сернистого углерода. Окисление фосфора происходит также и на счет многих других окисленных веществ. Не только такие окислители, как азотная, хромовая и подобные им кислоты, но даже и щелочи действуют окислительно на фосфор, т. е. этот последний действует восстановительно. Так, фосфор может раскислять многие тела, например, медь из ее солей восстановляется фосфором, но если они щелочны, то происходящие окислы фосфора, имея кислотные свойства, соединяются со щелочами. Фосфор при накаливании с содою дает уголь. Продукты соединения фосфора с кислородом будут вскоре нами рассмотрены, а потому здесь над ними и не останавливаемся, укажем только на образование так называемой окиси фосфора, т. е. первых степеней соединения фосфора с кислородом, даже и под водою. Если в воду положить фосфора, слабо нагреть и пропускать струю кислорода так, чтобы она касалась фосфора, то последний горит под водою.

Фосфор соединяется прямо и весьма легко также с хлором, бромом, иодом, серою и с некоторыми металлами. Так, например, с натрием, при сплавлении под нефтью фосфор

дает Na^2P^3. Такие соединения фосфора с металлами совершаются при сравнительно невысоких температурах. Цинк, поглощая пары фосфора, дает Zn^3P^2 (удельный вес 4.76), олово SnP, медь Cu^2P, даже платина соединяется с фосфором (PtP^2, удельный вес = 8.77) и тогда дает хрупкую массу. Железо, соединяясь даже с малым количеством фосфора, становится весьма хрупким. Некоторые из таких соединений фосфора получаются, повидимому, также и при действии фосфора на растворы металлических солей, во многих случаях и при накаливании металлических окислов в парах фосфора или при накаливании смеси фосфорных солей с углем и металлом. Фосфористые металлы не представляют многих свойств солей, какие столь резко означены у хлористых металлов, и еще ясно замечаются у сернистых и даже теллуристых металлов. **Фосфористые** щелочные и щелочноземельные **металлы** разлагаются даже водою и притом тотчас и очень легко, как в немногих только случаях действуют сернистые и еще реже и менее явственно хлористые металлы. Это и составляет замечательнейшее их свойство. Для примера упомянем о фосфористом кальции.[1] В глубокий тигль кладут фосфор, покрывают его глиняной пластинкой и сверху засыпают известью. При накаливании пары фосфора, соединяясь с кислородом извести, дают фосфорный окисел, который с другой частью извести образует фосфорноизвестковую соль, а освободившийся кальций образует с фосфором фосфористый кальций. Состав его хорошо неизвестен, — может быть CaP, отвечающий жидкому фосфористому водороду. Это вещество замечательно по следующей реакции: если возьмем воду или слабую кислоту и будем действовать на фосфористый кальций, то образуется жидкий двуводородистый фосфор, который по непрочности весьма легко распадается на твердый полуводородистый и газообразный трехводородистый фосфор; последний соответствует аммиаку. Вышесказанное представляется в следующих уравнениях:

$$CaP + 2HCl = CaCl^2 + PH^2$$

$$5\,PH^2 = P^2H + 3PH^3$$

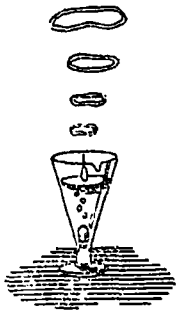
Жидкий — Твердый — Газообразный

Фосфористые водороды

Таким образом, при действии воды или слабой соляной кислоты получаются газообразный, жидкий и твердый фосфо-

[1] Фосфористые металлы изучали Шреттер, Витье и Гвоздев.

ристые водороды. Смесь газообразного и жидкого фосфористого водорода, выделяющаяся при этом из жидкости, воспламеняется на воздухе сама собой. То же самое происходит, когда вода действует на фосфористый натрий (Na^3P^2). Последнее чрезвычайно сходно с добыванием сернистого водорода, и замечательно, что именно выделяется аналогический двуводородистый фосфор. Итак, мы имеем **три соединения фосфора с водородом**: 1) твердый фосфористый водород, желтого цвета, P^2H (может быть и P^4H^2), особенно ничем не замечательное, получается при действии крепкой соляной кислоты на фосфористый кальций, загорается при ударе и при 175°; 2) жидкий — PH^2 (вероятно P^2H^1), бесцветная жидкость, самовоспламеняющаяся на воздухе, кипит при 30°, весьма непрочна и легко (светом, HCl) разлагается на два других, получается при пропускании газов, выделяющихся при действии воды на CaP, чрез охлаждаемые сосуды [1] и, наконец, 3) газообразное — PH^3, отличающееся наибольшим постоянством. Это есть бесцветный газ, не воспламеняющийся на воздухе, с чесночным запахом, очень ядовит. Он представляет по многим свойствам сходство с аммиаком; он разлагается при накаливании легко, как аммиак, образуя P и H, но он весьма мало растворяется в воде и кислот не насыщает, с некоторыми из них образует, однако, соединения, сходные по форме и свойствам с аммониакальными солями. Из них замечателен **иодистый фосфоний** PH^4J, аналогичный с иодистым аммонием. Это соединение кристаллизуется отлично образующимися при возгонке кубами, как и нашатырь, с которыми он и сходен во многих отношениях. Однако это тело не вступает в такие реакции двойных разложений, которые свойственны нашатырю, потому что соляные свойства в нем весьма слабо развиты. Фосфористый водород соединяется так же, как аммиак, с некоторыми хлорангидридами, но и они не прочны — вода их разлагает, выделяя PH^3. Непрочность PH^3 видна и в том, что даже вода, содержащая



Фиг. 23. Фосфористый кальций с водой развивает воспламеняющийся фосфористый водород

---

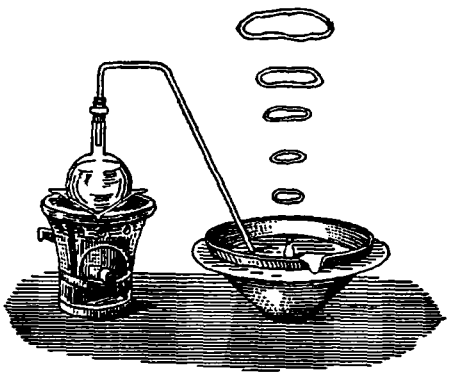
[1] Самовоспламеняемость PH^2 на воздухе весьма замечательна, и особенно интересно, что аналогические ему по составу $P(C^2H^5)^2$ (формулу надо удвоить), $Zn(C^2H^5)^2$ также загораются сами на воздухе.

растворенный кислород, понемногу его окисляет, действуя при этом, как на H^2S.

Трехводородистый фосфор PH^3 приготовляется обыкновенно действием щелочи на фосфор. В колбу, наполненную доверху крепким раствором едкой щелочи, кладут небольшие куски фосфора и нагревают; в растворе получается фосфорноватистокалиевая H^2KPO^2 соль, а газообразный трехводородистый фосфор выделяется:

$$P^4 + 3KHO + 3H^2O = 3(KH^2PO^2) + PH^3.$$

Вместе с PH^3 при этом образуется и жидкий фосфористый водород, вследствие чего газообразный продукт, выходя из-под воды на воздух, сам собой воспламеняется, образуя красивые белые кольца фосфорной кислоты, как представлено на фиг. 24, при этом, как и в опыте с CaP, загорается P^2H^4, но зажженный им PH^3 также горит: $PH^3 + O^4 = PH^3O^4$. Тот же фосфористый водород PH^3, более чистый и не воспламеняющийся, получается при накаливании гидратов фосфористой ($4PH^3O^3 = PH^3 + 3PH^3O^4$) и фосфорноватистой ($2PH^3O^2 = PH^3 + PH^3O^4$) кислот, а проще чрез разложение CaP крепкою HCl, потому что тогда весь P^2H^4 разлагается на нелетучий P^2H и газообразный PH^3. Вот еще способ легкого получения газообразного PH^3. В атмосфере водорода или светильного газа (на воздухе загорается) накаливают смесь 1 части цинковой пыли и 2 части красного фосфора. Происходит соединение, сопровождающееся вспышкою, образуется серая масса Zn^3P^2, которая со слабою H^2SO^4 дает PH^3. Горение фосфористого водорода в кислороде совершается даже под водою, если в ней пузырьки обоих газов встречаются, и оно очень ярко.



Фиг. 24. Приготовление воспламеняющегося на воздухе фосфористого водорода действием щелочи на фосфор.

При сожигании водорода, содержащего фосфористый водород, пламя окрашивается зеленым цветом и дает спектр с двумя столь яркими зелеными линиями (одна совпадает с зеленою линией бария), что этим

путем можно узнать присутствие малейшего количества фосфора. Если в водородный аппарат (цинк и серная кислота) прибавить обыкновенного или красного фосфора, или одно (?) из кислородных соединений фосфора, — то в водороде будут уже следы фосфора и будут ясно видимые спектральные линии фосфора. Этим путем можно открыть малые количества этих веществ, этим можно, например, пользоваться при открытии отравления фосфором. Впрочем, для этого лучше всего пользоваться летучестью фосфора и тем, что он, действуя на раствор соли серебра, дает черный осадок фосфористого серебра, тогда как на раствор соли свинца так не действует (чем отличается от H^2S).

Фосфористые водороды представляют интересный пример, доказывающий правильность понятий о замещениях, какие родились при изучении углеводородов. Предельный CH^4 дает другие предельные углеводороды чрез замену H остатком CH^3, который $= CH^4 - H$, а непредельные чрез отнятие от предыдущих части H^2. Поэтому из водородистого соединения XH^n должны получаться для тела X другие водородистые соединения чрез замену водорода остатком XH^{n-1} и чрез отнятие H^2. Справедливость этих суждений мы видели над сероводородами. Но в них (стр. 469) могут быть поэтому получены только S H^2 предельные сероводороды. Для фосфора по указанному правилу могут быть предельные: PH^3, P^2H^4, P^3H^5, P^4H^6, а также непредельные PH, P^2H^2, P^3H^3, P^3H^4, P^4H^4, P^4H^2... Известные ныне, вероятно, и суть два первых и последний. Тогда распадение жидкого на твердый и газообразный фосфороводороды должно быть представлено так:

$$5P^2H^4 = P^4H^2 + 6PH^3.$$

Судя по сказанному, жидкий фосфороводород соответствует углеводороду C^2H^6, газообразный — CH^4, твердый — C^4H^6. Замечательно, что для фосфора должны существовать многие фосфороводороды состава PH, а именно, PH, P^2H^2, P^3H^4, P^4H^4..., они должны быть по полимерии подобны ряду C^nH^{2n} для углерода (ч. 1, стр. 550), но ни один из них по сих пор не известен. Впрочем, твердый фосфороводород, может быть, имеет этот состав: $P^2H^4 = PH^3 + PH$? Может быть, PH полимеризируется, как CH^2 или как C^2H^2. Металепсия здесь неизвестна.

Должно заметить, что аналогия между фосфором и азотом, слабо выражающаяся в трехводородистом фосфоре, сходном с NH^3, яснее всего выступает в углеродистых производных фосфора, соответствующих амидам спиртов. Так, мы знаем в ряду аммиака соединения: NRH^2, NR^2H и NR^3, где $R = CH^3$, C^2H^5 и тому подобным углеводородным остаткам, содержащимся в спиртах. Эти вещества суть алкалоиды, т. е., как и аммиак, они прямо соединяются с кислотами, образуя соли. Известны совершенно такие же алкалоидные соединения, относящиеся к трехводородистому фосфору, только до сих пор удалось получить из них одни соединения PR^3, но PH^2R и PHR^2 по сих пор неизвестны. Так, триэтилфосфин $P(C^2H^5)^3$ получается при действии C^2H^5J на фосфористый кальций или даже просто на красный фосфор. Алкалоидные его свойства мало развиты, но он притягивает прямо и легко кислород воздуха, образуя PR^3O, чем и отличается от NR^3.

Фосфор, как мы уже знаем, непосредственно соединяется с кислородом. Если он горит в избытке сухого кислорода, то образуется исключительно фосфорный ангидрид P^2O^5; если же кислорода для этого недостаточно, то образуется,

кроме того, фосфористый ангидрид P^2O^3; впрочем, чаще всего они образуются вместе. Оба эти окисла суть ангидриды кислот, соединяющиеся с водою чрезвычайно жадно, образуя гидраты, т. е. кислоты: фосфорную $P^2O^5 + 3H^2O = 2PH^3O^4$ и фосфористую $P^2O^3 + 3H^2O = 2PH^3O^3$.

Неизвестен еще (или если известен, то не с достоверностью) ангидрид P^2O, соответствующий фосфорноватистой кислоте, а окислов состава PO, PO^2 (существующих для азота) совершенно неизвестно. **Фосфорный ангидрид** P^2O^5 обыкновенно приготовляется так: чрез широкую трубку, вделанную в одно горло большого сосуда, имеющего вид шара, бросают куски фосфора, которые падают в чашку, привешанную в шаре под трубкою, и эти куски зажигают, прикасаясь к ним нагретой проволокой, фосфор сгорает в P^2O^5. Сухой воздух, необходимый для этого, вдувают в шар чрез другое его горло, и образующиеся белые клочья фосфорного ангидрида уносятся током воздуха чрез третье горло шара в ряд вульфовых стклянок, где фосфорный ангидрид и осаждается в виде рыхлых белых клочьев. Готовят фосфорный ангидрид также, пропуская сухой воздух чрез раствор фосфора в сернистом углероде. Все материалы для приготовления этого вещества должны быть старательно высушены, потому что P^2O^5 соединяется жадно с водою, отделяя при этом большое количество тепла (на 1 часть ангидрида 2800 единиц тепла при смеси с избытком воды) и образуя метафосфорную кислоту HPO^3, которая ни при каком накаливании не отделяет воды. Фосфорный ангидрид представляет вид бесцветного снегообразного вещества, сильно притягивающего влагу воздуха (оттого должен быть сохраняем без доступа ее и оттого употребляется для самого тщательного сушения), плавящегося в краснокалильном жару и затем **улетучивающегося**. Сродство его к воде так велико, что он отнимает ее от многих тел. Так, с H^2SO^4 он дает SO^3, а гидраты углерода (дерево, бумага) от прикосновения с ним обугливаются, отдавая ему элементы воды. С водою он дает фосфорную кислоту, к описанию которой мы теперь и переходим.

В ряде фосфора известны три кислоты, отвечающие фосфористому водороду H^3P, а именно:

H^3PO^2 фосфорноватистая кислота;
H^3PO^3 фосфористая кислота;
H^3PO^4 фосфорная кислота.

Эти кислоты мы назовем **ортокислотами**.

Ангидриды этих кислот должны иметь следующий состав:

$2H^3PO^2 - 3H^2O = P^2O$ фосфорноватистый ангидрид,
$2H^3PO^3 - 3H^2O = P^2O^3$ фосфористый ангидрид,
$2H^3PO^4 - 3H^2O = P^2O^5$ фосфорный ангидрид.

Из них первый, аналог N^2O, почти не известен, а второй — очень мало. Фосфорный же ангидрид (P^2O^5) с небольшим количеством воды дает сперва не ортофосфорную кислоту PH^3O^4, а соединение $P^2O^5H^2O$ или PHO^3, отвечающее по составу азотной кислоте, это — так называемая **метафосфорная кислота.** Даже и при избытке воды, соединяющейся с фосфорным ангидридом, первоначально в раствор переходит эта метафосфорная кислота, а не H^3PO^4. Только при нагревании раствора или при долгом хранении метафосфорная кислота переходит в ортофосфорную. Хотя метафосфорная кислота и проще по составу ортофосфорной, но последняя постояннее, ее соли чаще употребляются в практике, она отвечает более обыкновенным соединениям фосфора (PH^3, $POCl^3$, PCl^5) и называется даже обыкновенною фосфорною кислотою, а потому мы начнем описание фосфорных кислот с ортофосфорной кислоты, тем более, что в ней мы имеем типический и замечательный пример трехосновных кислот, а до сих пор нам встречались преимущественно одно- и двуосновные кислоты.

Фосфорную кислоту, как вещество растворимое и нелетучее, нельзя приготовить, действуя серною кислотою на щелочные соли фосфорной кислоты, хотя бы при этом и освобождалась фосфорная кислота, но для этого можно брать соли Ca, Ba, Pb, потому что с серною кислотою они дают нерастворимые соли, например, $Ca^3(PO^4)^2 + 3H^2SO^4 = 3CaSO^4 + 2H^3PO^4$, однако для этого требуется взять избыток серной кислоты, и все-таки часть $CaSO^4$ остается в растворе, а потому чистый фосфорной кислоты этим путем обыкновенно и не получают.

Это справедливо особенно по отношению к костяной золе, которая содержит, кроме солей Ca, еще соли Na и Mg и, кроме фосфорных солей, фтористые, хлористые и другие металлы. Поэтому обожженные кости, облитые избытком (на 1 часть костей берут 1 часть серной кислоты и 3 воды) серной кислоты, дают в осадке гипс (более полное осаждение совершается спустя несколько времени и при слабом нагревании), а в растворе — смесь H^2SO^4, H^3PO^4 и солей Na, Mg. Раствор, слитый с осадка, испаряется и прокаливается (в платиновой чашке; стекло и фарфор разъедаются) до слабого краснокалильного жара, чтобы удалить избыток серной кислоты. В остатке будет стеклообразная масса нечистой HPO^3. Ее растворяют в воде, вновь испаряют и нагревают до 315°, чтобы

перевести в нерастворимое состояние метафосфорные соли магния и натрия, а потому при новом растворении в воде в нее переходит только фосфорная кислота. При кипячении раствора HPO^3 переходит в H^3PO^4. Это дает по крайней мере довольно уже чистую H^3PO^4, обыкновенно же в продаже имеется очень нечистая стеклообразная фосфорная кислота, которую готовят, обрабатывая костяную золу серной кислотой, насыщая раствор аммиаком и прокаливая полученную фосфорноаммиачную соль. При насыщении аммиаком, правда, и Mg и Ca большей частью выделяются в осадки нерастворимых солей, но остаток от прокаливания содержит и соли Na и NH^3, а нередко и Mg и Ca, если насыщение аммиаком было не полно. Для фотографии и медицины ныне готовят чистую фосфорную кислоту обыкновенно прямо из фосфора. Ее, однако, чаще переводят в стекловидную, т. е. нечистую (содержащую подмесь щелочей) метафосфорную кислоту.

Более чистая фосфорная кислота получается окислением фосфора слабою (крепкая действует очень сильно) азотною кислотою до полного перехода фосфора в раствор и до прекращения выделения низших окислов азота. Реакция лучше всего производится при слабом нагревании. Для экономии азотной кислоты дают сперва фосфору (в палочках, вложенных в стеклянные трубки) окислиться во влажном воздухе и полученную сиропообразную смесь фосфористой и фосфорной кислот окисляют азотною кислотою. Полученный раствор испаряют до тех пор, пока отделяются еще пары азотной кислоты. Получается сиропообразная масса, которая иногда кристаллизуется при сохранении сильно сгущенного раствора.[1] Если для приготовления взять отвешенное количество сухого (сушить в струе сухой CO^3) фосфора, то можно получить наверное кристаллическую массу, испаряя раствор до того, чтобы в нем осталось именно количество H^3PO^4, соответствующее взятому количеству фосфора (из 31 части P — 98 частей раствора).

Пятихлористый фосфор PCl^5 и хлорокись фосфора $POCl^3$ с водой (ч. I, стр. 707) дают ортофосфорную кислоту и HCl, от которой легко освободить H^3PO^4 испарением. Низшие кислоты фосфора H^3PO^3 и H^3PO^2 при накаливании (с выделением PH^3) и при действии окисляющих веществ дают также H^3PO^4. Все другие виды фосфорной кислоты, с которыми мы далее познакомимся, в присутствии кислот дают ту же ортокислоту, особенно легко при кипячении, а на холоду медленно. Сама по себе ортофосфорная кислота не переходит в другие изменения, не окисляется и потому составляет

[1] Удаление мышьяковых соединений, могущих особенно легко попадать с H^2SO^4, производится при помощи сероводорода, осаждающего кислоты мышьяка, но не фосфора.

предельную и постоянную форму окисленных соединений фосфора. Только при нагревании до 420° она переходит в пирофосфорную кислоту, причем теряет воду: $2H^3PO^4 = H^2O + H^4P^2O^7$, а при краснокалильном жаре обращается в метафосфорную, теряя при этом вдвое более воды: $H^3PO^4 = H^2O + HPO^3$. В растворе ортофосфорная кислота существует именно в виде H^3PO^4, а не в виде пиро- или метафосфорной кислоты, потому что растворы этих последних представляют другие реакции, а именно: H^3PO^4 не осаждает белка, не дает прямо осадка, с $BaCl^2$, с $AgNO^3$ дает (в присутствии аммиака, но не прямо) желтый осадок Ag^3PO^4, тогда как раствор пирофосфорной кислоты $H^4P^2O^7$, хотя не осаждает белка и $BaCl^2$, но с $AgNO^3$ дает белый осадок $Ag^4P^2O^7$, а раствор метафосфорной кислоты HPO^3 осаждает и белок, и $BaCl^2$, а с ляписом дает белый осадок $AgPO^3$. Эти различия, указанные Клерком и особенно хорошо изученные Гремом, чрезвычайно поучительны. Они показывают, что переход в раствор (также, как и в соль) еще не определяет наибольшего химического соединения с водой, что в растворах могут содержаться разные степени соединения с водою, что между водою, служащею для растворения и для химического соединения, существует ясное различие. Опыты Грема показали также, что та вода, которой отнятие и присоединение определяет переход орто- в мета- и пирофосфорные кислоты, что эта вода ясно отличается и от кристаллизационной воды, потому что он получил соли орто-, пиро- и метафосфорной кислот с кристаллизационною водою, и они отличаются реакциями также, как и самые кислоты, хотя в кристаллах их содержалась кристаллизационная вода. Эта последняя выделялась легче, чем конституционная вода упомянутых гидратов.

При испарении растворов ортофосфорная кислота образует сиропообразную жидкость, застывающую в красивые кристаллы (если только остаток представляет подлинно состав H^3PO^4), содержащие именно H^3PO^4. Они бесцветны, призматичны, притягивают влагу воздуха, легко растворяются в воде, отделяя при этом тепло, а именно: 1 часть кристаллов с большим количеством воды отделяет 690 единиц тепла. Они растворимы и в спирте. Гидрат состава H^3PO^4 в жидком состоянии имеет удельный вес 1.88.[1]

[1] Раствор удельного веса 1.38 содержит 54% ортокислоты (Шифф) или 40.12% ангидрида (Уатт), раствор 1.508 соответствует содержанию 49.6% ангидрида, 1.268 — 30.13%, 1.173 — 20.91%, 1.081 — 10.44% ангидрида по Уатту.

Ортофосфорная кислота имеет ясный и приятный кислый вкус и ясную кислую реакцию, идет в лекарства, не ядовита (фосфористая ядовита). Она употребляется также в фотографии. Щелочи такие, как NaHO, KHO, NH^4HO, насыщают тогда кислые свойства фосфорной кислоты, когда на H^3PO^4 приходится 2NaHO и т. п., т. е. когда образуются соли состава HNa^2PO^4; когда на H^3PO^4 приходится только NaHO, получается раствор, имеющий кислую реакцию, а когда на H^3PO^4 действует 3NaHO, т. е. когда образуется Na^3PO^4, получается щелочная реакция. Поэтому многие (Берцелиус) считали даже соли состава R^2HPO^4 за средние, а фосфорную кислоту — за двуосновную. Впрочем, и Na^2HPO^4 имеет слабую щелочную реакцию, притом по реакции на лакмусовую бумажку, и нет возможности судить о характерных особенностях кислот, как мы тому знаем уже многие примеры. Для нас фосфорная кислота потому трехосновна, что содержит три водорода, последовательно замещаемые двойным разложением такими металлами, как K, Na, NH^4, образуя соли NaH^2PO^4, Na^2HPO^4 и Na^3PO^4. Она трехосновна потому уже, что растворимые соли ее с $AgNO^3$ дают всегда Ag^3PO^4, соль с тремя паями серебра, а двойным разложением с $BaCl^2$ и тому подобными солями во многих случаях образуют соли состава $Ba^3(PO^4)^2$ и т. п. Особенно важно заметить, что соль состава $3HNa^2PO^4$ с $AgNO^3$ дает в осадке желтую соль Ag^3PO^4, а в растворе остаются $2NaNO^3$ и HNO^3, а потому раствор становится кислым. Это основывается на известной уже нам способности окиси серебра давать двойными разложениями и в присутствии воды только средние соли. Доказательство здесь налицо. Ортофосфорносеребряная соль Ag^3PO^4, растворенная в сиропообразной фосфорной кислоте, по прибавлении эфира выделяет белую кислую соль (спирт извлекает подмесь свободной фосфорной кислоты) состава Ag^2HPO^3, но вода ее тотчас разлагает на среднюю соль и фосфорную кислоту. Вот это-то исключительное образование соли Ag^3PO^4 и есть простое и несомненное доказательство трехосновности фосфорной кислоты, потому что серебро не дает ни основных, ни кислых солей.

Ортофосфорносеребряная соль Ag^3PO^4 желтого цвета, удельный вес 7.32, в воде не растворима. При нагревании плавится, как AgCl, но при долгом сплавлении (неизвестно, вследствие какого разложения) дает белую пирофосфорную соль. Водяные растворы фосфорной, азотной и даже уксусной кислот, NH^5S и многие его соли растворяют Ag^3PO^4.

Для ортофосфорной кислоты все щелочные соли растворимы в воде, а средние соли щелочноземельных металлов

$R^3(PO^4)^2$ и даже $R^2H^2(PO^4)^2$ не растворимы в воде, но растворяются в кислотах даже слабых, как фосфорная и уксусная, потому что тогда образуют растворимые кислые соли, особенно $RH^4(PO^4)^2$. Соли закисей RO металлов железной группы и сходные с ними (например ZnO, CuO) имеют такой же характер, но из солей окисей R^2O^3 многие более прочны и не растворимы не только в воде, но и в уксусной кислоте, чем пользуются даже при выделении фосфорной кислоты. Для уяснения отношений ортофосфорной кислоты к основаниям мы познакомимся вкратце с солями Na, NH^4, Ca и Fe. Предварительно заметим, что в кислом (от значительного количества азотной или соляной кислоты) растворе ни одна соль тяжелых металлов не осаждается фосфорнощелочными солями, что показывает уже слабый кислотный характер фосфорной кислоты и связано со способностью ее давать, кроме средних, и кислые соли.

Чтобы показать ясным образом то сходство и то различие, какие действительно существуют между энергическими одно- и двуосновными кислотами и фосфорною кислотою, приводим из исследований Томсена следующие числа, выражающие количество тепла, выделяющегося при действии кислот на щелочи в *сильно разбавленных* водой растворах, причем формула показывает здесь вес в граммах действующих веществ, а число, поставленное после знака равенства (=), выражает *тысячи единиц тепла,* выделяющихся при взаимнодействии взятых веществ. Так, например, $PH^3O^4 + NaHO = 15$ показывает, что водяной раствор 98 г ортофосфорной кислоты при смешении с водяным же раствором 40 г едкого натра развивает такое количество тепла, что им можно нагреть 15000 г воды от 0° до 1°. Исследования Томсена показали, что большинство одноосновных кислот: азотная, уксусная, галоидные и тому подобные кислоты (но HF более, а HCN менее) HR развивают с едким натром следующие количества тепла: $NaHO + 2HR = 14$; $NaHO + HR = 14$; $2NaHO + HR = 14$, т. е. означая чрез *n* целые числа: $nNaHO + HR = 14$ и $NaHO + nHR = 14$, следовательно, взаимнодействие происходит здесь только между 1 частицею NaHO и 1 частицею кислот, прочее количество кислоты или щелочи не входит в реакцию. Для двуосновных H^2R'' кислот (серная, сернистая, дитионовая, щавелевая и тому подобные) $NaHO + 2H^2R'' = 14$; $NaHO + H^2R'' = 14$, $2NaHO + H^2R'' = 28$, $nNaHO + H^2R'' = 28$, т. е. при избытке кислоты ($NaHO + nH^2R''$) отделяется 14 тыс. единиц тепла, а при избытке щелочи — 28. Когда взята фосфорная кислота (но не другая трехосновная, например лимонная, мышьяковая), тогда явление в общих чертах сходно с предыдущим, а именно (точные цифры): $NaHO + 2H^3PO^4 = 14.7$; $NaHO + H^3PO^4 = 14.8$; $2NaHO + H^3PO^4 = 27.1$; $3NaHO + H^3PO^4 = 34.0$; $6NaHO + H^3PO^4 = 35.3$, или вообще $NaHO + nH^3PO^4 = 14$ (приблизительно); $nNaHO + H^3PO^4 = 35$, а не 42, что и показывает особенность фосфорной кислоты. Для энергических кислот, когда 1 пай (23 г) натрия (в виде едкого натра) становится на место 1 пая (1 г) водорода (с образованием воды и в слабых растворах), выделяется 14 тыс. единиц тепла, и это справедливо для фосфорной, когда в H^3PO^4 1 или 2 Na становятся на место H, но

когда Na^3 становится на место H^3, — выделяется менее тепла. Это видно будет из следующего сопоставления, ясно выводимого из предыдущих чисел: $H^3PO^4 + NaHO = 14.8$; $NaH^2PO^4 + NaHO = 12.3$; $Na^2HPO^4 + NaHO = 6.9$; $Na^3PO^4 + NaHO$ тепла развивает уже очень мало, о чем можно судить по тому, что $Na^3PO^4 + 3NaHO = 1.3$, но, однако, тепло развивается. Должно думать, что предыдущее зависит от следующей причины: когда Na (из NaHO) заменяет H в кислоте и образуется HHO, тогда всегда выделяется около 14 тыс. единиц тепла (или, может быть, более, судя по тому, что замена H в воде Na дает больше тепла, но часть тепла при реакции кислоты со щелочью в водяном растворе не выделяется оттого, что часть NaHO не соединяется еще с кислотою, а остается в свободном виде), а при действии на фосфорную кислоту некоторая часть NaHO в присутствии большого количества воды остается в виде щелочи, не соединенной с кислотою. Оттого при увеличении массы щелочи еще отделяется тепло, наступает новое замещение Na — H. Значит, вода действует разлагающим образом на фосфорнощелочные соли. Когда в слабом растворе смешивают n H^3PO^4 с n 3NaHO, не происходит n Na^3PO^4 и n $3H^2O$, а взаимнодействие этого рода совершается только между $(n - m)$ H^3PO^4 и $(n - m)$ 3NaHO, в результате, значит, будет смесь растворов $(n - m)$ Na^3PO^4, m H^3PO^4 (или, вероятнее, кислых солей), n 3NaHO и воды. Оттого раствор Na^3PO^4 и имеет щелочную реакцию; то же разлагающее действие воды проявляется, но в меньшей мере, на Na^2HPO^4, как можно судить и по реакции этой соли, и по количеству тепла, отделяемого NaH^2PO^4 с NaHO. Но когда растворы испаряются или температура понижается, масса разлагающей воды уменьшается, и ее энергия уменьшается, — тогда образуются определенные соединения Na^3PO^4 и Na^2HPO^4. Такое объяснение согласно с многими уже известными нам фактами разложения солей водою и показывает, что термохимические исследования в присутствии массы воды не могут служить, как это думает Томсен, для вывода о природе (особенно об основности) кислот, они, скорее всего, разве могут служить для демонстрации влияния воды на соли, если сведения, добытые этим путем, будут сопоставлены с другими данными относительно солей.

Фосфорный ангидрид или всякий его гидрат при прокаливании с избытком NaHO, Na^2CO^3 и т. п. образуют **среднюю или ортофосфорнотринатровую соль** Na^3PO^4, но при разложении раствора соды (или уксуснонатровой соли) ортофосфорною кислотою происходит только соль Na^2HPO^4, при накаливании NaCl с H^3PO^4 выделяется только HCl и образуется кислая соль H^2NaPO^4. Эти факты ясно показывают малую энергичность фосфорной кислоты относительно образования средней соли, что доказывается очень ясно и тем, что соль Na^3PO^4 имеет щелочную реакцию, разлагается в присутствии воды угольною кислотою, образуя Na^2HPO^4, разъедает при кипячении и испарении раствора стекло, как растворы щелочи, выделяет, подобно им, NH^3 из NH^4Cl, кристаллизуется из растворов в виде $Na^3PO^412H^2O$ только в присутствии избытка щелочи. Кристаллы этой соли для растворения требуют при 15° — 5 частей воды, они плавятся при

77°, теряют тогда часть воды, а при прокаливании почти совершенно теряют ее, однако остаток трудноплавок.

Ортофосфорнодвунатровая соль, или обыкновенная фосфорнонатровая соль Na^2HPO^4 более постоянна и в растворах, и в твердом виде. Так как она употребляется в медицине, то ее готовят, и в значительных количествах, чаще из нечистой фосфорной кислоты, полученной действием H^2SO^4 на костяную золу. К раствору, получаемому при этом и содержащему, кроме H^3PO^4 — H^2SO^4, соли Na, Ca и Mg, прибавляют при нагревании соды, пока выделяется CO^2. Происходит осадок, содержащий нерастворимые соли Ca и Mg, и в растворе образуется Na^2HPO^4 с небольшою подмесью других солей, от которых легко очистить описываемую соль кристаллизациею. Действительно, растворы ее при обыкновенной температуре, особенно в присутствии небольшого количества соды, легко дают отлично образованные косые призматические кристаллы $Na^2HPO^412H^2O$, при кристаллизации выше 30° они содержат только $7H^2O$. Часть кристаллизационной воды первые кристаллы (обыкновенные) теряют даже при обыкновенной температуре (соль выветривается), образуя вторую соль с $7H^2O$, а под колоколом насоса над серною кислотою теряется и эта вода. При прокаливании соль, потеряв воду, плавится и при 300° представляет состав Na^2HPO^4, а при дальнейшем разогревании дает пирофосфорную соль $Na^4P^2O^7$, выделив и последнюю, конституционную, воду. Пока не потеряна еще эта вода, соль при растворении оказывается неизменною. Кристаллы $Na^2HPO^412H^2O$ имеют удельный вес 1.53,[1] растворяются в 4.9 частях воды при 16°.[2] Раствор имеет слабую щелочную реакцию и поглощает CO^2.

---

[1] Соль средняя Na^3 имеет удельный вес 1.62, кислая с H^2O — 2.04. Объемы фосфорных и мышьяковых солей почти одни и те же.

[2] Это соответствует растворимости 1 части безводной соли в 13.5 частях воды или 7.4 частей безводной соли в 100 [частях] воды. Удивительно замечаемое противоречие в показаниях растворимости фосфорнонатровой соли. Миллер дает число 4.8 воды для 1 части водной соли при 16°, Феррейн — 11.7 части воды на 1 часть соли при 13°.1, Мишель — 7.9 воды при 15°, Неезе — 6.7 при 15°, Поджиале — при 10° — 4.1 безводной на 100 [частей] воды, а при 20° — 11.1 соли на 100 [частей] воды, что дает для водной соли при 15° растворимость 1 части в 4.66 воды. Так как наблюдения Поджиале сходны с показаниями Миллера, то они заслуживают наибольшего вероятия. Притом, может быть, данные Феррейна относятся не к водной, а к безводной соли, — тогда и они будут близки к данным Поджиале. Наблюдения последнего особенно полны, а потому еще более заслуживают доверия. Их интерес состоит еще и в том, что наблюдена растворимость пирофосфорной соли в без-

Ортофосфорнонатровая соль (обыкновенно называемая кислой фосфорнонатровой солью) NaH^2PO^4 кристаллизуется с 1 паем воды, раствор имеет кислую реакцию. Соль теряет при 100° пай кристаллизационной воды, при 200° — еще половину водорода в виде воды, оставляя кислую пирофосфорную соль $Na^2H^2P^2O^7$, а при 200—240° и последнюю воду, образуя метафосфорную соль $NaPO^3$.[1] Для получения прибавляют к Na^2HPO^4 столько H^3PO^4, чтобы раствор не давал с $BaCl^2$ осадка, и потом испаряют и кристаллизуют. Раствор этой соли уже не поглощает CO^2 и не дает осадка с солями Ca, Ba и т. п.

Ортоаммиачнофосфорные соли во многом сходны с натровыми, но в них еще яснее, чем в натровых солях, проявляется непостоянство дву- и трехметаллических солей, потому что и $(NH^4)^3PO^4$ и даже $(NH^4)^2HPO^4$ теряют на воздухе (особенно при нагревании и даже в растворе) аммиак, только $NH^4H^2PO^4$ не выделяет аммиака и имеет кислую реакцию. Кристаллы первой соли содержат $3H^2O$ и образуются только при избытке аммиака, обе другие безводны и получаются как натровые соли. Эти соли, а именно хорошо кристаллизирующаяся слабощелочная соль $(NH^4)^2HPO^4$ употребляется для получения двойным разложением в растворах других не растворимых в воде солей фосфорной кислоты. При прокаливании эти соли оставляют метафосфорную кислоту, например $(NH^4)^2HPO^4 = 2NH^3 + H^2O + HPO^3$. Аммиак входит также в состав многих двойных фосфорных солей. Из них особенно часто употребляются две — натровая и магнезиальная. Ортонатровоаммиачная, или просто **фосфорная соль**,[2]

водном виде. Числа его показывают, сколько соли по весу растворяется в 100 частях воды:

при температуре .	0°	10°	20°	30°	40°	50°	80°	90°	100°
Na^2HPO^4	1.5	4.1	11.1	19.9	30.9	43.3	81.3	95.0	108.2
$Na^4P^2O^7$	3.2	3.9	6.2	9.9	13.5	17.4	30.0	35.1	40.3

Из этого видно, что растворимость обеих солей, разнящихся между собой только содержанием воды, значительно разная. Заметим, что при 19° раствор, содержащий 10.59% соли $Na^2HPO^412H^2O$, имеет удельный вес 1.044, содержащий 3.50% — 1.016.

[1] При слабом прокаливании получается нерастворимая (монометафосфорная) соль, при сильном — оплавленная (тексаметафосфорная) расплывающаяся на воздухе, как это будет далее описано. Для получения разных видов метафосфорных солей натрия еще удобнее $NaNH^4HPO^4$, о которой вскоре будем говорить.

[2] Французы называют эту соль микрокосмическою солью, вероятно по разнообразию ее составных начал, по ее распространению в продук-

$NH^4NaHPO^4 4H^2O$ кристаллизуется в больших прозрачных призмах при смешении раствора Na^2HPO^4 с NH^4Cl (причем в маточном растворе получается NaCl) или еще лучше из раствора NaH^2PO^4, насыщенного аммиаком. Она образуется также из фосфорных солей мочи при гниении ее. Соль эта часто употребляется при испытании металлических препаратов паяльною трубкою, потому что при накаливании оставляет стеклообразную и кислую метафосфорную соль $NaPO^3$, способную растворять металлические окиси и приобретать оттого характеристические окрашивания. Так, от солей кобальта шарик фосфорной соли окрашивается перед паяльною трубкою в синий цвет.

Если к раствору соли Ca или Mg прибавить раствора Na^3PO^4 (или подобной ей средней соли), то получается белый осадок средней ортофосфорной соли магнезии или кальция $Mg^3(PO^4)^2 7H^2O$ или $Ca^3(PO^4)^2 5H^2O$. Если тринатровую соль заменить обыкновенною Na^2HPO^4, то осаждение совершается так же и получаются нерастворимые соли $CaHPO^4 2H^2O$ и $MgHPO^4 7H^2O$. Можно было бы думать, что при смешении Na^2HPO^4 с NH^3 и солью магния осядет средняя соль $Mg^3(PO^4)^2$, но в действительности осаждается ортофосфорноаммиачномагнезиальная соль $MgNH^4PO^4 6H^2O$ в виде кристаллического порошка. Полное осаждение Mg при избытке фосфорной соли совершается по истечении некоторого времени и при слабом подогревании. Этим пользуются для определения количества Mg, потому что осадившаяся соль очень постоянна в составе, а при прокаливании дает пирофосфорную соль $Mg^2P^2O^7$, теряя NH^3 и H^2O. Эта соль находится в природе в виде поверхностного минерала струвита, в мочевых камнях и разных продуктах изменения животных веществ. Так образовался, конечно, и струвит.

Если заметить, что описываемая соль трудно теряет NH^3, что в таких же условиях не образуется соответственной натровой соли ($MgNaPO^4 9H^2O$ получается при действии MgO на NaH^2PO^4) или обратить внимание на то, что соли Ca и Ba не дают так легко подобной соли, как Mg, и если припомнить, что соли Mg вообще легко дают двойные аммиачные соли, то можно думать, что в нашей соли находится в действительности не средняя соль, а кислая, отвечающая Na^2HPO^4, в которой Na^2 заменились группой NH^3Mg, эквивалентною двум Na. Может быть, даже это есть просто $MgHPO^4$, соединения с NH^3 и H^2O, как бывают соединены многие соли Mg с NH^3 и как это свойственно солям Co, Ni, Cu и др. (гл. 8). В доказательство последнего взгляда служит и то обстоятельство, что в осадке $MgHPO^4$ содержится $7H^2O$, а здесь $6H^2O$, седьмой пай воды заменен аммиаком, как в медном купоросе (стр. 368), все $5H^2O$ могут последовательно заменяться аммиаком.

Обыкновеннейшая фосфорноизвестковая соль $Ca^3(PO^4)^2$ есть средняя, встречается, как было выше упомянуто, в природе в минералах, в животных, особенно в костях, и, веро-

---

тах изменения животных, по ее усвояемости растениями и по свойству перед паяльной трубкой служить для открытия многих минеральных окислов.

ятно, отчасти в виде солей Ca фосфорная кислота входит и в растения, хотя обыкновенно в золе многих частей растений менее извести, чем следует для образования средней соли. Так 100 частей золы (из 5000 частей зерен) ржаных зерен содержат 47.5 фосфорного ангидрида и только 2.7 извести и даже в золе всей ржи (с соломою) вдвое более P^2O^5, чем CaO, а в средней соли содержатся почти равные веса этих веществ (а именно на 142 части P^2O^5 находится 168 частей CaO). Только в золе трав, особенно клевера и дерев, в большинстве случаев более извести, чем следует для образования $Ca^3P^2O^8$. Средняя фосфорноизвестковая соль образуется искусственно не только чрез действие растворенных солей извести на Na^3PO^4, но также и при действии извести и других щелочей на раствор кислой фосфорноизвестковой соли. Впрочем, при этом происходит и соль $CaHPO^4$ или $Ca^2H^2P^2O^8$. Средняя соль из остатков от прокаливания костей и, особенно, осажденная из растворов растворяется даже в таких слабых кислотах, как уксусная и сернистая, даже в воде, содержащей углекислоту. Последнее имеет огромное значение в природе, потому что при содействии этого дождевая вода способна переводить фосфорноизвестковые соли почвы в растворы, усвояемые растениями. Растворение средней соли в кислотах происходит вследствие образования кислой соли, например $Ca^3(PO^4)^2 + 4HCl = CaH^4(PO^4)^2 + 2CaCl^2$, что определяется и количеством кислоты, потребной для растворения, и особенно тем, что кислые растворы при испарении дают кристаллические чешуйки кислой фосфорноизвестковой соли $CaH^4(PO^4)^2$, растворимые в воде.

Эта растворимость кислой соли послужила поводом к обработке кислотами костей, фосфоритов, бакерского гуано и других природных продуктов, содержащих среднюю соль и употребляемых для удобрения полей. При этом хотя часть фосфорной кислоты переходит в растворимое состояние, в котором и должно предполагать усвоение фосфорных солей растениями. Чаще всего обрабатывают кости и другую фосфорную соль серною кислотою. Для полного разложения потребно на $Ca^3(PO^4)^2$ взять, по крайней мере, $2H^2SO^4$; берут действительно гораздо менее, и, таким образом, только часть средней соли переводят в кислую соль. Пред такой обработкой кости (свежие, более или менее сушеные, полу- или вполне выжженные, пареные, костяной уголь и т. п.) и другие вещества, содержащие $Ca^3P^2O^8$, измельчают, обливают (разбавленной) серною кислотою и перемешивают. От реакции происходит нагревание, и масса получается порошкообразная, сухая. В ней будет, конечно, уже и часть гипса. Иногда берут соляную кислоту. Такая масса, содержащая отчасти растворимую, кислую фосфорноизвестковую соль носит в практике название суперфосфата. Употребляется она для удобрения, но едва ли для этой цели полезнее простого измельчения фосфористых мине-

ралов, а особенно костей, которые заключают органическое начало, гнющее и развивающее при этом NH^3 и CO^2. Сколько мне известно, употребление суперфосфата не представляет и в практике выгод пред употреблением измельченных костей, т. е. не способствует бо́льшему урожаю, скорейшему усвоению. Гораздо рациональнее поступают, когда свободную кислоту суперфосфата употребляют потом для связывания аммиака, и тогда азотированный суперфосфат вводит в виде такого удобрения, кроме извести, фосфорной, серной кислоты, еще и азотистое начало, — все эти вещества усвояются растениями. Лучшее же средство для измельчения свежих костей дано Ильенковым и Энгельгардтом и состоит в действии на них едкой щелочи, растворяющей оссеин костей и оставляющей порошок фосфорноизвестковой соли.

Ортофосфорные соли закиси железа чрезвычайно сходны с соответственными солями магнезии и извести, но, конечно, отличаются от них способностью окисляться и еще меньшей склонностью давать кислые соли. Если к раствору соли закиси железа, например $FeCl^2$, прибавить Na^2HPO^4, то происходит белый осадок, который состоит главным образом из средней соли $Fe^3(PO^4)^2$, смешанной, повидимому с $FeHPO^4$. Но эта последняя в отдельности до сих пор не получена. Образующийся белый осадок синеет, окисляясь. Такая же средняя ортофосфорная соль $Fe^3(PO^4)^28H^2O$ встречается в синих призмах, в виде минерала, называемого вивианитом и сопровождающего многие руды железа водного образования. По общему свойству солей этого рода соли закиси железа растворимы даже в слабых кислотах. Но средняя соль, отвечающая окиси железа, т. е. средняя ортофосфорножелезная соль, растворимая в серной, соляной и тому подобных кислотах, не растворяется в других, как, например, уксусной кислоте. Состав этой средней соли окиси железа будет в безводном состоянии $FePO^4$, потому что в ортофосфорной кислоте 3 [пая] водорода, а железо в состоянии солей окиси и заменяет 3 пая водорода, например Fe^2Cl^6 отвечает $6HCl$. Для получения этой соли должно взять уксусную соль окиси железа, а не какую другую, а она с Na^2HPO^4 дает *белый осадок* $FePO^4$, содержащий воду (при кипячении $2H^2O$). Проще всего поступать так: раствор Fe^2Cl^6 (желто-красного цвета) смешивают с раствором уксуснонатровой соли в избытке (его надо прилить сперва, а не потом), жидкость принимает тогда интенсивный бурый цвет, что и доказывает образование некоторого количества уксусной соли окиси железа, тогда Na^2HPO^4 дает уже прямо белый студенистый осадок $PFeO^4$. При этом, если было достаточно уксусной и фосфорной соли, железо все вполне переходит в осадок (жидкость становится из бурой бесцветною) ,а потому этим можно пользоваться для открытия и выделения железа в анализе. Если эту среднюю соль облить раствором ортофосфорной кислоты, то происходит кристаллическая кислая соль $FeH^3(PO^4)^2$. Если в растворе будет избыток не фосфорной кислоты, а окиси железа, то в осадке будет основная соль. Если растворить $FePO^4$ в HCl и прибавить NH^3, то при нагревании осаждается соль, которая после долгого промывания водою и прокаливания (для удаления воды) имеет состав $Fe^4P^2O^{11}$, т. е. $(Fe^2O^3)^2(P^2O^5)$. В водном состоянии эту соль можно представить себе как среднюю ортофосфорную соль с водною окисью железа или как гидрат окиси железа $Fe^2(HO)^6$, в котором $(HO)^3$ заменены PO^4, а такая замена существовать должна, потому что и обыкновенные соли ортофосфорной кислоты это ясно подтверждают, например, $3Na(HO)$ соответствует Na^3PO^4, т. е. $(HO)^3$ заменилось PO^4, а потому осадок, происходящий при этом, состоит, вероятно, из $Fe^2(HO)^3PO^4$. Два его пая, теряя воду, дают $Fe^4P^2O^{11}$. Если фосфорная кислота встречает в растворе избыток

водной окиси железа, например в виде уксусной соли (стр. 284), то она его не осаждает при обыкновенной температуре, но при кипячении такие растворы сами выделяют всю окись железа, и тогда вся фосфорная кислота будет в осадке вместе с окисью железа, чем и можно пользоваться при выделении фосфорной кислоты из растворов. Подобный же осадок (содержащий всю фосфорную кислоту и при ней много окиси железа) получается всякий раз, когда к раствору, содержащему избыток соли окиси железа и некоторого количества фосфорной кислоты, прибавить аммиака.

Окись урана относится к фосфорной кислоте подобно окиси железа (Al^2O^3, Bi^2O^3 также) и также образует водные нерастворимые соединения, выделяя при известных условиях в осадок всю фосфорную кислоту, и здесь также уксусная кислота оказывает иное действие, чем другие кислоты. Но при этом известная уже (стр. 377) особенность окиси урана давать только основные соли производит то, что средней соли UPO^4 не получается, а образуется только основная фосфорноуранова**я** соль HU^2PO^6, которую должно рассматривать как ортофосфорную соль, в которой два водорода заменены остатком U^2O^2, т. е. как $H(U^2O^2)PO^4$. Такая соль в виде водного (вероятно, состава $HU^2H^4O^4PO^4$) студенистого желтого осадка образуется при смешении раствора азотноурановой соли с Na^2HPO^4. Эта соль относительно фосфорной кислоты есть кислая соль, как и HNa^2PO^4, а относительно окиси урана есть соль основная, потому что в ней U^2 на P, а в средней соли должно быть по 1 паю этих элементов.[1]

---

[1] Так как здесь представляется довольно запутанное, на первый взгляд, отношение, то разъясню его отдельно. Если окись R^2O^3 есть действительно соляная окись, то ее средние соли должны иметь состав R^2X^6, те, в которых часть X заменена HO или O, суть основные, например: R^2OX^4, $R^2O^2X^2$, $R^2(HO)^2X^4$ и т. п. В фосфорной кислоте H^3PO^4 остаток PO^4 эквивалентен или $= X^3$, остаток $HPO^4 = X^2$ и остаток $H^2PO^4 = X$, следовательно соли $R^2(PO^4)^2$, $R^2(HPO^4)^3$, $R^2(H^2PO^4)^6$ относительно окиси R^2O^3 суть соли средние, относительно же фосфорной кислоты это будут соли средние и кислые, ибо в них водород кислоты или весь, или только отчасти выделен. Обыкновенные соединения урановой окиси вида $R^2O^2X^2$ или $R^2(HO)^4X^2$ суть основные. Фосфорные соли этого типа будут: средняя соль $(RO)^3PO^4$, кислая $(R^2O^2)HPO^4$ и $R^2O^2(PH^2O^4)^2$, предполагая водною первую из этих кислых солей $(R^2H^4O^4)HPO^4$, мы будем иметь в ней и водород кислоты, и водород основного гидрата, т. е. она будет единовременно и кислой, и основной. В безводном состоянии она будет содержать $R^4P^2O^{11} = P^2O^5 2R^2O^3$, т. е. ясно, что основная, ибо средняя $= R^2O^3P^2O^5$. Здесь, очевидно, возможны и случаи очень характеристические. Так, безводному состоянию $R^2O^3P^2O^5$ или $R^2P^2O^8 = 2RPO^4$ отвечают и средняя соль (водорода нет ни основного, ни кислотного), и кислая $R^2H^2O^2(HPO^4)^2$, и еще более кислая $R^2H^4O^4(H^2PO^4)^2$. Если не обратить внимания на воду, то и нельзя сказать, какого рода соль. Но в данном частном случае решение вопроса очевидно: берется обычная соль урана типа $U^2H^4O^4X^2$ или $U^2O^2X^2$ и фосфорная соль HNa^2PO^4, следовательно проще всего представить себе, что X^2 реагирует с Na^2 и получается соль $U^2H^4O^4HPO^4$, кислая в отношении к H^3PO^4 и основная в отношении к R^2X^6. Она, пожалуй, и средняя в обоих отношениях, потому что тип $U^2O^2X^2$ считают за средние соли урана, а тип M^2HPO^4 — за средние соли фосфорной кислоты.

Если при осаждении урановой соли фосфорнонатровою солью будет присутствовать уксусная кислота, то осаждение происходит, но при HCl и т. п. его нет. Если при осаждении в растворе будет сверх того избыток аммиачной соли, то в состав светложелтого студенистого осадка взойдет и аммиак в количестве $U^2O^2NH^4PO^4$ (с водою). Осадок этот не растворим в воде и уксусной кислоте, а раствор в минеральных кислотах при кипячении с уксусноаммиачною солью опять вполне выделяет всю фосфорную кислоту. Этим пользуются для удаления фосфорной кислоты из растворов, например из раствора, содержащего соли Ca, Mg. Фосфорная кислота дает подобные описанным здесь солям (окисей урана и железа) такие же нерастворимые соединения и с другими окисями, обладающими слабыми основными свойствами и даже кислотными, например SnO^2, Bi^2O^3 и т. п. Это зависит, может быть, от того, что в фосфорной кислоте паи водорода имеют весьма различный характер, как мы видели выше. Те паи водорода, которые трудно замещаются NH^4, Na и т. п., вероятно, легко заменяются малоэнергическими кислотными остатками, т. е. насчет этих паев водорода фосфорной кислоты и некоторых слабых металлических кислот можно ждать образования особых сложных тел, которые будут кислотами, потому что легко заменяемые металлами водороды фосфорной металлической кислоты при их взаимном соединении не выделятся, а останутся в продукте. Такое заключение оправдывается в фосфорномолибденовых кислотах, полученных в 1868 г. Дебраем. В общих чертах образование этого рода соединений оправдывается следующим соображением: избыток малоэнергических оснований (как окиси железа, урана и т. п.) увлекает в соединение с собою фосфорную кислоту, особенно в присутствии щелочей таких, как аммиак, а такие кислоты, как молибденовая и вольфрамовая, мало энергичны, в их гидратах есть водород, трудно заменяемый металлами, они суть слабые кислоты, а потому в некотором смысле слабые основания и могут действовать как последние, то есть их избыток с фосфорною кислотою в присутствии аммиака даст соединение, подобное урановому.[1] От фосфорноаммиачномагнезиальной соли любая кислота отнимает часть оснований, от урановоаммиачной соли уксусная кислота уже не отнимает, а от молибденовоаммиачной соли не отнимает уже и азотная кислота. Приведем факты, служащие основанием этого последнего. Они отрывочны и не разработаны, но все же дают подтверждение высказанному в предыдущих строках предположению. Если раствор молибденовоаммиачной соли смешать с кислотою и такую смесь приливать к небольшому количеству раствора (хотя бы кислого), содержащего ортофосфорную кислоту или ее соли (так, чтобы на 1 часть фосфорной кислоты было по крайней мере 40 частей молибденовой кислоты), то по истечении суток вся фосфорная кислота выделится в виде желтого осадка, содержащего, однако, не более 3—4% P^2O^5, около 3% NH^3, около 90% MoO^3 и около 4% воды. Образование такого осадка столь явственно и столь полно, что такой способ употребляется для открытия и отделения малейших количеств фосфорной кислоты. Этим путем открыли фосфорную кислоту в большинстве каменистых веществ. Осадок растворим в NH^3 и его солях, щелочах,

---

[1] Это сравнение становится особенно ясным при том изменении в весе атома урана, которое предложено мною на стр. 374; удвоив пай урана, мы получим для окиси урана такую же формулу, как и для молибденового ангидрида, и их должно отнести, судя по системе, помещенной в начале этого тома, к одной группе элементов.

фосфорных солях, а в присутствии аммиачномолибденовой соли совершенно не растворим в кислотах азотной, серной и соляной. Состав осадка, повидимому, меняется при измененных условиях осаждения, но его природа стала ясна, когда была получена кислота, соответствующая ему. Если желтый вышеописанный осадок кипятить с царскою водкою, то элементы NH^3 разрушаются, и получается в растворе кислота, которая при испарении на воздухе кристаллизуется желтыми косыми призмами, имеющими приблизительно следующий состав $P^2O^5 20MoO^3 26H^2O$. Такое необычайное отношение составных частей уяснится для нас вышеуказанными соображениями. Действительно, мы знаем, что молибденовая кислота дает легко соли $R^2O \cdot nMoO^3 \cdot mH^2O$, которые мы можем представить соответствующими гидрату $MoO^2(HO)^2nMoO^3 \cdot mH^2O$. Представим же, что подобный этому гидрат реагирует с ортофосфорною кислотою, подобно окиси урана; могут образоваться соединения состава $MoO^2(HPO^4)nMoO^3mH^2O$ или $MoO^2(H^2PO^4)^2nMoO^3mH^2O$; таков, действительно, и есть состав фосфорномолибденовой кислоты. В ней, вероятно, осталась часть водорода, замещаемого металлами, и от H^3PO^4, и от H^2MoO^4. Простейшее тело этого рода будет = составу обеих кислот без воды, т. е. H^3PMoO^7, но такое неизвестно, известны его соединения с MoO^3, подобно тому как для самой молибденовой кислоты известны многомолибденовые соли. Так могут существовать $H^3MoPO^7nMoO^3mH^2O$. Вышеприведенная кристаллическая кислота, вероятно, есть $H^3MoPO^7 9MoO^3 12H^2O$. Важнейшее доказательство справедливости этого [1] представления состоит в том, что кислота эта действительно трехосновна, потому что ее водяной раствор, осаждая соли K, NH^4, Rb (но не Li, Na) *в кислых растворах*, дает *желтые* осадки состава $R^3MoPO^7 9MoO^3 3H^2O$, где $R = NH^4$, K. Другое доказательство состоит, в том, что кроме этих солей, действительно, как и следует по предыдущему, получаются и соли другого состава. Предыдущие соли постоянны только в кислых растворах (что зависит, конечно, от содержания в них избытка кислотных окислов), а под влиянием щелочей они дают фосфорномолибденовые *бесцветные* соли типа $2(R^3PMoO^7)3MoO^3 7H^2O$ (а может быть и проще: $R^3MoPO^7MoO^3 3H^2O$). Такие соли K, Ag, NH^4 легко растворимы в воде и кристаллизуются. Они с кислотами дают фосфорную кислоту и опять желтые нерастворимые соли. Избыток щелочи, конечно, разрушает такие соли, а вышеописанная фосфорномолибденовоаммиачная соль, конечно, относится к разряду первого рода солей.

По формуле $(NH^4)^3MoPO^7 9MoO^3 3H^2O$ состав осадка должен быть 3.1% аммиака, 87.7% MoO^3, 4.3% P^2O^5, и эти числа, действительно, близки к указанным выше.

Разбирая такие сложные соединения, как фосфорномолибденовые соли, я имел в виду показать ту постепенность, с какою данная сложная кислота (в частном нашем примере ортофосфорная) образует все более и более сложные и характерные соли, когда от энергически-основных металлов мы переходим последовательно к металлам кислотным. Ряд K, Na, Ca, Mg, Fe, U, Mo представляет этому ясный пример, и последовательность этого ряда видна не только в щелочности окислов, ими образованных, не только в степенях окисления, образуемых металлами, но даже и в таких солях, каковы соли фосфорной кислоты. Соли K, Na

---

[1] Я потому подробно развиваю эти понятия, что, сколько мне известно, не существует по сих пор никакого представления о природе фосфорномолибденовой кислоты.

с значительным количеством металла щелочны, растворимы даже в воде, разлагаются отчасти даже CO^2, соли Mg, Ca не растворимы, легко отдают часть своего металла даже слабым кислотам, соли окисей U, Fe не только не растворимы сами, но даже и в уксусной кислоте не растворяются, они уже отчасти способны удерживать NH^3 в присутствии этой последней, а соли молибденового окисла MoO^3 не отдают его даже очень энергическим кислотам. Это естественный и очень поучительный ряд, знакомство с которым может помочь в изучении свойств солей и других кислот, особенно имеющих такой же характер, как ортофосфорная. А этот характер принадлежит в большей или меньшей мере многим минеральным (и органическим) кислотам, а особенно мышьяковой, мышьяковистой, сурьмяной, борной, кремневой, оловянной и многим другим. Общий характер таких кислот состоит в их нелетучести (или труднолетучести), многоосновности, способности давать разные соединения с водою и основаниями, в отсутствии способности насыщать такой избыток щелочи, с каким они способны соединяться, в нерастворимости солей тяжелых металлов в воде, а растворимости или, правильнее, разлагаемости кислотами. Говоря об некоторых из упомянутых кислот, мы будем иметь случай ближе познакомиться с этими и другими общими их признаками.

Переходя от орто- к пиро- и метафосфорной кислотам, считаю не излишним упомянуть, что при прежде употреблявшихся паях (O = 8, H = 1, P = 31, вода = HO) формулы их были H^3PO^8, H^2PO^7 и HPO^6, а потому их называли трех-, дву- и одноосновными фосфорными кислотами или, отделив воду, — PO^53HO, PO^52HO и PO^5HO — трех-, дву- и одноводными фосфорными кислотами. По паям, ныне употребляемым, первая, H^3PO^4, — трехосновна, вторая, $H^4P^2O^7$, — четырехосновна, третья, HPO^3, — одноосновна. Эти формулы показывают, что H^3PO^4 и HPO^3 стоят между собою в более тесной связи, чем к $H^4P^2O^7$. Это действительно так: ангидрид P^2O^5 в водном растворе дает при малом количестве воды и без повышения температуры сперва HPO^3, а при избытке воды и нагревании H^3PO^4, не образуя в промежутке $H^4P^2O^7$, как можно бы думать, судя по формулам прежнего времени. Напротив того, если H^3PO^4 или соответственная ее соль теряет при накаливании воду, то сперва происходит $H^4P^2O^7$, а потом HPO^3, но последняя при этом не обладает постоянными свойствами и, вероятно, отличается от той, которая происходит из ангидрида. Мне кажется вероятным, что первая, происходя из $H^4P^2O^7$, имеет состав $H^2P^2O^6$ и, вероятно, она способна с водою переходить к $H^4P^2O^7$, что не свойственно HPO^3. Во всяком случае несомненно, что связь трех названных кислот сложнее, чем то выражают первоначальные формулы. В наименовании разных фосфорных кислот следуют также и другим, разнообразным соображениям. Название орто- (или нормальной) фосфорной кислоты дано ей преимущественно ввиду того, что это есть прочная форма, что природные соли отвечают именно ей, а главное потому, что она отвечает высшей степени соединения фосфора с водородом PH^3 и есть конечный член окисления и гидрирования фосфорных соединений. Кислоту PHO^3 назвали метафосфорною, ибо она есть измененная фосфорная, слог *мета* употребляется и в других подобных случаях (метавольфрамовая, метаоловянная, метаоксибензойная и тому подобные). Кислоту $H^4P^2O^7$ называют чаще всего пирофосфорной, потому что она и ее соли происходят при накаливании ортофосфорной, ее называют нередко и парафосфорной, и параллель с наименованиями орто-, пара- и мета-... кислот, часто придаваемыми органическим метамерным продуктам. Так, например, известны пара-, мета-, и ортооксифенолы $C^6H^6O^2$. Но я удержал название пирокислоты, чтобы не вводить в заблуждение относи-

тельно существующего здесь сходства: три оксифенола имеют один состав, один вес частицы, а три фосфорные кислоты и по составу, и по весу частиц различны. Приведем еще одно соображение, имеющее значение особенно при рассмотрении таких кислот, как фосфорная. Изучение органических соединений показало, что углеродистые водороды могут служить типом всех остальных, что остальные могут быть и получены чрез замену в них водорода различными группами: Cl, NO^2, NH^2, NH^4, HO, CO^2H, CH^3, HSO^3 и т. п. Заменяя в CH^4 водород водяным остатком, получим состав всех окисленных соединений углерода, содержащих один его пай (стр. 369 и 418); поэтому мне кажется столь же справедливым исходить из кислородных соединений для суждения о водородных, как и обратно. Приложим это к углероду и фосфору и увидим, в чем здесь дело. Из CH^4 происходят чрез замену водорода водяным остатком: древесный спирт $CH^3(OH)$, второй гидрат $CH^2(OH)^2$, который, однако, распадается на алдегид CH^2O и воду H^2O, далее третий гидрат $CH(HO)^3$, распадающийся на воду H^2O и муравьиную кислоту $CHO(OH)$, и, наконец, последний гидрат $C(OH)^4$, распадающийся на воду H^2O и углекислоту $CO(OH)^2$ или, вернее, $2H^2O$ и CO^2. Значит, для углерода возможнее, прочнее некоторые водородистые соединения, чем соответственные им гидраты: атом углерода может сдерживать только один OH, — другие выделяются в виде воды. Для фосфора — во многом тождественное, во многом и отличное явление. Соединению PH^3 должны отвечать гидраты: $PH^2(OH)$ неизвестен в отдельности, но в виде $P(C^2H^5)^3O$ получен, другой гидрат $PH(OH)^2$ по составу отвечает фосфорноватистой кислоте, третий $P(OH)^3$ — фосфористой кислоте. Но это не есть последний член окисления, как угольная кислота для углерода. Есть еще фосфорная кислота $PO(OH)^3$, а потому можно думать, что должен существовать PH^5. И, действительно, известны PCl^5, PH^4J — тела этого типа, но они не летучи, при нагревании распадаются, им нет отвечающего водородистого соединения, — это подобно тому, что гидрат $C(OH)^4$ не существует, а распадается, в пар не переходит, и мы знаем только остатки его распадения. Как для углерода предельные гидраты не прочны, так для фосфора не прочен PH^5, но, предположив его существование, мы тотчас увидим и возможность образования фосфорной кислоты и, что всего важнее, мы предугадаем важнейшие свойства кислот, образованных фосфором. Действительно, PH^5 отвечают:

$PH^4(HO)$ — это тело мы знаем в виде его соли PH^4J, далее: $PH^3(OH)^2$ распадается на $PH^3O + H^2O$, как $CH^2(HO)^2$, а потому тело PH^3O (род алдегида) столько же предвидится представлением о PH^5, как и соображением о замене в PH^3 водорода — OH, и притом здесь объяснение вероятнее, чем выше было приведено, потому что в теле $P(C^2H^5)^3O$ нельзя допустить части этила в виде остатка (C^2H^5O), как того требует представление, исходящее из PH^3. Далее следует гидрат: $PH^2(HO)^3$ распадается подобно $CH(HO)^3$ на воду H^2O и одноосновную кислоту $PH^2O(OH)$, в ней два кислорода имеют столь же различное значение, как и в муравьиной кислоте $CHO(OH)$; обе кислоты и одноосновны.

$PH(HO)^4$ распадается, как $C(OH)^4$, на H^2O и $PHO(OH)^2$, эта последняя есть двуосновная кислота, как и угольная; в ней, повидимому, три водяных остатка (как следует, исходя из PH^3), но действительно она заключает часть кислорода в иной форме, она двуосновна. Изображая ее $P(HO)^3$, нам станет непонятным, почему она не трехосновна, здесь это ясно понимается. Притом, и $CO(HO)^2$, и $PHO(HO)^2$ — слабые кислоты. Для фосфора, очевидно, возможен и еще один гидрат:

$P(OH)^5$ нельзя представить иначе, как распадающимся на $PO(OH)^3 + H^2O$ или на $PO^2(OH) + 2H^2O$ — это и суть орто- и метафосфорные кислоты.[1]

Итак, гидрированием (замена водорода водяным остатком) и непостоянством некоторых возможных соединений, отвечающих PH^5, объясняется существование и важнейшие свойства окисленных соединений фосфора, в такой же мере, как это прилагается к углероду. Только здесь нет в действительности PH^5, тогда как для углерода известны предельные CH^4, C^2H^6 и т. п. Это показывает, что атом C может сдерживать высшее соответствующее ему количество водорода, но зато при нем удерживается только один водяной остаток не более, а единовременно водород и водяной остаток в количестве $(HO)^2$ или $(HO)^3$, или $(HO)^4$ углерод удержать не в состоянии, а свойство атомов фосфора состоит в том, что они могут удерживать не все высшее количество водорода, но когда часть водорода заменена водным остатком (или Cl, Br, O и т. п.), тогда только фосфор сдерживает высшее возможное для него количество элементов. Формальным образом это выразится ясно, если представим углерод четырехатомным, а фосфор пятиатомным и связь элементов представим по количеству сродств, им свойственных. C соединяется и с H^4, и O^2, причем все его четыре средства находятся в работе, он может удерживать и H^3 вместе с OH, но не может сдержать H^2 и $(OH)^2$, тогда тяготение водорода к кислороду берет верх, и образуется вода. Также не под силу ему разъединить H и $(HO)^3$, или $(HO)^4$, вода образуется. Из пяти сродств фосфора три могут быть заняты водородом, но лишь только присоединяется H^5, часть атомов водорода отделяется, получается H^2 и PH^3. Но зато при P могут сдерживаться O, H, $(OH)^2$ или O^2 и $(OH)^3$, или H^2O и OH, вода из них происходит только при высокой температуре, разные (HO), соединенные с P, может быть, далеко удалены между собой, разъединяются фосфором и не дают воды. В металлических атомах вовсе нет способности сдерживать H, но они *легко удерживают* O и OH. В этом смысле фосфор ближе к металлам, чем углерод, но оба способны давать и водородистые [соединения]. Поэтому, мне кажется, более верным считать фосфор элементом пятиатомным, и тогда гидрат $P(OH)^5$ будет типическим, как $C(OH)^4$ или PH^5 и CH^4 — несуществование PH^5 и $P(OH)^5$ в отдельности, мне кажется, лучшими характерными признаками фосфора, выражают его особенность. Постоянство или непостоянство известных соединений, возможных для тела, есть именно его характер. Считая P способным давать соединения типа PX^5 и наблюдая действительно образуемые им, мы характеризуем и качественные, и количественные свойства элемента, входящего в них, а связать в одно целое сведения об этих обеих сторонах, изучаемых химией, — составляет, по моему мнению, важнейшую современную задачу химии. Конечно, исходя из PH^3, как предельной формы соединений фосфора, мы можем понять состав (количественную сторону дела) соединений фосфора, но свойства его соединений (качественная сторона дела) останутся непонятными. Непонятно будет, почему образуются PCl^5, PH^4J, PR^3O, почему $P(HO)^3$ не трехосновна, почему PH^3O^2 не двуосновна и т. п., а все это становится очевидным,

---

[1] Перенося эти выводы на соединения серы и допуская предельный SH^6, получим следующее: серная $SO^2(HO)^2 = S(OH)^6 - 2H^2O$, сернистая кислота (стр. 478) $SHO^2(HO) = SH(HO)^5 - 2H^2O$, водородосернистая $SH^2O^2 = SH^2(OH)^4 - 2H^2O$, гидрат $SH^3(OH)^3 - H^2O = SH^3O(OH)$ и в этом виде неизвестен, так же как $SH^4(OH)^2$ и следующие.

допуская, что фосфор в пределе дает соединения PX^5, но не обладает способностью удерживать H^5, а только образует PH^3, т. е. что часть его сродств такова же отчасти по характеру, как у металлов, не способных удерживать водорода.

Считая PX^5 за тип высших соединений фосфора, мы должны считать **нормальным** гидратом $P(HO)^5$, как для C такой будет $C(HO)^4$. Но как такие гидраты не существуют, то придадим гидратам $PO(HO)^3$ и $CO(HO)^2$ название **ортогидратов**, гидраты, равные ортогидрату — H^2O, назовем **метагидратами**, например $PO^2(OH)$,[1] а гидраты происшедшие из двух частиц ортогидратов с потерею воды, назовем, в подобие фосфорных гидратов, **пирогидратами**, как $P^2O^3(HO)^4 = 2PO(HO)^3 - H^2O$. В этом смысле, если кремний дает в пределе соединения SiX^4, то его нормальный гидрат будет $Si(OH)^4 = SiO^22H^2O$; орто — $SiO(OH)^2 = SiO^2H^2O$, пиро — $Si^2O^2(HO)^2 = 2SiO[OH]^4 - H^2O = (SiO^2)^2H^2O$, такие гидраты действительно известны. Гидрат состава $(SiO^2)^3(H^2O)^2$ будет ортопирогидрат, гидрат $(SiO^2)^3H^2O$ пирометагидрат. Такая номенклатура, приложенная к соединениям серы, покажет, что серная кислота $SO^2(HO)^2$ есть $S(HO)^6 - 2H^2O$, есть метакислота, равно как и азотная $NO^2(HO)$, а азотистая кислота NO^2H в этом смысле будет $NH(OH)^4 - 2H^2O$, т. е. в ней (как и в фосфористой кислоте) водород связан прямо с азотом, как в аммиаке, подобно тому как в сернистой кислоте один водород связан с серою (стр. 478). Эти и многие другие следствия, вытекающие из вышеприведенного представления о составе фосфорной и других кислот, могут, конечно, если ряд опытов подтвердит их справедливость, изменить многое в современных суждениях о связи, существующей между разнородными соединениями данного элемента, и тогда послужат, может быть, для вывода общих законов, управляющих всеми соединениями простых тел. Во всяком случае едва ли не справедливо следующее общее положение: в разнообразных, повидимому, соединениях данного элемента повторяются только немногие типические формы, свойственные ему, а в большинстве случаев высшие возможные или предельные формы его. Для фосфора немного известно соединений типа PX^3, как то PH^3, PCl^3, а большинство его соединений относится к типу PX^5, как то: PCl^5, $POCl^3$, PH^4J, PR^3O, $PH^2O(OH)$, $PHO(OH)^2$, $PO(OH)^3$, $PO^2(OH)$ и т. п. При этом должно заметить и другое довольно общее, судя уже по тому, что нам известно, положение: прибавка или отнятие воды, NH^3 и т. п. часто не меняет типа; так, тела $PO(HO)^3$, $PO(HO)^2(NH^4O)$, $PO(HO)(NH^4O)^2$, $PO(NH^4O)^3$ и даже тело неизвестное $P(HO)^5$ все того же типа PX^5, как и $PO^2(HO)$, хотя первые и равны последнему $+ H^2O + 1, 2, 3NH^3$. Точно так амид RNH^2 того же типа, как RNO, как и $R(NH^4O)$. Значит, соединением или выделением не всегда определяется разность типов, к которым можно отнести данное тело.

То отступление от описания фосфорной кислоты, которое мы теперь сделали, будет не излишне для уразумения дальнейшего ряда фактов, относящихся к истории как фосфорной кислоты, так и других соединений фосфора и иных элементов. Оно дозволяет многие факты привести без дальнейших объяснений, способствует более краткому изложению, какого я и стану держаться в дальнейшем описании соединений фосфора и его аналогов.

---

[1] Гидраты, происшедшие с выделением H^2O из метагидратов, можно назвать *пара*гидратами. Например, по типу ClX^7 кислота $ClO^3(OH)$ будет парагидрат хлора.

Пирофосфорная кислота есть $H^4P^2O^7 = P^2O^3(HO)^4$ или, еще лучше, $(POH^2O^2)^2O$.[1] Она образуется при нагревании до 400° ортофосфорной кислоты, теряющей при этом воду. Ее средние соли происходят при накаливании двуметаллических ортофосфорных солей типа HM^2PO^4, причем из 2 паев такой соли происходит пирофосфорная соль: $2M^2HPO^4 = H^2O + M^4P^2O^7$. Кислые соли пирофосфорной кислоты образуются из однометаллических ортосолей при накаливании: $2MH^2PO^4 = H^2O + M^2H^2P^2O^7$. Так, из Na^2HPO^4 получается $Na^4P^2O^7$ (из воды кристаллизуется с $10H^2O$, очень постоянна, в жару плавится, реакция щелочная, при кипячении раствора не образуется ортосоли), а из NaH^2PO^4 получается кислая соль $Na^2H^2P^2O^7$ (легко растворима в воде, имеет кислую реакцию, при дальнейшем прокаливании дает метасоль). Лучший способ приготовления самой кислоты состоит в превращении соли $Na^4P^2O^7$ двойным разложением в воде с солью свинца в нерастворимую пиросвинцовую соль $Pb^2P^2O^7$, а эту последнюю должно сболтать с водою и разлагать в ней сероводородом $2H^2S$, осядет $2PbS$, — в растворе будет пирокислота. Раствор нельзя нагревать — пирокислота переходит в орто-, а испарять надо под колоколом насоса. Сгущенная сиропообразна и кристаллизуется, при накаливании дает, испаряя воду, метафосфорную кислоту. Во многом сходна с ортофосфорною, так же соли щелочных металлов растворимы, прочих — не растворимы в воде, получаются при посредстве щелочных солей двойным разложением, растворимы в кислотах, известны кислые типа $M^2H^2P^2O^7$ и средние. При нагревании в растворе с кислотами дают ортофосфорную кислоту так же, как и при сплавлении с избытком щелочи, а при прокаливании в струе водорода (щелочные и щелочноземельные соли) средние соли дают ортосоль и фосфорный ангидрид (а также низшие степени окисления фосфора), например $3Na^4P^2O^7 = 4Na^3PO^4 + P^2O^5$, как показал Струве.

Отличительные особенности пирофосфорной кислоты и ее солей отчасти нам известны: сама она и растворы ее солей с $AgNO^3$ дают белый осадок $Ag^4P^2O^7$, соль Mg с NH^3 в избытке воды (и в присутствии соли аммония?) не дает осадка пирофосфорномагнезиальной соли, молибденовоаммиачная соль также осадка не дает, нерастворимые, например, щелочноземельные соли растворяются в избытке $Na^4P^2O^7$, раствор кислоты (или солей с уксусной кислотой) белка не свертывает. Вот

[1] Это формула воды, в которой оба водорода замещены одноатомным остатком ортофосфорной кислоты. Значит, две таких группы соединены здесь между собой, как два водорода в воде — кислородом. Это первый ангидрид ортофосфорной кислоты.

признаки, отличающие от орто- и метакислот. Последняя свертывает белок, дает прямо осадок с $BaCl^2$, а $AgNO^3$ дает белый осадок $AgPO^3$.

Метафосфорная кислота $HPO^3 = PO^2(OH)$, аналог азотной кислоты, образуется при прокаливании пиро- и ортокислоты (и их аммиачных солей, что самое лучшее) в виде *стеклообразной, сплавленной массы* (стекловидная фосфорная кислота, acidum phoshoricum glaciale), образуется при первом медленном действии воды на ангидрид,[1] но при нагревании ее раствора и долгом сохранении, особенно в присутствии кислот, дает ортокислоту.[2] Соли ее происходят при прокаливании кислых ортосолей типа MH^2PO^4 или MNH^4HPO^4, а также кислых пиросолей $M^2H^2P^2O^7$ или $M^2(NH^4)^2P^2O^7$, причем теряются H^2O или NH^3. Свойства солей метафосфорной кислоты, имеющих состав азотных, например $NaPO^3$ или $Ba(PO^3)^2$, различаются, смотря по продолжительности прокаливания, какому подвергнуты орто- или пиросоли, из которых приготовляют метасоли. При сильном прокаливании NaH^2PO^4 или NH^4NaHPO^4 получается сплавленная соль $NaPO^3$, расплывающаяся на воздухе и дающая студенистые осадки с солями щелочных земель.

В предыдущем мы изложили учение об изменениях фосфорной кислоты, основываясь преимущественно на тех фактах, какие были даны в 30-х годах Гремом, но действительно число видоизменений гораздо более трех. Принимая во внимание исследования Грема, Мадрелля, Розе, Флейтмана и Флейтмана с Геннебергом, из коих большинство сделано в 1847—1850 гг., должно допустить многие гидраты или изменения фосфорной кислоты:

Метафосфорные кислоты	Монометафосфорная кислота	PHO^3	или $P^2O^5H^2O$
	Диметафосфорная „	$P^2H^2O^6$	— $2P^2O^52H^2O$
	Триметафосфорная „	$P^3H^3O^6$	— $3P^2O^53H^2O$
	Тетраметафосфорная „	$P^4H^4O^{12}$	— $4P^2O^54H^2O$
	Гексаметафосфорная „	$P^6H^6O^{18}$	— $6P^2O^56H^2O$
Кислоты Флейтмана и Геннеберга	Пятифосфорная „	$P^{10}H^{12}O^{31}$	— $5P^2O^56H^2O$
	Полуторнофосфорная „	$P^4H^6O^{13}$	— $4P^2O^56H^2O$
Обыкновенные фосфорные кислоты	Пирофосфорная „	$P^2H^4O^7$	— $3P^2O^56H^2O$
	Обыкновенная или ортофосфорная „	PH^3O^4	— $2P^2O^56H^2O$

Только для мета-, пиро- и ортофосфорных кислот известны достоверные различия и ясные отличительные реакции. Разные видоизменс-

[1] Судя по предыдущему и тому, что тотчас затем будет изложено, оба эти способа не должны давать одну и ту же кислоту: одна, вероятно, HPO^3, другая $H^2P^2O^6$ (из орто- и пирокислоты при накаливании).

[2] По показанию Пелиго, сперва образуется пирокислота.

ния метафосфорной кислоты Флейтмана и Геннеберга изучены еще очень мало и, может быть, не столь самостоятельны, как обыкновенные (мета-, пиро-, орто-) изменения фосфорной кислоты. Тем не менее, существование всех вышеупомянутых форм во многом подтверждено последующими изысканиями и довольно замечательно, чтобы обратить на них внимание. Они заслуживают этого особенно потому, что при знакомстве с ними взгляд на три обыкновенных изменения фосфорной кислоты расширяется — они приобретают тогда значение более постоянных форм из ряда многих различных соединений фосфорного ангидрида с водою и основаниями. В общих чертах мы здесь видим разительное сходство с теми явлениями, какие видели для молибденовой и вольфрамовой кислот и с какими познакомимся при описании кремнезема или кремневой кислоты. Приведем затем краткую характеристику вышеуказанных фосфорных кислот, которые, впрочем, известны поныне почти только в форме солей, а не в виде гидратов.

Монометафосфорная кислота PHO^3, по формуле Флейтмана, истинный аналог азотной кислоты, но в действительности наиболее от нее отличающаяся форма метафосфорной кислоты. Соли ее отличаются нерастворимостью в воде, даже соли $NaPO^3$, KPO^3 не растворимы. Получаются они при накаливании одноме таллических ор осолей (или просто смеси избытка ортокислоты с металлическими солями), например RH^2PO^4, до выделения воды (316°), но не до плавления. Двойных солей для них неизвестно, а потому им и придана формула одноосновных кислот.

Диметафосфорная кислота, напротив того, легко дает двойные соли, например $KNaP^2O^6$, а также с медью и калием и т. п. Медная соль получается при испарении раствора окиси меди в ортофосфорной кислоте. Из него сперва выделяется голубая ортосоль $CuHPO^4$, потом светлоголубая пиросоль $Cu^2P^2O^7$, а при 350° и далее, когда начнет улетучиваться сама метафосфорная кислота, образуется диметафосфорномедная соль CuP^2O^6. Остаток промывают водой, разлагают нагретым раствором Na^2S, и тогда в растворе получается натровая соль $Na^2P^2O^6$, которая при испарении и со спиртом дает кристаллы с $2H^2O$, которые при 100° выделяются, не изменяя способности соли легко растворяться (в 7 частях) в воде. При сплавлении массы получается расплывчатая (гексаметафосфорная соль). Раствор соли имеет среднюю реакцию, которая изменяется в кислую только при долгом кипячении, когда образуется ортосоль NaH^2PO^4. Растворимые соли диметафосфорной кислоты с $AgNO^3$ дают нерастворимую $Ag^2P^2O^6$, с $BaCl^2$ осадок $BaP^2O^62H^2O$.

Триметафосфорная кислота получается в виде $Na^3P^3O^9$, если всякую другую метафосфорнонатровую соль сплавить и *медленно* охладить, потом растворить в небольшом избытке теплой воды (взять верхний слой), а полученный раствор испарять; кристаллы содержат $6H^2O$; растворяется в 4 частях воды. Кислая реакция получается, так же как и для предшествующей соли, только при долгом кипячении с водой. Это есть настоящий аналог азотной кислоты, потому что все *металлические ее соли растворимы.* Соль Na с $AgNO^3$ осадка не дает, из крепких растворов выделяется кристаллическая соль $Ag^3P^3O^2H^2O$.

Тетраметафосфорная кислота. При сплавлении диметасоли Na и Cu и медленном охлаждении получается соль, которую Флейтман считает особою солью $CuNa^2P^4O^{12}$, потому что она не кристаллизуется и образует упругую массу. Свинцовая соль получится при сплавлении и медленном охлаждении PbO с избытком фосфорной кислоты. Она с K^2S дает некристаллическую, но и не гигроскопическую соль, которая с $BaCl^2$ дает вязкий осадок баритовой соли.

Гексаметафосфорною кислотою Флейтман называет обыкновенную метафосфорную (стекловидную) кислоту, притягивающую влагу. Расплывчатая натровая соль ее получается, как и триметафосфорная соль, но при *быстром охлаждении*. Она же образуется при сплавлении окиси серебра с избытком фосфорной кислоты.

Натровая соль растворима в воде, с солями Ba, Ca и Mg дает вязкие, упругие осадки.

Для постепенного прокаливания лучше всего брать NH^4NaHPO^4.

Очень может быть, что формулы, приданные Флейтманом разным видам метафосфорной кислоты,[1] и не верны, может быть даже, что некоторые формы и не самостоятельны (например тетрасоли), тем не менее несомненно, что существуют разные изменения как самой метафосфорной кислоты (при быстром накаливании H^3PO^4 получается HPO^3, тотчас осаждающая $BaCl^2$, а при постепенном не осаждающая), так и ее солей, и нельзя думать даже, что эти изменения основаны на физическом различии (каково, например, различие разных состояний клетчатки), потому что соли и в растворах сохраняют свои характерные особенности. Во всяком случае, эти соли более самостоятельны, чем соли, имеющие состав средний между мета- и пирофосфорными солями, где на $6H^2O$ находится 4 и 5 P^2O^5. Эти соли называются обыкновенно солями **Флейтмана** и **Геннеберга**, которые их открыли. Они получили их, сплавляя определенные количества орто-, мета- и пиросолей. Так, 76.87 части (гекса) $NaPO^3$ со 100 частями $Na^4P^2O^7$ при сплавлении дали массу, которая при извлечении теплою водою дала раствор, выделивший при испарении над серною кислотою соль состава $P^4Na^6O^{13}$, содержащую еще часть воды, но эта вода легко при сушении вся выделяется, что и доказывает, что здесь образовалась не смесь кислых солей, а особая соль. Она растворяется в двух частях холодной воды. Раствор щелочен, но, переходя в ортосоли, становится кислым. Такой переход ускоряется от прибавления кислот, но при этом не получается кислой соли состава $P^4Na^4H^2O^{15}$ или тому подобного. С $AgNO^3$ получается соответствующая натровой серебряная соль. По реакциям соли этого рода занимают, как и по составу, средину между пиро- и метафосфорными солями.

Итак, изучение фосфорной кислоты и солей ее показало, что: 1) в них ангидрид кислоты соединяется с разными весовыми количествами воды и оснований; 2) наибольшее количество воды и оснований отвечает ортокислоте PH^3O^4, наименьшее — метакислоте PHO^3, между этими пределами существуют разные количественные отношения между P^2O^5 и H^2O или основаниями; 3) кроме того, при одинаковом составе наступает нередко различие в свойствах; так, солей состава $NaPO^3$ известно несколько, одни не растворимые в воде, другие кристалличны и растворимы, третьи не кристаллизуются и гигроскопичны; 4) многим видам подобных соединений отвечают более или менее постоянные кислоты, обладающие самостоятельными реакциями; 5) переход низших (начиная от мета-) гидратов и солей в высшие совершается в присутствии воды медленно, а потому, хотя $NaPO^3$ отличается от NaH^2PO^4 только водою, тем не менее, обе соли и в отдельности и в растворе разнятся между

---

[1] Критерием для того были избраны двойные соли, но мы знаем уже, что способность образовать такие соли зависит преимущественно от оснований, а не от кислот. Соли HCl, как и H^2SO^4, дают двойные соединения; это не определяется основностью кислот.

собою и первая переходит во вторую в присутствии воды только постепенно.[1]

Для объяснения этих свойств фосфорной кислоты существует в науке по сих пор два главных приема. Одни полагают, что самый ангидрид P^2O^5, входящий в гидраты и соли, для разных изменений фосфорной кислоты различен. Это выражают, означая разные формы ангидрида разными латинскими (или греческими) буквами: a (орто-), b (пиро-), c (мета-), и т. д. Старались даже получить разные видоизменения фосфорного ангидрида, но безуспешно. Разные степени соединения объясняли присущею этим ангидридам способностью соединяться с разными количествами воды и оснований. Такое объяснение отвергнуто всеми после работ Грема и особенно после того, как в составе солей перестали видеть содержание безводных окислов, что признавали дуалисты. Притом, такое объяснение и не согласно с фактами, потому что один и тот же ангидрид дает разные изменения фосфорной кислоты, которые связаны с относительным содержанием оснований. Поэтому второе воззрение, ныне господствующее и выставленное Гремом, предполагает, что все различие фосфорных кислот зависит от того, с каким количеством воды или основания успел соединиться ангидрид. Орто- и метакислоты различаются между собою, как гидрат и ангидрид, как спирт и эфир. При этом признается, что в одних случаях ангидриды дают один определенный гидрат, а в других несколько гидратов. Метакислота существует и в растворе, не переходит *тотчас* в ортокислоту, хотя и встречает воду, точно так, как всякая кислота, смешанная со спиртом, не дает тотчас эфира, хотя со временем и образует его. Этим допускается, значит, ясное и резкое различие между такими формами соединения, как соединение с кристаллизационною водою и конституционною водою. В водяном растворе метафосфорной кислоты PHO^3 вода H^2O не взошла в конституцию кислоты, как в ортокислоте PH^3O^4. Такое объяснение по своей простоте и согласию с фактами, добытыми Гремом и хорошо потом подтвердившимися, сделалось общераспространенным. Но открытие разных метафосфорных кислот требует дальнейшего развития этих представлений и, мне кажется, вызывает вопрос о том: не представляют ли пиро- и ортокислоты (особенно первая)[2] также несколько состояний? При разборе явлений изомерии метафосфорных кислот Флейтман предполагает, что это полимеры: PHO^3, $P^2H^2O^6$, $P^3H^3O^9$ и т. д., но такое предположение едва ли можно считать справедливым, попытка получения кислых солей не удалась, а существование двойных солей ничего не доказывает, нельзя думать что KCl соответствует HCl, а $KClMgCl^2$ или K^2PtCl^6 отвечают H^3Cl^3 и H^6Cl^6. Тем не менее можно думать, что в объяснении Флейтмана есть, может быть, и задатки справедливости, потому что, судя по сказанному выше относительно фосфористых водородов, при одном PH^3, должны существовать 1 P^2H^4 и многие соединения состава HP: PH, P^2H^2, P^3H^3, P^4H^4 и т. д. Притом надо не забыть еще и следующие обстоятельства: 1) сам фосфор известен в нескольких, вероятно, полимерных состояниях; 2) что в PH^3O^4, PH^3O^3 и PH^3O^2 не все три водо-

---

[1] Переход низших в высшие в присутствии щелочей (как и от кислот), вероятно, совершается быстрее, чем в присутствии воды. При сплавлении с избытком щелочи все дают ортотрищелочные соли.

[2] Розе признает такое изменение, полученное им при нагревании до 320° поросолей с обыкновенною фосфорною кислотою. Соли этой пирокислоты растворяются водою и кислотами.

рода одинаковы по характеру, а потому выделение из ортофосфорной кислоты воды может сопровождаться выделением различных водородов, а это может повлечь за собою и разные случаи изомерности метафосфорной кислоты, хотя бы и была одна ортофосфорная кислота, что подобно отчасти переходу яблочной кислоты $C^4H^6O^5$ чрез потерю воды в две изомерные кислоты состава $C^4H^4O^4$ (фумаровая и малеиновая кислоты). На основании этого можно допустить несколько кислот HPO^3, не прибегая к полимерии; 3) наконец, должно не забыть и то, что одни (моно-, мета-) соли не растворимы, другие (ди- и тримета-) кристалличны, третьи (тетра- и гексамета-) не кристаллизуются, а это суть явления, во многом сходные с переходом клея, кремнезема, вольфрамовой кислоты и тому подобных, из нерастворимого безводного состояния, в растворимое и студенистое водные состояния, а потому для метафосфорной кислоты и ее солей едва ли не следует допустить подобного же физического, коллоидного изменения. Для доказательства справедливости этого соображения следует испытать диалитические способности (просачивание чрез перепонки) метафосфорной кислоты и ее солей.

Итак, вопрос о разных формах фосфорной кислоты, столь простой при первом с ним знакомстве, становится гораздо более сложным при более подробном изучении известных здесь явлений и в своей сложной форме еще далеко не разрешен. История орто-, пиро- и парафосфорных кислот послужила началом учения об основности. После Грема многие разрабатывали это понятие, особенно Либих. Жерар поставил учение об основности в тесную связь с учением об частице и показал двуосновность многих кислот, до того считавшихся одноосновными (что было мало возможно при прежних паях, — ныне формулы часто не делимы), как то угольной, серной, сернистой, щавелевой, сероводорода и др. Основанием учения об основности кислот служили: учение о кислых и средних солях, о количестве водорода в частице, понятия об амидах, эфирах (так, двуосновная кислота H^2R дает два эфира: HXR и X^2R, где X есть углеводородная группа; первый эфир кислота, например серновинная) и т. п. Полагаю, что и в дальнейшем развитии учения об основности кислот немалую пользу извлечет наука из ближайшего разъяснения многих известных уже отчасти особенностей кислот фосфора. Достаточно заметить, что в H^3PO^4 — третий пай водорода, заменяясь металлами, дает соли, легко разлагаемые даже водою, что H^3PO^3, хотя содержит H^3, есть двуосновная кислота, а H^3PO^2 — одноосновна, чтобы видеть, какие важные факты мало объяснены обычными в науке представлениями об основности. Переходя к этим последним кислотам, припомним, что развитое выше соображение о типе PX^5 стремится именно объяснить многие из рождающихся при этом вопросов.

Фосфористая кислота $PH^3O^2 = PHO(OH)^2$ получается обыкновенно из треххлористого[1] фосфора PCl^3 при действии на него воды $3H^2O$, причем образуется 3HCl и PH^3O^3, обе растворимы в воде, но разделяются легко, потому что HCl летуча, а H^3PO^3 не летуча, и если взять мало воды, то прямо весь почти HCl удаляется. Образуется же фосфористая кислота и при медленном окислении фосфора во влажном

[1] Для того, чтобы в фосфористой не было фосфорной кислоты необходимо, чтобы не было пятихлористого фосфора, дающего с водою фосфорную кислоту, а потому PCl^3 нужно перегнать над фосфором.

воздухе, но тогда к ней примешана фосфорная кислота, потому что фосфористая на воздухе переходит (?) в фосфорную. Подобная же смесь получается и при действии хлора, брома и иода на воду и фосфор. При очень медленном горении фосфора в сухом воздухе происходит (вместе с P^2O^5?) мало исследованный **фосфористый ангидрид**, P^2O^3, дающий с водою фосфористую кислоту. Этот ангидрид воспламеняется на воздухе (не от содержания ли фосфора или низших продуктов?), летуч и бесцветен, — вот все, что знают про него.

Сгущенные растворы фосфористой кислоты дают кристаллы H^3PO^3, они плавятся при 75°, притягивают из воздуха влагу и расплываются, а при накаливании дают PH^3 и фосфорную кислоту, при действии Zn и H^2SO^4, водорода в момент выделения дают PH^3, всякими окислителями легко окисляются, дают раствор сильно кислый. Способность к окислению проявляется явственно в том, что растворы PH^3O^3 восстановляют высшие окислы в низшие (например $CuCl^2$ в CuCl) и даже выделяют из некоторых солей металлы, например из $AgNO^3$, солей ртути и т. п. Бром, действуя на H^3PO^3 (в запаянной трубке при нагревании), дает HBr и фосфорную кислоту (по исследованию Густавсона). При кипячении с избытком щелочи отделяется водород.

Фосфористая кислота **двуосновна**, т. е. только два водорода в ней заменяются легко металлами, и потому для щелочных металлов должно ждать кислые соли PH^2MO^3 и средние PHM^2O^3, но ни те, ни другие хорошо не исследованы. Известно только, что они растворимы и расплывчаты и что с солями большинства других металлов дают осадки фосфористых солей, растворимых в кислотах. Соли таких металлов, как цинк, марганец, магний и т. п., имеют состав $PMHO^3$, где M есть двуатомный металл, заменивший H^2. Все содержат (?) кристаллизационную воду.

Раммельсберг на основании того, что начало разложения наступает при разных солях тогда, когда в них остается различное количество воды, утверждает, что фосфористые соли составлены по трем типам (в формулах M — двуатомный металл), принимая во внимание при этом конституционную (не выделяющуюся без разложения соли) воду, а именно: $MHPO^3$ или, как предполагает Раммельсберг, $M^2H^2P^2O^6$ — это первый тип; второй — $M^2H^4P^2O^7$, третий — $M^2H^6P^2O^8$. Но так как во всех их содержится P^2 и M^2, то все различие этих типов состоит в том, как легко выделяет соль свою кристаллизационную воду и как легко разлагается, а мы знаем уже, что кристаллизационная вода не одинаково легко выделяется всякими солями, что они не при одних температурах разлагаются. Поэтому, когда нет повода допускать указанных типов солей фосфористой кислоты, и с равным правом можно счесть

что соли эти содержат пирофосфористую кислоту $H^4P^2O^5$, в которой все водороды заменяются металлами. Последнее тем возможнее допустить, что Меншуткин при действии уксусного хлорангидрида C^2H^3OCl на PH^3O^3 не получил HCl и $P(C^2H^3O)H^2O^3$, а реакция пошла по уравнению: $2C^2H^3OCl + 2PH^3O^3 = 2HCl + C^2H^4O^2 + P^2(C^2H^3O)H^3O^5$, т. е. $2P(C^2H^3O)H^2O^3$ распалась на $C^2H^4O^2$ (уксусная кислота) и $P^2(C^2H^3O)H^3O^5$. Последнее тело типа пирофосфорной кислоты (уксуснопирофосфористая кислота) и дает соль $P^2(C^2H^3O)HKO^5$, которую можно получить и в безводном состоянии, а потому можно, пожалуй, думать, что и сама фосфористая кислота есть пирофосфористая $2PH^3O^3 = P^2H^4O^5H^2O$.[1] Это кажется тем более вероятным, что уксуснопирофосфористая кислота при кипячении раствора (соли) дает уксусную и обыкновенную фосфористую кислоту. Но и такое допущение было бы произвольно, потому что пиросоли этого рода не получены. Если мы имеем PCl^3, PH^3O^3, PH^3 — как отдельные тела, то естественно признать в солях повторение того же типа H^3PO^3, руководствуясь при этом общими началами, прилагаемыми для других кислот. Конечно, здесь встречается обстоятельство, не сходное с явлениями других кислот и солей, потому что здесь: 1) не весь водород гидрата заменяется металлами и 2) многие соли нельзя высушиванием лишить кристаллизационной воды — тогда уже наступает разложение типа $2HM^2PO^3 + H^2O = M^4P^2O^7 + 2H^2$ (или образуется даже P или PH^3, происходящих на счет дальнейшего действия водорода). Но такое же явление обще множеству органических кислот. В уксусной кислоте из H^4 можно замещать металлами только один водород, входящий в виде водного остатка $CH^3CO(OH)$, остальные водороды связаны с C и не изменяются металлами, — таков же и третий пай H в фосфористой кислоте. А если нельзя без разложения выделить из некоторых солей так называемую кристаллизационную воду, то это не имеет значения, потому что то же самое встречается очень часто в других солях, достаточно того, что известны в безводном виде H^3PO^3, $ZnHPO^3$.

Должно заметить, что прежде считали все три водорода фосфористой кислоты замещаемыми металлами. Вюрц доказал, что только два заменимы, а третий он принял содержащимся в радикале, как это следует и из развития, приведенного на стр. 569, и что выражается формулою $PHO(OH)^2$.

По этой формуле следует, что не замещаемый водород фосфористой кислоты таков же (так же связан прямо с фосфором), как и водород в PH^3. Это оправдывается выделением PH^3 при накаливании фосфористой кислоты,[2] но еще недостает других оправдывающих такое пред-

[1] Такое соображение приводится здесь только для того, чтобы ясно показать несостоятельность предположения Раммельсберга. Так как ацетопирофосфористая кислота двуосновна, сколько то можно судить по собранным о ней сведениям, то вероятно, что из H^4, замещаемых металлами и заключающихся в $2PH^3O^3$, два водорода выделены в форме HCl и уксусной кислоты, происшедших при реакции, а потому замещение ацетилом произошло, вероятно, на счет одного из водородов, не заменяемого в фосфористой кислоте металлами.

[2] Здесь есть одно очень характеристическое обстоятельство. Такое разложение идет по уравнению $4PH^3O^3 = PH^3 + 3PH^3O^4$, т. е. из 4 частиц фосфористой кислоты, заключающих четыре водорода, связанных с фосфором, только три выделяются в виде PH^3, значит часть ($^1/_3$ пая в частице) такого водорода как бы осталась в ортофосфорной кислоте. Не связано ли это с тем, что ее соли PM^3O^4 столь не прочны, так легко выделяют треть металла? (См. сл. выноску.)

ставление фактов. Было бы несомненно такое представление, если бы известен был некислотный окисел $(PHO)^3O = P^2H^2O^3$, или же хлорангидрид $PHOCl^2$ и т. п. Прямой переход PCl^3 в фосфористую кислоту говорит скорее за то, что в ней три водорода находятся в виде водного остатка одинакового характера, потому что для 3 паев хлора PCl^3 неизвестно какого-либо отличия, — все реагируют обыкновенно ровно. Меншуткин, действуя PCl^3 на спирт C^2H^5OH, однако, получил HCl и тело $P(C^2H^5O)Cl^2$, а из него при действии Br^2 получил C^2H^5Br и $PBrOCl^2$, что уже доказывает в некоторой степени существование различия в 3 паях хлора PCl^3, потому что другие паи хлора так не действуют. В этом направлении собрание новых фактов было бы чрезвычайно полезно во множестве отношений.

Фосфорноватистая кислота $PH^3O^2 = PH^2O(OH)$ одноосновна, дает, например, соли PH^2O^2Na, $(PH^2O^2)^2Ba$ и им подобные, два остальные водорода (связанные с фосфором, находящиеся в том же виде, как и в PH^3) в ней не замещаются металлами, а выделяются очень легко при накаливании в виде фосфористого водорода,[1] при нагревании со щелочами в газообразном[2] виде $(PH^2NaO^2 + 2NaHO = PNa^3O^4 + 2H^2)$, а при действии на вещества, способные раскисляться, этот водород действует на них, например **восстановляет** из растворов соли золота, ртути, окись (в растворе в виде солей) меди переводит в закись и т. п. Во всех этих случаях она превращается в фосфорную кислоту, а под влиянием цинка и серной кислоты она дает PH^3. Между тем ни сама фосфорноватистая кислота, ни сухие ее соли не поглощают прямо кислорода воздуха, хотя окислителями легко и переводятся в фосфорную кислоту. Соли фосфорноватистой кислоты более растворимы, чем предыдущих кислот фосфора. Так, $PNaH^2O^2$ с $BaCl^2$ осадка не дает, соли кальция, бария и многих других растворимы, но по сих пор мало исследованы, хотя фосфорноватистоизвестковая соль $Ca(PH^2O^2)^2$, кристаллизующаяся призмами, и приготовляется в значительных количествах, потому что употребляется в медицине. Приготовляется она, как и все соли этой кислоты, [путем] кипя[чения] щелоч[и] с фосфором, пока не перестанет отделяться PH^3. Для приготовления самой кислоты получают этим путем (кипятят P в растворе BaH^2O^2) сперва баритовую соль,[3] причем $P^8 + 3BaH^2O^2 + 6H^2O = 2PH^3 + 3Ba(PO^2H^2)^2$,

[1] Эта реакция показывает, что из четырех водородов, связанных в фосфорноватистой кислоте с фосфором, три выделяются в виде PH^3, а четвертый остается в ортофосфорной кислоте.

[2] Оттого при получении PH^3 действием щелочи на фосфор сперва отделяется довольно чистый газ, а потом смешанный с водородом.

[3] Так как жидкость щелочна, то могущие образоваться соли ортофосфорной кислоты будут в осадке. Должно избегать избытка барита, иначе их будет много.

а потом раствор соли разлагают серною кислотою. Сама фосфорноватистая кислота при сгущении под колоколом насоса дает сироп, имеет свойства резкой кислоты, насыщающей и щелочи.

Фосфорноватистой кислоте в ряду соединений азота отвечает закись азота, $N^2O + 3H^2O = 2NH^3O^2$ или другой также неизвестный ее гидрат NHO, существование которого можно (как сказано было, ч. I, стр. 415) предполагать, рассматривая переход азотной кислоты в гидроксиламин и аммиак. Фосфористая и фосфорноватистая кислоты относятся к фосфорной как алдегиды к кислотам в среде органических соединений, т. е. равны кислоте без кислорода, и выбыль его уменьшает основность кислоты как там, так и здесь. Таково же отношение сернистой к серной, но здесь и сам SH^2 — кислотен, а потому двуосновная энергическая серная кислота, потеряв кислород, дает более слабую, но все-таки двуосновную кислоту. Если бы PH^3 имел кислотные свойства, то и H^3PO^2, и H^3PO^3 были бы трехосновными кислотами, как и H^3PO^4. То обстоятельство, что закись азота не есть кислотный окисел, связано, конечно, с тем, что NH^3 имеет более развитую способность соединяться с кислородом, чем PH^3. В H^3As, H^2S она развита еще менее, и они дают кислородные соединения, в которых весь водород замещается металлами. NH^3 в этом отношении также отличается от PH^3, как H^2O от H^2S, что и согласно с отношениями этих тел по атомному весу: O = 16, S = 32, N = 14, P = 31. Во всяком случае склонность водородных соединений к замене в них водорода металлами распространяется и на кислоты, отвечающие им, и по мере ее увеличения уменьшается способность соединения с кислотами. В этом отношении мы имеем следующий порядок, тем ясно выражающий свойства водородистых соединений, состав их и склонность к замещениям и соединениям и в то же время согласный с атомным весом элементов:

CH^4; NH^3; OH^2; FH	C = 12; N = 14; O = 16; F = 19;
SiH^4; PH^3; SH^2; ClH	Si = 28; P = 31; S = 32; Cl = 35.5

Значит, с одной стороны (идя от C к F), по мере уменьшения количества водорода в частице предельного водородного соединения в нем возрастают кислотные свойства, с другой стороны (переходя от N к P, от O к S, от F к Cl), при равном количестве водорода по мере возрастания атомного веса кислотная энергичность или способность водорода замещаться металлами также возрастает. А так как переход первого рода (от C к F или от P к Cl) также сопровождается увеличением атомного веса, то можно, повидимому, утверждать, что увеличение атомного веса придает элементу свойство удерживать меньше водорода и заставляет придавать этому водороду более ясные кислотные свойства заменяемости металлами. Но это справедливо, пока с возрастанием атомного веса не соединяется переход в тела металлического характера; эти последние не дают водородных соединений и даже Sb, Te, J хотя и образуют, но мало прочные, соединения с водородом. А с возрастанием[1] атомного веса (идя от F к Cl, Br, J, от O к S, Se, Te, от N к P, As, Sb) или увеличивается металлический характер элементов или уменьшается (идя от Li к Be, B, C, N, O, F или идя от Na к Mg, Al, Si, P, S, Cl), поэтому вышеприведенная законность этим усложняется и общее пра-

[1] Для сличения смотри таблицу, приложенную в начале этого тома.

вило состоит собственно в том, что по мере возрастания металлического характера[1] элемент приобретает способность давать легче разлагаемые и менее кислотные водородные соединения (переходя от F к C и от F к J) и что с возрастанием количества водорода, могущего соединяться с атомом элемента, этот водород теряет способность заменяться металлами (переход от F к C, от Cl к Si).

Кроме описанных выше известна еще одна степень окисления фосфора, это именно так называемая красная и желтая окись фосфора, которой приписывают состав P^4O. Красная образуется в некотором количестве каждый раз, когда горит или окисляется фосфор. Сожигая его под водою, мы получаем эту красную окись. Может быть, это просто нечистый красный фосфор. Желтое видоизменение окиси фосфора получается, если растворить обыкновенный фосфор в жидком треххлористом фосфоре и оставить некоторое время такой раствор на воздухе: появляется желтый, растворимый в воде и щелочах осадок, который считают окисью фосфора; она же (?) образуется при действии воды на двуподистый фосфор. Недостаточность исследований этой степени окисления не позволяет сообщить о ней каких-либо определенных сведений. Тип этот отвечает и квадрантным окисям K^4O, Ag^4O и т. п., и было бы небезинтересно проследить, не имеет ли эта окись фосфора (если она существует) чего-либо общего в своем характере с этими окисями. Для нас даже мыслимо и то, что она будет соединяться с кислотами как слабое основание. Хотя многие и отвергают существование окиси фосфора, но нам кажется она вероятной, потому что известно соответственное соединение серы P^4S. Эта низшая степень соединения серы с фосфором получается при осторожном сплавлении под водой надлежащих количеств обыкновенного фосфора и серы, это есть жидкость, способная около 0° застывать, она перегоняется без изменения, но на воздухе дымит и легко загорается. Подобными же свойствами обладает P^2S. При образовании этих соединений отделяется еще немного тепла, но если количество серы увеличить, то реакция сопровождается таким значительным возвышением температуры, что происходят взрывы, и для безопасности следует тогда брать красный фосфор. Это отделение тепла ясно указывает на образование новых тел, хотя между фосфором и серою существует такая степень сходства, что можно предположить и простое между ними сплавление. Для приготовления нижеуказанных соединений смешивают как можно теснее порошки красного фосфора и серы и смесь нагревают в атмосфере CO^2. Под водою эти соединения производить нельзя, потому что она высшие из них разлагает. Так, при изменении количества серы получили: P^4S^3 в виде призм, растворимых в CS^2, не изменяющихся на воздухе и водою, трехсернистый фосфор P^2S^3 — аналог P^2O^3, в виде бледножелтого кристаллического вещества, не растворимого в CS^2, плавкого и летучего, разлагающегося с водою на H^2S и PH^3O^3, а с K^2S и т. п. дающего тиосоли, как и высшая степень соединения серы с фосфором P^2S^5. Это есть пятисернистый фосфор, отвечает P^2O^5, похож на P^2S^3, с избытком воды дает PH^3O^4 и H^2S и при действии на многие гидраты реагирует подобным же образом, производя фосфорную кислоту и сернистые соединения гидрата. Это зависит от того, что фосфор с кислородом образует более прочные

[1] А он состоит в способности давать только более низкие стадии окисления, в основных свойствах и землистом виде низших степеней окисления и в целой совокупности физических свойств. Переходы во всех этих отношениях не резки, последовательны.

тела, чем с серою. В этом отношении соединения его с галоидами еще подвижнее и еще лучше служат для замены в гидратах HO — Cl, чем сернистые соединения для замены $(HO)^2$ — S.

Фосфор горит в хлоре, соединяется прямо также с бромом и иодом, однако с последним он не образует таких высших соединений, какие он дает с первыми двумя элементами. Рассматривая гидраты как соединения, содержащие водяной остаток, и заменяя в них его хлором, получим следующие возможные соединения или хлорангидриды ортофосфорных кислот: ортофосфорной $PO(HO)^3$ кислоте должны отвечать $POCl^3$, $POCl(HO)^2$, $POCl^2(HO)$, а фосфористой кислоте должны отвечать $POH(HO)Cl$ и еще $POHCl^2$, фосфорноватистой же PH^2OCl, но из этих соединений известно только первое, называемое хлорокисью фосфора. Но так как соединения фосфора отвечают, как мы видели, типам PX^3 и PX^5, то можно ждать и соединений PCl^5 и PCl^3. Эти оба известны. Хлорокись фосфора есть бесцветная жидкость, кипящая при 110°, треххлористый фосфор также бесцветное жидкое тело, кипящее при 70°, а пятихлористый фосфор есть твердое, слегка желтоватое тело, не сплавляющееся, а прямо возгоняющееся около 168°. Все они тяжелее воды и ею разлагаются. Эти три тела составляют **типы хлорангидридов** или хлористых соединений неметаллических элементов, гидраты которых суть кислоты, как NaCl или $BaCl^2$ суть типы хлористых металлов. Они дымят на воздухе, реагируя с его влажностью, имеют неприятный удушливый запах, действующий сильно и на дыхательные органы и на глаза, с водою дают HCl и кислоты фосфора.

Если в стклянку с хлором опустить кусок фосфора и прикоснуться к нему раскаленным железом, то он загорится, соединяясь с хлором. При этом, если есть избыток фосфора, то образуется всегда жидкий **треххлористый фосфор** PCl^3, а если будет избыток хлора, то происходит твердый пятихлористый фосфор. Для большей полноты и отчетливости реакции поступают так: сухой хлор, пропущенный, предварительно, чрез ряд вульфовых стклянок с серной кислотой, проводят в реторту, в которой находится песок и фосфор. Реторту подогревают, фосфор, расплавившийся в жидкость, распределяется в песке, и опыт становится безопасным. Снаряд располагают точно так же, как и при получении хлористой серы (стр. 503, фиг. 21). При подогревании реторты происходящий PCl^3 перегоняется, но при сильном токе хлора для этого почти достаточно и тепла, отделяющегося при горении фосфора. Образующиеся пары треххлористого фосфора проводят

в холодильник, где они и сгущаются в жидкость. Если же хлора будет избыток, т. е. если фосфора станет уже мало, а хлор идет еще очень быстро, то образовавшееся соединение превратится в твердый кристаллический **пятихлористый фосфор** PCl^5. Этот последний образуется легче и совершеннее, если в сосуд с очищенным (перегонкою) треххлористым фосфором пропускать без нагревания струю хлора. Замечательно, что треххлористый фосфор прямо с кислородом не соединяется, хотя **хлорокись фосфора** $POCl^3$ есть не что иное, как соединение треххлористого фосфора с кислородом. Это соединение получается при первом действии воды на пятихлористый фосфор, например, если поместить под колокол два сосуда, один с PCl^5, другой с H^2O. Кристаллы PCl^5 чрез некоторое время исчезают, а в воду переходит HCl. Здесь пары воды действуют на PCl^5, а именно совершается следующая реакция:

$$PCl^5 + H^2O = POCl^3 + 2HCl.$$

Хлористый водород поглощается водою, так что в результате получается в одном сосуде жидкая хлорокись фосфора, а в другом — раствор хлористого водорода. Однако избыток воды превращает PCl^5 прямо в ортофосфорную кислоту, причем можно думать, что Cl^5 заменяются $(HO)^5$, а сами дают 5HCl, но так как тело $P(HO)^5$ не самостоятельно, то оно распадается на воду H^2O и $PO(HO)^3$. Такое объяснение можно составить потому, что мы знаем эквивалентное и часто совершающееся замещение между HO и Cl. Но для первых 2 паев хлора это замещение идет в действительности иначе, не образуется $P(HO)^2Cl^3$, а только $POCl^3$, что показывает ясно отсутствие [1] гидрата $P(OH)^5$ и замещаемость между O из воды и Cl^2 из PCl^5. Притом дальнейшее действие идет сразу, не образуется $PO(HO)Cl^2$ и тому подобных, а прямо из $POCl^3$ получается $PO(HO)^3$.

Хлорокись фосфора образуется также при пропускании паров PCl^5 чрез фосфорный ангидрид: $P^2O^5 + 3PCl^5 = 5POCl^3$. Отличный пример для показания того, что прямое соединение двух *тел* не показывает еще, что происходящее тело содержит в своей частице — частицы этих тел. Приготовляют хлорокись фосфора, действуя PCl^5 на гидраты и, правильнее сказать, на гидратную воду, но только находящуюся в гидратах не щелочных, а в кислотных, потому что щелочи разрушают хлорокись фос-

[1] Впрочем, так как при быстром действии избытка воды не замечается образования хлорокиси, то можно думать, что при медленном действии сперва и происходит $P(HO)^2Cl^3$, но с избытком PCl^5 оно дает $POCl^3$ и H^2O, которая реагирует с PCl^5.

фора (происходит хлористый металл, а фосфорная соль $6RHO + POCl^3 = 3RCl + PR^3O^4 + 3H^2O$, где R есть металл), а кислоты и их ангидриды на нее не действуют. Тип разложения следующий: $PCl^5 + RHO = POCl^3 + RCl + HCl$, где RHO есть кислота. Реакция идет только по этому равенству с одноосновными кислотами, но тогда RCl летуча, и потому получается смесь RCl с $POCl^3$ — двух летучих тел, иногда не разделяемых перегонкой. Если же гидрат многоосновен, то реакция часто направляется так, что получается ангидрид $RH^2O^2 + PCl^5 = RO + POCl^3 + 2HCl$. Если ангидрид не летуч, как борный, или легко разлагается (как щавелевый), то легко получается чистая $POCl^3$. Так, действуя PCl^5 на борную или щавелевую кислоту (или воду, в них находящуюся), и приготовляют хлорокись фосфора.

Хлорокиси фосфора соответствует хлоросернистый фосфор $PSCl^3$ — бесцветная, приятно пахнущая жидкость, кипящая при 124°, удельного веса 1.63, дымит на воздухе, водою разлагается: $RSCl^3 + 4H^2O = PH^3O^4 + H^2S + 3HCl$, а получается, если на PCl^5 действовать H^2S, причем происходит $2HCl + 2PSCl^3$, также при (осторожном) действии фосфора на хлористую серу: $2P + 3S^2Cl^2 = 2PSCl^3 + 4S$, а также при действии PCl^5 на некоторые сернистые соединения, например на Sb^2S^3.

Пятихлористый фосфор считают нередко не хлорангидридом, а примером особого класса соединений, которые называют хлорохлорангидридами, т. е. таких соединений, в которых кислород хлорангидрида замещен соответственным количеством хлора. Заменив в хлорангидриде $POCl^3$ пай кислорода 2 паями хлора, получим хлорохлорангидрид PCl^5. Но такое представление лишено последовательности. Если гидрата $P(OH)^5$ мы не знаем и не можем получить из PCl^5, то ведь мы не знаем и PO^2Cl или тому подобных иных возможных продуктов замещения $O — Cl^2$ и обратно. Такого замещения прямо мы не производим, а потому, признавая замену кислорода хлором, мы только отводим некоторое место хлорному соединению, потому нет отвечающего гидрата. Дело не в названии, а в том, что PCl^5 реагирует совершенно как другие хлорангидриды, ему свойственны их признаки. $COCl^2$ с водою также не дает $CO(HO)^2$, потому что этот гидрат не прочен, нельзя же на основании этого считать фосген каким-то особым сортом хлорангидридов. Причина разности лежит не в свойстве хлорангидрида, а в свойстве гидрата. Гидраты $C(OH)^4$, $CO(HO)^2$, $P(HO)^5$ не прочны, оттого им отвечающие хлорангидриды и дают с водою не полный гидрат и продукт, получающийся из него при отделении воды: CO^2 и $PO(HO)^3$.

Самая хлорокись фосфора по отношению к метафосфорной кислоте есть такой же хлорангидрид, как PCl^5 по отношению к ортокислоте. Не только фосфорная кислота, но и многие другие образуют подобные соединения, но далеко не все, — так, серной кислоте должны бы отвечать не существующие, однако соединения состава $SOCl^4$ и SCl^6.

Пятихлористый фосфор (как и PCl^3, и $POCl^3$) представляет вещество, служащее не только типом известного рода соединений, но также и хорошим средством для получения других подобного рода тел. Так, превращение водных кислот в хлорангидриды совершается, обыкновенно, посредством пятихлористого фосфора.

Это открыто было Шанселем и применено Жераром как важное средство для изучения органических хлорангидридов.

Этим путем из органических кислот, содержащих, как мы знаем, RCOOH (где R есть углеводородная группа и где карбоксил может входить несколько раз, заменяя водород углеводородных соединений), получены их хлорангидриды RCOCl. Они с водою опять обратно дают кислоту, а по общим своим свойствам напоминают хлорангидриды минеральных кислот.

Возьмем для примера, какую-нибудь органическую кислоту, например уксусную CH^3COOH. В стеклянную реторту кладут пятихлористый фосфор и затем приливают уксусной кислоты: выделяются хлористый водород и первое перегоняющееся затем вещество есть весьма летучая жидкость, кипящая при 50° и обладающая всеми хлорангидридными свойствами, с водою она дает HCl и уксусную кислоту. Реакцию при этом можно объяснить так: чрез взаимную перемену мест между кислородом, взятым от уксусной кислоты (из ее карбоксила), и 2 атомами хлора из PCl^5 должно бы получиться следующее:

$$CH^3COHO + PCl^5 = CH^3COHCl^2 + POCl^3.$$

Но соединение CH^3COHCl^2 не существует в отдельности, потому что существование такого соединения показывало бы возможность образования соединений типа CX^6 (так как тело CH^3COHCl^2 представляет XCX^2XX^2), а мы знаем, что углерод дает только тела типа CX^4. Действительно, в самой уксусной кислоте углерод находится в таком же виде, как в углекислоте $CO(HO)^2$, но с тем различием, что вместо одного водяного остатка в уксусной кислоте стоит метил CH^3, а потому получается CH^3COHO. Следовательно, если бы тело CH^3COHCl^2 существовало, значит могли бы существовать $CORHCl^2 = CX^6$. Поэтому такое тело распадается на HCl и хлорангидрид CH^3COCl. То же самое явление происходит при взаимодействии пятихлористого фосфора с водою H^2O и другими гидратами RHO.

$$R(HO) + PCl^5 = RCl + HCl + POCl^3.$$

Эта реакция и идет действительно со множеством гидратов очень легко и чисто, если 1) гидрат RHO не реагирует с HCl и $POCl^3$, а это случается тогда, когда этот гидрат имеет щелочные свойства, — оттого и спирты с PCl^5 дают мало RCl; 2) когда не происходит надлежащего смешения; 3) когда хлорангидрид RCl легко сам после разлагается; 4) когда гидрат взят в избытке или, правильнее, когда на

частицу PCl^5 будет взято более одного водяного остатка. Тогда нередко происходит при содействии PCl^5 отнятие от гидрата элементов воды, например:

$$R(HO)^2 + PCl^5 = RO + 2HCl + POCl^3.$$

Пятихлористый фосфор превращает, впрочем, и ангидриды в хлорангидриды, но при этом, конечно, не образуется HCl, а реакция идет по типу: $RO + PCl^5 = RCl^2 + POCl^3$, т. е. он содействует замене $O - Cl^2$. Так, из CO^2, даже из B^2O^3, из янтарного ангидрида $C^4H^4O^3$ действием PCl^5 получаются $COCl^2$, $2BCl^3$, $C^4H^4O^2Cl^2$ и т. п. Таким же точно образом PCl^5 реагирует на алдегиды RCHO — происходят $RCHCl^2$, на самые хлорангидриды, например, поэтому же CH^3COCl (при нагревании в запаянной трубке) дает с PCl^5 вещество состава CH^3CCl^3. Подобные хлорные продукты образуются вместе с $POCl^3$, но часто легко от нее отделяются.

В указанном выше опыте с уксусною кислотою три получающиеся вещества отделяются весьма удобно: хлористый водород улетучивается, при кипячении же хлорангидрид CH^3COCl улетучивается прежде, так как кипит при 50°, тогда как хлорокись фосфора кипит при 110°.

Подобным образом действуют и треххлористый фосфор, и хлорокись фосфора. Когда, например, действуем треххлористым фосфором на кислоту, то реакция в общих чертах происходит так: $3RHO + PCl^3 = 3RCl + P(HO)^3$. В том случае, когда берем соль, то при действии хлорокиси фосфора также легко образуются соответственный хлорангидрид и соль ортофосфорной кислоты: $3R(KO) + POCl^3 = 3RCl + PO(KO)^3$. Все эти реакции в присутствии щелочей или воды направляют, конечно, иначе, потому что вода и щелочи действуют и на PCl^3, и на $POCl^3$, и на RCl. Хлорангидрид RCl всегда более летуч, чем отвечающая ему кислота, раньше перегоняется, чем гидрат RHO. Так, уксусная кислота кипит при 117°, а ее хлорангидрид при 50°. Фосфорная и фосфористая кислоты не летучи, при нагревании разлагаются, а их хлорангидриды сравнительно весьма легко превращаются в пар. На основании вышесказанного свойства, хлорангидриды имеют весьма важное значение в химии.

Нужно нам, например, определить частичную формулу какого-нибудь гидрата, который не превращается в парообразное состояние и не дает с HCl хлорангидрида, т. е. не представляет основных или щелочных свойств. Тогда должно испытать получение этого хлорангидрида при содействии PCl^5, и часто бывает, что отвечающий хлорангидрид летуч. Полученный хлорангидрид превращают в пар и определяют его состав.

зная же состав хлорангидрида, мы можем безошибочно судить о составе отвечающего ему гидрата. Так, например, по формуле хлористого кремния $SiCl^4$ или бора BCl^3 можно с достоверностью судить о составе гидратов, им отвечающих: $Si(HO)^4$, $B(HO)^3$. Узнавши вес частицы хлорангидрида посредством определения плотности его паров и посредством изучения его реакций (а они идут для хлорангидридов и легко, и чисто), мы переносим эти сведения на гидрат. Если хлорангидрид содержит RCl^n, то считаем, что формула $R(HO)^n$ выражает не только состав, но и частичный вес гидрата. Это справедливо, пока мы находимся в ряду соединений, не теряющих воду (т. е., не переходящих в мета-, пиро- и тому подобные гидраты) и не меняющих своего частичного веса, но, переходя из хлорангидрида в гидрат или ангидрид, тела нередко усложняются, чему из ближайших аналогов фосфора мы видим пример на мышьяке. Его соединения типа AsX^3 суть $AsCl^3$, AsH^3, As^2O^3 и т. п. В действительности два первые таковы и суть, формулы $AsCl^3$ и AsH^3 суть частичные формулы, но окисел представляет частичную формулу As^4O^6, а потому не всегда по эквивалентности хлористых и кислородных соединений можно верно судить о частичной формуле последних, зная частичную формулу первых. Тем не менее, такие явления редки, особенно в ряду углеродных соединений, и в большинстве случаев частица гидрата RHO содержит столько же радикала, как хлорангидрид RCl, а в ангидриде, отвечающем RCl, RCl^3, RCl^5, содержится R^2O, R^2O^3, R^2O^5, в отвечающем RCl^2, RCl^4, RCl^6 ... содержится в частице RO, RO^2, RO^3. Например, частице хлорангидрида C^2H^3OCl отвечают частицы C^2H^3OHO и ангидрида $(C^2H^3O)^2O$, хлорангидриду SO^2Cl^2 отвечают гидрат $SO^2(HO)^2$ и ангидрид SO^2O и т. д. Хлорангидриды тем и важны в практическом отношении, что летучи и что легко переходят в другие соединения того же остатка. Так, например, хлорангидриды с аммиаком дают хлористый водород, образующий с избытком аммиака нашатырь и амид соответственной кислоты. Например:

$$CH^3COCl + 2NH^3 = CH^3CONH^2 + NH^4Cl.$$

Хлорангидрид уксусной кислоты — Аммиак — Амид уксусной кислоты — Нашатырь

Так же точно получается мочевина или амид угольной кислоты $CO(HO)^2$ из ее хлорангидрида $COCl^2$, который вышеуказанным способом превращается в мочевину $CO(NH^2)^2$.

Таким образом, получив хлорангидрид RCl или RCl^n, можно получить многие другие соединения того же радикала R, и легче всего часто — именно при содействии хлорангидридов. При этом мы можем себе представить механизм перехода одного рода тел в другие посредством замещений хлора другими остатками. Обыкновеннейшие формы замещений, производимых особенно часто для органических соединений (где R есть углеводородная группа), суть:

RCl	хлорангидрид	RBr	бромангидрид
RHO	гидрат	RJ	иодангидрид
RNH^2	амид	R^2O	окись
RNO^2	нитротело	RHS	тиосоединение
RCO^2H	органическая кислота	RSO^3H	сульфокислота
RCH^3	метиловое соединение	RC^2H^5	этиловое соединение
RCN	синеродистое соединение		и т. д.

Если чрез R назовем группу, соединенную с Cl, а чрез M — металл, соединенный с X, то вот тип тех реакций, которыми получаются эти соединения:

$$MX + RCl = MCl + RX.$$

M может быть — H, K, а также другим металлом. Реакция направляется в эту сторону, если M образует с хлором прочное тело, например AgCl, HCl, а R дает с ним мало прочное вещество. Поэтому хлорангидрид служит часто к получению других соединений данного остатка.

Что касается до физических свойств указанных выше хлорангидридов фосфора, то заметим, что плотности паров PCl^3 и $POCl^3$ соответствуют их формулам, т. е. равны половине веса частицы, если отнесены к водороду; действительно, для PCl^3 наблюденная плотность пара по отношению к воздуху = 4.8 (Кагур), т. е. по водороду = 69.1, а по формуле она = 68.7, для хлорокиси фосфора наблюденная плотность пара по воздуху 5.4 (Вюрц) и 5.3 (Кагур, при 275°), следовательно, средняя по водороду = 77, а по формуле она должна быть = 72.7. Поэтому формулы PCl^3 и $POCl^3$ отвечают 2 объемам, как и для всех цельных частиц. Не то для пятихлористого фосфора. Кагур показал, что плотность паров пятихлористого фосфора по отношению к воздуху = 3.65, по водороду = 52.6 а по формуле PCl^5 она должна быть 104.2. Следовательно, формула эта соответствует не двум, а четырем объемам, ибо частный вес 208.5, деленный на плотность (52.6), дает частное 3.96, близкое к 4. Это показывает, что в парах PCl^5 находится 2, а не 1 частица, т. е., что в парах PCl^5 распадается, как нашатырь, серная кислота и т. п. Продуктами распадения здесь должны быть тела, которые при осаждении легко возобновляют PCl^5, потому что это тело, как серную кислоту и нашатырь, можно перегонять, т. е. если происходит распадение, то при охлаждении опять наступает и соединение. Поэтому продуктами распадения пятихлористого фосфора должно считать $PCl^3 + Cl^2$, две цельные частицы, легко дающие вновь PCl^5. Действительность такого разложения PCl^5 при переходе его в пар удостоверяется тем, что пары этого почти бесцветного тела совершенно окрашены в зеленожелтый цвет, свойственный хлору. Это распадение PCl^5 считается некоторыми химиками [1] за признак того, что фосфор,

[1] Они считают даже, что хлорокись фосфора есть тело типа PX^3, а именно состава такого, что кислород в ней находится в виде одноатомного остатка ClO, подобного HO, а потому она имеет строение $P(OCl)Cl^2$, что, по нашему мнению, никоим образом не допустимо, по тем соображениям, какие были высказачы выше, стр. 569.

как и азот, не дает летучих тел типа PX^5, а такие получаются только в виде мало прочных молекулярных соединений, распадающихся при перегонке, как PH^3HJ, PCl^3Cl^2, NH^3HCl и т. п. Хотя бы и так, хотя бы и мало прочные, но все-таки совершенно определенные соединения образуются, что и выражается типом PX^5. Притом в недавнее время Вюрц наблюдал, что при смешении паров PCl^5 при низких температурах с воздухом, когда PCl^5 уже возгоняется (а именно около 160°), пары его бесцветны и имеют плотность, действительно близкую к формуле, т. е. к 104 (по H), следовательно при низких температурах и в смеси с воздухом еще нет того разложения, которое наступает при высших температурах.

В жидком виде плотность PCl^3 при 10° = 1.597, потому частичный объем = 137.5 : 1.597 = 86.0, для хлорокиси фосфора он равен 153.5 : 1.693 = 90.7, т. е. прибавка кислорода здесь произвела незначительное увеличение в объеме, подобно тому как при переходе SCl^2 в $SOCl^2$ объем изменился из 64 в 71 (стр. 507). В температурах кипения разница того же свойства: PCl^3 кипит при 70°, $POCl^3$ — при 110°, SCl^2 — при 64°, а $SOCl^2$ — при 78°; т. е. прибавка кислорода увеличила температуру кипения.

Бром и иод, так же как и хлор, прямо и с отделением тепла соединяются с фосфором. **Бромистые соединения фосфора** очень сходны с хлористыми, но еще легче разлагаются и реагируют, чем хлористые. Для получения их растворяют и бром, и фосфор в CS^2 и раствор брома осторожно приливают к раствору фосфора, а потом испаряют CS^2. Трехбромистый фосфор есть жидкость, кипящая при 175°, удельный вес при 0° = 2.425, а пятибромистый фосфор образует желто-красные кристаллы, легко выделяющие пары брома. Иод не дает пятииодистого фосфора, но легко образует **трехиодистый фосфор** PJ^3. Приготовляют как и бромистый фосфор, но прямое действие иода на фосфор в пропорции PJ^3 сопровождается испарением части вещества, взрывами (от случайной подмеси воды) и неравномерностью, так что лучше его избегать или заменять при этом обыкновенный фосфор красным, притом равномерного продукта при этом и не получается.[1] Трехиодистый фосфор есть тело твердое, красного

[1] Когда готовят иодистый фосфор для разложения с водою и для получения этим путем иодистого водорода, то можно бросать 1 часть обыкновенного, подсушенного бумагою фосфора в колбу с 13 частями по весу иода: тотчас происходит соединение, сопровождающееся искрами и пламенем, но безопасное. Оно с водою спокойно выделяет иодистый водород и содержит PJ^3.

цвета, кристаллическое, плавится при 55°, водою сильно разлагается, образуя PH^3O^3 и 3HJ, а при нагревании выделяет пары иода, образуя **двуиодистый фосфор** PJ^2. Это вещество может быть получено, как и предыдущее, при уменьшении количества иода (на 1 часть фосфора 8 иода, а для PJ^5 — 12.3), оно образует также красные кристаллы, плавящиеся при 110° и с водою, разлагаясь, дает не только PH^2O^3 и HJ, но еще отчасти и PH^3, и желтое вещество (вероятно, низшую окись фосфора). Двуиодистый фосфор по составу отвечает жидкому фосфористому водороду PH^2, и, вероятно, их частичный вес гораздо более того, который представляют формулы, выражающие простейшим образом их состав, — может быть, он P^2J^4 или P^3H^6 и т. п. Так как иодистые соединения фосфора с водою дают HJ и H^3PO^3, а эти оба вещества суть восстановители, легко отдают водород и отнимают кислород, то в присутствии воды и гидратов иодистый фосфор действует восстановительно, но в то же время и как HJ, и как J^2, потому что и эти вещества тогда образуются. Так, при действии на глицерин $C^3H^3(OH)^3$ происходит сперва C^2H^5J, причем 3HO с PJ^3 дают PH^3O^3 и 3J, из которых один иод остается в соединении с углеводородной группой, бывшей в глицерине. При избытке иодистого фосфора или иодистого водорода C^3H^5J переходит в C^3H^7J, что зависит от способности непредельного C^3H^5J соединяться с водородом и от разлагаемости иодистого водорода; при этом опять выделяется иод; таким образом, иодистый фосфор, действуя восстановительно, выделяет иод, потому что такое восстановительное действие зависит от развиваемого им и легко разлагаемого (с выделением иода) иодистого фосфора.

Пятибромистый фосфор с малым количеством воды дает **бромокись фосфора** $POBr^3$, — бесцветное кристаллическое тело, плавится при 45°, кипит при 195°, удельный вес 2.8; водою разлагается. Фтористый фосфор PF^3 получен при перегонке PbF^2 и P в виде бесцветной, дымящей жидкости, очень мало изученной, но могущей, вероятно, служить отличным средством для получения тех фторангидридов, которые не образуются прямым действием плавиковой кислоты на окиси.

Что касается до азотистых соединений фосфора, то получены одни только соединения, получаемые при действии хлорангидридов фосфора на аммиак, т. е. амидные соединения фосфора. Ортофосфорный триамид $PO(NH^2)^3$ так же отвечает $POCl^3$, как RNH^2 соответствует RCl, получается в смеси с нашатырем при действии NH^3 на $POCl^3$. Нашатырь отделяется водою, и $PO(NH^2)^3$ остается в виде нерастворимого белого порошка, на который слабые кислоты и щелочи не действуют, но сплавлением с 3KHO получается K^3PO^4 и $3NH^3$, как то и бывает с другими амидами. При прокаливании $PO(NH^2)^3$ выделяется $2NH^3$ и образуется нитрил PON, подобно тому как из мочевины $CO(NH^2)^2$ выделяется NH^3 и происходит CONH. Этот нитрил называется также **монофосфамидом**.

PON соответствует, конечно, метафосфорной кислоте, а именно, аммиачной ее соли: $NH^4PO^3 - H^2O = PO^2NH^2$ есть амид — неизвестен, и $PO^2NH^2 - H^2O$ есть нитрил PON. Такое отношение действительно подтверждается тем, что PON, смоченный водой, при прокаливании дает метафосфорную кислоту. Это, если угодно, также аналог закиси азота NON. Тело очень прочное, еще прочнее предыдущего. Реакция аммиака на пятихлористый фосфор сложнее предыдущей. Оно и понятно: $POCl^3$ соответствует и гидрат $PO(HO)^3$, и соль $PO(NH^4O)^3$, и, следовательно, амид $PO(NH^2)^3$, а PCl^5 нет отвечающего гидрата $P(OH)^5$, потому нет и амида $P(NH^2)^5$. Реакция с аммиаком будет двоякою: или вместо $5NH^3$ подействует только $3NH^3$, или еще менее, т. е. произойдут $PCl^2(NH^2)^3$, $PCl^3(NH^2)^2$ и т. п., или PCl^5 будет действовать как смесь Cl^2 с PCl^3, и тогда в результате получатся продукты действия хлора на те амиды, которые происходят из PCl^3 и NH^3. Оба возможные рода реакции идут, повидимому, сразу, но оба рода продуктов не прочны, во всяком случае сложны, в результате получается смесь, содержащая нашатырь и т. п. Во всяком случае продукты первого рода должны изменяться водою, и мы получим, например, из $PCl^3(NH^2)^2$ с водою $2H^2O$, кроме $3HCl$, еще $PO(HO)(NH^2)^2$. Такое тело в действительности не получено, но известно оно по выделении воды, т. е. состава $PONH(NH^2)$. Называют его двуфосфамидом, но это, наверное, нитриловое тело, а не амидное, ибо в амидах содержится только NH^2. Это есть нитрил, соответствие которого с $PO(NH^4O)^2HO$ очевидно и состоит в отделении из этой соли $3H^2O$. Это есть также бесцветный прочный, не растворимый в воде порошок, отвечающий, может быть, пирофосфорной кислоте. Тем более, что накаленный он выделяет NH^3 и дает PON, т. е. нитрил метафосфорной кислоты. Соли пирофосфорной кислоты $P^2O^3(NH^4O)^4$ должен отвечать амид $P^2O^3(NH^2)^4$, а этому последнему — нитрилы: $P^2O^2N(NH^2)^3$, $P^2ON^2(NH^2)^2$ и $P^2N^3(NH^2)$. Первый равен составом с указанным выше двуфосфамидом. Третий пирофосфорный нитрил будет иметь формулу $P^2N^4H^2$, а это есть состав тела, известного под названием фосфам PHN^2. При накаливании продукта действия NH^3 на PCl^5 действительно получили фосфам в виде не растворимого в воде и щелочах порошка, способного при накаливании с водою давать NH^3 и фосфорную кислоту. Однако образование этого продукта при содействии PCl^5 не есть единственный случай, а он получен также при действии PCl^3 на NH^3. Пропуская NH^3 в PCl^3 получили белую массу, растворимую в воде. Поглощается при этом $5NH^3$ на PCl^3. Результат реакции их есть нашатырь и, конечно, амид фосфористой кислоты. Ему придают состав: или $P(NH^2)^3$ (по Одлингу), или $PHN(NH^2)$ (по Лорану). Последнее вероятнее, потому что аммиачнофосфористой соли $PHO(NH^4O)^2$ должен отвечать амид $PHO(NH^2)^2$, а этот последний, выделив воду, конечно, дает $PHN(NH^2)$, и такие тела, вероятно, и находятся в водяном растворе продукта действия PCl^3 на $5NH^3$, потому что тогда может происходить с $H^2O = PHN(NH^2) + 3NH^4Cl$. Но при прокаливании той массы, которая происходит от действия NH^3 на PCl^3, остается фосфам PHN^2, что требует выделения из PN^2H^3 водорода, а отделение его до сих пор не определено. Впрочем, может быть, при посредстве треххлористого фосфора получается в остатке и не тот фосфам $P^2N^4H^2$, какой происходит из PCl^5. Это тем вероятнее, что в составе оба продукта (PN^2H^3 и PN^2H) различаются только водородом, а этот последний определяется с трудом, чему доказательством служит и то, что фосфаму Розе придавал сперва состав PN^2, т. е. не заметил в нем водорода.

Предшествующие вещества отвечают, как видно, средним солям, но возможны нитрилы и амиды, отвечающие кислым солям, например,

соли $PO(HO)^2(NH^4O)$ — они должны быть кислотами: амид будет $PO(HO)^2(NH)^2$, а нитрил или $PN(HO)^2$, или $PO(HO)(NH)$ во всяком случае состава PNH^2O^2 и кислых свойств. Аммиачная соль этой фосфонитриловой кислоты (называют фосфамидной) состава $PNH(NH^4)O^2$ получается при действии аммиака на фосфорный ангидрид: $P^2O^5 + 4NH^3 = H^2O + 2PNH(NH^4)O^2$. Получается масса некристаллическая, растворимая в воде, ее растворяют в слабом растворе NH^3 и осаждают $BaCl^2$, а полученную бариевую соль разлагают H^2SO^4, причем кислота приведенного выше состава переходит в раствор. Может быть, однако, что эта кислота относится и к пирофосфорной кислоте, но для последней возможно такое число амидных кислот (часть их уже получена), что предмет этот становится очень сложным в изучении и не мудрено, что в показаниях исследователей иногда встречаются противоречия.

Вообще из теории образования амидов и нитрилов (ч. I, гл. 17) очевидно, что кислотам фосфора могут отвечать очень многие соединения этого рода, а в настоящее время известны из них только некоторые. Легкие переходы орто-, мета- и пирокислот, а также высших степеней окисления фосфора при содействии водорода аммиака в низшие и обратно должны усложнять изучение этого обширного класса соединений, и редко по составу можно будет судить о природе полученного продукта, тем более, что здесь возможны случаи изомерности и полимерности. Так, кислотное вещество состава $P^2N^3H^3O^2$ можно произвести из пирофосфорной кислоты, проще всего, $P^2O^3(HO)(NH^4O)^3 - 5H^2O = P^2O^2(NH)^3$, или с выделением кислорода только из остатка P^2O^3, т. е. $P^2O(HO)(NH^2)N^2$, и т. п. Подобные вещества, исследованные в виде солей, окажутся иногда с содержанием в них воды, отчего амидные соединения можно смешать с нитрильными. Так, предшествующее тело $+ 2H^2O$ будет амид $P^2O^3(HO)(NH^2)^3$, но в этом случае оно должно быть кислотой одноосновною, тогда как нитрил $P^2O^2(NH)$ будет, вероятно, трехосновною кислотою, судя по тому, что между органическими соединениями получены кислые нитрильные соединения, содержащие группу NH, например, при замещении в аммиаке NH^3 2 [паев] водорода кислотными остатками NHR^2, например сукцинимид $NH(C^4H^4O^2)$. Таково и наше тело. Оно $3NH^3 = N^3H^9$, в котором шесть водородов замещены двумя трехатомными остатками PO ортофосфорной кислоты $N^3H^3(PO)^2$. Таков, вероятно, и есть состав кислоты, полученной Гладсоном и выражаемой им как амидная кислота $P^2O^3HO(NH^2)^3$, отчего и кажется столь странным, что эта кислота трехосновна. Однако для того, чтобы с уверенностью судить о составе и строении подобных соединений, нам ныне недостает еще многих сведений. Как лучшее тому доказательство, опишем очень интересное и лучше других исследованное соединение $PNCl^2$, названное хлорофосфамидом или хлорофосфористым азотом.

Образуется оно в малом количестве при действии PCl^5 на нашатырь при накаливании,[1] для чего пары PCl^5 пропускают чрез накаленный нашатырь. Ясно, что действуют здесь многие продукты и между ними PCl^3, NH^3, Cl^2 и HCl. Можно думать, что образование $PNCl^2$ соответствует простой реакции $PCl^5 + NH^3 = 3HCl + PNCl^2$, но они, конечно, в действительности сложнее, как видно из свойств продукта. В нем хлор очень прочен, вовсе не таков, как в PCl^5. Действительно, получающееся тело не только не растворимо в воде (но растворяется спиртом и эфиром), но и

[1] Значит, и другие продукты, полученные из хлорангидридов фосфора, может быть, изменяются от накаливания с нашатырем, — обстоятельство, сильно усложняющее получение продуктов.

не смачивается ею, перегоняется с ее парами, нисколько при этом не разлагаясь. В отдельности оно легко кристаллизуется в бесцветных призмах, плавится при 114°, кипит при 250° (Гладсон, Вихельгаус), при накаливании с KHO дает KCl и амидонитриловую фосфорную кислоту.

Судя по формуле, простоте состава и реакциям, можно бы думать, что вес частицы этого тела выразится формулою PCl^2N, что оно отвечает PON, что оно соответствует PCl^5 (как $POCl^3$) с заменою $Cl^3 — N$; как в $POCl^3$ два хлора заменены кислородом, но все эти сближения оказываются невероятными, потому что плотность паров (по H — Гладсон; Вихельгаус) его = 182, т. е. частичная формула должна быть в три раза большею $P^3N^3Cl^6$. Так же и в других соединениях, рассмотренных выше, вероятно произошла полимеризация, которую мы упускаем из виду. Но, однако, если существует C^6H^6, то есть и C^2H^2, если есть $C^3H^3N^3O^3$, то есть и CHNO, а потому возможен, вероятно, и продукт $PNCl^2$, причину же усложнения в этом, как и во многих других случаях (кроме углеводородных соединений) мы не знаем с положительностью. Заметим, однако, что этот факт усложнения, вероятно, имеет связь с разными состояниями метафосфорной кислоты, для которой, как видели выше, на основании совершенно других фактов, пришли к заключению о необходимости допустить полимеризацию. Так, в следующих главах мы увидим случаи полимеризации для соединений алюминия, кремния, и прочих, над чем тогда остановимся и постараемся выяснить причину подобных явлений.

Выводы. Фосфор (31) есть такой же аналог азота (14), как сера (32) аналог кислорода (16) или как Cl = 35, F = 19, или Na = 23 и Li = 7 и т. п.

Фосфор дает соединения преимущественно типов PX^3 и PX^5.

В природе находится в солях фосфорной кислоты, рассеянных всюду в породах и в земле, извлекаемых водою, содержащею CO^2, и переходит этим путем в растения, для произрастания которых неизбежен, а из них переходит в тело животных. В костях содержится клей, $Ca^3(PO^4)^2$ и др.

Получают фосфор из костей, обрабатывая их кислотами, причем извлекается $CaH^4(PO^4)^2$; ее смесь с углем в сильном жару дает пары фосфора. Их сгущают под водою, потому что [они] загораются сами на воздухе.

Из паров фосфор сгущается в виде желтого (или белого) обыкновенного фосфора, растворимого в CS^2, прозрачного, плавящегося при 44°, кипящего при 290°, ядовитого, легко окисляющегося и загорающегося.

В парах содержится частица P^4.

При нагревании до 270° фосфор становится красным, трудноплавким и трудно окисляемым, менее летучим, не растворимым в CS^2.

При возгонке и нагревании со свинцом он кристаллизуется и тогда еще менее энергичен, еще более плотен, похож на металлы.

Эти изменения в парах переходят в обыкновенный фосфор.

Он употребляется для спичек.

Фосфор соединяется с металлами или прямо, или разлагая окислы. Эти соединения с кислотами дают PH^3, PH^2 и P^2H. PH^3 соответствует NH^3, но соединяется с немногими кислотами, например, с HJ, есть восстановитель, получается при действии щелочей на P и при накаливании PH^3O^3 и PH^3O^2.

При подмеси жидкого PH^2 газообразный PH^3 сам воспламеняется на воздухе.

Сгорая в сухой атмосфере, P дает твердые, летучие P^2O^3 и P^2O^5; последний есть крайний продукт окисления. Оба суть ангидриды кислот, жадно поглощают воду.

Различают орто- $PO(HO)^3$, мета- $PO^2(HO)$ и пиро- $P^2O^3(HO)^4$-фосфорные кислоты, но метакислота является в разных формах.

Эти три соединения с водою имеют различные реакции (с $AgNO^3$, белком, $BaCl^2$ и др.) и дают разные соли.

Ортокислота получается как окончательный продукт действия H^2O на P^2O^5, содержится в природных солях, приготовляется окислением P азотной кислотой, кристаллизуется, при накаливании дает пиро- и метакислоты, с $AgNO^3$ дает желтый осадок (две другие — белый), белка не осаждает (как мета-).

Ее щелочные соли растворимы. Средние соли типа R^3PO^4 легко теряют часть щелочи, соли типа HM^2PO^4 постояннее, а типа H^2MPO^4 имеют кислую реакцию. Другие металлы дают соли, не растворимые в воде, но в кислотах растворяемые.

Фосфорные соли Fe^2O^3, H^2O^3, MoO^2 (кислота фосфомолибденовая) и тому подобные являются и в формах, не растворимых в кислотах.

Ортофосфорная кислота легко дает двойные соли, например $MgNH^4PO^4$.

Соли пирофосфорной кислоты типа $M^4P^2O^7$ получаются накаливанием HM^2PO^4 или $NH^4M^2PO^4$, а мета- из H^2MPO^4, причем выделяется H^2O (и $NH)^3$, с кислотами при нагревании те и другие дают ортосоли.

Фосфористая кислота $PHO(OH)^2$ двуосновна, получается действием воды на PCl^3, кристаллична, раскислитель.

Фосфорноватистая кислота $PH^2O(OH)$ одноосновна, ее соли получаются при действии щелочей на фосфор, сильный раскислитель, многие соли растворимы.

PCl^3 жидкость, кипящая при 70°, получается прямо из P и Cl, водою разлагается, с хлором дает PCl^5 — тело твердое, в парах разлагающееся, с малым количеством воды дающее хлорокись фосфора $POCl^3$, жидкость, кипящую при 110°. Так же реагирует с гидратами.

При содействии этих хлористых соединений фосфора гидраты кислот превращаются в хлорангидриды.

Бром дает $POBr^3$, PBr^3 и PBr^5, а иод PJ^3 и PJ^2.

PCl^3, PCl^5 и PCl^3O с NH^3 дают нашатырь и разные азотнофосфористые соединения нитрильного характера, многие очень прочны, например $PNCl^2$, PH^4N^2, PON.

Четырнадцатая глава

АНАЛОГИ ФОСФОРА

Мышьяк и сурьма, ванадий, ниобий и тантал

Ближайший аналог фосфора, а следовательно, и азота, есть **мышьяк**. В отдельности это тело имеет металлический вид и общим характером своих соединений уже более напоминает металлы, чем фосфор. Высшая степень соединения его с кислородом, отвечающая фосфорной кислоте и чрезвычайно сходная с нею, т. е. мышьяковая кислота H^3AsO^4, есть вещество окислительное, отдающее многим другим часть своего кислорода, а по высшим-то степеням, как мы видели из примера Cr, S, Se, Mo и др., и определяется чаще всего сходство элементов, для металлов же высшие степени окисления, содержащие много кислорода, всегда окислители. Мышьяк занимает в ряду азота то же самое место, которое принадлежит селену в ряду кислорода и серы, но мышьяк еще более металличен, чем селен, и во всяком случае мышьяковистые соединения образуются с меньшим выделением тепла, чем фосфористые, разлагаются легче последних и хотя представляют бо́льшую плотность, чем соответственные соединения фосфора, но зато и вес их частицы больше, чем соответственных соединений фосфора, потому что пай мышьяка (75) больше пая фосфора. Таким образом объемы соответственных соединений фосфора и мышьяка выходят близкими. Это уже ясно намекает на весьма большое сходство, существующее между соединениями этих двух элементов. И действительно, оно простирается до самых сложных соединений; так, например, сравнивая кристаллические соли фосфорной и мышьяковой кислот, легко заметить одинаковое содержание в тех и других кристаллизационной воды и при этом одинаковую кристаллическую форму. Над ними именно и установил Мичерлих основные понятия об изоморфизме.

Необходимо заметить при этом, что мышьяк, будучи столь сходен с фосфором (особенно в высших формах соединения RX^3 и RX^5), в то же время представляет некоторое подобие и даже изоморфизм с соответственными соединениями серы (а именно, в металлических соединениях типа RX^2, отвечающих SH^2, и т. п.). Так, в природе весьма часто встречаются соединения, заключающие металлы, мышьяк и серу. Иногда относительное количество мышьяка и серы меняется, так что должно признать изоморфное замещение между мышьяковистыми и сернистыми соединениями. Лучшим примером этого служат соединения кобальта, о которых было говорено на стр. 302. Железо образует, кроме обыкновенного колчедана FeS^2 и мышьяковистого железа $FeAs^2$, еще и мышьяковистый колчедан, в котором содержится и сера, и мышьяк и который подобен по составу двум предыдущим. Многие другие сернистые металлы содержат большее или меньшее количество мышьяка, и при этом кристаллическая форма и общий вид металлов не изменяются или изменяются незначительно. Эта замещаемость между серой и мышьяком весьма замечательна в том отношении, что оба эти элемента образуют соединения не одинакового характера и различных составов, так, например, высшая степень соединения мышьяка есть As^2O^5, т. е. принадлежит к типу AsX^5, а высшая степень соединения серы — SO^3, т. е. типа SX^6. Сера не дает таких соединений, как мышьяк, ни с кислородом, ни с водородом, а потому химической аналогии между этими элементами не существует, между тем тогда, когда оба эти элемента в одинаковом количестве вступят в соединение, они образуют тела, во многом сходные между собой, а это может служить новым для нас подтверждением того положения, что химический характер и физические свойства соединения зависят не только от качества тех элементов, которые в него входят, но, между прочим, и в значительной мере, от относительного количества атомов, входящих в его состав.

В изоморфизме серы и мышьяка можно видеть искусственность тех систем элементов, в которых они распределяются на основании одних только их кислородных или общих водородных их соединений. Те и другие для серы и мышьяка различны, и можно было бы думать, что сера и мышьяк не образуют аналогических соединений, а между тем в типе RX^2 — SX^2 и AsX^2 аналоги. Заключают нередко также и о том, что элементы меняют тип своих соединений только из четных в четные, а из нечетных в нечетные, так что даже разделяют элементы на четноатомные и нечетноатомные, утверждая, что атомность элементов может меняться из одной четной в другую четную атомность. Так, например, углерод считают в CO^2 четырехатомным, а в CO — двуатомным, серу в SO^3 — шести-

атомною, в SO^2 — четырехатомною, а в SH^2 — двуатомною. Фосфор считают одно-, трех-, пяти-, и т. д. атомным. При этом воззрении в таких случаях соединений, которые, повидимому, противоречат этому, допускают более или менее произвольные соображения, основанные на принятии изложенного правила. Так, например, переход CuCl в $CuCl^2$ не приписывают переходу одноатомной меди и двуатомную, а считают, что полухлористая медь имеет состав Cu^2Cl^2, а такое соединение может образовать и двухатомная медь, подобно тому, как четырехатомный углерод образует, кроме CH^4, и C^2H^6. Но при этом забывается та несомненная аналогия, которая существует между полухлористой медью и хлористым серебром, с одной стороны, и между хлористым серебром и хлористым натрием, — с другой. Признавая полухлористую медь за Cu^2Cl^2, а хлористый натрий за NaCl, должно будет отказаться от права объяснить только что указанные аналогии, потому что нет никакого права придавать поваренной соли удвоенную форму, и, если это сделать, то тогда нельзя считать и натрий элементом одноатомным, а в таком случае и самый хлор нет никакого права считать одноатомным, так же как и водород. Потому при этом незаметным образом впадают в безысходный круг противоречивых следствий, что и основывается преимущественно на произвольном допущении представления об атомности элементов как специальном свойстве, принадлежащем атомам простых тел. Мы об этом не устаем говорить по той причине, что взгляды последователей учения об атомности элементов ныне замечательно распространены, а между тем, приложенные к совокупности химических сведений, они оказываются несостоятельными.

Мышьяк встречается **в природе** не только в виде соединений с металлами, но также и свободный, хотя редко, еще реже — в соединении с кислородом, а чаще — в соединении с серой, образуя два минерала: один красного цвета — реальгар AsS, а другой желтого цвета — аурипигмент As^2S^3. Реже мышьяк встречается в виде солей мышьяковой кислоты, аналогически соответственных солям фосфорной кислоты. Таковы, например, кобальтовы и никкелевы цвета — два минерала, встречающиеся вместе с другими кобальтовыми рудами. Мышьяк попадается почти исключительно в коренных месторождениях, т. е. в жилах руд, а в водных образованиях скопления его мало известны. Правда, его открывают в небольших количествах в минеральной воде некоторых источников, также и в некоторых горных породах, но он, повидимому, в меньшем количестве рассеян в природе, чем фосфор. Для добывания свободного мышьяка употребляется чаще всего мышьяковистый колчедан FeSAs, который при простом накаливании без доступа воздуха выделяет уже мышьяк, превращающийся при этом в пары, потому что он летуч. Он получается также при накаливании мышьяковистого ангидрида с углем, причем развивается окись углерода. При накаливании мышьяковистый водород также легко разлагается на водород и мышьяк; для этого достаточен очень слабый жар. Сгущаясь из паров в твердое состояние,

мышьяк образует металл серо-стального цвета, хрупкий и блестящий, листоватого сложения, имеющий удельный вес 5.6. Он непрозрачен, легко и прямо превращается в пары; при этом он не подвергается плавлению и дает бесцветный пар, который при медленном охлаждении выделяет ромбоэдрические кристаллы. Плотность паров мышьяка в 150 раз больше, чем водорода, т. е. вес его частицы равен, как и для фосфора, As^4. При накаливании на воздухе мышьяк весьма легко окисляется в белый мышьяковистый ангидрид As^2O^3; но даже и при обыкновенной температуре на воздухе он теряет свой блеск, становится матовым, покрываясь слоем низшей степени окисления. Эта последняя, повидимому, так же летуча, как и мышьяковистый ангидрид, и, вероятно, от присутствия ее пары мышьяковистых соединений, накаленных на воздухе с углем (например пред паяльной трубкой, в восстановительном пламени), имеют характеристический чесночный запах, потому что сам мышьяк дает пары, не имеющие этого запаха. Мышьяк даже горит при накаливании, образуя голубоватое пламя, дающее белый дым мышьяковистого ангидрида. Сплавляя мышьяк в запаянном сосуде, получают жидкий металл, который при быстром охлаждении не кристаллизуется и тогда имеет удельный вес 4.7. В этом аморфном состоянии мышьяк, впрочем, не отличается какими-либо новыми свойствами, так же как и тот мышьяк, который получен чрез медленную кристаллизацию из паров, хотя в этом последнем виде мышьяк представляет иной блеск и цвет, чем в обыкновенном виде, а именно, взогнанные кристаллы его гораздо белее, чем сплавленный мышьяк, и имеют сильный блеск. Мышьяк соединяется не только с кислородом, но легко и с бромом, хлором; азотная кислота окисляет его, так же как и царская водка, переводя в высшую степень окисления, а именно — в мышьяковую кислоту. Он не разлагает водяных паров, сколько то известно до сих пор, и чрезвычайно медленно действует на такие кислоты, которые не способны окислять, — например на соляную кислоту.

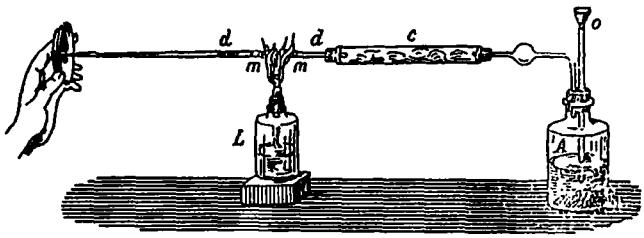
Мышьяковистый водород. AsH^3 во многом подобен фосфористому водороду. Он есть бесцветный газ, который при —40° сгущается в подвижную жидкость, обладает противным, чесночным запахом, мало растворим в воде и чрезвычайно ядовит. Даже малое его количество производит сильное страдание, а сколько-либо значительная подмесь к воздуху — даже и смерть, подобно всем другим соединениям мышьяка, кроме нерастворимых сернистых, да еще соединений мышьяковой кислоты. Он получается при действии воды на сплав

мышьяка с натрием, причем образуется едкий натр и мышьяковистый водород, и при действии серной кислоты на сплав мышьяка с цинком: $Zn^3As^2 + 3H^2SO^4 = 2H^3As + 3ZnSO^4$. При действии водорода в момент его выделения из серной кислоты восстановляются весьма легко кислородные соединения мышьяка, и восстановленный мышьяк соединяется с водородом, а потому, если в прибор, содержащий цинк и серную кислоту и служащий таким образом для выделения водорода, будет прибавлено некоторое количество кислородных соединений мышьяка, то в выделяющемся водороде будет находиться мышьяковистый водород. Он смешан тогда с значительным количеством газообразного водорода. Но малейшая его подмесь к водороду может быть узнана вследствие того, что мышьяковистый водород **легко разлагается** на металлический мышьяк и водород, а потому, если пропустить такой нечистый водород чрез слабо накаленную трубку, металлический мышьяк отлагается в виде блестящего слоя, вслед за тем местом трубки, которое было накалено. Эта реакция чрезвычайно чувствительна и потому дает возможность открывать малейшее количество мышьяка, чем и пользуются в судебно-медицинских исследованиях в случае отравы. Этим путем в обыкновенной серной кислоте легко открыть содержание мышьяка, и водород, выделяемый ею, содержит тогда мышьяковистый водород, происходящий в этом случае отчасти и от цинка, потому что и этот последний также содержит некоторые следы мышьяка. В большинстве продажной меди, так же как и в некоторых других металлах, можно открыть этим путем мышьяк. Мышьяк, отложенный на трубке, можно перегонять с одного места на другое в струе выделяющегося водорода, потому что мышьяк летуч. Это составляет первое основное отличие мышьяковистого водорода от сернистого водорода, который точно так же разлагается при накаливании, как и мышьяковистый водород. Если водород содержит AsH^3, то, зажженный, он дает опять металлический мышьяк, потому что в восстановительном пламени водорода притекающий кислород весь соединяется с водородом, но не с мышьяком, и потому, если держать в пламени горящего водорода холодный предмет, например кусок фосфора, то мышьяк осаждается на нем в виде металлического пятна. Это пятно легко можно исследовать и узнать, действительно ли оно принадлежит мышьяку или зависит от какого-либо другого тела, восстановляющегося в пламени водорода, например от угля или от сурьмы, или от какого-либо другого металла.

Мышьяковистый водород, как и фосфористый, мало растворим в воде, не оказывает щелочных свойств, т. е. не соединяется с кислотами и действует восстановительно на соли легко восстановляемых металлов, например на соли золота, серебра и платины. Пропущенный в раствор азотносеребряной соли, он дает чернобурый осадок металлического серебра, причем мышьяк окисляется в мышьяковистую кислоту:

$$AsH^3 + 6AgNO^3 + 3H^2O = Ag^6 + 6HNO^3 + AsH^3O^3.$$

При действии на медный купорос и подобные ему соли мышьяк дает иногда мышьяковистые металлы, т. е. своим



Фиг. 25. Образование мышьяковистого водорода и его разложение. В прибор для водорода *A*, когда уже выделяется водород, вливают чрез *o* раствор мышьяковистой кислоты. Присутствие AsH^3 узнается накаливанием газоотводной трубки в *mm*, тогда в *d* садится зеркальный слой мышьяка. Если выходящий водород зажечь и держать перед пламенем фарфоровую чашку, то на ней тоже образуется пятно мышьяка. Трубка *c* служит для высушивания. Этот снаряд, употребленный для открытия мышьяка, называется прибором Марча.

водородом действует восстановительно на соль металла и сам восстановляется до мышьяка.

Обыкновеннейшее соединение мышьяка есть **мышьяковистый ангидрид** As^2O^3, соответствующий фосфористому и азотистому ангидридам. Это сильно ядовитое тело общеизвестно под названием мышьяка или под именем **белого мышьяка.** Прежде всего заметим, что до сих пор не известно гидрата, ему соответствующего, и нагретые растворы мышьяковистого ангидрида выделяют непосредственно кристаллы ангидрида. Вовсе не известно даже никаких степеней соединения с водою, хотя этот ангидрид в воде и растворим. Это обстоятельство тем замечательнее, что фосфористый ангидрид чрезвычайно легко соединяется с водою и дает гидрат, не-

выделяющийся уже без разложения. Мышьяковистый ангидрид приготовляется в технике, преимущественно для применения в красильном деле, как средство, употребляемое повсюду для отравы мышей, отчасти как лекарство и как средство для приготовления всех других мышьяковых соединений. Он получается как побочный продукт при обжигании кобальтовых и других руд, содержащих мышьяк. Мышьяковистый колчедан при обжигании также дает мышьяковистый ангидрид, потому что этот последний составляет единственную, непосредственно образующуюся степень окисления мышьяка, когда он горит при значительном доступе воздуха. Он образуется даже тогда, когда мышьяк слабо нагрет до 70° в струе воздуха. Когда мышьяковистые металлы накаливаются, т. е. обжигаются, то сера и мышьяк переходят в окислы As^2O^3 и SO^2. Первый тверд при обыкновенной температуре, последний газообразен и потому в холодных частях тех труб, которыми вытягиваются пары, образующиеся при обжигании, мышьяковистый ангидрид осаждается в виде белого налета. Для собирания его в этом случае устраивают обыкновенно в вытяжных трубах особые ловушки (сгустительные камеры). При перегонке собранного в них вещества в железных сосудах, его очищают и тогда получают в виде перегнанной массы, называемой мышьяковистым стеклом. Пары мышьяковистого ангидрида имеют (по H) плотность 199.4 (Мичерлих), что показывает на частичную формулу As^4O^6 (плотность 198), а не As^2O^3, как то обыкновенно представляют. Это, вероятно, связано с тем, что мышьяк и в свободном состоянии заключает в своей частице As^6, а потому было бы весьма интересно определить плотность паров летучего P^2O^3, чтобы узнать, будет ли она отвечать P^2O^3 или P^4O^6.

Мышьяковистый ангидрид известен **в кристаллическом и аморфном виде**, а кристаллический — в двух формах, а именно в форме правильной системы, октаэдрами, он является и при возгонке, т. е. тогда, когда переходит прямо из парообразного состояния в твердое, кристаллическое, и в этой же форме он является при кристаллизации из кислых растворов. При быстром охлаждении пары мышьяковистого ангидрида дают мелкие кристаллы, а при медленном — большие, прозрачные и блестящие. Их удельный вес = 3.7. Другая кристаллическая форма, в которой является мышьяковистый ангидрид, принадлежит ромбоэдрической системе, а именно, он является призмами, образующимися также при возгонке, когда кристаллы осаждаются на нагретые поверхности. Вследствие того нередко при возгонке получается

смесь октаэдрических и призматических кристаллов. Последние получаются также при кристаллизации из щелочных растворов. В аморфном виде мышьяковистый ангидрид получается при продолжительном нагревании его до температуры, близкой к температуре испарения, а еще лучше при нагревании в запаянном сосуде. Тогда он сплавляется в бесцветную жидкость, которая при охлаждении образует прозрачную стеклообразную массу, имеющую удельный вес почти такой же, как и кристаллический ангидрид. Эта стеклообразная масса при охлаждении претерпевает внутреннее изменение, причем, повидимому, кристаллизуется, становится непрозрачной и тогда имеет вид фарфора. Весьма замечательно следующее различие между стекловидною и фарфоровидною мышьяковистою кислотою: если в крепкой и нагретой соляной кислоте растворить стекловидное видоизменение, то при охлаждении выделяются кристаллы ангидрида, и это сопровождается выделением света, который чрезвычайно ясно виден в темноте; вся масса жидкости тогда блестит, если начинает выделять кристаллы ангидрида. Фарфоровидное изменение, выделяя такие кристаллы из такого же раствора, не светится. Замечательно также и то обстоятельство, что достаточно истолочь стекловидную форму, т. е. подвергнуть ряду толчков или ударов, и она превращается уже в фарфоровидное изменение. Таким образом, известно несколько форм мышьяковистого ангидрида, но до сих пор эти разные формы не характеризуются какими-либо особыми химическими признаками, да и мало отличаются между собою удельным весом, а потому нельзя думать, чтобы указанные различия основывались на каких-либо изомерных превращениях, т. е. на перемещениях атомов в частице, а вероятно зависят только от различного распределения частиц или, иначе сказать, составляют физические, а не химические изменения.

Мышьяковистый ангидрид мало растворим в холодной воде. Одна часть его требует для растворения 12 частей кипящей воды, а при обыкновенной температуре требуется до 25 частей воды.[1] Раствор ангидрида имеет, однако, явственный металлический вкус и оказывает слабую кислую реакцию. При подмеси кислот и щелочей растворимость мышьякови-

[1] В этом отношении фарфоровидная кислота относится иначе, чем стекловидная. Предыдущие числа показывают растворимость стекловидной. Фарфоровидная менее растворима, а именно, при обыкновенной температуре требует для растворения около 70 частей холодной воды.

стого ангидрида увеличивается. Это показывает способность мышьяковистого ангидрида образовать соли с кислотами и щелочами. И действительно, известны его соединения с соляною кислотою и со щелочными окислами. Мышьяковистый ангидрид ни в сухом виде, ни в растворе не окисляется кислородом воздуха, но в присутствии щелочей он поглощает кислород и служит отличным восстановительным средством. Это связано, вероятно, с тем, что мышьяковая кислота гораздо более энергична, чем мышьяковистая, а при окислении последней в присутствии щелочей именно и образуется мышьяковая кислота. Всякие окислительные средства производят такое окисление в большей или меньшей степени, а азотная кислота действует даже и при слабом нагревании чрезвычайно сильно на мышьяковистый ангидрид, превращая его в мышьяковую кислоту. Слабая энергичность соединения кислорода с мышьяком проявляется в том, что мышьяковистый ангидрид в растворах весьма легко восстановляется. Не только различные другие металлы, но даже медь действует таким образом в присутствии соляной кислоты.

Прибавляя к раствору мышьяковистой кислоты азотносеребряной соли, не замечается никакого изменения, пока некоторое количество мышьяковистой кислоты не будет насыщено щелочью, например аммиаком. Тогда происходит осадок мышьяковистосеребряной соли Ag^3AsO^3. Этот осадок желтого цвета, растворим в избытке аммиака, безводен и ясно показывает, что мышьяковистая кислота трехосновна, т. е. отличается в этом отношении от фосфористой кислоты, в которой только 2 пая водорода могут быть замещены металлами. Впрочем, **соли мышьяковистой кислоты** исследованы сравнительно мало и, повидимому, представляют большое разнообразие относительно своего состава. Это тем более понятно, что слабая энергичность мышьяковистого ангидрида очевидна из следующего факта: если мышьяковистый ангидрид растворить в водном аммиаке и потом прибавить к раствору еще крепкого раствора аммиака, то выделяются призматические кристаллы, имеющие состав метамышьяковистоаммиачной соли NH^4AsO^2. Эта аммиачная соль на воздухе расплывается и совершенно теряет весь заключающийся в ней аммиак.

Мышьяковистонатровые соли весьма мало исследованы и трудно кристаллизуются. Мышьяковистобаритовая соль имеет состав такой же, как и фосфористобаритовая соль, а именно, отвечает трехосновной мышьяковистой кислоте, в которой два водорода замещены барием, а третий

водород остался незамещенным. Кристаллы имеют состав $2HBaAsO^3 3H^2O$. Они образуются от прибавления баритовой воды к водяному раствору мышьяковистого ангидрида в виде белого, клочковатого, не растворимого в воде осадка. Магнезиальная соль, напротив того, трехметаллична, т. е. отвечает трехосновной мышьяковистой кислоте, в которой три водорода замещены магнием $Mg^3(AsO^3)^2$. Эта нерастворимая соль образуется при смешении аммиачного раствора мышьяковистого ангидрида с аммиачным же раствором магнезиальной соли. Она не растворима даже в аммиаке, хотя растворяется в избытке кислот. Водная окись магния в присутствии мышьяковистых растворов дает такую же соль, и по этой причине магнезия составляет одно из первых противоядий при отравлении мышьяком. Она переводит его в нерастворимое соединение. В практике красильного и преимущественно малярного дела особенно употребимы мышьяковистые **соли меди**, отличающиеся нерастворимостью в воде и замечательно ярким зеленым цветом, но в то же время и своей ядовитостью не только потому, что такая краска, например нанесенная на обои или материи, легко отстает от них, но также и потому, что она дает испарения, содержащие мышьяк. Соли окиси меди, смешанные с щелочным раствором мышьяковистого ангидрида, дают зеленый осадок медной соли, называемый зеленью Шеле. Эта соль при накаливании разлагается с отделением мышьяковистого ангидрида. Соль эта, вероятно, имеет состав $CuHAsO^3$. Сама по себе и в смеси с углемедною солью она находится в торговле под различными наименованиями и, как многие подобные краски, воспрещена законами многих стран, потому что весьма ядовита. Аммиак ее растворяет и дает бесцветный раствор, в котором содержится соль закиси меди мышьяковой кислоты, т. е. при этом окись меди восстановляется, а мышьяк подвергается дальнейшему окислению. Еще более употреблялась, в особенности в прежнее время, так называемая швейнфуртская, или венская зелень, также не растворимая в воде зеленая краска окиси меди, очень сходная во многих отношениях с предыдущими, но имеющая другой оттенок цвета. Получают ее при смешении кипящих растворов мышьяковистой кислоты и уксусномедной соли. Она имеет сложный состав, а именно, содержит уксусномышьяковистомедную соль. Мышьяковистая кислота образует с **водной окисью железа** такое же нерастворимое соединение и в этом отношении вновь подобна фосфорной кислоте по характеру солей, а это дает повод применять свеже осажденную водную окись железа как противоядие при

отравах мышьяком. Принятая тотчас после отравления свежеосажденная водная окись железа переводит мышьяковистую кислоту в нерастворимое состояние, в котором и желудочные кислоты не действуют на получаемое соединение, а потому отравления тогда и не происходит. При этом заметим, что отравление мышьяком производится даже очень малыми его количествами. Достаточно нескольких сантиграммов этого вещества, чтобы причинить смерть. Тем замечательнее, что жители некоторых горных стран приучают себя к употреблению мышьяка, как средства, помогающего, по их мнению, преодолевать трудности движения в горах. Мышьяковистый ангидрид и некоторые его соли применяются также в медицине, конечно, в малых количествах. Принятый внутрь, мышьяк переходит в кровь, выделяется преимущественно мочою и в этой последней может быть узнан довольно долгое время после приема, если количество принятого мышьяка не причинило тех воспалительных явлений, которые составляют ближайшую причину смерти при отравлении мышьяком, равно как и другими, ему подобными минеральными ядами.

Общий характер солей мышьяковистой кислоты, повидимому, сходен с характером солей фосфорной кислоты, т. е. все металлы, кроме щелочных, дают нерастворимые в воде соли, которые, однако, растворяются в кислотах. Даже слабые из них препятствуют осаждению многих мышьяковистых солей и разлагают их. Это указывает на слабый кислотный характер мышьяковистого ангидрида, что и подтверждается образованием солеобразных соединений мышьяковистого ангидрида, как основания, с кислотами. Наиболее замечательный пример в этом отношении составляет безводное соединение, отвечающее серной кислоте и имеющее состав $As^2O^3SO^3$. Оно образуется при обжигании мышьяковистого колчедана в тех пространствах, где сгущается мышьяковистый ангидрид, и это тем более замечательно, что SO^2 при этом превращается в SO^3 на счет кислорода воздуха, который притягивается здесь, повидимому, вследствие основного характера мышьяковистого ангидрида, подобно тому, как в присутствии щелочей сернистая кислота также способна окисляться. Указанное соединение представляет бесцветные таблички, которые при действии воды и влажности разлагаются, выделяя серную кислоту и образуя мышьяковистый ангидрид. При накаливании это соединение также разлагается, образуя серный и мышьяковистый ангидриды. Это показывает, что такое соединение отвечает мышьяковистому ангидриду, а не мышьяковому. Оно подобно во многих отношениях известному уже нам соединению азотистого и серного ангидридов, потому что мышьяковистый ангидрид ведь есть аналог азотистого. Мышьяковистый ангидрид растворяется и в крепкой серной кислоте, по крайней мере при нагревании, а при охлаждении выделяет кристаллы, имеющие состав: $(As^2O^3)^3(SO^3)^4H^2O$, которых состав $H^2SO^43AsO^2(SO^4)$ напоминает состав кислотных соединений сурьмяного ангидрида и вообще окисей R^2O^3, с которыми вскоре познакомимся. Такое соединение, однако, разлагается водой. Соляная кислота, как сказано выше, растворяет в значительном количестве мышьяковистый ангидрид, и это, вероятно, основано на

образовании мало прочных соединений, в которых роль мышьяковистого ангидрида, вероятно, подобна той, какую имеют основания. Известно даже соединение, называемое хлорокисью мышьяка, состава AsOCl или, вероятнее, $As^2O^2Cl^2$. Оно получается, однако, не прямым растворением в соляной кислоте мышьяковистого ангидрида, а тогда, когда в треххлористый мышьяк прибавляют мало-помалу при кипячении мышьяковистый ангидрид $As^2O^3 + AsCl^3 = 3AsOCl$. Это есть вещество прозрачное, дымящее на воздухе, соединяющееся с водою в кристаллическую массу, имеющую состав $As^2(OH)^4Cl^2$. Оно разлагается при накаливании на хлористый мышьяк и новую хлорокись более сложного состава $As^6O^8Cl^2$. Сам треххлористый мышьяк способен при действии малого количества воды образовать вышеупомянутое кристаллическое соединение $As^2(HO)^4Cl^2$. Эти соединения подобны во многих отношениях тем хлористоводородным солям, отвечающим окислам состава R^2O^3, с которыми мы уже отчасти познакомились ранее, например, для хрома. Существование их показывает в мышьяке более металлический или основной характер, чем существует в фосфоре, потому что треххлористый фосфор подобных хлорокисей не образует, а между тем **треххлористый мышьяк** $AsCl^3$ чрезвычайно сходен с треххлористым фосфором. Он получается при прямом действии хлора на мышьяк и при перегонке смесей поваренной соли, серной кислоты и мышьяковистого ангидрида. Последний способ приготовления показывает ясно, что соляная кислота способна непосредственно действовать на мышьяковистый ангидрид и образовать треххлористый мышьяк, т. е. действует, как и основания. Это тем разительнее, что треххлористый мышьяк имеет прочие свойства кислотных хлорангидридов и имеет частичный состав $AsCl^3$, а мышьяковистый ангидрид, судя по плотности его паров, имеет вес частицы As^4O^6. Ни фосфористый, ни азотистый ангидрид, сколько то известно, подобного характера не имеют и, вероятно, не дадут с соляною кислотою треххлористого соединения; те отвечают кислотам более энергическим, чем мышьяковистая. Хлористый мышьяк происходит также и при накаливании металлического мышьяка с легко разлагаемыми хлористыми металлами, например с сулемою $HgCl^2$. Они при этом переходят в низшие степени соединения. В последнем случае образуется из сулемы каломель HgCl. Треххлористый мышьяк представляет бесцветную маслообразную жидкость, кипящую при 130°, имеющую удельный вес 2.20. Он дымит на воздухе, как другие хлорангидриды, но водою разлагается гораздо медленнее и слабее, чем треххлористый фосфор. Для полного разложения на соляную кислоту и мышьяковистый ангидрид требуется значительное количество воды. Это отличный пример перехода от настоящих хлористых металлов к истинным кислотным хлорангидридам. С хлором он не соединяется, т. е. не образует $AsCl^5$, как фосфор, и с избытком мышьяка не дает низших степеней соединения. **Бромистый мышьяк** $AsBr^3$ образуется в виде кристаллического вещества, плавящегося при 20° и кипящего при 220°, при прямом действии на металлический мышьяк раствора брома в сернистом углероде и испаряя потом CS^2. Удельный вес бромистого мышьяка = 3.66. Подобным же образом получен кристаллический **трехиодистый мышьяк** AsJ^3, имеющий удельный вес 4.39, и, что чрезвычайно замечательно, этот последний может быть растворен в воде и по испарении раствора опять обратно выделяется в безводном состоянии, т. е. водою не разлагается, и следовательно, относится, как металлические соли, водою неразлагаемые. **Трехфтористый мышьяк** AsF^3 получен при нагревании плавикового шпата, мышьяковистого ангидрида и серной кислоты в виде дымящей, бесцветной и весьма ядовитой жидкости, кипящей при 63° и имеющей удельный вес 2.73. Вода ее разлагает, но продукты разложения до-

сих пор не исследованы. Весьма замечательно, что фтор образует и пятифтористый мышьяк, хотя этот последний не получен до сих пор в отдельности, а только в соединении с фтористым калием. Такое соединение K^3AsF^3 происходит в виде призматических кристаллов при растворении мышьяковокалиевой соли K^3AsO^4 в плавиковой кислоте.

Все предыдущие соединения мышьяка могут быть рассматриваемы как тела AsX^3. К этому же разряду должно причислить сернистый мышьяк, или **аурипигмент** As^2S^3. Он встречается в природе и образуется в чистом виде, когда раствор мышьяковистого ангидрида в присутствии HCl приходит в прикосновение с сернистым водородом. (Должно заметить, что водяной раствор мышьяковистой кислоты с сернистым водородом осадка не образует). Тогда получается красивый желтый осадок $As^2O^3 + 3H^2S = 3H^2O + As^2S^3$, который при накаливании плавится не разлагаясь, и даже улетучивается, повидимому, также без разложения. Сплавляясь, он образует полупрозрачную желтую массу и в этом виде, но нечистый, получается заводским путем при сплавлении серы с мышьяковистым ангидридом. Природный имеет удельный вес 3.4, а сплавленный искусственно — 2.7. Употребляется как желтая краска и вследствие своей нерастворимости в воде и кислотах менее вреден, чем другие соединения, отвечающие мышьяковистой кислоте, при накаливании на воздухе он горит, а растворы сернистых щелочных металлов переводят его в тиосоли, растворимые в воде. Оттого сернистый мышьяк растворяется в сернистом аммонии (стр. 416). Но не только сернистые щелочные металлы растворяют его, но и едкие щелочи, например едкий аммиак, причем образуется тиосоль и кислородная соль: $As^2S^3 + 6KHO = AsK^3O^3 + AsK^3S^3 + 3H^2O$.

Остальные соединения мышьяка отвечают типу AsX^5, т. е. тому, который соответствует мышьяковой кислоте, и, повидимому, низшие типы мышьяк образует с трудом. В действительности известно только одно тело, относящееся к типу AsX^2, — это реальгар AsS, но, вероятно, это тело в действительности имеет состав As^4S^4, т. е. представляет такое же отношение к аурипигменту, как жидкий фосфористый водород к газообразному. **Реальгар** находится в природе в виде прозрачных, просвечивающих кристаллов удельного веса 3.59 и может быть получен искусственно чрез сплавление мышьяка с серой в определенной, указанной формулой пропорции. Его готовят в большом виде, перегоняя смесь серного и мышьякового колчеданов. Подобно аурипигменту, он растворяется в сернистом калии и даже в едком кали. Применяется он

в практике для сигнальных и фейерверочных огней, потому что с селитрой дает вспышку и большое пламя яркобелого цвета. Его называют также сандараком.

Из соединений типа AsX^2 особенно известен какодил, или метилистый мышьяк $As(CH^3)^2$, частица которого, судя по плотности паров, есть $As^2(CH^3)^4$.

Он относится к обширному и хорошо изученному ряду мышьяково-органических соединений, которые подробно описываются в органической химии. Мы упомянем здесь только о том, что, означив чрез R органическую группу, например CH^3 или C^2H^5, известны соединения типа AsX^5, например AsR^4X (тело солеобразное, подобное аммиачным солям), AsR^2X^2, AsR^2X^3, $AsRX^4$, но нет AsR^5, как нет тела $AsCl^5$. Сюда же относится и кислота $AsOR^2(OH)$. Из типа AsX^3 известны: AsR^3, AsR^2X (какодиловые соединения), $AsRX^2$, AsX^3. Эти и им подобные соединения были очень важны в истории химии, потому что группа AsR″, например какодил AsR^2, способна, как простое тело, как металл, к соединениям с разными X-ми, образуется, например, $(AsR^2)^2O$, AsR^2Cl, AsR^2NO^3, и т. д. Над этими же соединениями выработались первые, ясные понятия о пределе и типах или стадиях соединений, потому что все тела типа AsX^3 переходят легко в тела типа AsX^5, например AsR^2Cl с хлором на холоду дает AsR^2Cl^3.

Из соединений типа AsX^5 не известно ни AsH^5, ни $AsCl^5$, известны только, почти исключительно, кислородные соединения. Это, впрочем, общий факт, что кислородные соединения получаются высших типов или высших степеней, чем водородные или хлорные. **Мышьяковый ангидрид** As^2O^5 не образуется прямым горением мышьяка в кислороде, а происходит при накаливании гидрата мышьяковой кислоты до краснокалильного жара. Впрочем, это нагревание не должно быть доведено до высшей степени, потому что при яркокрасном калении он разлагается уже на кислород и мышьяковистый ангидрид. Мышьяковый ангидрид представляет аморфную массу, почти совсем не растворимую в воде, но она притягивает из воздуха влагу и переходит в гидрат, расплывающийся на воздухе. Горячая вода производит этот переход весьма легко. Сама **мышьяковая кислота** H^3AsO^4, соответствующая ортофосфорной кислоте, образуется при окислении мышьяковистого ангидрида азотною кислотою и при испарении раствора до того, чтобы он имел удельный вес 2.2; при охлаждении его выделяются кристаллы вышеприведенного состава. Такой гидрат отвечает нормальным солям мышьяковой кислоты. Но при растворении в воде (нагревания нет) и охлаждении крепкого раствора выделяются кристаллы, содержащие больше воды, а именно $(AsH^3O^4)^2H^2O$; но эта последняя вода, как кристализационная, весьма легко выделяется при 100°, образуя H^3AsO^4. Если этот последний

нагревать до 120°, то выделяются кристаллы, имеющие состав, одинаковый с пирофосфорною кислотою $As^2H^4O^7$; но вода, растворяя этот гидрат с отделением тепла, дает раствор, ничем не отличающийся от раствора обыкновенной мышьяковой кислоты, так что здесь нет самостоятельных пиромышьяковых солей. То же должно заметить о гидрате, соответствующем метафосфорной кислоте $AsHO^3$. Он происходит при испарении раствора при 200° и при слабом затем нагревании, после остывания образуется масса, имеющая перламутровый блеск и трудно растворимая в холодной воде, но с теплой водой она значительно разогревается и дает обыкновенную ортомышьяковую кислоту в растворе. Такой же переход мышьяковых безводных солей при действии воды в ортосоли показывает, что ни пиро-, ни метамышьяковой кислоты как постоянных соединений не существует, а следовательно, те отношения, которые замечены для фосфора, не повторяются вполне даже для столь близкого его аналога, как мышьяк, именно в мышьяковой кислоте, столь аналогической во всех отношениях с фосфорною кислотою. Действительно, мышьяковая кислота образует три ряда ортосолей, совершенно сходных с тремя рядами солей ортофосфорной кислоты. Так, например, для калия известны все три рода солей: средняя соль K^3AsO^4 происходит при сплавлении других мышьяковых солей калия с поташем; она растворима в воде и кристаллизуется иглами, не содержащими воды. Двукалиевая соль K^2HAsO^4 образуется в растворе при смешении раствора поташа с раствором мышьяковой кислоты до тех пор, пока выделяется углекислый газ, она не кристаллизуется, имеет щелочную реакцию, значит, вполне составляет аналогию с фосфорнонатровою солью. Если сплавлять селитру и мышьяковистый ангидрид в равном по весу количестве, то образуется кристаллическая масса, растворимая в воде и при испарении выделяющая безводные кристаллы однокалиевой соли KH^2AsO^4. Эта соль дает большие, постоянные на воздухе кристаллы, вполне изоморфные с такою же фосфорною солью, раствор их имеет кислую реакцию, эти кристаллы теряют при накаливании воду, но в водяном растворе вновь дают первоначальную соль, что ясно показывает отсутствие метамышьяковых солей как постоянных в растворе веществ. Мышьяковая кислота представляет сама по себе, как сказано выше, окислительное средство, например она употребляется при фабрикации анилиновых красок для окисления анилина и для этого приготовляется в огромных количествах; пропуская в ее раствор сернистый газ, получают в растворе серную

кислоту и мышьяковистый ангидрид. Мышьяковая кислота весьма легко растворима в воде, ее раствор имеет весьма кислую реакцию, и при кипячении с соляною кислотою она развивает хлор, подобно селеновой, хромовой, марганцовой и некоторым другим высшим металлическим кислотам.

Если в раствор мышьяковой кислоты пропустить сероводород, то он раскисляет ее в мышьяковистую кислоту и сам разлагается с выделением серы, а потому, если при этом мышьяк осадится, в нем будет только смесь серы и As^2S^3. Но легко можно получить и соединение As^2S^5 в виде бледножелтого осадка, если чрез раствор мышьяковокалиевой соли пропустить сероводородный газ; тогда первоначально образуется тиомышьяковокалиевая соль: $K^3AsO^4 + 4H^2S = K^3AsS^4 + 4H^2O$. Эта последняя соль растворима в воде. Она весьма легко разлагается кислотою с выделением сероводорода, а именно следующим образом: $2K^3AsS^4 + 6HCl = 6KCl + 3H^2S + As^2S^5$, и этот последний выделяется тогда как вещество, не растворимое в воде, но растворяющееся в сернистом калии или сернистом аммонии; такой раствор содержит, очевидно, тиосоль. Пятисернистый мышьяк As^2S^5 способен плавиться и улетучиваться.

Другой аналог фосфора есть **сурьма** $Sb = 122$. Она по внешнему виду и по свойству своих соединений еще ближе, чем мышьяк, подходит к металлам. Действительно, она имеет вид, блеск и многие признаки металлов, ее окись Sb^2O^3 уже обладает ясными свойствами основания, хотя и отвечает азотистому и фосфористому ангидридам и, подобно им, способна давать солеобразные соединения с основаниями, но в то же время сурьма представляет и полную, в большинстве своих соединений, аналогию с фосфором и мышьяком. Ее соединения, так же как и для двух предыдущих элементов, относятся к типам SbX^3 и SbX^5. Встречается она в природе преимущественно в виде сернистой сурьмы Sb^2S^3. Это вещество попадается иногда большими массами в жилах и известно в минералогии под именем **сурьмяного блеска**, или серой сурьмяной руды, а в торговле под именем **антимония**. Кроме того, сурьма в некоторых минералах замещает, частью или вполне, мышьяк, так, например, в красной серебряной руде встречается соединение сернистой сурьмы и сернистого мышьяка с сернистым серебром. Но хотя эти и некоторые другие соединения сурьмы встречаются иногда и довольно значительными массами, однако все-таки это есть довольно редкий металл, встречающийся только в немногих местностях. Его извлекают технически, преимущественно для сплавов с свинцом и оловом, употребляющихся в типографиях для отливки шрифтов, а некоторые из его соединений служат важными медицинскими средствами, между которыми особенно важны пятисернистая сурьма Sb^2S^5 (Sulfur auratum

antimonii) и рвотный камень, который есть соль винной кислоты, отвечающей калию и окиси сурьмы, и имеет состав $C^2H^4K(SbO)O^6$. Даже сама природная сурьма употребляется при лечении скота очень часто в значительных количествах как слабительное средство.

Извлечение металлической сурьмы из блеска Sb^2S^3 производится обжиганием его, причем сера выгорает, а сурьма окисляется, образуя окисел Sb^2O^3; его накаливают с углем, и сурьма тогда выплавляется в **металлическом виде.** Это производят в лабораториях в малых количествах, сплавляя сернистую сурьму с железом, отнимающим от нее серу. Более чистая приготовляется при накаливании с углем той окиси, которая получается при действии азотной кислоты на менее чистую, продажную металлическую сурьму. Это основывается на том, что при действии кислоты сурьма дает сурьмянистый окисел Sb^2O^3, мало растворимый в воде. Мышьяк, который почти всегда подмешан к сурьме, дает при этом растворимую мышьяковистую и мышьяковую кислоты и остается в растворе. Сплавляя продажную сурьму с селитрою и восстановляя потом полученную соль сурьмы углем, достигают той же цели, потому что, обрабатывая продукт водой, извлекают растворимые соли кислот мышьяка; обыкновенно для этой цели сплавляют равное по весу количество сурьмы и селитры с половинным количеством соды. Самая же чистая сурьма получается весьма легко при посредстве рвотного камня; стоит только его накаливать с небольшим количеством селитры. В природе также встречается, хотя редко, металлическая сурьма, и так как она получается весьма легко, то была известна алхимикам еще в XV столетии.

Металлическая сурьма имеет белый цвет и сильный блеск, сохраняющийся на воздухе без изменения, потому что она при обыкновенной температуре не окисляется. Она кристаллизуется ромбоэдрами и имеет всегда явственно кристаллическое сложение, которое придает ей совсем иной вид, чем большинству до сих пор знакомых нам металлов. Больше всего сходна она в этом отношении с теллуром. Сурьма хрупка, так что чрезвычайно легко превращается в порошок, удельный вес ее = 6.7, она плавится около 450°, но улетучивается при весьма высокой температуре, и в этом отношении, как и во многих других, опять напоминает теллур. Накаленная на воздухе, например пред паяльною трубкою или пред окислительным пламенем, она загорается и дает белые пары, не имеющие запаха и состоящие из Sb^2O^3. Этот окисел сурьмы носит обыкновенно название **окиси сурьмы,** хотя его

с таким же правом можно назвать и сурьмянистым ангидридом. Первое название придают ему потому, что в большинстве случаев употребляются кислотные соединения этого окисла. Но он дает также легко и щелочные соединения. Окись сурьмы образуется не только при прямом окислении металла, но и при окислении сернистой сурьмы, при ее обжигании и действии на нее азотной кислоты, так же как и при накаливании того белого порошка (альгаротов порошок), который происходит при действии воды на треххлористую сурьму, причем из него отгоняется летучая треххлористая сурьма, а остается безводная окись. Окись сурьмы, как и мышьяковистый ангидрид, кристаллизуется или правильными октаэдрами, или ромбическими призмами, имеет удельный вес 5.56 и при накаливании становится желтою и потом плавится, при дальнейшем накаливании на воздухе она окисляется, образуя окисел состава Sb^2O^4; она не растворима ни в воде, ни в азотной кислоте, но легко растворяется в крепкой соляной кислоте и в щелочах, так же как и в винной кислоте или в растворе ее кислой соли. При растворении в последней она и образует рвотный камень. Замечательно, что она из раствора в щелочах и кислотах при действии на первые кислот, а на вторые — щелочей выделяется в безводном состоянии, а не в виде гидрата. Она редко встречается в природе. Гидрат ее $Sb(HO)^2$, т. е. (мета-) сурьмянистая кислота, получен до сих пор только при разложении холодного раствора треххлористой сурьмы раствором соды, но и этот гидрат при кипячении с водой дает уже ангидрид. Тем замечательнее то обстоятельство, что она образует с основаниями трехметаллические соли; такова, например, натровая соль Na^3SbO^3. Правда, что даже вода разлагает эту соль, но тем не менее гораздо более энергическая, чем эта кислота, фосфористая не дает такой трехметаллической соли. Это отличный пример, доказывающий, что между составом соли и гидратом нельзя всегда отыскать точных отношений, хотя мы рассматриваем обыкновенно кислоту как водородную соль, но из этого не следует, чтобы водородная соль была всегда так составлена, как натровая соль, точно так же, как и соль меди не всегда так составлена, как соль бария и калия. Отсутствие и непостоянство гидрата сурьмянистой кислоты показывает уже ясно ее слабый кислотный характер, а это дает уже, при металлических свойствах сурьмы, ясный намек на то, что это вещество имеет основной характер. В этом отношении окись сурьмы чрезвычайно сходственна с окисью урана. Это видно даже в одинаковости тех формул, которые придают этим обеим окисям, и окись

сурьмы, действительно, как и окись урана, образует только основные соли, отвечающие типу SbOHO, или, по отношению к ангидриду, $Sb^2O^3(HO)^2$ подобно тому, как для урана мы имеем соли состава $U^2O^2X^2$, или, если пай урана удвоить: UO^2X^2.

В этих соединениях водяной остаток замещается кислотными остатками, например хлором, SO^4, остатком уксусной кислоты (CH^3O^2) и т. п. Так как в гидрате SbO(HO) группа SbO соединена с одним водян[ым] остатк[ом], то этот гидрат будет одноосновным, и кислотные соединения окиси сурьмы будут относиться к типу SbOX, т. е. группа SbO одноатомна, как калий или серебро. Рвотный камень и представляет такую соль, в которой один водород винной кислоты заменен калием, а другой — остатком окиси сурьмы. В этом смысле сама окись сурьмы есть окись, подобная окиси серебра $(SbO)^2O$. Окись сурьмы из своих солей выделяется всякими основаниями весьма легко, но должно заметить, что в присутствии винной кислоты такого выделения не происходит, что основывается на способности образовать растворимую двойную соль винной кислоты, т. е. рвотный камень. Так как окись сурьмы отвечает типу SbX^3, то понятно, что возможно существование соединений, в которых сурьма будет входить на место 3 [паев] водорода; такие соединения отчасти получены, но они с водою весьма легко переходят в вещества, отвечающие обыкновенным формулам соединений сурьмы. Так, например, рвотный камень $C^4H^4(SbO)KO^6$ при накаливании теряет воду и образует $C^4H^2SbKO^6$, т. е. винную кислоту $C^4H^6O^6$, в которой 1 пай водорода заменен калием, а 3 — сурьмою. Но это вещество при действии воды опять переходит в рвотный камень. Замещение здесь водорода сурьмою замечательно в том отношении, что в винной кислоте обыкновенно металлы заменяют только два водорода; но в ней есть кроме этих двух водородов, еще два водорода, могущие так же замещаться, как замещается водород в спиртах, и находящиеся в ней в виде водяного остатка. Так как винная кислота имеет строение $C^2H^2(HO)^2(CO^2H)^2$, то именно те два водорода, которые находятся в карбоксиле, замещаются металлами и делают винную кислоту двуосновною, причем и образуются соли состава $C^2H^2(HO)^2(CO^2M)^2$. Обыкновенный кремортартар, или винный камень, есть кислая соль этого рода $C^2H^2(OH)^2(CO^2H)(CO^2K)$, мало растворимая в воде, а рвотный камень есть средняя соль точно такого же рода $C^2H^2(OH)^2(CO^2K)(CO^2SbO)$. Но водяных остатков в винной кислоте всего четыре, именно, два, связанных с углеродом, такие же, как и в спиртах, а два остальные — такие же, как и в кислотах. Сурьма в виде SbO замещает водород, находящийся в карбоксиле, а в виде металлической сурьмы она замещает и водороды, находящиеся в виде водяного остатка, т. е. имеющие спиртовый характер и связанные с углеродом. Если винную кислоту представим $C^2H^2(CO)^2(HO)^4$, то рвотный камень будет $C^2H^2(CO)^2(KO)(SbOO)(HO)^2$, а при прокаливании он дает $C^2H^2(CO)^2(KO)(SbO^3)$, где (SbO^3) эквивалентно $(HO)^3$

Подобное же соединение представляет и тот промежуточный окисел сурьмы, который происходит при накаливании окиси сурьмы на воздухе; он имеет состав SbO^2 или Sb^2O^4. Этот окисел можно рассматривать как ортосурьмяную кислоту $SbO(HO)^3$, в которой три водорода заменены сурьмой в том состоянии, в каком она находится в окиси сурьмы, т. е. $SbO(SbO^3) = Sb^2O^4$. Такое предположение объясняет явственным образом существование этого постояннейшего окисла сурьмы, происходящего также при накаливании и сурьмяной кислоты, которая при

этом теряет воду и кислород и дает тот же промежуточный окисел в виде белого неплавкого порошка, имеющего удельный вес 6.7; он несколько растворим в воде и дает раствор, изменяющий лакмусовую бумажку в красный цвет.

Если металлическую сурьму или окись сурьмы окислять азотною кислотою, взятою в избытке, и полученную массу осторожно выпаривать, то получается **метасурьмяная кислота** $SbHO^3$. Отвечающая ей соль калия $SbKO^3$ получается при накаливании металлической сурьмы с четверным по весу количеством селитры и при промывании получающейся массы холодною водою. Эта калиевая соль не растворима в воде, она при обработке азотной кислотой дает этот же самый гидрат. Существует, повидимому, и ортокислота SbH^3O^4, получающаяся при действии воды на пятихлорную сурьму, но она весьма непостоянна, да и солей, ей отвечающих, известно очень мало. Обыкновенные соли сурьмяной кислоты отвечают метасурьмяной кислоте. Из них одна соль калия несколько растворима в воде; даже соль натрия не растворима в ней. Гидраты сурьмяной кислоты в воде почти не растворимы, но, однако, лакмусовую бумажку окрашивают в красный цвет и растворяются в едком кали и в соляной кислоте. При накаливании до начала красного каления, пока еще не выделяется кислород, они теряют воду и образуют ангидрид Sb^2O^5 желтоватого цвета, имеющий удельный вес 6.5.[1]

Из других соединений сурьмы **сурьмянистый водород** SbH^3 исследован очень мало, даже не получен в чистом виде. Он образуется, подобно мышьяковистому водороду, при действии кислот на сплавы сурьмы с цинком или натрием, но при этом всегда сопровождается водородом, так же как и в том случае, когда образуется при действии водорода, отделяемого смесью цинка с серною кислотою в присутствии сурьмянистой кислоты. Сурьмянистый водород во множестве отношений сходен с мышьяковистым, но не имеет запаха и не растворяется в воде; зажженный, он дает, при полном притоке воздуха, окись сурьмы, а при малом притоке и в соприкосновении с хо-

[1] Растворы сурьмянокалиевой соли содержат, судя по некоторым исследованиям, кислую соль пиросурьмяной кислоты, которая при сохранении растворов переходит в метасурьмяную, дающую менее растворимую соль калия. Ортосурьмяная соль свинца встречается в природе, но это может быть не более, как основная соль метасурьмяной кислоты. Она имеет состав $Pb^3(SbO^4)^24H^2O$. Заметим еще, что и промежуточная окись сурьмы при действии винного камня отдает ему окись сурьмы и составляет сурьмяную кислоту, что служит доказательством сложности вышеприведенного состава этого вещества.

лодными предметами — кольцо металлической сурьмы, так же как и при накаливании. Это кольцо отличается от мышьякового тем, что мало летуче, а сурьмянистый водород, действуя на раствор азотносеребряной соли, дает сурьмянистое серебро состава $SbAg^3$ по уравнению: $SbH^3 + 3AgNO^3 = SbAg^3 + 3HNO^3$. Таким образом SbH^3, действуя на $AgNO^3$, дает в осадке всю сурьму, тогда как AsH^3 в этих условиях (стр. 601) дает в растворе As^2O^3 (который легко узнать по желтому осадку Ag^3AsO^3 при насыщении аммиаком), почему мышьяковистый водород легко отличить от сурьмянистого водорода. Это тем важнее и тем чаще встречается в судебно-медицинской практике, что препараты сурьмы очень часто служат для лекарств и сурьма в водородном аппарате относится так же (стр. 600), как мышьяк, а потому можно при отыскании отравы мышьяком легко его смешать с сурьмою. Лучшим способом отличия металлических пятен (полученных, как на стр. 600) As и Sb служит раствор NaClO, не содержащий Cl, потому что он растворяет As, а не Sb. Подобным же образом, но медленнее, действует и раствор $KClO^3$.

Соединений даже с иодистым водородом, сколько то известно до сих пор, сурьмянистый водород не дает. Его малая прочность выражается и в гидратах окислов сурьмы тем, что они чрезвычайно легко выделяют воду.

Гораздо более исследованы галоидные соединения сурьмы. Из них легче и чаще всего получаются хлористые соединения. При пропускании хлора чрез избыток порошка сурьмы образуется **треххлористая сурьма** $SbCl^3$, а при избытке хлора — пятихлористая $SbCl^5$. Первое тело представляет твердое, кристаллическое вещество, плавящееся при 72° и перегоняющееся при 230°, а второе — есть жидкость желтого цвета, при нагревании разлагающаяся на хлор и треххлористую сурьму; при 140° она уже начинает обильно выделять пары хлора, уносящего с собою и пары треххлористой сурьмы, а при 200° разложение совершенно полно, и тогда перегоняется чистая треххлористая сурьма. Это последнее свойство пятихлористой сурьмы заставляет применять ее во многих случаях для передачи хлора, тем более, что, отделивши хлор, она оставляет $SbCl^3$, которая вновь может поглощать хлор, и потому многие вещества, не способные прямо реагировать с газообразным хлором, реагируют с пятихлористою сурьмою и в присутствии небольшого ее количества хлор на них действует подобно тому, как в присутствии окиси азота кислород способен окислять и такие тела, которые сами не могут окисляться на счет свободного кислорода. Так, например,

сернистый углерод при низких температурах не изменяется хлором; для этого требуется высокая температура, тогда как в присутствии пятихлористой сурьмы превращение его в хлористый углерод совершается при более низких температурах. Трех- и пятихлористая сурьма, имея хлорангидридный характер, дымят на воздухе, притягивают влагу и водою разлагаются, образуя при этом сурьмянистую и сурьмяную кислоты. Но треххлористая сурьма при первом действии воды не выделяет весь хлор в виде хлористого водорода, что и понятно из того, что сурьмянистый ангидрид в то же время есть окись сурьмы т. е. основание, а потому может реагировать с кислотами, и действительно, даже сернистая сурьма, растворенная в избытке крепкой соляной кислоты (причем развивается H^2S), дает водяной раствор треххлористой сурьмы, которая при осторожной перегонке дает даже безводную треххлористую сурьму. Только избыток воды ее разлагает вполне, и то не до конца, а при действии массы воды треххлористая сурьма дает алгаротов порошок, т. е. хлорокись сурьмы. Первое действие воды состоит в образовании **хлорангидрида** SbOCl, т. е. соли, отвечающей окиси сурьмы как основанию. Если окись сурьмы или хлористую сурьму растворять в избытке соляной кислоты и такой раствор разбавить значительным количеством воды, то осядет тот же алгаротов порошок. Состав его изменчив, смотря по относительному количеству воды, а именно, он меняется между пределами SbOCl и $Sb^4O^5Cl^2$. Это последнее соединение отвечает как бы удвоенной формуле сурьмянистого ангидрида Sb^4O^6, в котором один кислорода замещен хлором.

Сурьма образует с бромом и иодом такие же соединения, как и с хлором. $SbBr^3$ кристаллизуется в бесцветных призмах, плавится при 94° и кипит при 270°, а SbJ^3 представляет красные кристаллы удельного веса 5.0. Трехфтористая сурьма SbF^3 выделяется из раствора окиси сурьмы в плавиковой кислоте, а при подобной же обработке сурьмяной кислоты образуется SbF^5. Последнее дает легко растворимые двойные соли с фтористыми щелочными металлами.

Сера дает с сурьмою трех- и пятисернистое соединение. Первое, Sb^2S^3, отвечающее окиси сурьмы, встречается в природе (как говорено выше) в кристаллическом состоянии, имеет тогда удельный вес 4.6, представляет блестящие, ромбические кристаллы серого цвета, при нагревании плавящиеся. Вещество того же состава получается в виде аморфного оранжевого порошка при пропускании сернистого водорода в кислые растворы окиси сурьмы. В этом отношении окись сурьмы опять реагирует подобно мышьяковистой кислоте, и для них обеих сернистые соединения растворимы в сернистом аммонии и сернистом калии.

Для отличия служат несколько реакций, а преимущественно — отношение к углеаммиачной соли, которая растворяет As^2S^3, а [не] действует на Sb^2S^3 (HCl легко растворяет Sb^2S^3 и очень слабо, даже крепкая, дей-

ствует на As^2S^3). Отличительные признаки этих двух сернистых соединений особенно важны в том случае, когда разыскивается мышьяк при исследовании отравы, потому что его легко смешать по реакциям с сурьмою. При сплавлении с сухими и при кипячении с растворенными щелочами из природной Sb^2S^3 или из оранжевого осадка трехсернистой сурьмы получается темная масса (кермес), имевшая в прежнее время большое применение в медицине и содержащая смесь Sb^2S^3 и Sb^2O^3. Впрочем, существуют и соединения этих тел. В красильном деле употребляется, так называемая, сурьмяная киноварь, получающаяся при кипячении сернованистонатровой соли (6 частей) с треххлористою сурьмою (5 частей) и водою (50 частей). Это вещество, вероятно, содержит сероокись сурьмы, т. е. часть кислорода в окиси сурьмы в ней замещается серою. Подобный же состав Sb^2OS^2 имеет красная шпейсовая руда, встречающаяся в природе, и сурьмяное стекло, которое получается при сплавлении трехсернистой сурьмы с ее окисью. Из сернистых соединений сурьмы в особенности часто применяются в практике **пятисернистая сурьма** Sb^2S^5, образующаяся при действии слабых кислот на раствор, так называемой, соли Шиппе, а эта последняя есть **тиоортосурьмянонатровая соль** $SbS(NaS)^3$. Она получается при кипячении смеси природной трехсернистой сурьмы, превращенной в мелкий порошок, с двойным количеством соды и с половинным количеством серы и извести в присутствии значительного количества воды; при этом сода с известью дает едкий натр, этот последний с серою образует сернистый натрий, растворяющий сернистую сурьму, которая в этом виде уже соединяется с наибольшим количеством серы, так что получается соединение, отвечающее пятисернистой сурьме, растворенной в сернистом натрии. Раствор процеживают и кристаллизуют, устраняя при этом доступ воздуха, окисляющий сернистый натрий.

Соль эта кристаллизуется в больших, желтоватых кристаллах, легко растворимых в воде и имеющих состав $Na^3SbS^49H^2O$. При нагревании они теряют кристаллизационную воду и потом плавятся без изменения, но на воздухе в растворе, даже в твердом состоянии, соль эта становится бурою, вследствие окисления серы и распадения соединения. Так как она употребляется в медицине, в особенности для приготовления пятисернистой сурьмы, то ее сохраняют под слоем спирта, ее не растворяющего. Кислоты, прибавленные к раствору этой соли, выделяют пятисернистую сурьму в виде желто-красного порошка, не растворимого в кислотах и употребляемого в медицине очень часто для приемов при расстройстве желудка. Это вещество при накаливании выделяет пары серы и оставляет трехсернистую сурьму.

Сурьма применяется в практике не только для упомянутых выше лекарственных средств, но и в металлическом виде, особенно в сплаве со свинцом (4 части Pb на 1 часть Sb) для отливки типографских букв и в сплаве с оловом (7—9 частей олова и 1 часть сурьмы) для чайников и тому подобных предметов (британский металл и т. п.), потому что примесь сурьмы делает даже такие мягкие металлы, как свинец и олово, твердыми и пригодными для многих потребностей.

Хотя типы соединений, образуемых аналогами серы и фосфора, различны, однако нельзя не видеть огромного сходства, существующего между серою и фосфором, а в особенности между мышьяком и селеном, и еще более между теллуром и сурьмою. Если сурьма по атомному составу своих соединений, т. е. в количественном отношении, наиболее сходна с мышья-

ком, то по величине атомного веса и по качеству своих соединений она ближе всего стоит к теллуру. Группируя элементы по качеству их соединений и не обращая притом внимания на атомный состав соединений, мы должны были бы ближе всего считать именно эти два элемента. Совокупность их соединений притом представляет чрезвычайно ясную картину полного ряда типов, потому что сурьма образует соединения с нечетным числом хлоров и т. п., а в теллуре — с четным. Это различие четности и нечетности хлоров, содержащихся в типических соединениях данного элемента, выставляется нередко как важнейший характер элемента. Но мы уже знаем примеры, что один и тот же элемент дает соединения четных и нечетных типов (например N^2O и NO относятся к типу NX и NX^2, так же как и CuCl и $CuCl^2$), а впоследствии мы познакомимся еще с бо́льшим числом таких соединений, а потому явственное сходство нельзя видеть в одном сходстве типов, образуемых данными элементами. Хотя и теллур и сурьма образуют соединения разных типов, но они и в свободном состоянии, и в форме своих окисей, и в соединении с водородом и хлором, словом, во всем своем химическом характере, представляют высшую степень качественного сходства. То же самое должно сказать и относительно других, более отдаленных аналогов серы.

Мы видели, что к группе серы, кроме селена и теллура, принадлежат хром, молибден и вольфрам. И в группе фосфора мы имеем, кроме мышьяка и сурьмы, три чрезвычайно аналогических между собою тела: **ванадий** V = 51, **ниобий** Nb = 94 и **тантал** Ta = 182. Ванадий отвечает хрому и имеет с ним столь же близкий атомный вес, как и сурьма с теллуром или как мышьяк с селеном, а сходство выражается в том, что высшая степень окисления ванадия дает даже соли желтого цвета и вообще окрашенные окислы, подобные таким, какие дает хром. Это есть, так сказать, хром из группы азота. Точно так же ниобий и тантал сходственны с молибденом и вольфрамом и, что особенно поразительно, атомные веса здесь представляют близость и отношения, совершенно одинаковые с теми, какие мы встречаем между серою, селеном и теллуром, с одной стороны, и фосфором, мышьяком и сурьмою, с другой стороны.

O = 16	S = 32	Se = 78	Te = 125	——	Cr = 52	Mo = 96	W = 184
N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 123		V = 51	Nb = 94	Ta = 182

Из этого видно, что элементы, образующие соединения азотного типа, представляют всегда меньший атомный вес,

чем сходные с ними соединения, аналогические кислороду и сере. А так как атомный вес представляет единственное известное нам с положительностью численное свойство, несомненно принадлежащее самим элементам, то никакого нет сомнения в том, что между указанными соотношениями свойств и отношениями в атомных весах существует причинная и неразрывная связь. Мы увидим далее, что эти отношения не случайны, не принадлежат к числу исключительных, а что для всех элементов они повторяются, что и выражено особенно ясно в той таблице элементов, которая приложена в начале этого тома. Так как ванадий, ниобий и тантал принадлежат к числу редких элементов, весьма трудно очищаемых, в особенности вследствие сходства и нахождения вместе с хромом, титаном, вольфрамом и другими, а также и между собой, то изучение их далеко не полно, хотя в последнее время многие исследователи и посвятили изучению этих элементов не мало времени. В особенности обратили на себя по справедливости большее внимание исследования, произведенные в последнее время манчестерским химиком Роско над ванадием. Должно заметить, что упомянутое выше сходство хромовых и ванадиевых соединений, так же как и неполнота в изучении соединений этого редкого элемента, заставляли считать его окислы аналогическими по атомному составу с окислами, образованными хромом. Высшей степени окисления ванадия придавали форму VO^3. Подтверждение этому видели и в том, что ванадиевые соединения встречаются вместе с соединениями железа и вольфрама, подобно тому как многие аналогические соединения друг друга сопровождают, как никкель и кобальт, как марганец и железо, как окись железа и окись алюминия, как кальций и магний и т. п. Но в том-то и дело, что химическое сходство элементов не идет в эту сторону: ванадий в одно и то же время аналог хрома и, следовательно, элементов, подобных сере, и в то же время он аналог фосфора, мышьяка и сурьмы. Исследования показали, что в соединениях ванадия точно так же встречаются всегда фосфористые соединения, как и соединения железа; даже от фосфористых соединений отделить его труднее, чем от железистых и вольфрамовых. Мы бы очень удлинили наше описание, если бы захотели передать всю полную историю даже одного ванадия, не говоря уже о ниобии и тантале, тем более, что нередко многие вопросы, касающиеся до соединений этих элементов, еще не окончательно разъяснены и по настоящее время составляют текущие вопросы, которыми занимаются некоторые химики. Что касается ниобия и тан-

тала, то их соединения и по сих пор часто сомнительны. Поэтому мы ограничимся только указанием на важнейшие пункты в истории этих элементов, интересных исключительно с теоретической стороны, тем более, что самые минералы, в которых встречаются эти элементы, составляют большую редкость, доступную немногим только исследователям.

Важнейшим пунктом в истории тел этой группы должно считать то обстоятельство, что они образуют с хлором летучие соединения, подобные таким же соединениям элементов фосфорной группы, а именно типа RX^5 или ему соответствующего. Плотность паров соединений этого рода была определена и послужила важнейшим основанием для разъяснения атомного состава этих тел. Так и для других элементов разъяснится многое, когда плотность паров каких-либо их соединений будет определена. Для ванадия известна хлорокись $VOCl^3$, совершенный аналог хлорокиси фосфора. Ее прежде считали хлористым ванадием, потому что над ванадием повторилась та же самая история, что и над ураном: его низшую степень окисления считали за металл, потому что она чрезвычайно трудно восстановляется, даже калий не отнимает от нее кислорода, но сверх того она имеет и металлический вид и разлагает кислоты, как металл, словом, во всех отношениях напоминает закись урана (так же, как и хрома). Эта **хлорокись ванадия** $VOCl^3$ получена при накаливании в струе водорода ванадиевого ангидрида V^2O^5, смешанного с углем, причем получаются низшие окислы ванадия, которые при прокаливании потом в струе сухого хлора дают эту хлорокись ванадия $VOCl^3$ в виде красноватой жидкости, не действующей на натрий и очищаемой перегонкою над ним в струе углекислоты; последняя необходима вследствие того, что хлорокись способна поглощать кислород. Она дымит на воздухе, образуя красноватые пары, с водою реагирует, образуя HCl и ванадиевую кислоту, значит очень сходна, с одной стороны с хлорокисью фосфора, а с другой, в физическом отношении, — с хлорокисью хрома. Она желтого цвета, имеет удельный вес 1.83, кипит при 120°, ее пары имеют плотность по отношению к водороду 86, а потому вышеприведенная формула изображает ее частичный вес. В этой частичной формуле содержится 3 пая хлора, а не 2, как в хлорокиси хрома, и хотя сходство между этими двумя хлорангидридами чрезвычайно велико в качественном отношении, но в количественном преимущественное сходство принадлежит хлорокиси фосфора. Эта хлорокись ванадия при накаливании ее паров в струе или вместе с цинком в запаянной трубке до 400° отдает им часть своего хлора и дает зеленую, кристаллическую массу удельного веса 2.88, расплывающуюся на воздухе и имеющую состав $VOCl^2$. Не известна только плотность ее паров, и было бы чрезвычайно важно определить, таков ли частичный состав этого вещества, как изображено здесь, или он соответствует формуле $V^2O^2Cl^4$. Вместе с нею образуется менее летучая, другая хлорокись состава VOCl, в виде бурого, в воде не растворимого вещества, но растворяющегося в азотной кислоте, как и предыдущая. Роско получил даже еще дальнейшую степень расхлорения этого вещества, а именно $(VO)^2Cl$. Но это последнее, может быть, состоит только из смеси VO с VOCl. Во всяком случае, здесь мы имеем такой постепенный ряд, которого не встречаем для других элементов и потому-то особенный интерес представляет ближайшее и дальнейшее изучение этих веществ, в особенности определение плотности паров всех этих соединений. Кроме таких хлорокислородных соединений, ванадий образует еще также летучие, бес-

кислородные соединения. И они, с своей стороны, представляют пример, чрезвычайно разительный и совершенно согласный с тем представлением об изменении атомности элементов, которое мы развиваем в этом сочинении. Дело в том, что, руководствуясь общепринятым представлением о том, что атомность элементов меняется только переходя из четной в нечетную, можно было бы думать, что ванадий, образующий соединение типа VX^5, может давать хлористые соединения состава VCl^5, VCl^3, VCl или соединения, представляющие частицы более сложные, т. е. V^2Cl^8, V^2Cl^4 и т. п., но нельзя было бы ожидать, вследствие этих господствующих представлений, что ванадий образует соединение, которого частичный состав есть VCl^4. Это тело может быть, однако, имеет и состав V^2Cl^8, однако, сравнивая $VOCl^3$ и $VOCl^2$, можно думать иначе, а плотность пара это ясно и доказывает. Соединение VCl^4 образуется при пропускании сухого хлора чрез накаленный азотистый ванадий VN (а он происходит при насыщении VCl^3 аммиаком и при накаливании образующегося белого вещества и при накаливании его потом до белокалильного жара в струе водорода он образует металлический порошок, не изменяющийся на воздухе). То же вещество получается из VCl^3 при пропускании паров его чрез накаленный уголь в смеси с хлором. Это есть красно-бурая жидкость удельного веса 1.858, кипящая при 154°, разлагающаяся при накаливании на хлор и VCl^3; плотность его паров = 96. При разложении его получается трехххлористый ванадий VCl^3 в виде нелетучих табличек, которые при накаливании на воздухе дают ванадиевую кислоту; удельный вес 3.0. Эта нелетучесть низшей степени охлорения показывает, что при ее образовании, вероятно, произошло полимерное превращение, т. е. вес частицы значительно увеличился; может быть, она перешла в V^2Cl^6, т. е. сделалась сходною с хлористым хромом, которому она и отвечает, повиднмому, по всем своим главным свойствам и даже в том отношении, что при накаливании в струе водорода она теряет еще хлор и дает VCl^2, сходную с $CrCl^2$ даже в том отношении, что она имеет свойства и вид слюды; удельный вес ее 3.3; с водою она дает легко раствор, действующий как сильное восстановляющее средство. Трудно подыскать еще большую аналогию с хромом, а потому, несмотря на то, что высший тип ванадиевых соединений такой же, как и фосфорных, низший тип такой же, как и хромовый, и при этом, хотя высшая степень окисления ванадия и несходна по атомному составу с хромовою кислотою, тем не менее она представляет физическое сходство с хромовою кислотою в значительной мере.

Ванадиевая кислота H^3VO^4 получается или в малом количестве из некоторых глин, где она сопровождает вместе с фосфорною кислотою окислы железа (вследствие этого в некоторых сортах железа находится ванадий), или из редких минералов: фольбортита $CuHVO^4CuO$, или основной ванадиевомедной соли, ванадинита $PbCl^23Pb^3(VO^4)^2$, ванадиевосвинцовой соли $Pb^3(VO^4)^2$ и т. п. Эти последние соли, слабо, но продолжительно накаленные с $^1/_3$ по весу селитры, кипятятся с водою после измельчения полученного сплава; желтый раствор, полученный при этом, содержит ванадиевокалиевую соль. Его почти насыщают кислотою и прибавляют хлористого бария, причем осаждается баритовая соль $Ba(VO^3)^2$ в виде белого, в воде почти не растворимого

порошка, дающего при кипячении с серною кислотою раствор ванадиевой кислоты. (Осадок сперва желтого цвета, пока аморфен, а потом становится кристаллическим и белым). Полученный таким образом раствор ванадиевой кислоты насыщают аммиаком, и тогда образуется ванадиевоаммиачная соль NH^4VO^3, которая при испарении дает бесцветные кристаллы, не растворимые в воде, содержащей нашатырь, оттого для осаждения этой соли к раствору и прибавляют куски нашатыря. Ванадиевоаммиачная соль при накаливании оставляет ванадиевую кислоту, в отличие от соответственной хромовой соли, которая при этом раскисляется в окись хрома. Вообще в ванадиевой кислоте замечается малая окислительная способность. Она трудно раскисляется, подобно фосфорной или серной кислотам, и этим отличается от мышьяковой и хромовой кислот. Выделяется же ванадиевая кислота в безводном V^2O^5, а не в водном состоянии, как и хромовая кислота. Она образует красновато-бурую массу, легко плавящуюся и застывающую в прозрачные кристаллы с фиолетовым блеском, — опять аналогия с хромовою кислотою, — и, подобно ей, она растворяется в воде, но в гораздо меньшем количестве, образуя раствор желтого цвета и слабокислой реакции. При испарении раствора она выделяется, как и хромовый ангидрид, в безводном состоянии; крепкие кислоты и щелочи растворяют ее в значительном количестве, образуя растворы желтого цвета. При накаливании она опять, как хромовый ангидрид, выделяет кислород, образуя низшие окислы, а из этих последних известны: 1) V^2O^3 — образуется при накаливании V^2O^5 в струе водорода до белокалильного жара в виде черного порошка, окисляющегося на воздухе в V^2O^4; [1] 2) V^2O^4, или VO^2 (аналог CrO^2) образуется из предыдущего и при накаливании ванадиевого ангидрида,[2] и, 3) как низшая степень окисления, VO. Эта последняя есть тот металлический порошок, который получается при прокаливании хлорокиси ванадия в избытке водорода, и он-то именно и считался прежде за металлический ванадий. При обработке раствора ванадиевой кислоты металлическим цин-

[1] Раствор этой окиси ванадия в кислотах получается, если ванадиевую кислоту растворить в крепкой серной, разбавить водой и обрабатывать металлическим магнием. Кислые растворы ее имеют зеленый цвет, такой же, как и растворы окиси хрома.

[2] Она растворяется вполне в кислотах, образуя растворы голубого цвета. Такие же растворы получаются из кислых растворов ванадиевой кислоты при действии сернистого газа; в них содержится, повидимому, соль состава $VO(HSO)^4$.

ком образуется голубой раствор, повидимому содержащий эту степень окисления. Он действует как раскислитель и представляет ближайший аналог CrO. Металлический же **ванадий** может быть получен только из хлористого ванадия, совершенно не содержащего кислорода при накаливании паров такого соединения в присутствии совершенно сухого водорода. Этот металл имеет удельный вес 5.5, сероватого белого цвета, воду не разлагает, на воздухе не окисляется, но при сильном накаливании горит; в струе же водорода может быть сплавлен; он не растворим в соляной кислоте, но легко растворяется в азотной, а также при сплавлении с едким натрием дает ванадиевонатровую соль.

Что касается до солей ванадиевой кислоты, то их известно три класса: одни отвечают метаванадиевой кислоте, их называют средними солями, они имеют такой же состав, как и метафосфорные соли VMO^3, т. е. равны окислу $M^2O + V^2O^5$. Но ванадиевая кислота, как и хромовая, дает, кроме того, кислые соли состава $V^4H^2O^{11}$, которые равны окиси $M^2O + 2V^2O^5$, т. е. соответствуют двухромовым солям. Эти последние даже постояннее первых и получаются при действии на первые ванадиевой кислоты в растворе. Сверх того известны соли ортованадиевой кислоты VM^3O^4, они происходят при сплавлении ванадиевого ангидрида с избытком углещелочных солей. Известен еще четвертый тип солей, соответствующих трехромовым солям и имеющих состав: $M^2V^6O^{16} = M^2O + 3V^2O^5$. Эти последние получены для щелочей и имеют вид красных кристаллов, напоминающих хромовые соли. Они образуются из двуванадиевых солей при действии на их растворы уксусной кислоты, значит и в этом отношении совершенно сходны с многими хромовыми солями, которые также происходят непосредственно чрез отнятие щелочей кислотой, хотя бы азотною или уксусною.

Ванадий открыт в начале нынешнего столетия Дель-Рио, исследован потом Зефштремом, но только в 1868 г. Роско установил вышеприведенные формулы ванадиевых соединений. Ему, впрочем, предшествовали исследования, сделанные Мариньяком в 1865 г. над **ниобиевыми и танталовыми соединениями**, которым первоначально придавали также другие формулы, чем придают ныне. Тантал открыт единовременно с ванадием Гатшетом и Экбергом, исследован затем Розе, который в 1844 г. открыл в нем ниобий. Несмотря на многочисленные исследования Германа (в Москве), Коббеля, Розе, а также и Мариньяка, до сих пор еще нельзя быть уверенным в полной чистоте результатов, полученных для соединений этих элементов. Они разделяются с трудом между собою, в особенности от сопровождающих их соединений церитов и титана, а также и других. До Розе придавали и танталовым соединениям формулы, соответствующие формулам молибденовых и вольфрамовых соединений, а следовательно относили высшую кислоту тантала к типу TaX^6, т. е. придавали ей состав TaO^3, низшей степени окисления придавали формулу TaO^2. Розе придал высшей формуле окисления тантала TaO^2, а в том веществе, которое считали низшей степенью окисления, открыл новый элемент, названный им ниобием. Он допустил также существование и третьего элемента, находящегося вместе с этими, который назвал пелопием, потом он же открыл, что пелопиевая кислота есть не что иное, как другая степень окисления ниобия, и считал вероятным, что высшая сте-

пень окисления этого элемента есть NbO^2, а низшая степень есть Nb^2O^3. Герман нашел в ниобиевой кислоте, считавшейся чистою, значительное количество титановой и, кроме того, допустил существование еще особой металлической кислоты, названной им ильменовою кислотою, по имени местонахождения минерала, из которого он ее получил. Коббель признал еще новую кислоту, названную им диановой кислотой; и эти различные показания приведены, хотя отчасти, во взаимное согласие только Мариньяком в 1860-х годах. Он прежде всего указал способ точного разделения танталовых и ниобиевых соединений, которые получаются всегда во взаимном смешении. Но и поныне многие несомненные данные, указанные Германом, остаются не разъясненными. Герман признает для ниобия и ильмения две природные степени окисления состава RO^2 и R^2O^3 и считает природные металлы имеющими состав: фергузонит $(MO)^2R^2O^3$, самарскит и эшинит HOR^2O^3, колумбит MOR^2O^3, особое его изменение, названное им ферроильменитом $MO(RO^2)^2$ и танталит $(MO)^2(RO^2)^5$, где $M = Fe$ и другим металлам, а $R =$ ниобию, ильмению, танталу.

Ниобий и тантал находятся в виде кислот в редких минералах, а преимущественно добываются из танталитов и колумбитов, встречающихся в Финляндии и Северной Америке. Это, собственно, один и тот же минерал, заключающий соль закиси железа, отвечающую ниобиевой и танталовой кислотам, а именно, в нем находится около 15% закиси железа в изоморфном смешении с закисью марганца и в соединении с различным относительным количеством танталовой и ниобиевой кислот. При обработке эти минералы сплавляют сперва с значительным количеством двусернокалиевой соли, превратив их первоначально в мельчайший порошок. При сплавлении масса совершенно растворяется и тогда кипятится с водою, извлекающей соль закиси железа, а в осадке остаются нерастворимые, нечистые кислоты ниобия и тантала и др. Этот сырой продукт обрабатывают сернистым аммонием, чтобы извлечь олово и вольфрам, которые тогда переходят в раствор. Остаток же кислот (по Мариньяку) обрабатывается плавиковою кислотою, в которой он вполне растворяется; к полученному, нагретому раствору прибавляют раствор фтористого калия, при охлаждении оседают трудно растворимые двойные фтористые соли тантала и калия в мелких кристаллах, а в растворе остаются гораздо более растворимые ниобиевые соли. Разница в растворимости этих двойных солей в воде, подкисленной плавиковой кислотой (в чистой воде раствор мутится по истечении некоторого времени) такова, что для растворения танталового соединения требуется 150 частей воды, а для растворения ниобиевого соединения требуется только 13 частей воды. Обе соли легко растворимы в горячей воде и при охлаждении нагретого раствора танталовое соединение выделяется

в мелких безводных иглах, а при испарении раствора ниобиевая соль кристаллизуется в тонких пластинках с перламутровым блеском. Чистоту танталовой соли легко узнать посредством настоя чернильных орешков, дающего с нею желтый осадок, а с ниобиевою солью красный осадок. В гренландском колумбите (удельный вес 5.36) найдена только ниобиевая кислота, а в колумбите из Боденмаиса (Бавария; удельный вес 6.06) почти равное количество танталовой и ниобиевой кислот. Получивши в отдельности танталовые и ниобиевые соли, Мариньяк нашел, что в них отношение между калием и фтором очень часто меняется, т. е. что существуют разные двойные соединения фтористого калия и фтористых металлов этой группы; но при избытке плавиковой кислоты и ниобиевое, и танталовое соединения содержат на 2 пая калия 7 паев фтора, из чего и должно было заключить, что простейшая формула этих двойных солей будет $K^2RF^7 = RF^5 2KF$, т. е. что тип высших соединений ниобия и тантала есть RX^5, следовательно такой же, как и для фосфорной кислоты. Танталовая соль представляет всегда этот состав и притом безводна, но ниобиевая соль обыкновенно выделяется первоначально в виде соли состава $NbOF^3 2KFH^2O$; но при растворении этой последней в плавиковой кислоте получается соль $NbF^5 2KF$. (Должно заметить, что показания Германа о составе ниобиевых соединений разнятся от показаний Мариньяка: Герман не допускает присутствия кислорода).

Таким образом, необходимо было заключить, что танталовая и ниобиевая кислоты соответствуют по составу фосфорной и мышьяковой кислотам. Это подтверждено было исследованием плотности паров танталовых и, в особенности, гораздо легче летучих ниобиевых соединений. Получен был $TaCl^5$ при прокаливании смеси танталовой кислоты с углем в струе хлора. Это есть желтое кристаллическое вещество, плавящееся при 211° и кипящее при 241°, его пары имеют плотность по отношению к воздуху 12.5, т. е. по отношению к водороду 180, как и следует по формуле $TaCl^5$; с водой он разлагается вполне на танталовую и соляную кислоты. Подобным же образом получен **пятихлористый ниобий**, плавящийся при 194° и кипящий при 240°. Это вещество при действии воды дает раствор, содержащий в себе и ниобиевую кислоту, которая выделяется из него только при кипячении. Плотность паров его = 9.3, как то нашел Де-ла-Фонтен и Девилль. Если ниобиевую кислоту смешать с небольшим количеством угля и накаливать в струе хлора, то выделяется труднoплавкая и труднолетучая хлорокись ниобия $NbOCl^3$,

которой плотность паров по отношению к воздуху равна 7.5. Вот эти-то плотности паров дают полную уверенность в справедливости формул, данных Мариньяком, и показывают количественное сходство танталовых и ниобиевых соединений с фосфором и мышьяком, а следовательно, и с ванадием. Но в то же время в качественном отношении ниобиевые и танталовые соединения представляют большое сходство как с соединениями титановой кислоты TiO^2, так и с соединениями молибденовой и вольфрамовой кислот, а потому немудрено, что одни исследователи придают им формулу, свойственную титановой кислоте RO^2, а другие — молибденовой и вольфрамовой WO^3. Сходство в качественном отношении, действительно, поразительно: так, например, цинк, действуя на кислые растворы танталовых и ниобиевых соединений, дает синее окрашивание точно так же, как и соединения титана, вольфрама и молибдена. Солей образуют эти кислоты такое же значительное количество, как и вольфрам, и молибден. Самые ангидриды кислот здесь также не растворимы в воде, но, повидимому, иногда удерживаются в растворах, как для танталовых и молибденовых кислот. Притом ниобий во всех отношениях близок к молибдену, а тантал к вольфраму. Так, **ниобий**, получающийся при восстановлении натрием двойной соли фтористого ниобия и фтористого натрия и трудно получающийся в чистом состоянии, представляет металл, на который соляная кислота действует уже довольно энергически, так же как и плавиковая кислота, смешанная с азотной, так же как и кипящий раствор едкого кали. **Тантал**, полученный таким же точно путем, представляет металл гораздо более тяжелый, не плавкий, и на него действует только смесь плавиковой кислоты и азотной. Оба едва ли чисты.

Ниобий образует с кислородом, сколько то известно, три степени окисления: NbO, происходящую при восстановлении $NbOF^32KF$ действием натрия; NbO^2, образующуюся при прокаливании ниобиевой кислоты в струе водорода, наконец, самый ниобиевый ангидрид Nb^2O^5 в виде белого, неплавкого и нерастворимого в кислотах вещества, имеющего удельный вес 4.5. Танталовый ангидрид, очень сходный с ниобиевым, имеет удельный вес 8.0.[1] Оно и понятно из того различия, которое имеют

[1] Те кислоты колумбитов и тому подобных минералов, которые имеют меньшую плотность, по показаниям Германа, и содержат ильмений. Исследования, сделанные Мариньяком по отношению к эшинниту, заставляют думать, что в подобных минералах содержится смесь титановых и ниобиевых соединений.

атомные веса тантала и ниобия: атомный вес тантала велик, а ниобия мал, а объемы их ангидридов почти одни и те же, а потому плотность танталового ангидрида гораздо больше, чем ниобиевого. Ниобиевая кислота, выделяющаяся в виде гидрата из раствора солей, растворима несколько в избытке кислот, тогда как танталовая растворяется гораздо меньше. Эта последняя имеет состав ортокислоты H^3TaO^4.

Танталовая и ниобиевая соли представляют типы ортосолей, например $Na^2HNbO^46H^2O$, а также пиросолей, например $K^3HNb^2O^76H^2O$, и метасолей, например $KNbO^32H^2O$, и, кроме того, солей более сложного типа, заключающих большее количество элементов ангидрида; так, например, при сплавлении ниобиевого ангидрида с едким кали получается соль, растворимая в воде и выделяющаяся при кристаллизации в виде одноклиномерных призм, имеющих состав $K^8Nb^6O^{19}16H^2O$, т. е. представляет состав пиросоли: $2K^4Nb^2O^7 + Nb^2O^5$. Точно такова же и ей вполне изоморфна танталовая соль. Танталит есть соль типа метатанталовой кислоты $Fe(TaO^3)^2$. Состав итротанталита отвечает, повидимому, ортотанталовой кислоте. Самарскит и т. п. представляют сложные минералы, заключающие ниобиевую и танталовую соли магнезиальных, церитовых и других металлических окислов. Заметим сверх того, что Герман и по сих пор утверждает, и его показания заслуживают внимания, что в некогорных из минералов, заключающих ниобий и тантал, находится новая, более легкая металлическая (ильменовая) кислота, фтористокалиевая соль которой труднее растворима, чем ниобиевая соль, но она, по утверждению Мариньяка, есть не что иное, как смесь титанового ангидрида с ниобиевым.

Выводы: мышьяк (75), сурьма (142), ванадий (51), ниобий (94) и тантал (182) суть такие же аналоги фосфора, а следовательно, и азота, как селен, теллур, хром, молибден и вольфрам суть аналоги серы. Но это сходство касается преимущественно количественного состава соединений этих элементов.

Все они образуют соединения типов RX^3 и RX^5, и высшие их кислотные окислы суть R^2O^5. В качественном же отношении мышьяк сходен с селеном, Sb с Te, V с Cr, Nb с Mo и Ta с W как в низших, так и в высших степенях окисления.

Мышьяк встречается самородный и в виде AsS, As^2S^3 и в виде солей мышьяковой кислоты, а также в соединении с разными металлами, например FeAsS. При обжигании таких соединений он выделяется в виде летучего ангидрида As^2O^3, легко восстановляемого углем в летучий металл серого цвета.

Сурьма встречается преимущественно в виде Sb^2S^3 и при обжигании дает Sb^2O^5, которая восстановляется в трудно летучий, блестящий и хрупкий металл.

Ванадий, ниобий и тантал находятся в редких минералах в виде высших (?) кислот типа R^2O^5, соединенных с окислами разных металлов. Эти соли служат для добывания кислот и ангидридов R^2O^5, которые восстановляются углем и водородом только до низших степеней окисления RO, а эти последние сами легко окисляются и считались прежде за металл. Металл же получается только из чистых галоидных соединений, не содержащих кислорода. Металлы эти не летучи.

Мышьяк и сурьма, сплавленные с цинком и натрием, с H^2SO^4 дают AsH^3 и SbH^3 в виде газов, легко разлагающихся при накаливании и не способных соединяться с кислотами. Окислы этих металлов с водородом в момент выделения дают те же газы, чем и пользуются для открытия

малых следов мышьяка. V, Nb и Ta до сих пор еще не превращены в газообразные водородные соединения.[1]

Мышьяковистый ангидрид As^2O^3 летуч, мало растворим в воде, но растворяется в кислотах и щелочах. С последними образует раскисляющее средство, сильно ядовит, некоторые из его солей, особенно медные, употребляются как краска. As^2O^3 образуется каждый раз, когда мышьяковое соединение окисляется на воздухе.

Мышьяковый ангидрид As^2O^5 дает гидраты и соли, изоморфные с фосфорными, образуется при действии азотной кислоты на As^2O^3. Действует окислительно.

Окись сурьмы Sb^2O^3, представляя уже ясно металлический окисел, но в то же время и аналог P^2O^3, есть единовременно и кислотный ангидрид, и основание. С кислотами она дает соли типа SbOX, например рвотный камень $C^4H^4(SbO)KO^6$. Она мало растворима в воде, а с щелочами дает мало прочные соли.

При окислении из нее образуются сурьмяная кислота и ее ангидрид Sb^2O^5, но только в растворах, а при накаливании — окисел состава SbO^4, который, вероятно, есть солеобразное тело $SbO(SbO^3)$, отвечающее ортосурьмяной кислоте.

Металлам этой группы отвечают хлористые высшие соединения состава RCl^5. Только для мышьяка и ванадия такие тела не известны. Эти соединения для ниобия и тантала летучи, а $SbCl^5$ при накаливании легко разлагается. Они, повидимому, все легко и последовательно отдают хлор, в них заключающийся. Для ванадия известны VCl^4, VCl^3 и VCl^2.

Кроме того, им отвечают разные хлорокиси, высшая соответствует типу $ROCl^3$; $VOCl^3$ летуча и весьма сходна с $POCl^3$. Она отдает водороду часть хлора, образуя при этом $VOCl^2$ и VOCl.

Соли кислот этой группы сходны по типам с солями фосфорной и фосфористой кислот и, подобно им, только щелочные растворимы в воде. Сверх того известны многокислотные соли, напоминающие своим составом и свойствами двухромовые и многовольфрамовые соли.

---

[1] Розе в 1868 г. показал, что при восстановлении NbF^52KF натрием после обработки водой получается сероватый порошок удельного веса 6.3, который он считает за водородистый ниобий NbH. При восстановлении магнием и алюминием он также не получил металлического ниобия, а сплав $NbAl^3$, имеющий удельный вес 4.5.

Пятнадцатая глава

БОР

Если сопоставить элементы с малым весом атома, рассмотренные нами до сих пор, то можно ясно видеть, что в числе их недостает одного элемента между бериллием и углеродом. Действительно, литий и натрий суть представители легких щелочных металлов, имеющие атомный вес 7 и 23, за ними следует бериллий и магний, которых атомные веса равны 9.3 и 24. Атомы первых соединяются с 1 атомом хлора, а вторых с двумя. Атом углерода, вес которого равен 12, соединяется уже с 4 атомами хлора. Очевидно, что для полноты ряда можно ожидать элемента, соединяющегося с 3 паями хлора и имеющего атомный вес более 9 и менее 12. Такой элемент в действительности найден и известен под именем бора. Ему аналогичен во многих отношениях алюминий, атомный вес которого также входит в ряд с другими элементами, как это видно из прилагаемого сопоставления:

Li = 7	Be = 9.3	B = 11	C = 12	N = 14	O = 16	F = 19
Na = 23	Mg = 24	Al = 27.4	Si = 28	P = 31	S = 32	Cl = 35.5

Такое сопоставление, действительно, отвечает не только тому порядку, в котором располагаются элементы по величине их атомного веса, но и отвечает их естественной группировке. Это видно из того, что высшие солеобразные соединения этих элементов с кислородом представляют все большее и большее содержание кислорода, по мере увеличения величины атомного веса. Натрий образует соляной окисел состава Na^2O, а магний — MgO; для параллелизма этот последний выразим формулой Mg^2O^2, чтобы иметь, как для окисла натрия, содержание 2 паев металла, тогда окислы элементов последнего ряда выразятся формулами:

$$Na^2O,\ Mg^2O^2,\ Al^2O^3,\ Si^2O^4,\ P^2O^5,\ S^2O^6,\ Cl^2O^7.$$

Это показывает, что количество кислорода в высших окислах, способных давать соли, изменяется в написанных рядах последовательно от 1 до 7.

Сопоставление состава водородных и хлорных соединений этих элементов приводит к тому же самому заключению:

$NaCl$, $MgCl^2$, $AlCl^3$, $SiCl^4$, PCl^5, „ „

Для серы и хлора таких высших степеней соединения нам уже не известно, но мы видели из всей истории соединения серы, что она способна соединяться как шестиатомный элемент, что и выполнено в WCl^6. Водородные же соединения, как мы знаем, известны только для металлоидов, и они подчиняются обратному порядку, чем для соединений с кислородом и хлором, а именно:

„ „ „ SiH^4, PH^3, SH^2, ClH,

а потому можно предполагать, что бор и алюминий, если будут соединяться с водородом, то в пропорции BH^5 и AlH^5, бериллий и магний — с 6 паями, а щелочные металлы — с 7 паями водорода.

Чтобы еще яснее видеть естественность приведенного сопоставления, постараемся сделать теоретическое заключение о свойствах бора, зная изменения в свойствах при переходе от лития и бериллия к углероду, азоту, кислороду и фтору. Бор, очевидно, должен занимать по своим свойствам в отдельном виде и соединениях промежуточное место, так как его атомный вес и атомный состав его соединений занимает промежуточное место между названными элементами. Литий и бериллий — металлы, углерод металлических свойств не имеет; бор в свободном состоянии является, как углерод, в нескольких видах, составляющих переходные формы свойств от металлов к металлоидам. Атомный объем $Be = 4.5$, $C = 3.5$ (алмаз), объем атома бора промежуточный: $B = 4.1$, как и можно было думать, потому что B составляет переход от Be к C. Это видно в удельных весах: $Be = 2.1$, $B = 2.7$, $C = 3.5$. Так же, хотя и в обратном порядке, изменяются плотности высших их окислов, а именно, плотности $BeO = 3.0$, $B^2O^3 = 1.8$, $CO^2 = 1.0$. Литий и бериллий образуют основные окислы; литий дает энергическую едкую щелочь, бериллий образует основание весьма слабое, следовательно в окисле бора B^2O^3 должно ожидать еще более слабых свойств основания, тем более, что CO^2 и N^2O^5 образуют уже кислотные окислы. И действительно, единственный

известный до сих пор **окисел бора** B^2O^3 **есть скорее ангидрид кислоты,** чем основание, но в нем проявляется и слабый основной характер. Это видно даже в том, что борная кислота, изменяя синий цвет лакмуса в слабо красный, на куркумовую бумажку действует, как щелочь; это служит даже для открытия соединений бора. Соли борной кислоты имеют сами по себе щелочную реакцию, что ясно указывает на слабый кислотный характер борной кислоты; если их смешать в растворе с соляной кислотой, то борная кислота освобождается. Если в такой раствор опустить куркумовую бумажку и потом эту последнюю высушивать, то избыток HCl улетучивается, а борная кислота остается на бумажке и сообщает **куркуме бурое окрашивание,** подобное тому, какое дают щелочи. Борный ангидрид входит в состав многих природных минералов и, что особенно замечательно, при этом входит, большею частью в малых количествах, как изоморфная подмесь, заменяющая не кислоты, а основания, а именно, чаще всего глинозем (Al^2O^3). Это замечается и потому, что по мере прибыли в количестве борного ангидрида в минералах, уменьшается обыкновенно количество содержания в них глинозема. Такая замещаемость оправдывается одинаковостью атомного состава окислов алюминия и бора. Основной характер в окисле натрия яснее выражен, чем в литии, а окисел магния энергичнее, чем окисел бериллия. Так точно окисел алюминия обладает более ясными основными свойствами, чем окисел бора, и окисел алюминия скорее должен быть назван основным, чем кислотным окислом. Мы видели уже в самом начале изложения (ч. I, гл. 7), что деление окислов на основные и кислотные никак не может быть резким, и здесь встречаемся с наиболее убедительными тому примерами: окислы бора и алюминия составляют отличные примеры переходных окислов, близких к самому пределу, разграничивающему эти два разряда химических соединений. Заметим при этом, что над этими примерами ясно видно то влияние, которое оказывает содержание кислорода в окислах на их химический характер: по мере увеличения содержания кислорода окисел приобретает все более и более кислотные свойства и в нем уменьшается основной характер. Соединения углерода и кремния, содержащие еще большее количество кислорода, чем окислы бора и алюминия, представляют уже слабые кислоты, кислоты азота и фосфора более энергичны, чем углерода и кремния, — они содержат более кислорода, а сера и ее аналоги образуют весьма энергические кислоты. Последова-

тельность этого перехода ясно выражается при том порядке распределения элементов, который указан выше и который лежит в основании таблицы элементов, помещенной в начале этого тома.

Если обратим внимание на хлористые соединения, то заметим, что хлористый литий растворим в воде и не летуч, водой не разлагается; хлористые бериллий и магний уже более летучи, и хотя не вполне, но водой разлагаются; хлористые бор и алюминий еще более летучи и водой разлагаемы. Хлористые углерод и кремний, хотя содержат еще более хлора и образованы элементами, еще менее летучими, чем предыдущие, но суть соединения не только жидкие, но и легко летучие. Так и в этом отношении бор и алюминий представляют свойства именно такие, какие можно им приписать, зная положение этих элементов в ряду других, известных уже нам.

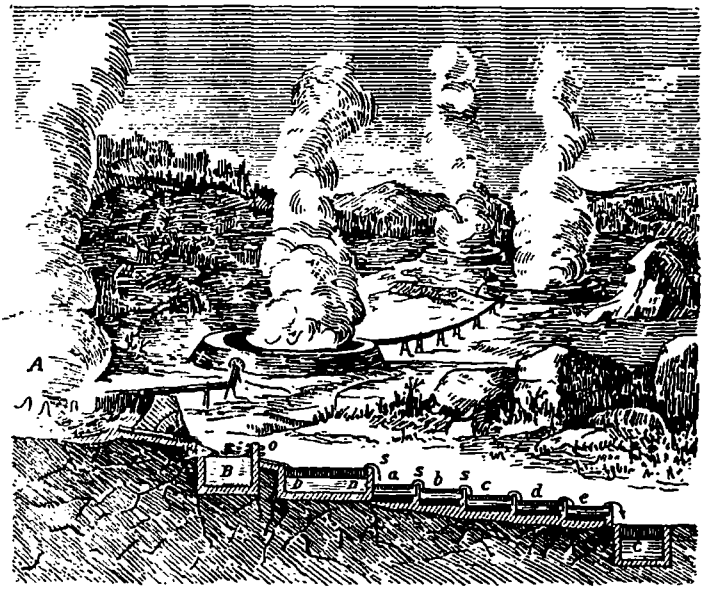
Других форм соединений, кроме RX^3, для бора и алюминия мы и не знаем, оттого нет возможности делать дальнейшие сличения. Так, бор и алюминий не дают других степеней окисления, кроме вышеназванных окислов; можно думать, однако, судя по аналогии, что если бы они образовали окисел состава RO, то это были бы основные окислы, сходные по характеру с окислами бериллия, и еще более слабые по способности к соединениям, потому что углерод образует окисел CO, не обладающий уже вовсе основными свойствами. Азот и фосфор образуют с водородом соединения мало прочные и легко разлагаемые действием жара, а углерод и кремний дают водородистые соединения также весьма непрочные, поэтому неудивительно, что до сих пор не получены соединения бора и алюминия с водородом; они должны быть еще менее прочны, и если образуются, то, вероятно, будут чрезвычайно легко разлагаться на составные элементы.

Таким образом, положение бора и алюминия в ряду других элементов весьма ясно определяется величиной их атомного веса и указывает нам на то, что в этих элементах нельзя ждать новых, резких, нам не известных химических отправлений, оттого-то эти элементы заслуживают некоторого внимания, как переходные члены, но преимущественно в своих наиболее обыкновенных соединениях.

Бор известен был первоначально в виде борнонатровой соли $Na^2B^4O^710H^2O$, или буры, или тинкала, который привозили из Азии, где он встречался в растворе в некоторых озерах Индии и Персии. Впоследствии борную кислоту нашли в воде некоторых минеральных источников и во мно-

гих минералах, хотя в последних она встречается обыкновенно в незначительных количествах, открывается она в них при помощи того окрашивания, которое сообщается пламени спирта, способного растворять свободную борную кислоту; для этого соль, в которой предполагают борную кислоту, смешивают с серной кислотой, нагревают (для того, чтобы удалить следы хлористого водорода, если они есть, потому что он с спиртом дает слабое окрашивание пламени), а потом прибавляют спирта и при нагревании спирт зажигают, при этом спирт с борной кислотой образует особое эфирное вещество, отчасти летучее и горящее красивым **зеленым пламенем.** Даже малейшие следы борной кислоты могут быть открыты этим способом, в особенности когда почти весь спирт сгорит и остаток его, догорая, окрашивается по краям бледным зеленым цветом, если даже было и очень мало борной кислоты. В настоящее время большинство борных соединений получается из нечистой борной кислоты, добываемой в Тоскане из так называемых фумарол. В этих местах из земли выходят горячие водяные пары, смешанные с азотом, сернистым водородом, самым малым количеством борной кислоты, аммиаком и другими подмесями. Борная кислота может содержаться в водяных парах потому, что она с ними отчасти летуча, и если раствор борной кислоты кипятить, то в перегоне всегда будет содержаться некоторое количество этого вещества. Отчего внутри земли образуются такие пары, содержащие борную кислоту, в настоящее время подлинно не известно, но предполагают, что это зависит от содержания на некоторой глубине земли **сернистого бора** B^2S^3 (другие думают — азотистого). Это вещество может быть искусственно получено при накаливании смеси борной кислоты и угля в струе паров сернистого углерода и прямым соединением, при белокалильном жаре, бора с парами серы. Получающееся при этом почти некристаллическое соединение B^2S^3 несколько летуче, имеет неприятный запах и чрезвычайно легко разлагается водой, образуя борную кислоту и сероводород: $B^2S^3 + 3H^2O = B^2O^3 + 3H^2S$. Предполагают, что находящаяся на некоторой глубине залежь сернистого бора приходит в соприкосновение с просачивающейся морской водой, сильно разогревается и дает водяные пары, сернистый водород и борную кислоту; при этом объясняется также и содержание аммиака в парах, потому что морская вода, без сомнения, проходит в глубину чрез трещины с содержанием некоторого количества животных веществ, которые разлагаются от действия жара и выделяют аммиак. Мы привели,

впрочем, такую гипотезу только ради того, чтобы указать хотя некоторую возможность объяснить выделение вышеназванной смеси из трещин земли. Содержание борного ангидрида в парах, выходящих из этих суффионий, как их называют итальянцы, весьма незначительно, а именно менее $^1/_{10}$%, а потому прямое извлечение было бы весьма не экономично; потому-то для испарения воды пользуются тем теплом, которое заключается в извергаемых парах. В названной местности до-



Фиг. 26. Извлечение кислоты из тосканских фумарол.

бывают ежегодно более миллиона килограммов борной кислоты. Для этого поступают таким образом: над трещинами, выделяющими пары, устроены вместилища для воды и в них напускают из близ лежащих источников воду, чрез которую должны проникать пары; при этом они отдают воде всю борную кислоту, содержащуюся в них, и нагревают ее так, что чрез сутки вода даже кипит, но все-таки такая вода представляет очень слабый раствор борной кислоты. Такой раствор спускают в ниже лежащий бассейн и опять насыщают парами, выделяющимися из земли, причем совершается испарение некоторого количества воды и поглощается новое количество борной кислоты, то же происходит в следующем бассейне, так что в нем уже скопляется довольно значительное количество

борной кислоты. Конечно, в полученном растворе будут механические, растворимые и другие подмеси; для очищения требуется испарение и кристаллизация. Этого достигают таким образом, что из последнего резервуара *A* спускают раствор в сосуды *B*, *D* для отстаивания, а потом в ряд сосудов *a*, *b*, *c*, сообщающихся между собою сифонами *s*. В этих последних свинцовых сосудах раствор испаряется действием паров, выходящих также из земли, и раствор здесь достигает до плотности в 10 и 11° Бомэ. Его отстаивают в сосуде *C*, и здесь он охлаждается и кристаллизуется, выделяя, конечно, не вполне чистую, но уже кристаллическую борную кислоту, содержащую обыкновенно не более 20% подмесей. Для очищения такой кислоты ее переводят в натровую соль или буру, которая имеет еще большее практическое применение, чем сама борная кислота, а из чистой буры уже легко приготовляется и чистая борная кислота.

Бура $Na^2B^4O^7$ приготовляется простым действием нечистой борной кислоты на соду, из которой борная кислота выделяет углекислый газ. Для этого в деревянных сосудах, обложенных свинцовыми листами, растворяют 12 частей кристаллической соды в 20 частях воды, пропуская при этом водяной пар для нагревания; вода, получающаяся от сгущения паров, при этом служит также для растворения соды. Когда она растворится, понемногу прибавляют 10 частей борной кислоты, перемешивают и сгущают испарением до того, чтобы раствор показал 20° по Бомэ. Растбору дают отстаиваться и тогда кристаллизуют. Если раствор кристаллизуется при температурах ниже 56°, то он выделяет призматические кристаллы, содержащие 77% буры и имеющие удельный вес 1.7; они имеют состав $Na^2B^4O^710H^2O$. Но если кристаллизация совершается выше 60°, а именно до 80°, то выделяются хорошо образованные сросшиеся между собой октаэдрические кристаллы буры, содержащие 31% воды, удельного веса 1.8 и содержащие $Na^2B^4O^75H^2O$. Природная бура, получающаяся испарением при низких температурах, содержит обыкновенно 10 паев воды. Призматическая бура выветривается на воздухе даже при обыкновенной температуре и только в сыром воздухе сохраняется, тогда как октаэдрическая бура в сухом воздухе остается неизмененной, а во влажном воздухе становится непрозрачной, потому что притягивает влагу, призматическая же в сухом воздухе теряет ее. 100 частей воды при 0° растворяют 2.8 части призматической буры, а при 100°—201.4 часть. Спирт не растворяет буры; при довольно слабом накаливании кристаллическая бура теряет всю содержащуюся в ней воду,

а при дальнейшем нагревании плавится, образуя первоначально мягкую массу, а потом совершенно прозрачную вязкую жидкость, легко прилипающую к металлам; от того в ушке платиновой проволоки небольшое количество сплавленной буры держится весьма хорошо и образует прозрачную стеклообразную пленку, в этом виде она и застывает, что и составляет важнейшее свойство буры, позволяющее применять ее и в химической, и в технической практике; так в химии пользуются ею для определения окрашивания, сообщаемого окислами стеклу. Это основывается на том, что бура способна растворять при сплавлении очень многие окислы и образует тогда стеклообразную массу, окрашенную в характерный цвет, свойственный сплавленным соединениям данного окисла, так, например, окись кобальта сообщает буре синий цвет, окись хрома — зеленый и т. д. Не мало есть и других солей, которые способны растворять при сплавлении окислы, и эти последние образуют также при сплавлении жидкую массу, но они быстро кристаллизуются, тогда как бура даже после растворения небольшого количества окислов образует стекло аморфное и прозрачное даже после охлаждения. Этим свойством буры пользуются при сплавлении металлов, в особенности при спаивании и плавке меди и золота. Мы уже говорили (стр. 182), что для спаивания нужно иметь чистую металлическую поверхность, а сплавленная бура распределяется тонким слоем на металле и мешает ему окисляться; притом если он и окисляется, она растворяет окисел и таким образом сохраняет металлическую поверхность чистою. Бура употребляется сверх того как составная часть некоторых видов стекла, в особенности страз, потому что, входя в состав стекловидных сплавов, она придает им легкоплавкость и устраняет возможность кристаллизации, т. е. мутности охлажденных сплавов. Впрочем, стекла, содержащие буру, не имеют надлежащей прочности, потому что разъедаются кислотами

Если насыщенный и нагретый раствор буры смешать с соляной кислотой, то образуется поваренная соль и **борная кислота** $B(OH)^3 = B^2O^3 3H^2O$; эта последняя при охлаждении кристаллизуется, что и служит легчайшим способом для получения чистой борной кислоты. Если выделившуюся при охлаждении борную кислоту вполне растворить в кипящей воде и охладить, то она получается в весьма чистом виде. Для разложения не следует брать крепкой серной кислоты, потому что кристаллы борной кислоты удерживают некоторое количество серной и не отделяют ее при кристаллизации. Способ получения борной кислоты основывается на том, что при 20° 100 ча-

стей воды растворяют только 4 части борной кислоты, а при 100° — 8.1 части. Кристаллы борной кислоты, выделяющиеся из растворов, содержат BH^3O^3, т. е. представляют как бы нормальный гидрат борной кислоты, отвечающий хлористому бору BCl^3, в котором 3 пая хлора заменены тремя водными остатками, но эта вода весьма легко выделяется из гидрата. При 100° теряется половина воды, а при дальнейшем нагревании — и остальная вода, причем масса плавится и вспучивается. После такой потери остается бесцветная сплавленная жидкость, застывающая в стеклообразную совершенно прозрачную массу, притягивающую из воздуха влажность и тогда мутнеющую. **Борный ангидрид** B^2O^3 имеет удельный вес 1.8, а гидрат — 1.43. Раствор борной кислоты имеет слабый кислый вкус, и она основания не насыщает. Только щелочные соли борной кислоты в воде растворимы; соли других оснований в воде не растворимы, но растворяются во всех почти кислотах, что зависит от легкой разлагаемости кислотных солей в водяном растворе. Впрочем, и растворы самой борной кислоты растворяют многие нерастворимые соли борной кислоты, что указывает на образование сложных солей вроде метавольфрамовых. Весьма важное обстоятельство для характеристики бора составляет то, что нормальные соли борной кислоты, отвечающие гидрату H^3BO^3, не известны, т. е. должно быть, непостоянны и потому разлагаются. Не известны также соли вида HBO^2. Обыкновенные соли соответствуют буре, т. е. отвечают гидрату $H^2B^4O^7$, а этот последний можно представить себе, как аналог нордгаузенской кислоты $4H^3BO^3 - 5H^2O = B^2O^32HBO^2$. Мы здесь встречаемся с такими фактами, какие видели для угольной, молибденовой, вольфрамовой, фосфорной, хромовой и других слабых кислот и что особенно резко развито в кремневой кислоте, как мы вскоре увидим. Эти факты показывают, что солеобразные соединения образуются при разнообразных отношениях оснований к кислотам, и нет повода думать, как предполагают нередко, что каждая из таких форм отвечает особенному видоизменению кислоты, тогда нужно было бы представить себе, что существует несколько видоизменений и серной, и угольной, и других кислот, так как эти последние также дают соли с различным отношением ангидрида и оснований между собою; пример хромовых солей, для которых известны K^2CrO^4, $K^2Cr^2O^7$, $K^2Cr^3O^{10}$, довольно ясно подтверждает отсутствие таких видоизменений, потому что самый вид солей и сравнение их свойств со свойствами свободного хромового ангидрида показывает явственно, что в этих солях заключается тот же самый ангидрид, только

в разных пропорциях. Самое стремление отыскивать в солях разного типа, отвечающих одной и той же кислоте, особые видоизменения можно сравнить с желанием видеть разные формы углерода в различных углеродистых водородах и разные виды меди в солях закиси и окиси ее.

Если борная кислота в водяных растворах оказывается чрезвычайно слабой, мало энергической, легко вытесняемой из своих солей другими кислотами, то в безводном состоянии, как ангидрид, она представляет свойства энергического кислотного окисла, потому что **вытесняет ангидриды других кислот**. Это зависит, конечно, не от того, что при этом кислота меняется, приобретает новые химические свойства, а просто от того обстоятельства, что ангидриды большинства кислот летучи гораздо более, чем борный ангидрид, и потому соли многих кислот, даже серной кислоты, разлагаются при сплавлении с борным ангидридом. Если сплавлять едкий натр с борным ангидридом, то B^2O^3 вытесняет $3H^2O$, при сплавлении с едким кали — $2H^2O$. В первом случае образуется соль состава, отвечающего нормальным гидратам Na^3BO^3, а во втором — соль состава K^2HBO^3, или $K^4B^2O^5$, т. е. во всяком случае, образуется соль с бо́льшим содержанием основания, чем в водяных растворах. Этой способностью борного ангидрида образовать высшие степени соединения с основными окислами объясняется и способность сплавленной буры растворять металлические окислы при сплавлении, а также и свойство борной кислоты с металлическими окислами давать в разнообразных пропорциях стеклообразные сплавы. Должно заметить, что все почти соли борной кислоты сплавляются в жару в стеклянные массы, окрашенные в различные цвета для многих окислов, оттого борная кислота употребляется, как и бура, в виде плавня во многих случаях для растворения металлических окислов. Металлические окислы, как мы знаем уже, редко плавятся в жару; от подмеси борной кислоты они становятся легкоплавкими, образуя соли борной кислоты, и этим пользуются иногда в химической практике и технике. Заметим, например, следующие опыты Эбельмена над получением искусственных кристаллических драгоценных камней посредством борного ангидрида. Борный ангидрид, хотя и трудно, но все-таки улетучивается в сильном жару, и потому, если он растворит окисел, из такого раствора можно удалить часть борного ангидрида продолжительным накаливанием в сильном жару; при этом окисел, бывший в растворе, выделяется в кристаллическом виде и нередко в таких точно формах и в довольно значительных кристаллах, какие встречаются в природе; так, например, полу-

чены кристаллы глинозема, который сам по себе трудно плавится, а между тем в борной кислоте растворяется и может выделяться в природной ромбоэдрической форме; так Эбельмен получил и шпинель, т. е. соединение окиси магния и алюминия, встречающееся в природе, сплавив первоначально эти окислы с борным ангидридом, и потом испаряя последний. При этом борный ангидрид при высокой температуре действует растворяющим образом, а потом растворенное выделяется в кристаллах, действуя при этом, как вода, на многие другие тела. Из этого и других фактов видно, что борный ангидрид, как и вода, скорее всего должен быть сочтен за промежуточный окисел, способный соединяться, между прочим, и с основными окислами. Не мешает заметить, что основание, например Al^2O^3, соединенное с H^2O, часто не считают солью, а соединенное с B^2O^3 называют солью. Оба рода соединений одинаково не прочны, одинаково в воде не растворимы, почти вся разность их только в том, что B^2O^3 — окисел менее летучий, чем H^2O.

В технике борная кислота сама по себе употребляется в небольших количествах, преимущественно для пропитывания светильни стеариновых свеч; это основано на том, что в светильне, сделанной из бумажной пряжи, находится зола, которая сама по себе не плавится, а от подмеси борной кислоты она приобретает способность легко плавиться и падает в то время, когда светильня, обгоревши, нагибается вбок. Сплавленная с борной кислотой зола занимает столь малое место, что образование подобного сплава не препятствует горению свечи.

Борный ангидрид служит средством для приготовления большинства других соединений бора. Свободный **бор** получен в первый раз Гей-Люссаком, Тенаром и Дэви, когда они получили щелочные металлы, потому что борный ангидрид, сплавленный с натрием, отдает этому последнему кислород и дает свободный бор, который при этом выделяется в форме аморфного порошка, похожего на уголь. Лучший способ для приготовления такого **аморфного бора** состоит в том, что смешивают 100 частей измельченного борного ангидрида с 50 частями натрия в мелких кусках, такую смесь бросают в сильно накаленный чугунный тигель и покрывают слоем накаленной поваренной соли и крышкой; реакция быстро совершается, массу перемешивают железным прутом и выливают прямо в воду, содержащую соляную кислоту; при этом образуется, конечно, борнонатровая соль, которая соляной кислотой растворяется вместе с поваренной солью, а бор в виде нераство-

римого порошка остается на дне; его промывают водой и сушат при обыкновенной температуре; он имеет бурый цвет, его считают многие растворимым в воде, потому что он сообщает этой последней свой желтоватый цвет; на воздухе при обыкновенной температуре он в сухом виде не изменяется, но при накаливании загорается, причем соединяется не только с кислородом, но и с азотом воздуха; впрочем, такое горение никогда не бывает полно, потому что борная кислота, образующаяся с поверхности, прикрывает остальную массу бора от соединения с кислородом. Кислоты, даже серная и фосфорная, особенно при нагревании, легко окисляют аморфный бор, превращая его в борную кислоту, и щелочи оказывают то же действие; в последнем случае выделяется водород, бор разлагает и водяные пары при накаливании, также с выделением водорода. Аморфный бор соединяется так же легко и прямо при накаливании с металлами, серой, хлором и азотом. Хлористые и сернистые соединения мы вслед за тем опишем.

Аморфный бор при сплавлении растворяется в некоторых металлах подобно углю. В особенности замечательна способность сплавленного **алюминия растворять бор** в значительном количестве; при охлаждении такого раствора бор выделяется в кристаллическом виде, и свойства его тогда весьма замечательны. Для получения кристаллического бора в тигель набивают порошкообразный бор и кладут некоторое количество алюминия, а такой тигель для предохранения от окисления ставят в другой и промежуток засыпают угольным порошком, а крышку этого последнего плотно примазывают, затем все это нагревают в продолжение двух часов в сильном горне при температуре плавления никкеля. После охлаждения на поверхности алюминия замечаются кристаллы бора, которые легко могут быть отделены растворением алюминия в соляной кислоте, которая не действует на кристаллический бор. Вместе с этим последним получаются также и шестигранные пластинки бора, содержащего алюминий и сходные с графитом, а также и аморфный бор. Доступ воздуха при этом опыте должен быть тщательно устранен, потому особенно, что даже азот воздуха при сильном накаливании соединяется с бором. Кристаллический бор имеет удельный вес 2.68, иногда прозрачен, большею частью окрашен в темнобурый цвет; он, впрочем, не совершенно чист, содержит около 4% углерода и до 7% алюминия, так что его нельзя считать химически чистым. Но тем не менее весьма замечательны свойства этого **кристаллического** вещества, полученного Велером и Девиллем. Он ближе всего напоминает **свойства** алмаза; действительно, эти

кристаллы имеют блеск и большую способность лучепреломления, свойственного только алмазу, их твердость может соперничать только с этим последним. Порошок их шлифует даже алмаз и чертит, как алмаз, корунд и са[п]фир. Кристаллический бор гораздо постояннее относительно химических деятелей, чем аморфный. Здесь не мешает обратить внимание на то сходство кристаллического бора с алмазом, о котором выше упомянуто, тем более, что аморфный бор чрезвычайно напоминает некоторые свойства угля, так что между углем и бором в свободном виде существует некоторая близость, которая оправдывается и тем близким положением в системе, которое свойственно этим обоим простым телам, о чем мы говорили в начале этой главы.

Из прочих соединений бора наиболее замечательны соединения с азотом и галоидами. Аморфный бор, как сказано выше, соединяется при накаливании непосредственно с азотом. Весьма замечателен опыт горения бора в окиси азота. Если в стеклянной трубке при краснокалильном жаре накаливать аморфный бор и пропускать окись азота, то происходит соединение с отделением большого количества тепла. В остатке заключена смесь **азотистого бора** и борного ангидрида $5B + 3NO = B^2O^3 + 3BN$. Если остаток обработать азотной кислотой, то борный ангидрид растворяется, а азотистый бор остается нерастворенный. В первый раз это вещество было получено при накаливании борной кислоты с синеродистым калием и другими синеродистыми соединениями. Проще он получается при накаливании безводной буры с такой же желтой солью или прямо буры с нашатырем; для этого смешивают, как можно тщательнее, 1 часть сплавленной буры с 2 частями сухого нашатыря и эту смесь накаливают в платиновом тигле; получается пористая масса, которая после измельчения и обработки водой и соляной кислотой выделяет азотистый бор BN в виде белого порошка, весьма легкого, иногда отчасти кристаллического, оставляющего ощущение жирного тела, подобно тальку. Даже в таком жару, при котором плавится никкель, азотистый бор и не плавится, и не изменяется. Вообще он замечателен большим постоянством относительно химических деятелей. Азотная и соляная кислота, так же как и щелочные растворы, а также водород и хлор при накаливании на него не действуют. При сплавлении же с едким кали он выделяет NH^3 и при накаливании в водяных парах также образует аммиак $2BN + 3H^2O = B^2O^3 + 2NH^3$. При сплавлении с поташом он образует синеродистокалиевую соль $BN + K^2CO^3 = KBO^2 + KCNO$.

Не менее замечательно соединение бора с фтором — фтористый бор BF^3; оно происходит весьма легко и во множестве случаев, когда борные и фторные соединения встречаются вместе при накаливании некоторых из борофторных соединений, которые находятся и в природе. Если фтористый кальций накаливать с борным ангидридом, образуется борноизвестковая соль и фтористый бор, а последний, как газ, улетучивается: $2B^2O^3 + 3CaF^2 = 2BF^3 + Ca^3B^2O^6$. При этом борноизвестковая соль удерживает, однако, некоторое количество фтористого кальция. Свойство борной кислоты реагировать с фтористым водородом и образовать тот же самый газообразный фтористый бор служит, между прочим, для того, чтобы удалить борную кислоту при исследовании веществ, содержащих это соединение; так, при химическом анализе каменистых веществ присутствие борной кислоты препятствует ходу многих разложений; вследствие того, что образуются соли борной кислоты, потому часто бывает полезно предварительно удалить борную кислоту для облегчения операции. При этом просто нагревают исследуемое соединение с фтористоводородной кислотой, причем образуется из борной кислоты и фтористого водорода газообразный фтористый бор: $B^2O^3 + 6HF = 3H^2O + 2BF^3$. Последнее выделение бора при этом совершается только при накаливании остатка по той причине, что предварительно образуются более сложные борофторные соединения вроде тех, которые встречаются и в природе. Предыдущие способы образования фтористого бора не представляют удобства для его получения. Удобнее всего приготовлять фтористый бор прямым смешением фтористого кальция с борным ангидридом и нагреванием этой смеси с серной кислотой: реакция, происходящая при этом, весьма понятна:

$$3CaF^2 + B^2O^3 + 3H^2SO^4 = 3CaSO^4 + 3H^2O + 2BF^3.$$

Должно при этом заметить, однако, что кремневый ангидрид реагирует точно так, как и борный, и дает фтористый кремний также газообразный, как и фтористый бор, а потому для получения чистого фтористого бора следует брать вещества, не содержащие кремнезема; разложение потому следует производить не в стеклянных приборах, содержащих кремнезем, а лучше производить в свинцовых или платиновых сосудах. Фтористый бор сам по себе стекло не разъедает, но освобождающаяся в реакции плавиковая кислота может вводить в реакцию часть кремнезема. Фтористый бор должно собирать над ртутью, потому что вода на него действует, как увидим далее. Это есть бесцветный газ, образующий в прикосновении

с влажным воздухом белый дым, происходящий от соединения фтористого бора с водою. Фтористый бор сгущается в жидкость при температуре, полученной испарением жидкой угольной кислоты, что и согласно с громадной растворимостью этого газа в воде. Один объем воды растворяет до 700 объемов этого газа, причем получается жидкость, имеющая удельный вес 1.77. Насыщенный раствор сперва выделяет фтористый бор, затем перегоняется без изменения состава; как самый газ, так и раствор его в воде представляет вещество весьма едкое и уподобляется в этом отношении серной кислоте как по отношению к органическим веществам, которые им обугливаются, так и по отношению к весьма сильной кислой реакции, свойственной раствору этого газа в воде. Способность самого фтористого бора обугливать органические вещества зависит от того, что он отнимает от них воду и, следовательно, действует, как серная кислота.

Действие фтористого бора на воду весьма замечательно; фтористый бор есть фторангидрид кислоты; следовало бы ожидать, что при действии воды на фтористый бор будут получаться борная и фтористоводородная кислоты; хлористый бор так и реагирует, но во фтористом боре, как и во многих других летучих фтористых соединениях, замечается та особенность; что образующийся фтористый водород не отделяется от происшедшей борной кислоты или отделяется только отчасти. Это видно, между прочим, из того, что раствор фтористого бора в воде не разъедает стекло, тогда как если бы образовалась плавиковая кислота, раствор действовал бы на стекло, но этого в действительности не замечается; кроме того, при перегонке можно было бы отделить фтористый водород от борной кислоты, и эти вещества не действовали бы друг на друга. Очевидно, что в полученном растворе находится особое соединение фтористого бора с водою; это соединение не разлагается перегонкой и носит название фтороборной кислоты. Ее можно проще всего получить, смешивая растворы плавиковой и борной кислот и растворяя борный ангидрид в растворе плавиковой кислоты. Летучесть **фтороборной кислоты**, впрочем, весьма слаба, так что ее можно сгущать и удалить из нее избыток воды, если таковой находится; таким образом легко сгустить слабую кислоту до удельного веса 1.58. В этом последнем случае в остатке содержится $B^2O^36HF2H^2O$, та кислота, которая перегоняется без изменения, содержит 1 паем воды меньше, т. е. $B^2O^36HFH^2O$. Нельзя, впрочем, думать, чтобы эти элементы были в какой-нибудь раздельности, и очень вероятно, что фтористый водород в этом случае играет

роль воды, соединенной с борным ангидридом, так что оба вещества (B^2O^3 и HF) образуют здесь одно целое, имеющее свойства энергической кислоты; все паи водорода в борофторной кислоте способны легко замещаться металлами, и она насыщает энергические основания. Если бы борофторная кислота была простая смесь борной кислоты и фтористого водорода, то при таком насыщении произошло бы распадение, и получилась бы смесь солей борной и фтористоводородной кислот, но в действительности даже и в слабых растворах разделения не происходит и образуются борофторные соли. Образование таких солей происходит также и при простом смешении раствора солей борной кислоты с раствором фтористых металлов. Состав солей борофторной кислоты $B^2M^8F^6O^4$ показывает, что вода входит и в состав самой кислоты, но можно думать также, что кислота есть $BH^4F^3O^2$ и соли составлены по типу двойных солей, как $BMO^2 3MF$, потому что нам не известен гидрат состава $B^2H^8O^7$. Сравнивая с составом буры $Na^2B^4O^7$, видим, однако, что в обоих случаях находится 7 [паев] кислорода (или $F^6 + O^4$, что и $= O^7$), соединенных или с M^2B^4, или с B^2M^8, а сумма этих веществ эквивалентна с H^{14}, потому что B эквивалентен H^3.

Если фтористый бор растворить в большом количестве воды или разбавить $BH^4F^3O^2$ водою, то при охлаждении полученный раствор выделяет борную кислоту, но не всю, а только часть, оставляя в растворе другую борофторную кислоту, называемую обыкновенно **борофтористоводородною кислотою**; состав этой последней — $HFBF^3$, т. е. она представляет прямое соединение фтористого бора с фтористым водородом и есть кислота одноосновная. Образование ее понятно из уравнения $4BF^3 + 2H^2O = HBO^2 + 3HBF^4$; первая формула выражает простейшим образом состав гидрата борной кислоты ($B^2O^3 + H^2O = 2HBO^2$), и очевидно, что фтороборная кислота есть не что иное, как тот простейший гидрат бора, в котором 2 пая кислорода заменены 4 паями фтора. Рассматривая в этом смысле вышеупомянутую фтороборную кислоту, должно думать, что эта последняя есть гидрат $B^2H^8O^7$, в котором 3 пая кислорода заменены 6 паями фтора. Указанный тотчас гидрат отвечает, однако, неизвестным солям борной кислоты, а потому его существование еще сомнительно. Во всяком случае, борофтористоводородная кислота отвечает, как и фтороборная кислота, своим солям, а именно, содержит пай одноатомных металлов, таких, например, как калий. При испарении раствора HBF^4 выделяется плавиковая кислота и остается борофторная кислота $2HBF^4 + 4H^2O = B^2H^8O^4F^6 + 2HF$. Вследствие такого

разложения борофтористоводородная кислота в сгущенном состоянии разъедает стекло, и понятно, что от прибавления борной кислоты происходит нацело борофторная кислота. Обратный переход этой последней в борофтористоводородную кислоту совершается, конечно, действием избытка воды, так что от избытка воды борофторная кислота дает борофтористоводородную кислоту и борную кислоту: $2B^2H^8O^4F^6 = 3BHF^4 + BH^3O^3 + 5H^2O$. Таким образом мы имеем переход фтороборной кислоты (при действии воды) во фтористобороводородную кислоту и обратно (при испарении), т. е. пример обратных реакций. Он тем замечателен, что первое превращение требует, в действительности, избытка воды, а по уравнению реакции оказывается образование воды (последнее уравнение), а при переходе HBF^4 в $H^4BF^3O^2$, повидимому, в реакцию входит вода, тогда как в действительности эта реакция совершается при потере воды. Этим примером очень ясно, по моему мнению, доказывается несостоятельность суждения о реакциях, при которых упускается из виду так называемая растворяющая и кристаллизационная вода. Очевидно, что в предшествующих уравнениях упущена из виду именно эта вода, определяющая вид изменений. Это и другие отношения фтористого бора к воде и фтористому водороду заслуживают более подробного изучения.

Хлористый водород, или соляная кислота, не соединяется с борной кислотой и не действует на нее как фтористый водород, так что смесь растворов этих кислот разлагается простым нагреванием. Но бор прямо соединяется с хлором, при накаливании образуя **хлористый бор**: BCl^3, причем бор загорается и получается газ, в охладительной смеси сгущающийся в жидкость, кипящую при $+17°$ и отдающую ртути избыток хлора, который она может содержать; удельный вес этой жидкости при 12° равен 1.35. Хлористый бор может быть получен непосредственно из борной кислоты путем единовременного действия угля и хлора при возвышенной температуре на борный ангидрид. Этот косвенный путь подобен тому, которым получаются хлористые соединения хрома, кремния и многих других элементов, трудно восстановляемых. Здесь, как и в других случаях, требуется весьма тесное смешение угля с борным ангидридом, и такую смесь должно сильно накаливать в фарфоровой трубке, пропуская совершенно сухой хлористый газ; реакция весьма простая: $B^2O^3 + 3C + 3Cl^2 = 2BCl^3 + 3CO$. Густавсон получил его легче всего действием PCl^5 на B^2O^3 в запаянной трубке при 200°.

Хлористый бор реагирует вполне, как хлорангидрид кислоты. Он имеет пронзительный запах и с водой разлагается, образуя борную кислоту, оттого на воздухе дымит. Подобное же соединение, кипящее при 90°, образует бор с бромом: BBr^3. Плотность паров фтористого, хлористого и бромистого бора показывает, что эти вещества содержат в своей частице 3 атома галоида, т. е. что бор есть элемент трехатомный, если водород одноатомен, а углерод четырехатомен; в этом смысле нормальная борная кислота должна иметь состав $B(OH)^3$, и мы видели, что кристаллическая борная кислота действительно имеет этот состав, но солей, отвечающих этому нормальному гидрату борной кислоты, не известно, т. е. значит, в этой борной кислоте не все паи водорода способны замещаться металлами, а именно, повидимому, не более 2 паев из всех заключающихся здесь 3 паев водорода. Но даже и соли, содержащие еще меньшее количество металлов, имеют щелочную реакцию, что ясно указывает на весьма слабые кислотные свойства борной кислоты.

Выводы. Бор по атомному весу ($B = 11$), по формуле и свойствам своей единственной окиси B^2O^3, по другим свойствам своих соединений и в свободном состоянии составляет переход от Li, Be к C, N.

Встречается в окисленном виде в некоторых минералах и выделяется с парами воды из тосканских фумарол, а в виде буры находится в некоторых озерах.

Борный гидрат $B(OH)^3$ растворим в воде, имеет свойство давать с основаниями соли, но реагирует на куркуму, как щелочь, при накаливании теряет воду, образуя стеклянный, в сильном жару летучий ангидрид B^2O^3, способный при сплавлении растворять многие окиси и давать стекловидные сплавы.

Соли борной кислоты относятся во многих отношениях подобно солям фосфорной кислоты.

Из них самая употребимая есть бура $Na^2B^4O^7$, соединяющаяся с 5 и 10 H^2O.

Хлористый бор BCl^3 есть газ, легко сгущаемый в жидкость, обладающий характером кислотных хлорангидридов, получаемый действием хлора Cl на смесь угля [c]B^2O^3 и действием PCl^5 на B^2O^3.

Фтористый бор BF^3 есть газ, образуемый $B^2O^3 + 6HF$, водой разлагается не вполне, потому что HF с BF^3 и борной кислотой дает борнофтористые кислоты, которым отвечают соли, например KBF^4.

Подобные соли и борный ангидрид с Na дают аморфный, порошковатый бор, который при накаливании с Al при охлаждении выделяется в прозрачных, подобных алмазу, кристаллах.

Шестнадцатая глава

АЛЮМИНИЙ, ИЛИ ГЛИНИЙ

Алюминий, или металл квасцов (alumen), называется иначе глинием, потому что находится в глине. **Глина**, столь распространенное всюду землистое вещество, известное каждому, есть нерастворимый остаток, получившийся после действия воды, содержащей углекислоту, на многие горные породы, в особенности на полевые шпаты, в них заключающиеся. Полевой шпат есть соединение, содержащее кали, натр, глинозем, кремнезем. Подобных ему соединений очень много. Полевой шпат изменяется действием воды, содержащей углекислоту, таким образом, что в воду переходит вся щелочь, т. е. кали, натр и часть кремнезема как вещества растворимые и уносимые водой, а на том месте, где происходило такое растворение, остается глинозем в соединении с частью кремнезема и с водою. Это и составляет первоначальный способ образования глины в ее первобытных месторождениях, среди каменистых пород, по трещинам которых просачивалась атмосферная вода и вымывались минералы, легко подвергающиеся ее действию. Такие первобытные залежи нередко содержат белую чистую глину, называемую **каолином**, или **фарфоровой глиной**. Но подобные месторождения глины составляют значительную редкость, потому что и условия такого рода, конечно, встречаются редко. Действуя химически на горные породы, вода в то же время и механически разрушает их, и потому она уносит с собою мелкие остатки разрушения; глина легче всего подвергается такому действию воды по той причине, что она составляет зерна или крупинки чрезвычайно малой величины, не имеющие видимого кристаллического сложения и легко висящие в воде, т. е. образующие в ней муть. Мутная текучая вода

горных источников содержит обыкновенно висящие в ней частицы глины, происходившие от вышеупомянутого соединенного химического и механического действия воды на минералы, в горных породах заключающиеся. Вместе с этими мельчайшими частицами глины водой несутся и более крупные части, на которые вода не может действовать, как, например, осколки некоторых горных пород, кремнеземистые, кварцовые и тому подобные вещества. Они сперва были связаны между собою теми минералами, которые дают глину. Когда вода подействовала на эти связующие минералы, получается рыхлая масса, на которую вода действует весьма легко механически и уносит с собою мелкие частицы, разорванные таким образом. Мутная вода, в которой висят частицы глины, несется реками и отлагается в затишьях рек, в озерах, морях и океанах. При этом первоначально осаждаются крупные частицы, образующие песок и тому подобные сыпучие породы, а глина, вследствие своей мелкости, несется далее и отлагается только в спокойных частях моря. Такие изменения горных пород и такие выделения песку и глины совершались в миллионы лет жизни земли и дали повод к образованию огромных толщ морских осадков этого рода. Морское или вообще водное происхождение той глины, которая ныне встречается на поверхности земли, доказывается не только наслоением, свойственным таким осадкам и показывающим выделение их из воды, но также и содержимыми в этих пластах остатками морских животных и растений в виде раковин, отпечатков растений, костей рыб, и т. п. И ныне, конечно, совершаются подобные же отложения в морях и океанах, а также и по берегам рек; ил, отлагающийся при наводнениях больших рек, имеет подобное же происхождение, только здесь уже, нередко, частицы глины, отложенные в одном месте, относятся водяным течением на другое место, а не происходит непосредственно из каменных кремнистых горных пород, как это было первоначально. Таким образом, должно различать первобытные и второстепенные месторождения глины: одни виды находятся среди каменистых горных пород, другие — или на поверхности земли, или прикрытые различными другими слоями. Местами такие глиняные осадки претерпевали, вследствие долгого лежания под водой, а, может быть, отчасти, вследствие случайных нагреваний, которым они могли подвергаться, уплотнение и образовали каменистые массы, известные под названием глинистых сланцев, или шиферов, образующих так называемую метаморфизованную глину.

Из понятия о глине должно быть уже ясно, что химически чистого однородного вещества такие осадки представить не могут. Всякие случайные нерастворимые подмеси, а в особенности подмесь песка, т. е. осколков горных пород, всегда в большем или меньшем количестве, в более или менее крупных частях сопровождает глиняные месторождения. Но есть возможность значительно очистить глину от этих подмесей вследствие того, что эти последние произошли механическим отделением, тогда как глина образовалась как остаток химического изменения каменистых пород. Потому глиняные частицы несравненно мельче, чем частицы подмешанного к ней песку и других осколков горных пород. Эта разность в величине крупинок заставляет глину висеть долее в воде при взбалтывании в ней, чем более крупные частицы песку. Если глину разболтать в воде, а в особенности предварительно разварить в ней и потом дать отсесть первым частям, то слитая мутная вода даст осадок гораздо более чистой глины, чем первоначально. Этим пользуются при очищении каолина, назначенного для выработки лучших сортов глиняных изделий, фаянса, фарфора и т. п. Для этого просто в чанах замешивают глину с водою и после тщательного перемешивания и распределения массы во всей воде дают отсесть первым крупным частям, а мутную воду затем сливают в новые чаны и там дают отстаиваться. Подобный же прием употребляется при исследовании землистых веществ для определения состава почвы и земли, покрывающей поверхность и образованной чрез смешение различных попавших в нее и оставшихся на ней после вымывания частиц. В обыкновенной земле, или **почве**, всегда содержится смесь, преимущественно, двух главных веществ, песка и глины. Известняк и остатки растений составляют другие, в меньшем количестве находящиеся в почвах составные части. Известняк растворяется в слабой кислоте; ни глина, ни песок этим способом не переходят в раствор, а потому известняк легко удалить при исследованиях почвы. Глину же от песка разъединяют процессом, подобным предыдущему и называемым отмучиванием.

Отмучивание основано на разности в диаметре частиц глины и песка. По плотности эти частицы мало разнятся между собою, а потому струя воды известной быстроты может уносить только частицы известного диаметра, тогда как частицы большего диаметра не могут увлекаться ею, что основывается на том сопротивлении падению, которое оказывает вода. Это сопротивление прямо пропорционально поверхности (представляющей сопротивление падению) частиц и обратно пропорционально их весу. Мелкие частицы мало весят и представляют сравнительно значительную

поверхность, а потому дольше висят в воде, долее, труднее падают в воде, тяжелые частицы, хотя и малых размеров, падают скорее, а уносятся водою труднее, чем более легкие, — так, золото и другие тяжелые руды вымывают из песка и глины и в остатке получают крупные части и тяжелые частицы. Но при данном размере и плотности частей, очевидно, ток воды некоторой быстроты не может еще уносить с собою частиц определенного диаметра и плотности, а при увеличении быстроты тока воды настает и такая скорость, при которой частицы уже уносятся водою.[1] Чтобы иметь возможность точным образом изменить быстроту тока воды, устраивают цилиндр, в который кладут землю, назначенную для отмучивания, и в коническое дно такого цилиндра приводят воду. Смотря по количеству воды, протекающей в единицу времени, в сосуде будет различная быстрота поднятия воды, а следовательно, с вытекающей чрез верхний край сосуда водою будут уноситься и частицы разной крупности. Прямой опыт показал, что при быстроте тока воды, равной 0.1 мм в секунду, уносятся частицы, имеющие в диаметре не более 0.0075 мм, т. е. только самые мельчайшие, при быстроте $v = 0.2$ мм диаметр $d = 0.011$ мм, при $v = 0.3$ мм $d = 0.0146$, при $v = 0.4$ мм $d = 0.017$ мм, при быстроте 0.5 мм диаметр $= 0.02$, при $v = 1$ мм $d = 0.03$, при $v = 4$ $d = 0.07$, при $v = 10$ $d = 0.137$, при $v = 12$ $d = 0.15$ мм; а потому, если ток воды не будет превышать одну из указанных быстрот, в унесенной или отмученной воде будут только частицы меньшего противу указанного диаметра. Песок и другие осколки, подмешанные к глине, будут тогда оставаться в сосуде, но и они могут быть разделены по крупности своих частиц в том же самом приборе, потому что, увеличивая скорость притока воды, можно достичь того, что и частицы разной крупности будут отмучиваться водою. Собирая мельчайшие части, полученные при отмучивании, считают их за глину, хотя не одна глина, но и другие породы могут также быть случайно в виде очень мелких частичек. Впрочем, это замечается очень редко, и, действительно, мельчайшая муть, выделенная из всякой глины, представляет такой же состав, как и чистейшие сорты каолина, конечно, если не принять в соображение тех органических подмесей, которые при обработке почвы преимущественно скопляются в глинистых частях.

Отношение между глиной и песком в почвах, служащих для обработки под растения, чрезвычайно важно уже потому, что почва, богатая глиною, плотнее, тяжелее, легче ссыхается от жара, дает трещины, может быть обрабатываема только при средней степени влажности, ни в мокрую, ни в сухую погоду не поддается пахотным орудиям, тогда как почва, богатая песком, рыхла, рассыпчата, легко выделяет из себя проникающую ее влагу, скоро высыхает, но обрабатывается сравнительно легче. Понятно, что для цели обработки ни та, ни другая почва в чистом виде не будет удобна. Ни сыпучие пески, ни чистая глина не могут считаться хорошими культурными почвами. Да, впрочем, такие почвы и встречаются редко, в большинстве случаев имеются некоторые смешения глины и песку, и по относительному их количеству отличают сорты почвы, как более или менее легкие. Легкие почвы скоро высыхают, но зато легко обрабатываются, рассыпчаты во все времена года. Тяжелые почвы, т. е. глинистые, связаны в мокрое время, мало проникаются воздухом, заплывают, мажутся, а в сухое время становятся каменисто-плотными, но зато в них удержи-

---

[1] Точные приборы для наблюдения и теория этого рода явлений даны Шене в его статье, помещенной в бюллетенях Московского общества испытателей природы за 1867 г.

вается долго влага, а потому такие почвы более благоприятствуют развитию растений в сухое время, наставшее после дождей. С другой стороны, различие в содержании глины и песку в почве имеет значение чисто химическое. Песок легко проникается воздухом, потому что его частицы неплотно прилегают друг к другу, между ними остается много промежутков. Оттого в песчаных почвах разрушение всех веществ, взятых для удобрения, растворение и переход их при содействии воздуха в форму, усвояемую растениями, совершается весьма легко. Но, с другой стороны, такие почвы не задерживают питательных начал, заключающихся в них, а также и воды, столь необходимой для питания при посредстве корней. Растворы питательных веществ, содержащие, например, азотистые, известковые, фосфорные и тому подобные соли, пропущенные чрез песок, оставляют в нем только смачивающие поверхность части раствора; стоит промыть затем такой песок чистою водою, и эти прилипшие части раствора смоются водою. Не такова глина. Если чрез ее слой пропустить вышеназванные растворы, то прилипание питательных веществ этих растворов будет весьма велико, конечно вследствие огромной поверхности, которую имеют мельчайшие частички глины. Но этого мало. Растворенные в воде питательные начала особым образом удерживаются частицами глины, так что вода, пропущенная чрез слой глины, отдает этой последней бо́льшую часть своих растворенных веществ и, протекая слой глины, содержит уже меньшее количество растворенных веществ, чем до проникновения чрез глину. Если потому эту глину промывать водою, то нужна огромная масса воды, чтобы отмыть от глиняных частичек эти поглощенные ею из раствора вещества. Потому и говорят, что **поглощающая способность** глины весьма велика сравнительно с песком; это имеет громадное значение в экономии природы. Различные растворы, попадающие с атмосферною водою на слой глины, отдают этой последней кали, известь, фосфорную кислоту и тому подобные питательные начала, необходимые для растений. Эти же начала, происшедшие чрез разрушение или изменение удобрительных начал, переходя в раствор, остаются в глинистой почве, а не уносятся водою, как из песчаной почвы. Но затем, вследствие плотности глины, разрушение удобрительных веществ органического происхождения при содействии воздуха совершается в глине гораздо медленнее, чем в песке. Оттого-то навоз и тому подобные удобрения, которые могут действовать только подвергшись изменению под влиянием воздуха, быстрее действуют на песчаной почве, чем на глинистой, но зато на последней дольше, чем на первой. В глинистой почве сохраняются с упорством находящиеся в ней питательные для растений вещества, тогда как из песчаной почвы они легко вымываются водою. Притом не всякие вещества, например не всякие минеральные соли с одинаковою силою удерживаются в глинистой почве; соли калия, фосфорной кислоты удерживаются в большей мере, чем соли натрия и азотной кислоты. Это составляет, конечно, первую причину тому, что в морской воде мы встречаем более натровых солей, чем калиевых, хотя в каменистых породах, повидимому, те и другие встречаются довольно равномерно. Понятно, что для культуры во всех отношениях наиболее удобными будут почвы, содержащие определенную смесь песку и глины, и действительно лучшие почвы представляют именно такого рода состав. Приводим определение состава четырех почв: 1) чернозема из Симбирской губернии, 2) глинистой из Смоленской губернии, 3) более песчанистой почвы из Московской губернии и 4) торфяной почвы из-под Петербурга. Эти анализы сделаны были путем отмучивания и химического определения составных начал в лаборатории С.-Петербургского университета (Шмидт, Вреден, Титов, Оливье и Якоби).

В 10 000 частей почвы, высохшей на воздухе, содержится по механическому анализу:

	Симбирской	Смоленской	Московской	Петербургской
Самых мелких частиц (мельче 0.014 мм), т. е. глины (безводной)	3943	3363	1410	883
Мелкого песку (мельче 0.067 мм)	3156	4553	2029	2723
Крупного песку (крупнее 0.067 мм)	946	1503	6116	5490
Из воздуха, насыщенного парами воды, поглощается влаги	573	190	106	156
Удерживается жидкой воды	4310	3780	3065	5331
Вода с CO^2 извлекает в раствор	14	8	11	24
Извлекаемое вещество по прокаливании весит	9	5	7	10
Вес литра (1000 см³) в граммах	1150	1270	1350	960

По химическому анализу тех же почв, в частях, способных растворяться в кислотах и могущих служить для пищи растениям, получено опять в 10 000 весовых частей воздушно-сухой почвы:

Натра Na^2O	11	5	4	4
Кали K^2O	58	10	7	5
Магнезии MgO	92	33	10	7
Извести CaO	134	17	14	11
Фосфорного ангидрида P^2O^5	7	1	7	3
Азота N	44	11	13	16
Серы S	13	7	7	6
Окиси железа Fe^2O^3	341	155	111	46

По химическому и механическому анализу главнейшие составные части, в 100 частях воздушно-сухой почвы:

Глины (водной с окислами Fe)	46	29	12	10
Песку	40	67	86	84
Органического вещества	3.7	1.7	0.6	4.1
Гигроскопической воды	6.3	1.3	0.8	1.9
Питательных веществ (K^2O, Na^2O, MgO, CaO, P^2O^5, N, S)	3.5	0.8	0.8	0.5

Из этого видно, сколь велико различие между четырьмя приведенными почвами. Во многих отношениях чернозем превосходит все остальные, что давно известно практически; он есть и считается одною из наиболее плодородных почв. Он богат глиной, в которой скопились, конечно, от изменения животных и растительных веществ, некогда бывших на этой почве, и азотистые, и минеральные вещества, необходимые для питания растений. Но и чернозем не дает хороших урожаев при продолжительной культуре по той, конечно, причине, что только часть веществ, питательных для растений, находится в нем в форме, легко переходящей в раствор и могущей прямо служить для питания растений, другая часть находится в нерастворимой форме остатков, не доступных для растений. Эта часть от действия воздуха и воды изменяется, переходит в более растворимую форму, но не уносится водою вследствие содержания большого количества глины. Оттого-то перелоги, т. е. оставление почв без возделывания, ведут к тому, что после них вновь такая богатая почва, как чернозем, становится более плодородною. Но и тот громадный запас, который имеется в черноземе, истощается продолжительными культурами,

если почве не возвращаются те начала, которые уносятся с нее посредством жатв. Особенно легко и выгодно достигается возврат почти всего отнятого растениями из почвы соединением земледелия со скотоводством и фабричными промыслами; когда из хлеба, снятого с полей, выкуривается вино, тогда остаются в перегонных кубах все начала хлебных растений, кроме углеродистоводородных, а эти последние берутся из воды и воздуха, а не из почвы, а потому барда или остатки от выкуривания вина, введенные тем или другим способом в почву, возвратят ей отнятые от нее питательные для растений начала. Точно так же и при разведении животных: вскармливая их произведениями почвы и продавая, например, только масло, получающееся от коров, мы будем сбывать только углеродистые начала, а минеральные составные части почвы, так же как азотистые начала, будут возвращены почве при содействии навоза и других остатков, получающихся от животных. Если заботиться о возврате, то не будет надобности в перелогах и паре, который оставляет огромные пространства земли пустующими и лишенными возделанных растений. Эти пространства могут служить для произведения новых количеств питательных веществ и таким образом значительно усилить сельскохозяйственное производство. Конечно, в практике встречаются случаи, где нет экономических расчетов до поры до времени заботиться о возвращении питательных начал почве, но это может быть еще оправдываемо разве только для таких пока богатых почв, каковы некоторые черноземы; для других почв, более бедных, чем чернозем, питательными началами, нет уже никакого экономического расчета производить возделывание, не возвращая почве отнятых от нее составных частей и не усиливая введением новых веществ и хорошей культурой производительности земли. Эти почвы уже истощены предыдущей, бывшей на них растительностью и содержат так мало начал, питательных для растений, что и перелоги, пар и тому подобное содействуют в них образованию только малого количества питательных начал. Это ясно видно из вышеприведенных анализов, которые показывают, что в трех отдельных исследованных почвах меньше, чем в черноземе, всех других составных частей, нужных для растений, т. е. и щелочей и извести, и магнезии, и фосфорной кислоты, и азотных начал. Если в петербургской почве много углеродистого вещества (торфяного перегноя), то это не составляет ее достоинства, а напротив того, скорее большой недостаток, потому что этот избыток органических веществ делает почву кислою, весьма легкою и столь пористою, что она удерживает уже чересчур долгое время влагу и устраняет необходимый доступ воздуха. Для этих почв культура без удобрения совершенно уже немыслима, как показывает и самая практика; но и чернозем дойдет до такого же истощения продолжительною культурою: каждая жатва, снятая с него, уменьшает в нем питательное начало и потому их достанется только на определенное время. При богатой жатве (около 20 четвертей с десятины) каждый зерновой хлеб уносит с поля (в зернах и соломе) около 4 пудов окиси калия, более пуда извести, около $2^1/_2$ пудов P^2O^5, около 5 пудов азота. Из них только азот, и то в количестве не более $1^1/_2$ пудов, возвращается почве с дождями и снегами, а остальное убывает, и потому всякое богатство истощится со временем. Конечно, в известное время еще нет расчета возмещать взятое из почвы и, конечно, есть возможность вознаградить утраченное почвою, внося в нее нужные для растений начала, но никогда не должно забывать, что без возврата почва беднеет и потому может настать время невыгодного пользования, тогда как при возврате этого не случится, а напротив того, должно ждать улучшения, потому что и естественный запас, и возвращаемые начала будут доставлять обильный источник для питания.

Так как слой почвы в 8 вершков глубиною весит на целую десятину около 320 000 пудов, то легко расчесть, что фосфорной кислоты в почве чернозема может достать разве только на 50 обильных жатв зернового хлеба и, конечно, по мере того, как будет убавляться количество ее в почве, урожаи все будут меньше и меньше, потому что корням растения будет доступно все меньшее количество этого вещества. То же самое относится ко всяким другим составным частям. Перемежая жатвы хлеба перелогами, — только удлиняют срок истощения, но все-таки без возврата питательных начал — быстро стремятся к истощению почвы.

Из сказанного о происхождении и очищении глины будет понятно, что нет возможности ручаться никогда за абсолютную чистоту этого вещества; оно не растворяется ни в одной из известных жидкостей без изменения, а потому и нельзя глину получить искусственно в химически чистом виде, хотя мелкие частицы каолина и оказываются кристаллическими. Тем не менее, исследуя разнообразные сорты глины и в особенности подвергая глину действию крепкой серной кислоты, растворяющей глинозем, в ней содержащийся, а потом (при содействии углекислых щелочей) растворяя кремнезем, соединенный в глине с глиноземом (но не тот, который находится в виде песка и т. п.), можно получить понятие об отношениях между этими составными началами глины, а накаливанием до высокой температуры — и о количестве воды, в ней содержащейся. Это отношение для чистых сортов глины таково, что на Al^2O^3 приходится $2SiO^2$ и $2H^2O$. Этот состав требует 39.7% глинозема Al^2O^3, 46.4 кремнезема SiO^2 и 13.9% воды. При этом превращение полевого шпата в каолин выражается следующим уравнением:

$$\underset{\text{Полевой шпат}}{K^2OAl^2O^3 6SiO^2} = \underset{\text{Каолин}}{Al^2O^3 2SiO^2} + \underset{\text{Переходят в раствор}}{K^2O 4SiO^2}.$$

Но обыкновенные глины представляют иной состав: чаще всего после отмучивания в них содержится около 50 или 60% кремнезема, около 20 или 30% глинозема и около 10% воды, и нельзя думать, что глина всегда представляет какое-либо однородное вещество, потому что она есть сбор остатков глинозема и кремнезема, не могущих изменяться водою или иногда не подвергшихся еще окончательному изменению водою. Тем не менее в глине содержится всегда водное соединение глинозема и кремнезема, имеющее свойство отдавать крепкой серной кислоте глинозем, в ней содержащийся, как основание, способное с серной кислотой давать серноглиноземную соль, растворимую в воде. После такой обработки остается кремнезем, который растворяется в угле-

щелочных солях. Физические признаки наиболее чистой глины не представляют чего-либо резкого, характеризующего определенное чистое соединение, она составляет белую порошкообразную массу, обладающую значительной пластичностью, т. е. она образует с водою тесто, принимающее от слабого давления желаемую форму. Это особое свойство глины делает ее драгоценным материалом для практических целей. Из глины лепят и выдавливают разнообразные предметы, начиная от кирпича и смазки полов или потолков и кончая тончайшими фарфоровыми изделиями и произведениями искусства. Эта **пластичность глины** возрастает по мере ее чистоты. Глина, содержащая много песку, хотя способна образовать большие массы, например кирпичи, но не может образовать тонких изделий. Удельный вес чистого каолина 2.5.

При высушивании выделанных из глины изделий получается всем известная твердая масса, которая может уже силою сцепления своих частиц сохранить приданную ей форму; но вода размывает такую массу, нарушает форму, и притом связность частиц в этом случае недостаточно велика для сопротивления ударам, толчкам и т. п. Если такое глиняное изделие подвергнуть накаливанию, то первоначально все объемы предмета сокращаются, а потом начинает теряться вода, и сжатие еще увеличивается (при сплошной массе, примерно, на $^1/_5$ линейных измерений, например толщины). Но взамен того получается большая связность частей, и такой прокаленный глиняный предмет уже обладает твердостью камней. Чистая глина, однако, при этом столь сильно сжимается, что этим нарушается и приданная ей форма и получаются трещины, в особенности вследствие малейшей неравномерности в составе массы; такие изделия тогда совершенно пористы и не могут служить для помещения жидкостей, вода из них вытекает: прибавка песку, т. е. кремнезема в виде мелких частиц, делает массу неспособною трескаться в жару и гораздо более плотной и менее скважистою. Такое смешение песку и глины нередко находится уже готовым в природе. Еще чаще для приготовления низших сортов глиняных изделий искусственно смешивают глину с некоторой массою песку и образуют массу, которая способна принимать разнообразные формы и ссядаться в жару гораздо меньше, чем чистая глина. Когда готовят более тонкие глиняные изделия, заботятся о том, чтобы все материалы были возможно чище и взяты в определенных отношениях. Нечистота материалов может иметь здесь большое влияние; так подмесь известняка при прокаливании производит трещины, вследствие того, что углекислая известь в жару разлагается и дает углекислый газ; подмесь железа в виде окисей придает при прокаливании глиняных изделий тот обыкновенный красный цвет, который свойствен большинству глиняных изделий. В жару чистая глина не плавится и не образует даже стеклообразной массы, оставляет пористую рыхлую массу, а для большинства практических применений глины необходимо иметь материал, непроницаемый для жидкости. Поэтому глиняные изделия или смешиваются с такими веществами, которые в жару дают стеклообразную массу, проникающую глину и наполняющую ее поры, или покрывают подобным стеклообразным, плавящимся в жару веществом только поверхность глиняных изделий. В первом случае получается из чистых сортов глины то, что называется

фарфором, во втором — фаянс. Обыкновенные глиняные изделия относятся к этому последнему разряду. Эти изделия и фаянс покрывают сверху глазурью, т. е. стеклообразным составом, не пропускающим влаги в пористую массу глины. Эта глазурь наводится различным образом. Самые низшие сорты этих изделий покрываются глазурью, получающейся при посредстве поваренной соли. В те печи, где прокаливают глиняные изделия, бросают поваренной соли, она превращается в пары и с кремнеземом, содержащимся в глине, дает соляную кислоту и окись натрия, а эта последняя с кремнеземом дает стекло, покрывающее поверхность глиняных изделий. Еще легче этого же достигают, покрывая поверхность глиняных изделий, например капелей, слоем окислов свинца и олова; в таком случае получится известный всем белый слой глазури, потому что окислы названных металлов, сплавленные с кремнеземом и глиной, дают белое стекло, покрывающее глиняные изделия.

При изготовлении фарфора к массе глины примешивается полевой шпат и измельченный кремнезем, которые дают массу, не плавящуюся в жару, но размягчающуюся до того, что все частицы глины плотно слепляются этою размягченною в жару массой, застывающею при охлаждении. На императорском фарфоровом заводе близ С.-Петербурга смесь делают из 6 частей кварца, 4 частей полевого шпата (оба мелко истолченные), 2 частей глуховской глины (Черниговской губернии, около города Глухова) и 7 частей английского каолина. Массу замешивают в воде, сливают, отстаивают, сушат, дают лежать около $^1/_2$ года (чтоб изменились органические вещества) и потом формуют. На поверхность фарфоровых изделий наводится также глазурь, образованная плавящимися только в сильной жаре стекловатыми веществами.[1] При этом нередко наводят на слой изделий разные окислы, придающие глазури разнообразные цвета. Живопись на фарфоре и получается таким образом, что на первоначально прокаленные изделия наводят слой толченого стекла и окислов, в жару сплавляющихся и образующих стеклообразные сплавы известных цветов. Так, например, для красного цвета употребляют закись меди, для зеленого — окись ее и окись хрома, для синего — окись кобальта, для фиолетового — соли марганца и т. п.

Мы не входим здесь в описание многих подробностей производства глиняных изделий как потому, что этот предмет специальнее рассматривается в технологии, так и потому, что химические процессы, совершающиеся здесь, отчасти очень просты, отчасти совершенно еще не исследованы, так как здесь часто образуются сплавленные стекловидные массы, образование которых подходит под условия образования металлических и стеклообразных сплавов и растворов, словом, неопределенных химических соединений, а этот предмет, как мы уже несколько раз упоминали, еще мало ныне разработан с теоретической стороны.

Глина служит в практике источником для получения глинозема Al^2O^3 и большинства его соединений, между которыми первое место занимают **квасцы**, т. е. двойная серно-кислая соль калия и алюминия или аммония и алюминия.

[1] Так, например, получают глазурь из (истолченных и отмученных) 6 частей фарфора, 6 частей кварца, 3.5 частей полевого шпата, 0.3 глины и 2.2 мела. В воду, в которой взмучены эти вещества, погружают обожженный предмет; всасывая воду, он удерживает на поверхности часть этого состава. Тогда его вновь нагревают в печи до высокой температуры, и слой глазури плавится. На фаянсах наводят глазурь или из кремнеземистых или из фосфорнокремнеземистых окислов.

$AlK(SO^4)^2 12H^2O$. Если глину обработать серною кислотою, разбавленною некоторым количеством воды, то в раствор переходит, как сказано уже выше, глинозем, образуется серноглиноземная соль $Al^2(SO^4)^3$, содержащая, однако, большой избыток серной кислоты, и если к такому раствору прибавить углекалиевой соли или аммиака, то в растворе получаются квасцы поташные или аммиачные; они отлично-хорошо кристаллизуются и добываются в огромных размерах на заводах, потому что имеют практическое применение в красильном деле. Состав глиноземных квасцов, как мы уже говорили несколько раз, есть следующий: $RAl(SO^4)^2 12H^2O$. Квасцы легко растворимы в воде, и если к такому раствору прибавить аммиака, то выделится водный **глинозем**, или водная **окись алюминия**, в виде белого студенистого осадка, не растворимого в воде, но растворяющегося легко в кислотах, даже в слабых, и в едком натре и едком кали. Растворимость в кислотах показывает основной характер окиси алюминия; растворимость в щелочи и способность образовать соединения со щелочью указывает на слабость этого основного характера глинозема и на существование в нем кислотного характера. В этом отношении глинозем наиболее сходен с окисью бериллия, которая также растворяется и в кислотах, и в щелочах, но кислотный характер окиси алюминия больше, чем окиси глиция. Это видно из того, что щелочный раствор последнего в большом количестве воды при нагревании выделяет водную окись глиция, т. е. вода разлагает эту соль калия, тогда как водяной раствор окиси алюминия в едком кали при разбавлении большим количеством воды и при нагревании не выделяет глинозема. Однако же самые слабые кислоты, даже углекислота, отнимают щелочь из такого раствора, и тогда глинозем выделяется в виде гидрата в осадке. Для характеристики солеобразовательных способностей глинозема должно напомнить еще, что глинозем не соединяется с такими слабыми кислотами, как угольная, сернистая, серноватистая и т. п., т. е. вода разлагает соединения его с этими кислотами. Важно также заметить, что едкий аммиак не растворяет глиноземного гидрата, т. е. действует здесь иначе, чем едкое кали. Во многих отношениях глинозем чрезвычайно сходен, как основание, с окисью железа Fe^2O^3, с которою и имеет потому одинаковый атомный состав, но в этом последнем нет кислотных свойств. Она не растворима в щелочи, тогда как окись алюминия именно обладает этой способностью. Соответственность и изоморфизм соединений окиси железа и алюминия заставляют при-

давать окиси алюминия тот же самый атомный состав, как и окиси железа. Для окиси железа справедливость формулы Fe^2O^3 доказывается существованием низшей степени окисления и изоморфизма этой последней с окислами магнезиальной группы. Для алюминия известна одна только степень окисления, и формула его окиси установляется на основании изоморфизма с окисью железа. Этот изоморфизм доказывается не только квасцами (стр. 27), но и самою кристаллическою формою окислов железа и алюминия (оба являются в ромбоэдрах, имеющих близкие углы и объемы) и постоянным замещением между этими окислами в естественных минеральных веществах. Так как окись алюминия содержит 53.3[%] алюминия и 46.7 кислорода, то, придав ей формулу окиси железа R^2O^3, легко найти, что пай алюминия должен быть 27.3. Справедливость принятия такого атомного веса для алюминия оправдывается тем, что его теплоемкость, действительно, указывает на этот пай. Она = 0.214, а произведение из атомного веса на теплоемкость = 5.9, т. е. таково же, как и для многих других металлов. Если бы окиси алюминия придать формулу такую же, как и окислам бериллия и магния, то пай алюминия был бы равен 18.2 и произведение теплоемкости на атомный вес было бы равно 3.9, т. е. величине гораздо меньшей, чем для большинства других элементов. Самым же важнейшим доказательством в пользу принимаемой формулы окиси алюминия, или **атомного веса** Al = 27.3, служит определение плотности паров летучего хлористого алюминия. По отношению к воздуху Девилль нашел ее равною 9.3, и это показывает, что по отношению к водороду плотность хлористого алюминия = 134, т. е. вес ее частицы около 268, что и соответствует формуле Al^2Cl^6, т. е. такой же формуле, какая свойственна и хлорному железу, отвечающему окиси. Все прочие из известных соединений, которые образует алюминий, подтверждают или, по крайней мере, не противоречат справедливости этих заключений об атомном весе алюминия и об формуле его окиси, Al^2O^3, называемой **глиноземом**.

Глинозем Al^2O^3, т. е. безводная окись алюминия, встречается в природе иногда и в довольно чистом состоянии, окристаллизованный в прозрачные кристаллы, в большей части случаев окрашенный подмесями (хромовых, кобальтовых и железных соединений). Таковы рубин и сапфир, первый красного цвета, второй синего. Они имеют удельный вес 4.0, отличаются очень большою твердостью, так что уступают

в этом отношении одному только алмазу, и представляют чистейшие формы глинозема. Встречаются они на Цейлоне и других Индейских островах в россыпях. **Корунд** есть тот же глинозем, окрашенный подмесью окиси железа в бурый цвет. Несравненно еще бо́льшее количество этой подмеси находится в, так называемом, шмергеле, встречающемся в виде кристаллической массы в Малой Азии и Массачузете и вследствие большой твердости употребляемом для полирования металлов и камней. Плотность корунда и шмергеля та же, как рубина и сапфира, если принять во внимание окись железа, в них входящую. В этом безводном и кристаллическом состоянии окись алюминия представляет вещество, чрезвычайно сильно сопротивляющееся действию реагентов и не переводимое в раствор ни крепкими щелочами, ни крепкими кислотами и способное переходить в это состояние только после сплавления со щелочами. В подобном виде можно получить глинозем, если гидрат его прокалить и потом сплавить в пламени гремучего газа. Подмешивая при этом различные окислы, можно получить массу прозрачную и окрашенную, обладающую большою твердостью и во многих отношениях подобную природным изменениям глинозема. Глинозем встречается также в природе и в соединении с водою, т. е. в виде **гидратов**. Но чаще всего при этом он находится в изоморфном смешении с окисью железа. Из гидратов глинозема особенно известны два довольно редких минерала, представляющих сравнительно чистый водный глинозем. Гидраргиллит (гиббсит, удельный вес 2.3, гексагональной системы) представляет гидрат, в котором столько же кислорода в воде, сколько и в окиси алюминия, т. е. $Al^2O^3 3H^2O = 2AlH^3O^3$, а диаспор содержит втрое менее воды, $Al^2O^3H^2O = 2AlO(HO)$ (удельный вес 3.4, ромбической системы). Менее чистая водная окись, смешанная с окисью железа, находится в минерале, названном **бокситом**, и в этом виде она некристаллична и уже сравнительно легче подвергается действию реагентов; в состав его входит $Al^2O^3 2H^2O = Al^2O(HO)^4$, с изоморфным замещением части Al^2O^3 — Fe^2O^3, удельный вес 2.6. Боксит, смешанный с содой, при накаливании выделяет угольную кислоту, и глинозем тогда соединяется с окисью натрия, образуя солеобразное соединение окиси алюминия и окиси натрия, чем и пользуются в практике для получения в большом виде чистых глиноземных соединений, так как боксит встречается местами в больших массах и так как получающееся соединение глинозема с натром раство-

римо в воде и не содержит Fe^2O^3. Такое соединение глинозема с едким натром растворимо в воде и, будучи подвергнуто действию углекислого газа, выделяет в осадке гидрат глинозема такого же состава, как и гидраргиллит. В этом случае гидрат осаждается в виде хорошо промываемого водою порошка и не столь студенист, как тот, который выделяется щелочами из раствора глиноземных солей. Если к раствору серноглиноземных солей прибавить едкого аммиака, то выделяется студенистый осадок водной окиси алюминия, который первоначально висит в жидкости, а потом, если скопляется на ее дно, то образует студенистую массу, один вид которой уже ясно показывает коллоидное свойство гидрата глинозема. Действительною принадлежностью такого коллоидного состояния служат следующие признаки: 1) в безводном состоянии такое коллоидное тело в воде не растворимо; таков и глинозем; 2) в водном состоянии оно имеет вид студени, в воде не растворимой, и 3) оно способно также являться и в растворах, из которых выделяется также в некристаллическом состоянии, образуя, однако, не студень, а вещество, похожее на камедь. Эти водные соединения, различенные Гремом, получили от него очень характерные названия, а именно: студенистая форма гидрата названа им **гидрогель**, т. е. гидрат гелатитозный, а растворимая форма водного соединения названа им **гидрозоль**, от латинского названия — гидрат растворимый. Эти состояния глинозем принимает легко и часто. Студенистый гидрат глинозема и есть его гидрогель. Он, как было уже сказано выше, в воде не растворим, как и все подобные гидрогели, не имеет следов кристаллизации (но, повидимому, в неизвестных нам еще случаях может появляться и в кристаллической форме, что видно здесь в кристаллизации природных гидратов), легко меняет многие из своих свойств с переменой содержания воды, при накаливании теряет воду и оставляет белый порошок безводной окиси, плавящийся, как сказано выше, только в сильном жаре. И кислоты, и щелочи растворяют гидрогель глинозема, и из этих растворов в том и другом случае могут выделяться кристаллические солеобразные тела, но те и другие опять легко разлагаются даже легкими кислотами и щелочами. Но более слабые основания с ним прямо не соединяются, даже и аммиак не соединяется с глиноземом, не растворяет его гидрогель, так же как и слабые кислоты. Это и составляет средство, которым можно отличить гидрогель глинозема от подобного же осадка магнезии или гидрата цинка (растворимых особенно в присутствии аммиачных солей в аммиаке и избытке углекислоты) и окиси бериллия, сходных во многих дру-

гих отношениях с гидрогелем глинозема. Когда гидрогель теряет воду, он становится не растворимым даже в крепких кислотах, в особенности если прокаливание было сильно и сопровождалось не только потерей воды, но и уплотнением всей массы.

Значение простого механического разделения для растворимости глинозема очевидно из того, что природный безводный глинозем, превращенный в чрезвычайно мелкий порошок посредством отмучивания, растворяется в смеси крепкой серной кислоты с небольшим количеством воды, в особенности при нагревании в запаянной трубке до 200°. Основные свойства окиси алюминия проявляются резко в безводной окиси при сплавлении последней, в раздробленном состоянии, с двусернокалиевой солью (стр. 62), оно имеет значение, совершенно равное с предыдущей обработкой глинозема.

Гидрогель глинозема с щелочью образует растворимую соль, в которой глинозему принадлежит кислотная роль. Гидрогель, осаждающийся при действии кислот на щелочные растворы глинозема и при действии щелочей на кислотные растворы, имеет один и тот же состав $Al(OH)^3$. Такой гидрат в свежеосажденном виде легко растворяется в кислотах и щелочах, а сохраненный некоторое время под водою теряет эту способность. Гидрат глинозема получается также и при испарении растворов его в таких мало энергических кислотах, как уксусная. Подобное этому явление известно уже нам для аналогической глинозему окиси железа. Этим пользуются в технических производствах, в особенности в красильном деле, чрезвычайно часто, потому что гидрогель глинозема, осаждаясь, увлекает из раствора с собою в осадок множество красильных веществ, находящихся в растворах, и тогда осадок окрашивается завлеченными красками. Такие окрашенные осадки глинозема носят практическое название *лаков*, употребляющихся в красильном деле для окрашивания тканей и для составления различных красок, например пастельных, масляных и т. п. Так, если к раствору какой-либо соли глинозема прибавить органические краски, например кампешевого дерева, краповых красок и тому подобных органических красящих веществ, и потом прибавить щелочи, так чтобы глинозем выделился, то в осадок перейдет глинозем, окрашенный этими красильными веществами, которые сами по себе в воде растворимы. Это показывает, что глинозем способен соединяться с красильными началами, и такое соединение водою не разлагается; краски тогда становятся не растворимыми водою, т. е. как бы покрытые лаком, отчего и получили такие осадки это название. Если краску предварительно замешать с крах-

мальным клейстером и с уксусноглиноземной солью, а потом посредством форм, имеющих выпуклый рисунок, нанесть такой рисунок на ткань и ткань нагреть, то уксусноглиноземная соль оставит гидрогель глинозема, который связывает краски, и тогда уже вода не отмывает краски от ткани. Гидрогель глинозема пристает к волокнам ткани и в то же время связывает красильные начала; так печатают рисунки на тканях. Для сплошного окрашивания ткани сперва пропитывают раствором уксусноглиноземной соли, а потом высушивают их; при этом высушивании уксусная кислота выделяется, а гидрогель глинозема пристает к волокнам. Если такую ткань теперь провести чрез раствор краски в воде, то краски притянутся на местах, покрытых глиноземом, и будут плотно им удерживаться. Если некоторые места при этом будут защищены нанесением на них кислот, как винная $C^4H^6O^6$, щавелевая, лимонная и т. п. (эти кислоты не летучи), то глинозем на этих местах растворяется и краска не пристанет, а при промывании ткани с этих мест краска сбежит, так что получится белый рисунок на тех местах, которые были предварительно покрыты подобными кислотными веществами. На этих основаниях чаще всего производится окрашивание тканей в прочные несмывающиеся краски.

Первое условие при этом составляет способность гидрогеля глинозема соединяться с раствором краски; но не всякие дают такое соединение и не все краски переходят в раствор, а потому существуют для этих последних и другие приемы. Чтобы получить уксусноглиноземную соль в растворе, в красильнях чаще всего употребляют раствор квасцов, который смешивают с раствором уксусносвинцовой соли. При этом осаждается серносвинцовая соль, а в растворе остается уксусноглиноземная соль, вместе с сернокалиевой или с уксуснокалиевой солью, смотря по тому, в каком количестве взята уксусносвинцовая соль. Полное разложение будет следующее: $KAl(SO^4)^2 + 2Pb(C^2H^3O^2)^2 = KC^2H^3O^2 + Al(C^2H^3O^2)^3 + 2PbSO^4$; менее полное: $2KAl(SO^4)^2 + 3Pb(C^2H^3O^2)^2 = 2Al(C^2H^3O^2)^3 + K^2SO^4 + 3PbSO^4$. Так как соль калия, получающаяся в растворе, уходит с промывной водою, а соль свинца, образующаяся как осадок, не имеет надлежащего применения, то такой прием для получения уксусноглиноземной соли нельзя считать экономическим; он удерживается в красильнях, в особенности, по той причине, что обе употребляемые здесь соли — квасцы и свинцовый сахар — хорошо кристаллизуются и по их кристаллическому виду легко усмотреть степень чистоты, принадлежащей им. Действительно, в красильном деле нужны весьма чистые материалы, потому что, если будет подмесь, например, небольшое количество железных соединений, то краски изменяют свои оттенки, так, например, красные краски с глиноземом дают красные цвета, а при подмеси окиси железа — фиолетовые. Но так как есть возможность приготовить чистые глиноземные соединения, не содержащие окиси железа, и не переводя глинозема в квасцы, то ныне уже в больших количествах стали применяться и другие средства для получения на тканях чистых осадков гидро-

геля глинозема; для того же, чтобы получить чистое соединение глинозема, необходимо иметь уже чистый глинозем, потому что если он будет смешан с окисью железа, он уже не отделится в солях, так как эти окиси в своих соединениях изоморфны и кристаллизуются вместе. Для того, чтобы получить глинозем, совершенно свободный от окиси железа, употребляют следующее средство: гидрат глинозема растворим в щелочах, гидрат окиси железа не имеет этой способности, и потому, если нагреть со щелочью нечистый гидрат глинозема, например такой, какой встречается в природе в виде боксита, то после выделения углекислоты и растворения в воде, в нее переходят только щелочные соединения глинозема, но не железа. В таком виде раствор может прямо употребляться во множестве случаев для получения гидрогеля глинозема и вследствие того ныне уже в красильном деле часто применяют **алюминат натрия**, т. е. растворимое соединение глинозема в едком натре, получаемое тем или другим способом. Если из такого раствора извлечь глинозем, то его можно превратить и в другие чистые его соли, не содержащие окиси железа. Впрочем, и самый алюминат, после действия на него кислоты, выделяет гидрогель глинозема. Есть и другой способ получения чистых соединений алюминия, необходимых в красильном деле. В природе встречается, как мы уже говорили несколько раз, **криолит**, минерал, содержащий фтористый алюминий с фтористым натрием $AlNa^3F^6$. Криолит измельчают и в пламенных печах накаливают с известью, а полученную массу обрабатывают водою. В растворе тогда получают алюминат натрия, а в осадке фтористый кальций: $AlNa^3F^6 + 3CaO = 3CaF^2 + AlNa^3O^3$, или, правильнее, последнее тело с водою дает раствор гидрата $Al(OH)^3$ в едком натре $Na(HO)$; а именно $AlNa^3O^3 + 3H^2O = Al(OH)^3 + 3NaOH$. Всякая соль глинозема, смешанная с избытком едкой щелочи, дает раствор, содержащий также глиноземонатриевую соль, свободную от окиси железа; подобная соль, смешанная с растворенным нашатырем, выделяет в осадке также гидрогель глинозема: $Al(OH)^3 + 3NaHO + 3NH^4Cl = Al(OH)^3 + 3NaCl + 3NH^4OH$. Сперва был свободный натр, а от прибавки нашатыря делается свободным аммиак, а он глинозема не растворяет, а потому гидрогель последнего и осаждается. Это свойство очень характерно для глинозема. Полученный при этом осадок, высушенный при 100°, содержит $Al^2H^4O^5$. Таким образом из различных родов нечистых глиноземных соединений есть возможность при содействии едкой щелочи получить чистый гидрогель глинозема, который, растворенный в кислотах, дает соль, совершенно свободную от железа, и если операция была произведена с надлежащей точностью, то даже и роданистый калий в такой соли глинозема не дает реакции на окись железа. В последнее время стали применять в больших количествах именно такие соли глинозема, которые приготовляются при посредстве чистой водной окиси его, полученной из боксита и криолита.

Гидрозоль глинозема, т. е. растворимый в воде гидрат глинозема, получен до сих пор двумя способами: Крум приготовил его подобно тому, как Сен-Жиль получил раствор окиси железа (стр. 283—284). Для этого он приготовил раствор основной уксусноглиноземной соли, т. е. такой, в которой бы содержался возможно больший избыток водной окиси алюминия при возможно малом количестве уксусной кислоты.[1]

[1] Он поступал так: смешивал раствор квасцов и свинцового сахара и потом из полученного раствора уксусноглиноземной соли выделил

Раствор должен быть слабый, т. е. содержать не больше 1 части глинозема на 200 частей воды, и если такой раствор нагревать в запаянном сосуде (чтобы уксусная кислота не могла испаряться) до температуры кипения воды в течение полутора или двух суток, то раствор, повидимому не изменившийся, теряет, однако, первоначальный вяжущий вкус, свойственный растворам солей глинозема, и на место того появляется чистый кислотный вкус уксуса. В растворе тогда содержится уже не соль, а в отдельности уксусная кислота и гидрозоль глинозема; эти вещества можно разделить, испаряя уксусную кислоту в плоских сосудах при обыкновенной температуре. Разбавив водою, можно даже нагревать раствор, и все-таки уксусная кислота улетучивается, а глинозем при тонком слое раствора не выделяется в осадок. Когда прекратится выделение кислых паров, останется раствор гидрозоля глинозема, не действующий на лакмус и совершенно безвкусный. При сгущении он принимает все более и более камедистый вид, а при полном испарении в водяной бане он оставляет некристаллический камедеобразный гидрат состава $Al^2H^4O^5 = Al^2O^32H^2O$. Малейшее количество щелочей и многих кислот и солей переводит гидрозоль глинозема в гидрогель, т. е. переводит гидрат глинозема из растворимого вида в нерастворимый или, как говорят, свертывает его. Одна часть серной кислоты, смешанной с 1000 частями воды и с 7000 частями раствора, свертывает, т. е. превращает в студенистый вид весь глинозем, находящийся в растворе. Выделяющийся тогда гид-

---

избытки свинца сернистым водородом, а серную кислоту — уксуснобаритовою солью; при испарении полученного раствора уксусноглиноземной соли, содержащего около 5% глинозема, получен кристаллический осадок основной уксусноглиноземной соли, состава $Al^2O(C^2H^3O^2)^42H^2O$; 24 части этой соли он растворяет в смеси 15 частей крепкой серной кислоты и 46 воды, потом разбавлял еще 80 частями воды, а избыток серной кислоты удалял, прибавлял 44 части углесвинцовой соли, процеживал и пропускал сернистый водород для удаления свинца из раствора, прибавлял уксуснобаритовой соли, и в растворе тогда оставалась основная уксусноглиноземная соль, содержащая около 5% глинозема. Подобный же раствор он получил, нагревая вышеупомянутую основную соль с большим количеством воды в течение нескольких часов. Все дело здесь в том, чтобы получить в растворе возможно чистую основную уксусную соль глинозема, и ее нужно, значит, приготовить при посредстве других солей уксусной кислоты и глинозема, потому что непосредственно уксусная кислота растворяет гидрогель глинозема, но при этом не дает в растворе основной соли. Подмесь посторонних солей, как и видно из дальнейшего описания опытов Крума, должна быть избегнута для получения гидрозоля глинозема.

рогель одинаков с обыкновенным гидратом глинозема $Al(HO)^3$. Свертывание производится также посредством всяких солей серной кислоты с такою же быстротою, как и при посредстве самой серной кислоты; даже вещество, находящееся в слюне, производит то же самое явление. Но соли соляной и азотной кислот производят такое изменение гораздо медленнее. Гидрозоль глинозема не имеет свойства соединяться с красками и даже гидрозоль, осаждающийся из него при смешении с красящими растворами, не удерживает (?) красок, что и показывает особенное его строение, которое проявляется и в том, что гидрозоль, выделяющийся в этом случае, имеет вид не студенистого осадка, а сплошной студени, упругой и вязкой. Приготовление гидрозоля глинозема по способу Крума основывается, очевидно, на разлагающем действии воды на основную уксусноглиноземную соль.

Грем для получения подобного же раствора глинозема употребил раствор его гидрогеля в соляной кислоте, т. е. раствор хлористого алюминия, который способен растворить еще новое количество гидрогеля глинозема, при этом образуется основная соль, вероятно одного из составов $Al(HO)Cl^2$ или $Al(HO)^2Cl$. Такой раствор, помещенный в диализаторе (ч. I, стр. 30), при большом разбавлении водою, просачивает чрез перепонку соляную кислоту и оставляет в растворе воды глинозем в виде гидрозоля; но при этом часто получается и гидрогель, т. е. студень, и получающийся раствор даже при содержании 2 или 3% глинозема столь легко переходит в гидрогель, что достаточно его перелить из одного сосуда в другой, не смытый предварительно водою, чтобы вся масса его застыла в студень. Но раствор, разбавленный до того, чтобы в нем содержалось не более полупроцента глинозема, можно даже кипятить без свертывания, однако, все-таки по истечении нескольких дней и такой разбавленный раствор сам по себе выделяет гидрогель глинозема. Наиболее замечательная особенность раствора, полученного Гремом, состоит в том, что он свертывается на лакмусовой бумажке и оставляет на ней голубое кольцо, указывающее на щелочной, т. е. основной характер глинозема в таком растворе, и то особенно замечательно, что, заменяя в диализаторе основную хлористоводородную соль такою же уксусной солью, получают гидрозоль глинозема, не действующий уже на лакмус. Гремовский гидрозоль дает притом соединения с красками, а потому предполагают даже два растворимых состояния глинозема. Эти интересные отношения гидрозоля глинозема заслуживают более подробного изучения и подтверждения.

Различные состояния, в которых находятся и получены водные соединения глинозема, сходны с таким же различным состоянием гидратов окисей железа и хрома, молибденовой и вольфрамовой кислот, а также и фосфорной кислоты. То, что сказано было при описании изменений этих веществ, относится и к глинозему; причину его изменения нет никакого повода приписать содержанию в них различных безводных окислов и скорее всего можно видеть в том, что эти окислы дают разные степени соединения с водою. Это желательно было бы подтвердить сличением состава высушенных при данной температуре растворимых и обыкновенных гидратов; мы еще не знаем с положительностью, представляют ли они иной состав или тот же. Различное содержание воды, как и различное содержание кислотных элементов, вошедших в соединение, должно влиять на всю природу соединения, на все его основные свойства, и если это не замечается, например, для разных гидратов серной кислоты, то это зависит от того, что мы производим испытание свойств этих разных степеней соединений, переводя их в раствор. Представим же себе, что некоторые вещества тотчас реагируют с избытком воды, тотчас дают с ней одно, избытку воды отвечающее соединение, а другие или не производят этого, или производят это медленно, и нам будет явственно, что есть возможность различным содержанием воды в разных гидратах объяснить многие различия, замечаемые в таких гидратах. Такое мнение подтверждается тем, что столь аналогические кислоты, как мышьяковая и фосфорная, относятся в этом отношении различно; одна легко дает мета-, орто- и пирокислоты, а другая при избытке воды дает только одну ортокислоту; первая в виде ангидрида при накаливании гидрата не получается, тогда как вторая легко вступает в такое разложение. Следовательно, безводные окиси уже сами к воде относятся иначе, и эта разность отношений, проявляющаяся даже в первом соединении с водою, конечно для разных окислов может возрастать еще в большей мере при соединении с новыми количествами воды. Одни окислы дают определенные, постоянные соединения, всегда одни и те же, другие при разном количестве встречающейся воды дают разные гидраты; но последние будут постоянны, вследствие того именно, что если образование их медленно, то и распадение или разрушение их от тех же причин замедляется. Несомненно также, что способность давать коллоидальные изменения принадлежит исключительно веществам, имеющим большой частичный вес; непроницаемость перепонок зависит, вероятно, от большого объема частиц таких веществ, не могущих проникать чрез молекулярные небольшие отверстия, чрез которые способны протискиваться вещества, имеющие маленькие частичные объемы. Это доказывается тем, что из органических веществ, коллоидальным характером обладают именно те, состав которых чрезвычайно сложен и в которых вес частицы наверное велик. Поэтому можно думать, что и гидраты глинозема, а также, вероятно, его соли, имеют больший вес частицы, чем мы им приписываем. Это увеличение веса частицы может зависеть от двух причин, или от полимерных изменений, так как нет никакой уверенности, что гидрат $Al^{2}H^{4}O^{5}$ не имеет состава $Al^{2n}H^{4n}O^{5n}$. Может быть, однако, что увеличение частичного объема зависит от соединения с большим количеством воды. Мы знаем соли, которые способны соединяться с значительным количеством кристаллизационной воды. Представим же себе, что образовался гидрат, удерживающий воду с большею силою, теряющий ее медленно и удерживающий ее даже в растворах. Вес и объем частицы такого гидрата, содержащего много воды, будут велики, и потому получится частица, не могущая диффундировать, т. е. проникать чрез перепонки. Такое предположение дает, по крайней мере, ту выгоду, что при нем некоторые из необъяснимых явлений становятся

понятными. Так, прибавление маленького количества серной кислоты или сернокислых солей переводит гидрозоль глинозема в гидрогель оттого, может быть, что и самая серная кислота, и сернокислые соли обладают известным уже нам свойством соединяться с значительным количеством воды; соли соляной и азотной кислот обладают менее развитою способностью в этом отношении и оттого, может быть, действие медленнее. Такое объяснение делает также весьма вероятным и возможность различия между студенистыми нерастворимыми формами гидрогеля глинозема, как замечено выше, при различных содержаниях воды. В противоречии с этим стоит, однако, то обстоятельство, что гидрозоль при высушивании оставляет гидрат с меньшим содержанием воды $Al^2O^32H^2O$, чем студенистый гидрат $Al^2O^33H^2O$. Важнее всего было бы для решения весьма интересных вопросов этого рода исследовать именно дальнейшие отношения к воде и различным другим деятелям именно таких высушенных при определенной температуре веществ. То обстоятельство, что в присутствии щелочи или кислоты гидраты разного рода дают одни и те же соли или вообще те же продукты, имеет, во всяком случае, второстепенное значение, потому что, если прибавление и убавление воды совершается во многих случаях столь легко и для нас часто мало заметно, то очевидно, что и переход под влиянием кислот и щелочей в новые формы соединений может совершаться так же, не сопровождаясь каким-либо особенно заметным явлением.

Эти интереснейшие факты в истории глинозема мы привели с некоторою подробностью, чтобы вновь обратить внимание на такие соединения, каковы гидраты и разные слабые соединения с водою. Затем мы с краткостью пройдем другие обыкновеннейшие соединения глинозема, хотя в них, вероятно, проявляются различия, основанные на подобных же степенях соединений, но гораздо менее резких и менее изученных. Не будем останавливаться подробно на них, потому что замеченные до сих пор явления сходны с теми, которые известны нам уже при знакомстве с соединениями окисей хрома и железа.

Глинозем дает соединения только одного типа AlX^3. Многие думают, однако, что мы не имеет права считать, что алюминий дает соединения типа AlX^3, а приписывают всем соединениям алюминия тип Al^2X^6, основываясь на том, что хлористый алюминий в парах заключает частицу состава Al^2Cl^6, а не $AlCl^3$. Вопросы этого рода имеют связь с некоторыми важнейшими для химии понятиями, а потому мы остановимся здесь над ними в применении к алюминию. О различии типов AlX^3 и Al^2X^6, повторяющемся в истории этого и многих других элементов, заметим следующее. Для уяснения дела необходимо прежде всего упомянуть, что чрез X мы означаем Cl, Br, J, OH, NO^3 и т. п. — так называемые одноатомные остатки, а потом должно напомнить о том, что фосфористый и борный ангидриды имеют такой же простейший состав (вес частицы не известен), как и глинозем R^2O^3, а между тем отвечающие им хлористые соединения имеют частичный состав RCl^3. Вопрос сводится, значит, на следующее: элементы R и R_1 дают окиси R^2O^3 и $R_1{}^2O^3$, отчего для одних из них соответственные [1] хлористые соединения суть RCl^3, а для других $R_1{}^2Cl^6$? На это отвечают нередко следующим образом. Элемент, дающий тело типа $R_1{}^2Cl^6$, есть элемент четной атомности и проще всего предположить, что он, как углерод, четырехатомен. Так, углерод дает CH^4 и C^2H^6. Образование из R_1X^4 тела состава $R_1{}^2X^6$ действительно и воз-

[1] Т. е. дающие при действии воды гидрат, отвечающий окисям приведенного выше состава.

можно и очень понятно. R_1X^3 есть остаток, могущий удерживать X или другой остаток R_1X^3, подобно тому, как H соединяется и с X и с H, образуя HX и H^2. Поэтому считают алюминий четырехатомным, как углерод. Но представим себе, что он пятиатомен и при этом достигаем того же результата, объясняющего существование Al^2Cl^6. Действительно, тогда тело AlX^3 есть ненасыщенное, способное соединяться с X^2 и потому могущее давать AlX^3AlX^3, подобно тому, как группировка CH^2, соединяющаяся с X^2, способна давать CH^2CH^2. Итак, представляя Al как элемент, способный давать AlX^4 или AlX^5, мы в обоих случаях просто поймем способность его давать соединение Al^2Cl^6, а так как не известно ни AlX^4, ни AlX^5, — то, значит, объяснение существования частицы Al^2Cl^6 четырех- или пятиатомностью алюминия не может быть сочтено за удовлетворительное. Признав алюминий за четырехатомный элемент, должно, стало быть, кроме Al^2Cl^6 ждать еще высшей степени соединения $AlCl^4$, или, по крайней мере какую-либо другую форму соединений AlX^4, например AlO^2, или $AlOCl^2$ и тому подобных, но таких ни одного не известно. Для него неизвестны и низшие степени окисления. Судя по представлениям, переносимым многими с углерода на все другие минеральные соединения, должно было бы ждать высших соединений AlX^4, а низших AlX^2. Однако и последние до сих пор не получены. Поэтому мы считаем недостаточными и произвольными вышеприведенные виды объяснения природы алюминиевых соединений, основанные на учении об атомности, а по этим-то представлениям и следует, что тип соединений алюминия есть Al^2X^6, а не AlX^3. Мы признаем более вероятным последний тип, основывая свое заключение на следующих соображениях. В элементах R существует способность соединяться с однородными группами X до определенного предела, например, CX^4, PX^5, NX^3, но и в этом пределе не всякие X могут образовать прочные соединения, так $C(OH)^4$, PH^5 и т. п. не существуют, а, образуясь, распадаются. Предельная форма RX'' не исчерпывает, однако, всей способности к соединениям, она исчерпывает только способность к соединению с теми же X, но RX'' затем может соединяться с *цельными частицами*,[1] чему лучшее доказательство мы видим в способности тел образовать кристаллические соединения с водой, аммиаком и т. п. Но в одних телах эта способность RX'' к дальнейшим соединениям мало развита (таков CCl^4), в других яснее. Так, AsX^3 соединяется с многими другими телами. Если предельная форма RX не соединяющаяся с новыми X, соединяется, однако, с другими цельными частицами, то в некоторых случаях она будет, конечно, соединяться сама с собой, т. е. будет полимеризировать. Этому пример мы видим в образовании S^2 и S^6, C^2H^2 и C^6H^6, CNCl и $C^3N^3Cl^3$, в том что мышьяковистый ангидрид имеет частичный вес As^4O^6 и т. п. При этом очевидно представляется уму, что те силы, которые заставляют S^2 связываться с Cl^2 или C^2H^2 с Cl^2 и т. п., связывают и однородные частицы между собою; при этом полимеризация перестает быть отдельным, отрывочным явлением, химические соединения по сходству (стр. 502) получают особый и важный интерес. Сообразно с таким представлением можно сделать такое заключение об соединениях алюминия. Тип их в пределе AlX^3, как

[1] И в этом, по нашему мнению, нужно искать причину того действительно часто повторяющегося явления, что атомность меняется из четной в четную, а из нечетной в нечетную. Если *n* четно, то и все дальнейшие соединения будут содержать четные части, так как присоединяющиеся частицы или действительно равны X^2, например, J^2, HCl, или мы их за такие признаем, например $POCl^3$, NOCl и т. п.

и BX^3, но эти предельные формы способны еще соединяться, образовать AlX^3RZ, и хлористый алюминий есть тело, подобное этому, т. е. AlX^3AlX^3. В боре, в BCl^3, эта способность давать дальнейшие соединения менее развита. Оттого он является BCl^3, а не BCl^3BCl^3. Действительность представляет этому ясные доказательства. Мы увидим, что хлористый алюминий дает соединения со многими другими хлорангидридами, например с $POCl^3$, а в недавнее время (Густавсон) найдено, что и BCl^3 соединяется с $POCl^3$. Полимеризация данного вещества возможна не только тогда, когда оно не достигло предела, т. е. содержит $RX^{n'''}$, но и тогда, когда оно образовало предельную форму RX^n, если только в последней есть способность соединяться с другими цельными частицами. CCl^4 не соединяется, сколько то известно, с другими цельными частицами ни сам с собой, а в $AlCl^3$ эта способность развита, но оба с хлором высших степеней соединения не дают. Эти соображения объясняют сходство типов BX^3 и AlX^3 и различие BCl^3 и Al^2Cl^6. Обратим притом внимание на знакомое уже нам сопоставление:

Li = 7;	Be = 9,4;	B = 11;	C = 12;	N = 14;	O = 16;	F = 19;
Na = 23;	Mg = 24;	Al = 27.4;	Si = 28;	P = 31;	S = 32;	Cl = 35.5.

Идя от первых к последним, мы встречаем высшие соляные окиси состава:

$$R^2O;\ RO;\ R^2O^3;\ RO^2;\ R^2O^5;\ RO^3;\ R^2O^7.$$

Потому можно заключить, что бор и алюминий трехатомны, если Li, Na одноатомны, а Mg двуатомен, но тогда Cl — семиатомен. Идя обратно, встречаем ряд водородистых соединений:

$$CH^4;\ NH^3;\ OH^2;\ FH.$$

Li, Be, B и их аналоги не получены в водородистых соединениях, но, судя по правильности изменений, должно заключить, что если Cl, F одноатомны, O, S двуатомны, и т. д., то B, Al — должны быть пятиатомны. Следовательно, говоря строго, предел кислородных, а также и хлорных и тому подобных неметаллических соединений бора и алюминия есть RX^3, а предел водородных и металлических соединений этих элементов, вероятно, есть RX^5, и вот эта-то способность давать RX^5, может быть, и определяет свойство $AlCl^3$ соединяться с $AlCl^3$ и с другими хлорангидридами. Словом, нет никакого, как видно из предыдущего, повода считать, что алюминий способен образовать четные соединения AlX^4, а типом его обыкновеннейших соединений должно считать AlX^3, но эта форма может полимеризировать. Судить же о том, в какой степени полимеризации находится данное соединение алюминия, ныне невозможно в большинстве случаев. Очень может быть, что окись алюминия есть $l^{2n}O^{3n}$, но здесь, как и в $Al^{n}X^{3n}$, нам не известно n, и если оно в хлористом алюминии равно 2, то из этого не следует еще, что и во всех соединениях $n = 2$, точно так как из $AsCl^3$ не следует еще, что все соединения мышьяковистой кислоты имеют типом AsX^3, так, окись не есть As^2O^3, а частица ее содержит As^4O^6. А потому для обзора алюминиевых соединений мы должны избежать типа $Al^{n}X^{n}$, а можем допустить только тип AlX^3. Есть повод думать, что это n велико в кислородных соединениях алюминия,

потому что Al^2O^3 не летуч, дает разные гидраты и является в коллоидных формах. Найдутся, вероятно, и такие формы, где $n = 1$, и даже есть повод думать это об этилистом алюминии, хотя его исследование еще и недостаточно полно.

В соединениях алюминия проявляется один общий тип AlX^3. Окись алюминия, или глинозем, представляет также соединение Al^2O^3, т. е. X^6 заменено O^3; обыкновенный гидрат глинозема можно рассмотреть как $Al(HO)^3$, другой гидрат $AlO(OH)$, хлористый алюминий $(AlCl^3)^2$, основные соли как $AlOX$; $Al(OH)^2X$, $Al(HO)X^2$, Al^2OX^4 и т. п.

В этом смысле мы будем изображать затем соединения алюминия.

Серноглиноземная соль $Al^2(SO^4)^3$ есть одна из обыкновеннейших и наиболее употребляемых солей алюминия, служащих для приготовления алюминиевых протрав и потому приготовляемых в большом виде в практике. Ее приготовляют в настоящее время чаще всего при посредстве глины (которую иногда сперва слабо прокаливают), которую смешивают с потребным количеством серной кислоты (или камерной или испаренной только в свинцовых сковородах, потому что крепкая действует даже хуже, чем разведенная водою), потом выщелачивают водою, в которую переходит растворимая в воде серноглиноземная соль. Такой же раствор приготовляется при посредстве всяких других гидратов алюминия; наиболее чистая соль приготовляется из того гидрата, который получается из боксита или из криолита. Этот гидрат прямо обливают серною кислотою в больших свинцовых сковородах, и после перемешивания наступает реакция между серною кислотою и гидратом глинозема; она сопровождается повышением температуры и испарением всего излишнего количества воды, так что образуется сразу твердая, испаренная масса серноглиноземной соли. Этот способ фабрикации представляет следующие две выгоды: во-первых, при этом получается соль, свободная от окислов железа, потому что их не содержится и в глиноземе, приготовленном из боксита или криолита, а из глины серная кислота извлекает эти окислы, вредные в красильном деле; во-вторых, при этом есть возможность непосредственно приготовить совершенно среднюю соль приведенного выше состава, тогда как при другом способе фабрикации обыкновенно находится некоторый избыток серной кислоты; присутствие его лишает возможности применить соль при окрашивании во многие нежные цвета, потому что свободная серная кислота действует на краски. Оттого, между прочим, и мало применяли серноглиноземную соль в красильном деле, что редко есть

уверенность в том, что она не содержит свободную серную кислоту.[1]

При извлечении серноглиноземной соли из глины, как сказано выше, в растворе содержится и окись железа. Эта последняя легко выделяется при переводе серноглиноземной соли в квасцы, но с трудом освобождается от самой серноглиноземной соли; какую бы чистую глину мы ни употребляли, все-таки нельзя получить чистой, не содержащей железа соли, в малом виде можно легко очистить от содержания железа получаемый раствор, например посредством прибавления желтой соли, которая осаждает железо в виде берлинской лазури. Этот способ, однако, можно употребить даже и в большом виде, потому что полученный осадок берлинской лазури при обработке едким натром опять дает раствор желтой соли. Но все-таки непосредственным действием серной кислоты на глину нельзя получить совершенно чистую серноглиноземную соль по той, между прочим, причине, что из глины серная кислота извлекает, кроме глинозема и окиси железа, еще и окиси щелочных металлов.

При испарении раствора серноглиноземная соль выделяет перламутровые кристаллы, содержащие 18 паев кристаллизационной воды. Эта водная соль чрезвычайно легко растворяется в воде, ее кристаллы гибки, раствор имеет сильно кислую реакцию и действует совершенно как серная кислота; цинк из этого раствора выделяет водород; при нагревании водная соль теряет кристаллизационную воду и оставляет безводную соль в виде пористой массы, на холоду соль кристаллизуется с содержанием 27 паев воды. Раствор этой соли способен с небольшим количеством аммиака выделять основную соль состава $Al^2(HO)^4SO^47H^2O$. Лучше всего эта соль, однако, получается простым растворением обыкновенного гидрата глинозема (свежеосажденного) в растворе серной соли. Растворяя наибольшее количество гидрата, Маус получил при испарении кристаллы, содержащие $Al^4(OH)^6(SO^4)^3$, т. е. соль, отвечающую типу Al^4X^{12}. Раствор этой соли, разбавленный значительным количеством воды, а также и при нагревании, распадается на серную соль, остающуюся в растворе, и на осаждающуюся основную соль, так что вышеприведенная формула представляет, вероятно, двойное соединение основной и средней солей; осаждающаяся соль имеет состав

[1] Если серноглиноземная соль содержит свободную серную кислоту, то при обработке в твердом виде спиртом она отдает ему эту серную кислоту, и спирт приобретает кислую реакцию, а серноглиноземная соль совершенно в спирте не растворима. Этим способом даже можно удалить свободную серную кислоту. Узнать ее присутствие возможно еще и посредством обыкновенной фосфорномагнезиальной аммиачной соли $MgNH^4PO^4$, которая с серною солью дает совершенно средний раствор, заключающий $MgSO^4$ и $M^2H^9SO^4$. Тогда в осадке будет находиться только фосфорноглиноземное соединение $Al^2O^3P^2O^5$, если же соль содержала кислоту, то получающийся раствор будет от ее присутствия кислым.

$Al^2(HO)^4(SO^4)H^2O$. Эта соль подобна вышеуказанной соли, образующейся при действии аммиака. В природе встречается, хотя редко, серная соль, а чаще им подобные вышеозначенные основные соли, даже еще и с большим количеством глинозема. Так, **алюминит** составляет минерал, содержащий именно такую основную соль, соединенную с сернокалиевой солью. Это есть один из материалов, служащих для добывания квасцов. Близ Рима в Тольфа находятся значительные залежи, так называемого, **квасцового камня**, т. е. алюминита. Этот камень не растворим в воде, но, будучи прокален, он становится растворим в ней, и это зависит от того, что при этом гидрат глинозема теряет воду, отделяется от серной соли, а эта последняя вместе с сернокалиевой солью переходит в раствор. Таким прокаливанием квасцового камня получались прежде чрезвычайно ценившиеся **римские квасцы.** Они ничем не отличаются от обыкновенных квасцов, но имеют розовый цвет и представляют, кроме октаэдрических площадок, свойственных кристаллам всяких квасцов, еще и кубические площадки, оттого их называют нередко **кубическими квасцами.** Розовый цвет в них зависит от содержания нерастворимой окиси железа, а это последнее происходит вследствие того, что римские квасцы выделяются из раствора, в котором находится некоторое количество свободного основания. Если же встретятся в растворе соли окиси железа и глинозема и если будет прибавлено некоторое количество основания, то окись железа осаждается раньше окиси глинозема, и потому при малой подмеси основания вся окись железа выделяется. Римские квасцы получаются именно из массы основной соли, не содержащей в себе свободных кислот, а скорее содержащей в растворе некоторое количество глинозема, а потому и при растворении такие квасцы дают раствор, не содержащий железа, что очень важно в красильном деле. Можно искусственно приготовить из всяких квасцов, содержащих железо, римские квасцы посредством добавления небольшого количества водной окиси алюминия или даже просто прибавления небольшого количества аммиака или вообще щелочного вещества. Так как ныне фабрикуемые квасцы очень чисты, то большое значение, какое имели некогда римские квасцы, ныне совершенно уже утрачено.

Другой материал для получения квасцов составляла в прежнее время квасцовая земля и квасцовый шифер: это вещество, кроме глины, содержит железный колчедан в мелко раздробленном виде, а этот последний при лежании руды на воздухе или при слабом обжигании в печах дает сернокислую соль закиси железа и свободную серную кислоту, которые обе, в особенности в присутствии воздуха, действуют на глинозем глины

и переводят его в раствор. Так, $FeS^2 + 7O + H^2O = FeSO^4 + H^2SO^4$; сверх того $6FeSO^4 + O^3 + H^2O = Fe^2(SO^4)^3 + 2Fe^2(SO^4)(OH)^4 + H^2SO^4$. Первая из этих солей окиси железа получается в растворе, а вторая в осадке, а, действуя на глинозем, эта соль окиси железа дает в растворе серноглиноземную соль. Выщелачивая лежавшую на воздухе массу или слабо обожженную массу водою, получают в растворе серноглиноземную соль, которую смешивают с сернокалиевой солью и получают в растворе квасцы. Ныне оба эти способа извлечения квасцов при посредстве природных продуктов заменены почти всюду приготовлением их посредством глины как материала, везде находящегося.

Действуя серной кислотой на глину, получают раствор серноглиноземной соли, а прибавляя к этому раствору, содержащему свободную серную кислоту, поташа или просто золы, получают в растворе, кроме того, сернокалиевую соль, т. е. квасцы, которые легко и кристаллизуются из раствора в кристаллах, имеющих состав $KAl(SO^4)^2 12H^2O$ или $Al(O^2SO^2)(OSO^3K)12H^2O$, по типу AlX^3, где $X^2 = (OH)^2 = O^2SO^2$. Квасцы оттого и употребляются в значительном количестве, что едва можно найти другую соль, столь хорошо и легко кристаллизующуюся, как эта последняя, и в этом отношении квасцы, образованные калием и аммонием, одинаково удобны для очищения, потому что представляют значительные разности в растворимости при обыкновенной температуре и при насыщении в нагретом состоянии. Такой раствор при обыкновенной температуре выделяет уже значительное количество весьма чистой соли, хорошо окристаллизованной. Если осаждение будет быстрое, то соль выделяется в виде мелких кристаллов, а при медленном осаждении, в особенности в больших массах, на заводах, получаются иногда кристаллы в несколько сантиметров. Натриевые квасцы гораздо более растворимы, труднее кристаллизуются и потому менее удобны для очищения [от] подмесей; соль окиси железа при посредстве натриевых квасцов не отделяется, тогда как при переводе в аммиачные или калиевые квасцы очищение производится легко и соль окиси железа, как более растворимая, остается в растворе. 100 частей воды растворяют следующее количество квасцов при разных температурах:

	0°	10°	30°	60°	70°	100°
Калиевые квасцы	3.3	9.5	22	31	90	357
Аммиачные при	17°5		—	8.7 части.		

Калиевые квасцы имеют удельный вес = 1.74, аммиачные = 1.63, натровые = 1.60.

Квасцы легко теряют свою кристаллизационную воду; так, поташные квасцы, оставленные на воздухе, отчасти выветри-

ваются, а под колоколом воздушного насоса теряют 9 паев кристаллизационной воды. При 100° сухой воздух, пропущенный чрез квасцы, отнимает от них всю кристаллизационную воду; лишенные ее, квасцы становятся трудно в воде растворимыми, если квасцы прямо быстро нагревать, то они плавятся сперва в своей кристаллизационной воде, причем вспучиваются и дают рыхлый остаток почти безводной соли, содержащей, однако, некоторое количество воды. Над квасцами, как мы уже говорили ранее, яснее, чем над какими-либо другими солями, проявляется закон изоморфных замещений, и все квасцы не только содержат одинаковое количество кристаллизационной воды $MR(SO^4)^2 12H^2O$, где M = K, NH^4, Na; R = Al, Fe, Cr и не только являются в кристаллах, имеющих одинаковое наклонение плоскостей, но и дают всевозможные изоморфные смешения. Окись алюминия легко заменяется в них окислами железа, хрома и отчасти другими, а калий заменяется натрием, рубидием и аммонием. Аммиачные квасцы имеют такой же состав, поэтому, как и поташные квасцы, и применяются в большом количестве по той причине, что соли калия стали более и более ценными, а аммиачная жидкость, содержащая уже аммиачную соль, получается как побочный продукт при фабрикации светильного газа. Аммиачные квасцы при накаливании оставляют глинозем.

Из других солей алюминия упомянем об нерастворимой основной **сернистоглиноземной соли** состава $Al^2(OH)^4(SO^3)2H^2O$, которая получается при растворении свеже осажденного гидрата в водяном растворе сернистой кислоты (при выпаривании под колоколом воздушного насоса выделяются кристаллы, содержащие среднюю соль) и при нагревании раствора. Кислый раствор глиноземного гидрата в азотной кислоте выделяет под колоколом воздушного насоса призматические кристаллы средней азотной соли $Al(NO^3)^3 9H^2O$. Холодный раствор глиноземных солей, смешанный с охлажденным раствором соды, не выделяет еще углекислоты, а дает осадок, содержащий углекислоту, а именно, повидимому, состава $Al(OH)^4(CO^3)$. Но и этот последний весьма легко при согревании разлагается. Глиноземные соли фосфорной кислоты во множестве отношений очень сходны с описанными выше солями окиси железа. Кислые растворы фосфорноглиноземной соли дают с щелочами такие же на вид осадки, и самые растворы глиноземного гидрата, состав $AlPO^4$. В природе есть много минералов, содержащих водные соединения фосфорноглиноземной соли. Бирюза есть подобное же соединение состава $P^2O^5 2(Al^2O^3)3H^2O$, т. е., вероятно, по типу $4AlX^3$ состава $Al^4(PO^4)^2(OH)^6$.

Соединения **глинозема** как кислоты **со щелочами**, или алюминаты, получаются сплавлением глинозема с углещелочными солями, причем выделяются элементы углекислоты. Щелочные соединения в воде растворимы, водные окиси алюминия растворяются, как сказано выше, также в едких щелочах, и такое

растворение наступает тогда, когда между количеством глинозема и едкой щелочи настанет такое отношение, которое выражается формулой $AlNaO^2$ или $2NaHO + Al^2O^3nH^2O$, но кипящий раствор едкого кали растворяет большее количество свеже осажденной водной окиси глинозема; при выпаривании такого раствора и после обработки остатков спиртом остается соединение состава $Al(KO)(OH)^2$. Подобное соединение, заключающее барий и кальций, не растворимо в воде. Соответственное магнезиальное соединение $MgAl^2O^4$ находится в природе в виде минерала, называемого **шпинелью**; он кристаллизуется в правильных бесцветных или чаще окрашенных в красный цвет кристаллах, имеющих удельный вес 3.7, не растворимых в кислотах. Шпинель может быть приготовлена искусственно при испарении в фарфоровых печах смеси, содержащей магнезию, глинозем и борный ангидрид. Этот и другие алюминаты легко разлагаются при сплавлении с кислой сернокалиевой солью. Хризоберилл представляет такой же драгоценный минерал, составленный подобно шпинели, но содержит вместо магния бериллий. Удельный вес такой же, как и шпинели.

Галоидные соединения алюминия во многих отношениях замечательны и служат средством для получения самого алюминия. В особенности в этом отношении замечательны хлорные и фторные соединения. **Хлористый алюминий** Al^2Cl^6 получается, как и другие подобные хлористые металлы, при прокаливании тесной смеси безводной окиси и угля в струе сухого хлора. Получающийся возгон весьма летуч и представляет кристаллическую, легкоплавкую массу, которой плотность паров равна 9.3 по отношению к воздуху. Хлористый алюминий расплывается на воздухе и легко растворяется в воде, отделяя большое количество тепла. В этом отношении он представляет подобие хлорангидридам кислот, и, вероятно, в водяном растворе элементы соляной кислоты уже отделены, по крайней мере отчасти, от водной окиси алюминия; те и другие находятся в общем растворе, который может быть также получен растворением глиноземного гидрата в соляной кислоте. При испарении такого раствора выделяется соляная кислота, и остается водная окись алюминия. Но при избытке крепкой соляной кислоты и при нагревании в запаянном сосуде, после охлаждения, получали кристаллы $AlCl^36H^2O$. Из этого видно, что хлористый алюминий с водою первоначально соединяется, а потом массой ее разлагается. Способность его к соединению основывается, вероятно, на свойстве тел типа AlX^3 соединяться с другими веществами. Способность соединения хлористого алюминия представляется в том, что он со многими другими

хлорными соединениями дает двойные соединения, нередко кристаллические и летучие, так, например, смесь хлористого алюминия с хлористой серой при действии хлора дает $Al^2Cl^6SCl^4$,[1] с пятихлористым фосфором он образует $AlCl^3PCl^5$, а также соединяется с NOCl. Во всех этих соединениях замечательно для нас преимущественно то, что входит в группу не Al^2Cl^6, а, повидимому, только $AlCl^3$. Так, известны соединения:

$$AlCl^3NOCl,\ AlCl^3POCl^3,\ AlCl^33NH^3,\ AlCl^3KCl,\ AlCl^3NaCl.$$

Соединение хлористого алюминия с хлористым натрием $AlNaCl^4$ весьма легкоплавко и гораздо более постоянно на воздухе, чем сам хлористый алюминий. Растворенное в воде, оно переходит из раствора в безводное состояние, подобно тому, как хлористый магний с хлористым алюминием может давать безводное соединение, а сам по себе хлористый магний водою разлагается. Соединение $AlNaCl^4$, очевидно, того же типа, как квасцы (безводные) $AlNa(SO^4)^2$. Это соединение $AlNaCl^4$ употребляется для добывания металлического алюминия, как мы тотчас об этом скажем, но предварительно заметим, что бромистый алюминий, полученный непосредственно соединением металлического алюминия с бромом, чрезвычайно сходен с хлором; он плавится при 90°, летуч при 270°, плотность его паров равна 18.5 по отношению к воздуху, что и указывает на формулу Al^2Br^6, а иодистый алюминий получен при нагревании в запаянной трубке иода с порошком алюминия; он легко разлагается кислородом, так что пары его в смеси с кислородом дают взрыв, а водяной раствор выделяет кристаллы $AlBr^36H^2O$. Плотность паров по отношению к воздуху равна 27.8. Это показывает, что и иодистый алюминий в сухом виде имеет частичный вес Al^2J^6. Все эти галоидные соединения алюминия в воде растворяются; вероятно, при этом с ней соединяются. **Фтористый же алюминий** $AlF^3(Al^2F^6?)$ в воде не растворим. Получается он при растворении глинозема в плавиковой кислоте; тогда получается раствор, но этот раствор содержит избыток плавиковой кислоты. При испарении кислого раствора получены, между прочим, кристаллы, содержащие AlF^6HFH^2O. Они также не растворимы в воде. Насыщая этот раствор еще бо́льшим количеством глинозема, при испарении раствора получили кристаллы состава $Al^2F^67H^2O$. Все эти соединения при накаливании оставляют нерастворимый безводный фтористый алюминий. Он представляет бесцветные ром-

[1] Форма соединения весьма замечательная: ни SCl^2, ни $AlCl^3$ сами не поглощают хлора, но смесь поглощает.

боэдры, чрезвычайно трудно летучие, удельный вес 3.1, разлагающиеся водяными парами на окись алюминия и плавиковую кислоту. Он не растворим в воде, как сказано выше, но растворяется в плавиковой кислоте, и такой кислотный раствор содержит, повидимому, соединение, которому отвечают и соли; так, по прибавлении раствора фтористого калия получается студенистый осадок AlK^3F^6 (типа AlX^33X^2). Подобное же соединение находится в природе, а именно $AlNa^3F^6$ и известно под именем **криолита.** Криолит встречается огромными залежами в Гренландии, откуда и вывозится как полезный минерал для фабрикации глинозема и соды, о чем было говорено выше. Он не растворим в воде, образует бесцветную, просвечивающуюся массу и при накаливании с известью дает фтористый кальций и окись натрия, которую легко извлечь водою. В остатке вместе с фтористым кальцием остается тогда глинозем, могущий служить для фабрикации глиноземных соединений. Найден на Урале, удельный вес 3.0.

Металлический алюминий был получен в первый раз Велером в 1817 г. при действии калия на хлористый алюминий в виде серого порошка, а потом в 1845 г. Велер показал, что этот металл может быть получен и в сплавленном виде белого металла, не окисляющегося на воздухе и трудно действующего на кислоты. Вследствие громадного распространения алюминия в виде глины повсюду в природе желательно было найти более легкий способ получения этого металла. Такого способа достиг в 1854 г. Сен-Клер де-Вилль. Его приемы и применены в технике и дают уже значительные массы алюминия, но получение этого металла в большом виде, во-первых, обходится дорого, потому что требуется предварительно приготовить натрий, а, во-вторых, самый металл по своим свойствам оказался не столь пригодным для технических потребностей, как то предполагали первоначально. Действительно, хотя кислоты, такие как азотная, не действуют на него, но щелочи и щелочные вещества разъедают его, и вследствие того предметы, сделанные из алюминия, страдают с поверхности, изменяются и не могут заменить, как предполагалось прежде, драгоценных металлов, пред которыми алюминий представляет то важное удобство, что отличается большею легкостью. Технический способ получения основывается на разложении металлическим натрием вышеуказанного соединения хлористого натрия с хлористым алюминием. Это последнее получают, пропуская пары хлористого алюминия (выделяемые накаленной смесью глинозема, извлекаемого из боксита или криолита с углем в струе хлора) чрез накаленную поваренную соль, причем соединение $AlNaCl^4$

само перегоняется, если температура высока, и таким образом может быть получено в чистом состоянии. Смесь этого соединения с поваренною солью и плавиковым шпатом или с криолитом нагревается с потребным количеством (берется избыток) натрия, разрезанного на мелкие куски. Это нагревание на заводах производят в особенных печах при сравнительно малом доступе воздуха, но при возвышенной температуре и остаток натрия при том превращается в пары; получаются шлаки, прикрывающие восстановленный алюминий и мешающие его окислению. Разложение в сущности совершается по уравнению $NaAlCl^4 + 3Na = 4NaCl + Al$. Значит, фабрикация алюминия тесно связана с фабрикацией натрия, и попытки заменить этот последний каким-либо другим восстановляющим веществом были мало успешны. Даже из криолита алюминий не извлекается с таким удобством, как из хлористого алюминия.[1] Ни уголь, ни цинк не восстановляют окисленные соединения алюминия, даже натрий и калий не действуют на глинозем.[2]

Алюминию свойствен белый цвет, такой же как олову, т. е. он более серого цвета, чем серебро, блеск его также напоминает слабый матовый блеск олова, а не серебра, но сравнительно с оловом и чистым серебром алюминий весьма тверд, что имеет большое значение для его применения. Но при этом всего важнее заметить его относительную плотность: она равна 2.67, т. е. алюминий почти в 4 раза легче серебра. Плавится он при начале калильного жара и при этом столь мало окисляется, что легко отливается в формы и может быть получен таким образом в больших массах. На воздухе при обыкновенной температуре он не изменяется и загорается при накаливании только с большим трудом, когда взят в сплошных массах, но в тонких листах, в которые он способен выковы-

[1] Для фабрикации $AlNaCl^4$ можно было найти более удобный способ, чем дорогое и непосредственное действие хлора, например, по некоторым показаниям, можно прямо глиноземы растворять в соляной кислоте, прибавлять поваренной соли и испарять раствор; при этом получается безводное соединение, годное для приготовления металла; но все-таки нельзя избежать натрия, а это самое существенное затруднение для фабрикации алюминия в больших массах. Цинк был предлагаем, но с малым успехом, для восстановления алюминия. Впрочем, здесь необходимы еще дальнейшие опыты, и надежда на возможность получения дешевого алюминия для практического употребления не совершенно исчезла.

[2] Для приготовления из криолита берут 100 частей измельченного минерала и такое же количество сплава из хлористого калия и хлористого натрия и все сплавляют с металлическим натрием в тигле, причем получается около 15 частей алюминия.

ваться, или в весьма тонкой проволоке он горит, издавая сильный белый свет, потому что образует неплавкую и нелетучую окись. Впрочем, и сам он не превращается в пар. Слабая серная кислота на него вовсе не действует, а крепкая растворяет, особенно при нагревании; азотная же кислота даже и в крепком состоянии, а также и разбавленная водою, вовсе не оказывает на него никакого действия. Но соляная кислота чрезвычайно легко растворяет алюминий, так же как и растворы едкого натра и едкого кали. В этих последних случаях образуются соли и выделяется водород. Хотя алюминий очень трудно окисляется, но он способен раскислять, а в особенности отнимать хлор от соединений со многими другими металлами. Вследствие того он употребляется для получения уже некоторых других простых тел, в этом отношении он выгоднее натрия именно тем, что он не летуч и потому температуру восстановления можно довести гораздо выше, чем с натрием. Притом он действует медленнее и сам непосредственно не окисляется и нередко растворяет восстановленный элемент, выделяя его при охлаждении в кристаллическом виде. Массу самого алюминия при этом легко удалить слабою соляною кислотою. Впрочем, алюминий весьма легко дает и сплавы с различными металлами, в особенности с такими, которые легче его окисляются. Из этих сплавов имеет техническое применение сплав с медью. Его называют **алюминиевою бронзою.** Этот сплав получается расплавлением меди при белокалильном жаре и погружением тогда в медь 12% или 11% по весу металлического алюминия. При этом выделяется значительное количество теплоты, так что сплав накаляется до яркобелого каления. Такой сплав, отвечающий почти составу $AlCu^3$, представляет чрезвычайно однородную массу, в особенности если медь взята в совершенно чистом состоянии. Этот сплав отличается способностью выполнять мельчайшие углубления форм, в которые его отливают, необыкновенною гибкостью и вязкостью, так что отлитые из него предметы можно ковать, вытягивать и т. п., и в то же время этот сплав мелкозернист и чрезвычайно тверд, принимает отличную политуру и, что всего важнее, после этого его поверхность остается неизменною на воздухе и имеет цвет и блеск, который можно сравнить с лигатурным золотом. Оттого-то алюминиевая бронза нашла применение для приготовления различных мелких предметов практического употребления: ложек, часов, сосудов, вилок, ножей, для отливки украшений и т. п.

Из соединений алюминия нужно упомянуть еще о чрезвычайно замечательном красильном веществе — **ультрамарине или лазоревом камне.** Он

встречается в природе около Байкальского озера в кристаллах правильной системы, отчасти бесцветных, отчасти окрашенных в различные зеленые, синие и фиолетовые цвета. Он при накаливании становится матовым и приобретает весьма яркий синий цвет. В этом виде он и употребляется как камень для украшений (подобно малахиту), как яркая синяя краска в живописи и даже для печатания тканей, на которые порошок ультрамарина наводят вместе с белком, а потом нагревают, причем белок свертывается, становится нерастворимым и притягивает, так сказать, частицы краски к ткани. В настоящее время ультрамарин фабрикуют искусственно в больших массах, и это производство составляет одно из весьма важных завоеваний науки, потому что синее окрашивание ультрамарина было предметом многих научных исследований, вследствие которых только и получилась возможность фабрикации этого природного вещества. Самый характерный факт, относящийся до ультрамарина, состоит в том, что при обливании кислотой он отделяет сернистый водород, выделяет серу и становится бесцветным. Очевидно, что синий цвет ультрамарину свойствен вследствие содержания сернистых соединений. Если прокаливать смесь глинозема и кремнезема и их соединения, вроде глины, с сернонатриевою солью и углем (конечно образуется сернистый натрий) без доступа воздуха, то получается белая масса, которая при накаливании на воздухе становится зеленой, обработанная водою она оставляет бесцветное вещество, известное под названием белого ультрамарина. Это вещество при действии кислот выделят всю серу в виде сероводорода. Накаленное на воздухе, оно поглощает кислород и становится синим. Такое же действие производит хлор и даже сернистый газ. Понятно, что для фабрикации голубого искусственного ультрамарина нужно каолин накаливать в смеси с глауберовою солью и углем, а также и с серою при малом доступе воздуха, потом промывать полученную массу водой и оставлять на воздухе. Природный содержит около 45% кремнезема, около 25 глинозема, 10 извести, 2 окиси железа (эти последние несущественны), около 10 натра, около 5 серы и около 2% воды. Но это вещество, вероятно, есть смесь. В искусственном те же составные части, но отношение изменчиво: так, содержание кремнезема меняется от 35 до 45%, глинозема — от 20 до 50%. Причину окрашивания приписывают или содержанию сернистых или многосернистых металлов, или серноватистых солей; несомненно одно, что сернистые соединения здесь играют важную роль, но вопрос еще не ясен. Приводим, однако, один вид представления о составе.

Белый ультрамарин считают содержащим $Na^8Al^6Si^6O^{24}S$. Зеленый, вероятно, содержит более серы, а в голубом принимают еще бо́льшее количество. Считают, что состав есть $Na^8Al^6Si^6O^{24}S^3$. Переход бесцветного ультрамарина в зеленый и голубой состоит поэтому в прибавлении серы, и, вероятно, весь процесс более сложен, чем можно думать на первый раз.

Выводы. Алюминий (Al = 27.3) есть аналог бора B = 11, подобно тому как Na = 23 : Li = 7 или как P = 31 : N = 14. Он дает соединения только одного типа AlX^3, в которых, однако, проявляется способность соединяться с другими цельными частицами, например $AlCl^3POCl^3$, $AlCl^3AlCl^3$, $AlCl^3NaCl$, и т. п.

Алюминий встречается в земле в виде глинозема с кремнеземом и особенно часто в виде водного соединения, содержащего $Al^2O^32SiO^22H^2O$ — глины, образовавшейся от разрушения горных пород водою.

Глина (с песком) входит в состав почв и составляет причину способности почв удерживать влагу и питательные для растений вещества.

От действия серной кислоты глина дает $Al^2(SO^4)^3$, которая с сернощелочными солями дает квасцы $RAl(SO^4)^212H^2O$.

Глинозем безводный встречается в природе: рубин, сапфир, корунд, шмергель.

Гидраты глинозема так же. Состав их двоякий: $AlO(HO)$ и $Al(OH)^3$, а также в бокситe $Al^2O(OH)^4$.

Растворимые соли глинозема действуют как кислоты, со щелочами дают осадок гидрата, способный растворяться в избытке KHO, $NaHO$, а такие щелочные растворы глинозема действуют как щелочи и выделяют гидрат даже с CO^2.

Гидраты глинозема, например боксит, накаленные с содою, дают растворимый $AlO(NaO)$, криолит $AlNa^3F^6$ с известью также, и эти способы дают возможность готовить чистый гидрат в технике.

Многие соли Al^2O^3 водою разлагаются, образуя гидрат. Так, уксусная соль при испарении оставляет гидрат, чем и пользуются при окрашивании тканей, потому что он связывает краски.

Основные соли уксусной и соляной кислот при диализе оставляют растворимый в воде гидрозоль глинозема, переходящий в гидрогель (нерастворимый гидрат) от подмеси серной кислоты, ее солей и др.

Хлористый алюминий Al^2Cl^6 получается, прокаливая смесь аморфного Al^2O^3 с углем в струе хлора. Летуч, соединяется с $NaCl$.

Соединение $NaAlCl^4$ с Na дает металлический аллюминий, белый, плавкий, легкий (2.7), не окисляющийся ни на воздухе, ни NHO^3, дающий с медью алюминиевую бронзу.

Глава семнадцатая

КРЕМНИЙ, ИЛИ СИЛИЦИЙ

Элементы, описанные в предыдущих главах, представляют по типам высших степеней своих соединений сходство или с водородом, т. е. с хлором или калием, или с кислородом, т. е. с кальцием или с серой, или, наконец, с азотом, т. е. с бором или фосфором (см. таблицу элементов в начале этого тома). Первые относят обыкновенно к числу, так называемых, одноатомных, вторые причисляются к двуатомным, а третьи — к трехатомным. Хотя мы уже знаем, что деление, основанное на атомности, скрывает многие важные сходства элементов, тем не менее, по значительному распространению этих понятий, нельзя их обойти и при некотором изменении в понятии об атомности элементов можно удержать укрепившиеся названия: одно-, дву-, . . . -атомный. По нашему понятию это будет значить следующее: одноатомный элемент есть тот и в той форме соединения, который дает тела типа RX, но тот же элемент может образовать и тела типа RX^2 и т. д. В первой форме он заменяет X, во второй X^2. Зная предельную форму RX^n, мы скажем, что R имеет атомность *n* в этих соединениях. Но *n* не исчерпывает всей способности группировки RX^n к соединениям — он может еще присоединять и цельные новые частицы. Вот изменение понятий об атомности, какое мы приводим в этом сочинении, его развивали в прошлых главах и к нему возвратимся здесь и в следующих главах. Хлор и его аналоги считают одноатомными по той причине, что они соединяются с 1 паем водорода и с 1 паем калия и ни с тем, ни с другим не образуют иных прочных соединений. Калий и сходные с ним, так называемые, одноатомные металлы не соединяются с водородом, но их считают одноатомными, потому что они способны давать только одну степень соединения с хлором. Кальций и его аналоги считаются как двуатомные, потому

что их атом соединяется исключительно только с 2 атомами хлора, когда последний находится в типе HCl; по этой причине серу и ее аналоги в сернистых металлах, отвечающих H^2S, должно считать двуатомными, так как они дают с водородом только соединения типа H^2R. Конечно, то же самое относится и до трехатомных элементов. Но в меди мы видели переход от одноатомных металлов к двуатомным, а при изучении кислородных соединений наиболее подробно разобранных нами аналогов серы и фосфора мы познакомились уже с тем, что водородные соединения далеко не исчерпывают, даже для этих тел, соединяющихся с водородом, всей способности к соединениям. Так, фосфор образует с водородом только PH^3, как высшую степень соединения, а с хлором — PCl^5; теллур соединяется не только с H^2, но и с Cl^4, значит, в элементах не исчерпывается способность к соединениям посредством одного какого-либо элемента, например хлора или водорода. Обращая же внимание на кислородные соединения, мы замечаем, что тип их всегда выше, чем соответственных водородных соединений; металлы даже вовсе не соединяются с водородом, а между тем с кислородом нередко образуют высокие степени окисления; они нередко не дают высших соединений с хлором, а между тем образуют такие соединения с кислородом. Между кислородными соединениями даже нередко нет низших, которые отвечают известным соединениям водорода или хлора. Так, сера не дает ни S^2O, ни SO, хотя и образует S^2Cl^2, SCl^2 и SH^2. Не было бы никакого повода приравнивать в классификации, назначенной для понимания всей совокупности явлений, способность элементов к соединению с водородом или хлором — способности соединяться с кислородом, если бы в большинстве случаев одни соединения не отвечали другим, на основании часто встречающегося повторения того же типа RX^n при соединении с O, Cl, H, способность элемента к соединению с одинаковым правом можно выводить на основании типов его соединений со всякими элементами, лишь бы эти соединения представляли простоту, летучесть и другие признаки простейших соединений. Обыкновенно для того и выбирают соединения с H и Cl, но так как наибольший интерес представляют высшие формы соединений данного элемента и как кислород именно такие и образует легче, чем H или Cl, то для суждения об высшей форме соединений данного элемента должно избирать кислородные его соединения. В этом смысле хлор нельзя считать одноатомным, ибо он дает $ClO^3(HO)$, т. е. с кислородом соединяется до предела ClX^7, тогда как с водо-

родом дает только соединения типа ClX. Сопоставляя элементы в том порядке, в каком они располагаются по величине атомного их веса, мы можем заметить тот простой порядок, который определяет способность элементов к соединению с водородом и кислородом, как это и сделано в таблице, помещенной в начале этого тома, и при этом легко заметить, что убыль в способности соединяться с кислородом влечет за собой увеличение в способности к соединению с водородом, по крайней мере до некоторого определенного предела, за которым вовсе прекращается способность к соединению с этим последним элементом.

С водородом соединяются только металлоиды, стоящие на правой стороне (см. таблицу) рядов; а именно, начиная с конца, мы замечаем увеличение в количестве водорода, способного соединяться с элементами. Хлор и фтор соединяются с 1 [паем] водорода, кислород и сера — с двумя, азот и мышьяк — с тремя, углерод и кремний — с 4 [паями] водорода. Для бора и алюминия до сих пор не получены водородные соединения, но есть большая вероятность в том, что если они будут получены, то будут содержать 5 паев водорода. Бериллий и магний, так же как литий и натрий, подавно не соединяются с водородом, но первые, вероятно, могут соединяться, судя по аналогии, с 6, а вторые — с 7 [паями] водорода. В доказательство последнего можно привести тот факт, что кристаллический гидрат едкого натра, выделяющийся из его крепких растворов, содержит $NaHO3H^2O$, т. е. NaH^7O^4 или, еще лучше, $NaH^3(OH)^4$ соответственно NaH^7, как $CH^3(OH)$ или $C(OH)^4$ соответствуют CH^4.

Неполнота в ряде водородных соединений восполняется ясной последовательностью и совершенною полнотою, замечаемою в высших окислах, способных давать солеобразные соединения, образуемые элементами. Так, для лития и натрия мы знаем солеобразные окислы только вида R^2O, для магния и кальция — RO. Для параллелизма сравнения увеличим формулу этих последних вдвое и получим для их состава формулу R^2O^2. Бор и алюминий дают высшие соляные окислы состава R^2O^3 и так идет далее, потому что хлор дает как высшую соляную степень окисления, заключающуюся в хлорной кислоте, Cl^2O^7, и потому и получаются соответственно семи элементам (например Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl; см. таблицу) строки высших их кислородных соединений, могущих давать солеобразные тела, написанные вверху таблицы (см. начало тома).

Нечто подобное этому замечаем и в гидратах, отвечающих этим безводным окислам, но только еще с другою особенностью, весьма важного свойства, а именно: как общее правило, можно принять, что гидрат элемента, заключающий в себе один атом его, содержит, при различном количестве водорода, не больше 4 паев кислорода, а потому для гидратов составляется следующая строка, выражающая состав высших водных соединений предыдущих элементов, расположенных в том же порядке, как и в таблице. В первой строке помещены гидраты, во второй их аналоги.[1]

$NaH^3(OH)^1$ $MgH^2(OH)^1$ $AlH(OH)^1$ $Si(OH)^1$ $PO(OH)^3$ $SO^2(OH)^2$ ClO^3OH
$NaAl(SO^4)^2$ $MgNa^2(SO^4)^2$ $AlNa(SO^4)^2$ $SiCl^4$ $POCl^3$ SO^2Cl^2 ClO^3Cl

Не вдаваясь в другие соображения, вытекающие из такого сопоставления элементов и их соединений, обратим внимание на то, что углерод занимает центральное положение в предыдущих строках и что, вследствие того, он соединяется и с 4 паями водорода, т. е. действует в этом случае как элемент четырехатомный, и соединяется с 2 паями кислорода, образуя высшую ступень соединения CO^2, причем опять действует как четырехатомный элемент, т. е. *для него одного только и оправдывается то положение, что элемент обладает некоторым числом сродств, которыми он удерживает одинаково хорошо даже такие различные элементы, как кислород, водород и хлор.*

Действительно, для углерода по типу CX^4 образованы CH^4, CCl^4, CO^2, $CH^3(OH)$, $CHCl^3$, и так далее. Если же мы возьмем другой какой-либо элемент, способный соединяться с водородом, например хотя бы серу, то увидим, что тип кислородных и водородных соединений серы весьма различен и для кислорода тип выше, чем для водорода. Таким образом углерод выделяется между элементами следующими, чрезвычайно важными для его природы, характерными особенностями:

1) С водородом, хлором и кислородом он дает предельные соединения типа CX^4.

2) При этом равенстве кислородного и водородного типов углерод представляет водородные соединения, не обладающие

[1] Из этих примеров ясно видно, что выставленные типы гидратов не суть крайние или последние формы соединений, они приведены только для показания того, что на 1 атом элемента не удерживается более водяных остатков водорода и кислорода, чем это следует по правилу, которое говорит, что O^4 есть высшее количество кислорода на 1 атом многоатомного элемента.

кислотными свойствами и неспособные к дальнейшим соединениям, между тем легко подвергающимся, как и другие водородные соединения, реакциям замещения, хотя не прямо металлами, а водяным остатком, хлором и т. п.

3) Высшее кислородное соединение углерода имеет слабый кислотный характер и вовсе не обладает основным характером, т. е. как раз в этом отношении представляет средину между высшими кислородными соединениями металлоидов, стоящих направо от него, и металлов, стоящих налево (в системе элементов, основанной на величине атомного веса, как на самом прочном и несомненном признаке атомов) и образующих более или менее энергические основные окислы.

4) При том углерод в свободном состоянии трудно соединяется с другими элементами и имеет физические свойства, отличающие его ясно и от большинства металлов, и от настоящих металлоидов.

Во всех этих отношениях ближе всего к углероду стоит **кремний**, или силиций. Как углерод составляет главную и чрезвычайно существенную материальную часть животных и растительных, т. е. вообще органических веществ, так кремний составляет неизбежную составную часть землистых, в особенности горных, т. е. каменистых образований земной коры. С водородом он дает такое же соединение SiH^4, как и CH^4, не имеющее также кислотных свойств, а с кислородом он дает окисел SiO^2, обладающий свойствами слабой кислоты, как и CO^2. В свободном состоянии кремний — также мало энергический элемент, как и углерод, и, подобно ему и бору, обладает промежуточными свойствами между свойствами металлов и металлоидов. При этом сходстве кремний представляет следующее, чрезвычайно важное отличие от углерода: высшая степень окисления, т. е. **кремнезем**, или окись кремния, или кремневый ангидрид SiO^2 есть тело твердое, кристаллическое, нелетучее и чрезвычайно трудноплавкое, не так, как CO^2, которое есть тело газообразное. В этом различии выражается уже много существенных особенностей кремния.

Причину этого различия едва ли не должно искать в полимерном составе кремнезема сравнительно с углекислым газом. Частицы углекислого газа наверное содержат только CO^2, как видно из плотности его паров; едва ли плотность паров кремнезема, если бы они были получены, соответствовала бы формуле SiO^2, можно думать, что она отвечала бы гораздо высшему весу частицы, именно вот на каком основании: SiH^4 есть также газ, как и CH^4; $SiCl^4$ есть также тело жидкое и летучее, кипящее при 57°, т. е. даже ниже, чем CCl^4, которое кипит при 76°. Вообще аналогиче-

ские соединения кремния и углерода имеют близкие температуры кипения, если они жидки и летучи. Так, хлороформ $CHCl^3$ кипит при 60°, а кремневый хлороформ $SiHCl^3$ кипит при 34°, кремнеэтил $Si(C^2H^5)^4$ кипит около 150°, а соответственное ему углеродистое соединение $C(C^2H^5)^4 = C^9H^{20}$ кипит около 120°; кремнеэтиловый эфир $Si(OC^2H^5)^4$ кипит при 160°, а аналогический ему $C(OC^2H^5)^4$ (эфир Бассета) кипит при 158°, т. е., говоря вообще, соединения кремния, если они летучи, кипят при таких же, если не более низких температурах, как и соединения углерода. Они имеют и удельный объем, с ними близкий в жидком состоянии, а именно, чаще всего немного больший, чем углеродистые соединения (оттого и кипят ниже), например, объемы $CCl^4 = 94$, $SiCl^3 = 112$, $CHCl^3 = 78$, $SiHCl^3 = 84$, эфир Бассета = 186, а кремневоэтиловый эфир = 201. Потому можно было бы ожидать кремневого ангидрида SiO^2, также тела газообразного, как и угольный ангидрид, а между тем это тело твердое и нелетучее, а потому с большою уверенностью можно думать, что в этом состоянии кремнезем полимерен с тою формулою, которая в действительности соответствует угольному ангидриду. Доказательство этому мы видим из сравнения объемов кремневого и угольного ангидридов. Выше мы видели, что соединения кремния представляют близкий и даже больший объем частицы по сравнению с аналогическими соединениями углерода, но это тотчас нарушается, лишь только мы переходим к сравнению угольного ангидрида с кремнеземом. Так, объем (в жидком виде), соответствующий $CO^2 = 46$, а $SiO^2 = 23$. В соответственных солях, однако, опять настает прежнее отношение; так, объем $CaCO^3 = 37$, $CaSiO^3 = 41$. Определяется это, по предыдущему предположению, тем, что кремнезем, переходя из состояния SiO^2 в полимерную ему форму $Si''O^{2''}$, сжимается, потому что каждый раз, когда полимерия происходит, т. е. когда несколько частиц образуют одну частицу, совершается сжатие, как это можно видеть из примера многих исследованных углеродистых соединений, для которых известна и плотность паров, и плотность в жидком виде. И в парообразном, и в жидком, и в твердом состояниях полимерное тело всегда представляет бо́льшую плотность, чем тело такого же состава, но меньшего частичного веса. Угольный ангидрид в жидком состоянии при 0° имеет удельный вес 0.95, или близкий к этому, следовательно, объем его частицы в жидком состоянии близок к 46, тогда как кремневый ангидрид в безводном состоянии имеет удельный вес около 2.65, следовательно, объем его частицы близок к 22, если изобразить его частицу как SiO^2. Полимеризация, может быть, здесь и очень велика,[1] если произошло такое сильное сжатие. Когда мы переходим от таких тел, как C^6H^6 (бензол или бензин), объем которого равен 86, к таким телам, как $C^{14}H^{14}$ (дитолил), объем которого равен 182, то замечаем сравнительно незначительное сжатие. Оба эти тела полимерны, состав их выражается формулою CH, а вышеприведенные формулы выражают частичные количества этих веществ.

Для первого тела, т. е. для бензола, объем $CH = \frac{86}{6} = 14.3$, для другого же тела, для дитолила, он равен $\frac{182}{14} = 13.0$, т. е. сжатие здесь произошло, но незначительное, хотя объем в парообразном состоянии сократился более, чем в 2 раза; в жидком же изменение объемов произошло

[1] Вероятно, однако, что угольный ангидрид в твердом состоянии имеет плотность гораздо бо́льшую, но чтобы представить объем, равный объему кремнезема, ему должно бы иметь плотность 2.1, а такую нельзя думать, чтобы принял он и при самых низких температурах.

незначительное, т. е. сближение частиц сравнительно невелико. При переходе же от угольного ангидрида к кремневому мы замечаем огромное сокращение, примерно в два раза; поэтому можно думать, что полимеризация кремнезема сравнительно с угольной кислотой весьма велика. Подтверждение этому мы видим в том, что угольный ангидрид есть тело газообразное, а кремнезем — тело совершенно нелетучее, тогда как в вышеприведенном сравнении бензол есть жидкость, кипящая при 80°, а дитолил кипит при 280°, т. е. такою полимеризациею, какая замечена между бензолом и дитолилом, производится и незначительное сжатие и сравнительно небольшое изменение и температуры кипения. Когда CO^2 и SiO^2 образовали соответственные соли, например, Na^2CO^3 и Na^2SiO^3, $CaCO^3$ и $CaSiO^3$, то опять наступает приближение объемов соединений C — Si и опять объем тела, заключающего Si, немного более, чем содержащего C. Таким образом мы думаем, что хотя кремний в большинстве своих соединений и чрезвычайно аналогичен с углеродом, но это простирается только до тех пор, пока в соединениях кремния не настала полимеризация, столь легко совершающаяся в кислородном его соединении, потому, хотя элементарный состав CO^2 и SiO^2 одинаков, но физические свойства их заставляют думать, что эти тела относятся между собой, как полимеры, и потому во всех тех случаях, когда может образоваться кремнезем или его гидрат, в соединениях кремнезема не видно того резкого характера простоты, которая замечается в соединениях угольной кислоты, замечается ясное различие C — Si. Но при всем различии SiO^2 от CO^2, однако, осталось между ними общим то свойство, что оба эти ангидрида относятся к самым мало энергическим кислотам, их щелочные соединения разлагаются весьма легко кислотами, если находятся в растворах, но и в этом отношении разница уже заметна в том основном качестве, что кремнезем, как тело нелетучее, вытесняет при накаливании из соединений со щелочами даже такие ангидриды, как серный, тогда как угольный ангидрид по своему газообразному состоянию не способен этого производить ни в каких обстоятельствах. Далее мы увидим и некоторые другие доказательства полимерного состава кремнезема $Si^{IV}O^{2II}$.

Обладая свойством слабого кислотного ангидрида, кремнезем SiO^2 в то же время представляет чрезвычайное сходство во множестве своих реакций с слабыми основаниями, такими, как глинозем, окись олова, вольфрамовый и молибденовый ангидриды и т. п. Это сходство проявляется в особенности в той аналогии, которую имеют эти вещества в свободном состоянии как безводные, так и в состоянии гидратов. Гидраты их являются или в нерастворимой форме, или в растворимой, студенистой и в этом последнем состоянии легко растворяются в щелочах. Гидрат кремнезема и глинозема настолько сходны между собою, что их по внешнему виду даже трудно различить и, если бы не свойство кремнеземного гидрата разлагать угольные соли и растворяться, например, в растворе соды, что не свойственно в такой мере более основному гидрату глинозема, то их даже трудно было бы и отделить друг от друга, столь много общего в их отношении в особенности к щелочам. Правда, водный кремнезем не

растворяется в кислотах, как водный глинозем, и не образует с ними ни кристаллических, ни каких-либо других соединений, но, однако, некоторое количество кремнезема способно из студенистого состояния переходить в раствор, в особенности в присутствии слабых кислот, так что и здесь проявляется для кремнезема ясным образом более кислотный характер, чем то свойственно глинозему. Во всяком случае, однако, эти гидраты стоят близко между собою на границе перехода от кислот к основаниям. В безводном состоянии оба суть тела трудноплавкие, кристаллизующиеся в шестигранной системе, обладающие часто прозрачностью, значительно твердые, — словом, имеют ряд общих признаков.

В истории науки вопрос о составе кремнезема, т. е. окиси кремния, был долгое время предметом самых разноречивых толкований. Потт, Бергман и Шеле в прошлом столетии отличили кремнезем от глинозема и извести, показали его самостоятельность. Смитсон в начале [нашего] столетия в первый раз выразил то мнение, что кремнезем есть кислота и что природные минералы суть соли этой кислоты. Берцелиус определил, что в кремнеземе находится кислород и особое простое тело, называемое кремнием, или силицием. Сперва этому кислородному соединению придавали состав SiO, т. е. пай кремния принимали за 14 (или за 7, если пай кислорода принять, как то делали прежде, за 8). При этом, должно заметить, кремнезем обозначали чаще всего простым знаком S, подразумевая под этим сложное тело, содержащее SiO. Исследование содержания кремнезема в природных кристаллических соединениях показало, что количество кислорода в основаниях, соединенных с кремнеземом, относится к количеству кислорода в кремнеземе весьма разнообразно, а именно, это отношение изменяется от 2 : 1 (например в ставролите) до отношения 2 : 6. Наиболее же часто встречающееся отношение представляет равенство количества кислорода в основаниях и в кремнеземе. Сюда относятся большинство или очень многие минералы: ксенолит, вертит, марганцовый эпидот, малокон и т. п. Но большинство этих минералов встречается в природе только в малых количествах. Другие, более часто встречающиеся минералы содержат большее количество кремнезема, для них отношение кислорода в основаниях к кислороду в кремнеземе равно 1 : 2 или около того; таковы, например, авгиты, лабрадоры, олигоклаз, тальк и т. п. Высшее отношение, известное для природных кремнеземистых минералов, есть 1 : 3, например в полевом шпате. Те из кремнеземистых минералов, в кото-

рых количество кислорода в основаниях равно количеству кислорода в кремнеземе, называются **одно-, или моносиликатами**; их общая формула будет: $(RO)^2SiO^2$ или $(R^2O^3)^2(SiO^2)^3$. Те, в которых отношение кислорода равно 1 : 2, называются **дву-, или бисиликатами**; общая формула их будет $ROSiO^2$ или $R^2O^3(SiO^2)^3$. Те, для которых отношение = 1 : 3, будут **трисиликаты**; общая формула их $(RO)^2(SiO^2)^3$ или $(R^2O^3)^2(SiO^2)^9$.

Эти формулы мы привели, употребляя ныне установленный состав кремнезема SiO^2, т. е. пай Si = 28. Берцелиус, сделавши точное исследование состава полевого шпата и узнавши, что он есть трисиликат, образованный окисью калия и глиноземом, совершенно точно так, как квасцы образованы серною кислотою, принял для кремнезема такую же формулу, как и для ангидрида серной кислоты, т. е. SiO^3. При этом формула полевого шпата оказалась совершенно одинаковою с формулою квасцов, т. е. $KAl(SiO^4)^2$ или $K^2OSiO^3Al^2O^33SiO^3$, подобно $KAl(SO^4)^2$, которых формулу, по тогдашним представлениям, изображали $K^2OSO^3Al^2O^33SO^3$. Если изобразить состав кремнезема SiO^3, то, значит, должно признать пай кремния равным 42 (если O = 16; если O = 8, как принимали прежде, то Si при этом = 21), потому что в кремнеземе по нашей SiO^2 формуле и паях O = 16, Si = 28, содержится на 2 пая кислорода, т. е. на 32 части 28 частей кремния, значит, на 48 частей кислорода находится 42 кремния. В прежнее время, когда Берцелиус установлял пай кремния, пай кислорода принимали не за 16, а за 8, пай серы был не 32, а 16, и потому пай кремния при формуле SiO^2 (считая H = 1), был не 42, а 21. При этом получались для окислов этих элементов, конечно, одни и те же формулы, как и ныне, потому что паи всех входящих элементов уменьшались в два раза (только паи щелочных металлов остались прежние, а потому прежде окись калия была KO, ныне K^2O). Тогда обозначали состав минералов при помощи обыкновенных знаков простых тел и при этом числом точек обозначали количество кислорода, содержащегося в окисле, так известь обозначали $\dot{C}a$, кремнезем $\ddot{S}i$, кали обозначали $\dot{K}$, глинозем $\ddot{A}l$, формула полевого шпата была тогда следующая: $\dot{K}\ddot{S}i + \ddot{A}l\ddot{S}i^3$; эта формула, переведенная на обыкновенное обозначение кислорода в строке, будет: $KOSiO^3 + AlO^33SiO^3$.

Прежние формулы кремнезема SiO и SiO^3 изменены были в нынешнюю формулу SiO^2 в первый раз на основании следующего соображения: в природе находится избыток кремнезема; в кристаллических породах, образовавшихся, конечно, или из расплавленного, или из водяного жидкого состояния, обыкновенно рядом с кремнеземистыми солями находится свободный окристаллизованный кремнезем, а потому можно ждать, что кремнезем образует соли, содержащие избыток кремнезема, как кислоты, т. е. дает, так сказать, кислые соли. Это тем более справедливо, что такие слабые кислоты, как, например, молибденовая, вольфрамовая, так же как и фосфорная, образуют очень легко кислые соли в присутствии

избытка кислот, а между тем кремнезем дает, как видно выше, обыкновенно бисиликаты, а соединений выше трисиликатов почти не дает. Есть немного только минералов, имеющих такой состав, что при формуле кремнезема SiO^3 они отвечают составу средних солей кремнезема, т. е. таких, которые образованы пайным количеством основания, содержащего пай кислорода, и пайным же количеством кремнезема как кислотного ангидрида, а потому говорили, что мало вероятности в том, что средние соли кремнезема суть трисиликаты, гораздо вероятнее допустить для кремнезема другую формулу, с меньшим содержанием кислорода, и тогда окажется, что большинство минералов суть соли средние или малоосновные, а некоторые содержат избыток кремнезема, т. е. относятся к разряду кислых. Принимая пай кислорода за 8, а кремнезему придавая формулу SiO^2, получим пай кремния равным 14, и этот-то пай чаще всего в минералогии употребляют для выражения состава кремнеземистых соединений.

Состав кремнеземистых соединений при формуле SiO^2 легко найти, если дан состав по формуле SiO^3. Простейший способ перехода от одних формул к другим основывается на том, что количество кислорода в кремнеземе и в окислах при всяких формулах, конечно, будет то же самое. Сосчитавши количество кислорода в кремнеземе и разделив его на 2, получим число паев SiO^2, находящихся в минерале, на то же самое количество оснований, которое было и при какой-либо другой формуле. Так, например, принимая для кремнезема формулу SiO^3, состав полевого шпата есть $KOAl^2O^34SiO^3$; удерживая для окиси калия и алюминия те же формулы, какие прежде употреблялись, только переменяя пай кремния, так чтобы выразился состав кремнезема формулою SiO^2, получим для полевого шпата следующий состав: $KOAl^2O^36SiO^2$, потому что в нем на $KOAl^2O^3$ находится в кремнеземе 12 [паев] кислорода, следовательно, $6SiO^2$. Если количество кислорода в кремнеземе окажется при этом неделимым нацело на два, то всю формулу предварительно должно удвоить. Так, например, формула анфибола есть $(RO)^4(SiO^3)^3$; удвоив ее, получим $8RO6SiO^3$, а потому эта формула $= 8RO9SiO^2$. Ныне употребляемая формула кремнезема основывается прежде всего на том, что паи кислорода, серы и большинства тяжелых металлов на основании соображений, изложенных в ч. I, увеличены в два раза противу прежних паев, и только для калия, натрия, серы, хлора, азота и т. п. паи оставлены прежние. Если, как это принято для других солей, кислород основания не отделять от кислорода кислоты, то формулу называют унитарною. Например для полевого шпата из $KOAl^2O^26SiO^2$ получится при изменении пая O, Al, Si формула $K^2OAl^2O^36SiO^2$, а унитарная формула будет $K^2Al^2Si^6O^{16}$, а как число паев четное, то проще $KAlSi^3O^8$. Унитарные формулы характеризуются только тем, что не содержат в себе никакого гипотетического представления.

В настоящее время, когда для определения веса атома существует общий путь (ч. I, гл. 14) и когда известны уже многие соединения кремния в парообразном состоянии, ныне можно установить вес атома кремния с точностью. Тот объем

летучих соединений кремния, который равен объему H^2, H^2O, HCl и т. п., заключает всегда не менее 28 весовых частей кремния, следовательно атомный вес Si = 28. Так, например, плотность паров хлористого кремния по отношению к воздуху равна 5.94, как показали исследования Дюма в 1826 г., следовательно по отношению к водороду эта плотность равна 85.5, следовательно тот объем, в котором входит H^2 или 2 весовых единицы водорода, будет весить 171 (вместо теоретического 170). В этом весе находится 28 частей кремния и 142 части хлора; так как пай последнего равен 35.5, то, значит, формула хлористого кремния есть $SiCl^4$. Точно такой же результат получается и для всяких других летучих соединений кремния; в частичном их объеме находится не менее 28 весовых частей кремния, следовательно, это есть неделимое или атомное количество этого элемента, а так как 2 пая хлора эквивалентны с 1 паем кислорода, то состав кремнезема будет SiO^2, т. е. такой же, как и для окиси олова SnO^2 или для окиси титана TiO^2 и т. п. и такой же, как для CO^2, SO^2, а также для многих других окислов. Но с этими последними кремнезем имеет мало физического ближайшего сходства. Сверить формулу кремнезема с формулою этих веществ нельзя, потому что они образуют мало аналогических соединений; но окиси олова SnO^2 и титана TiO^2 подобны кремнезему во множестве отношений. Они не летучи, кристалличны, прямо не растворимы, суть коллоиды, образуют также слабые кислоты, как SiO^2 и тому подобные, и потому для них можно ждать образования аналогических соединений и сличить их по изоморфизму, что и было сделано (1859) Мариньяком. Он получил, соответственно давно известным кремнефтористым солям, точно такие же оловянно-фтористые соли, например легко растворимую стронциевую соль $SrSnF^62H^2O$, соответствующую $SrSiF^62H^2O$. Обе оказались совершенно одинаковыми по кристаллической форме (одноклиномерной системы, угол призмы у первой 83°, у второй 84°, наклонение конечной плоскости у первой 103°46, у второй 103°3J), как они одинаковы и по составу, т. е. они изоморфны, а потому фтористому кремнию должно придать такой же состав, как и фтористому олову, а следовательно и кремнезему такую же формулу, как окиси олова. Формула же этой последней установлена с несомненностью на основании того, что олово дает 2 степени соединения: закись SnO, аналогическую с CuO, MgO и тому подобными основаниями, способную, как и они, давать двойные соли, и, кроме того, тот же элемент образует высшую степень окисления SnO^2, заключаю-

щую вдвое больше кислорода, чем вышеприведенная закись олова. Притом, олово в металлическом состоянии имеет теплоемкость 0.0548, которая указывает на пай олова 118, такой именно, по которому состав окиси должен быть изображен SnO^2. По изоморфизму с окисью олова должно и кремнезему придать такую же формулу. Вот те немногие, но зато прочные основания, по которым несомненно утверждена ныне формула кремнезема и атомный вес этого элемента. Упомянем при этом, что в твердом виде объем $SnO^2 = 22.0$, $SiO^2 = 22.6$.

Описывая кремний, мы сперва перечислим важнейшие его соединения, кроме кремнезема, а историю этого последнего изложим в конце этой главы, потому что она представляет много весьма важных особенностей. Кремнезем заслуживает особого внимания как по значительному распространению в природе, так и по его огромному значению для многих технических производств и, особенно, по тем разнообразным сведениям, которые собраны уже относительно химической природы этого окисла, исследованного во многих отношениях гораздо более, чем другие окислы. При этом предварительно будем иметь в виду, что кремнезем в свободном состоянии встречается в значительных количествах в природе в более или менее чистом состоянии, чистейший, например, в форме горного хрусталя, а менее чистый — в форме белого песка, и, исходя из этих форм, получаются все остальные соединения кремния.

Металлический **кремний** получается в аморфном и кристаллическом состоянии. Хотя мы его назвали металлическим, но он не есть, так сказать, совершенный металл, хотя и приближается к металлам по своим свойствам. Аморфный кремний получается, подобно алюминию, при разложении натрием двойной фтористой соли натрия и кремния; чаще всего употребляют кремнефтористый натрий Na^2SiF^6; при сплавлении с Na масса и дает кремний: $Na^2SiF^6 + 4Na = 6NaF + Si$. Обрабатывая полученную бурую массу несколько раз водою, извлекают фтористый натрий, что доканчивается кипячением с водою, и в остатке тогда получается бурый, порошкообразный кремний, который для освобождения от могущего образоваться кремнезема обрабатывают плавиковою кислотою. Порошок такого кремния не блестящ, при накаливании легко воспламеняется и при этом сгорает не вполне; он плавится при очень сильном накаливании. Кристаллический кремний получается подобно аморфному, но только при замене натрия алюминием; разложение основывается на том, что алюминий вытесняет кремний: $3Na^2SiF^6 + 4Al = 3NaAlF^4 + Na^3AlF^6 + 3Si$. Другая часть алюминия, оставаясь в металлическом состоянии, рас-

творяет кремний и выделяет его из своего раствора при охлаждении в кристаллическом состоянии. Избыток алюминия после сплавления удаляют посредством соляной кислоты и обработки плавиковою кислотою. Практически и удобнее всего кремний добывается при сплавлении 6 частей мелко истолченного стекла с 10 частями криолита и с 1 частью алюминия; стекло тогда дает кремний, на место которого в сплав входит часть алюминия, соединяющегося с тем кислородом, который был в стекле соединен с кремнием. Такое восстановление кремния совершается, однако, при температуре гораздо более высокой, чем температура плавления стекла, т. е. только в сильных самодувных горнах. Кремний, полученный при посредстве алюминия, имеет листовато-кристаллическое сложение. Наилучшие кристаллы кремния получаются при посредстве этого кремния, растворенного в расплавленном цинке. Для получения хорошо кристаллизованного кремния смешивают 15 частей кремнефтористого натрия, 20 частей цинка и 4 части натрия и эту смесь бросают в сильно накаленный тигель, а поверх смеси всыпают прокаленной поваренной соли; когда масса расплавится, ее перемешивают, охлаждают, обрабатывают соляною кислотою и потом промывают азотной, а эта обработка кислотами основывается на том, что кремний, в особенности кристаллический, нисколько не действует на них. Он образует черные, сильно блестящие правильные октаэдры, удельного веса 2.49, плохо проводящие электричество и не способные загораться даже в чистом кислороде. Из кислот на него действует только смесь плавиковой кислоты с азотной, но едкие щелочи растворяют кремний, как и алюминий, выделяя при этом водород. Вообще же кремний сильно сопротивляется действию реагентов, подобен бору и углю. Кристаллический кремний был получен в 1855 г. Девиллем, а аморфный — в 1826 г. Берцелиусом.

Водородистый кремний SiH^4, аналог болотного газа, получен был первоначально нечистый, в смеси с водородом двумя способами: действием сплава кремния с магнием на соляную кислоту и действием гальванического тока на слабую серную кислоту, употребляя при этом электроды из алюминия, содержащего кремний. В этих случаях водородистый кремний освобождается вместе с водородом, и его присутствие замечается потому, что выделяющийся водород, приходя в соприкосновение с воздухом, сам собою воспламеняется с взрывом и образует при этом воду и кремнезем. Образование кремневодорода при действии HCl на кремнистый магний совершенно сходно с образованием фосфористого водорода при действии соляной

кислоты на фосфористый кальций, с образованием сероводорода при действии кислот на многие сернистые металлы и даже с образованием углеводородов при действии HCl на белый чугун или сплав угля с железом. Сплав же кремния с магнием получается не прямо сплавлением простых тел, а действием натрия на сплавленную смесь хлористого магния, кремнефтористого натрия и поваренной соли, причем натрий восстановляет единовременно и кремний, и магний. Буф и Велер получили этим путем в первый раз в 50-х годах кремневодород. В последние годы Фридель и Ладенбург приготовили это вещество в чистом состоянии и показали, что чистый SiH^4 при обыкновенном давлении не воспламеняется на воздухе, но при уменьшенном давлении так же, как и при смешении с водородом, воспламеняется легко на воздухе, точно так же, как и та смесь, которая приготовлена вышеуказанными способами. Для приготовления они употребили следующий путь: Велер показал, что при пропускании сухого хлористого водорода чрез слабо накаленную трубку, содержащую кремний, получается весьма легко летучая жидкость, бесцветная и сильно дымящая на воздухе; это есть смесь хлористого кремния $SiCl^4$ с **кремнехлороформом** $SiHCl^3$, отвечающим обыкновенному хлороформу $CHCl^3$. Эта смесь легко разделяется перегонкою, потому что хлористый кремний кипит при 57°, а кремнехлороформ — при 36°. Образование его понятно, потому что $Si + 3HCl = H^2 + SiHCl^3$. Это есть безводная, легко воспламеняющаяся жидкость удельного веса 1.6. Она составляет переход от SiH^4 к $SiCl^4$ и может быть получена из SiH^4 при действии на него хлора и сама переходит в $SiCl^4$ также при действии хлора. Она образуется также из SiH^4 при действии $SbCl^5$. Действуя кремнехлороформом на безводный спирт, Фридель и Ладенбург получили вещество состава $SiH(OC^2H^5)^3$, т. е. эфир, отвечающий низшей степени окисления кремния, гидрат которой будет $SiH(OH)^3$. Этот эфир кипит при 136° и при действии натрия выделяет кремневодород и образует обыкновенный или нормальный эфир кремнезема $Si(OC^2H^5)^4$. Такое разложение выражается уравнением $4SiH(OC^2H^5)^3 = SiH^4 + 3Si(OC^2H^5)^4$ (натрий, повидимому, остается без действия) и совершенно подобно разложению низших степеней окисления фосфора с выделением фосфористого водорода, и если мы обозначим чрез Et группу C^2H^5, заключающуюся в эфирах кремния, то параллелизм выйдет весьма совершенный, а именно:

$$4PHO(OH)^2 = PH^3 + 3PO(OH)^3;$$
$$4SiH(OEt)^3 = SiH^4 + 3Si(OEt)^4.$$

Этим путем получается как чистый фосфористый водород, так и чистый кремневодород, и должно заметить, что такой параллелизм разложения (еще более подтверждаемый тем, что эфир фосфористой кислоты подвергается такому разложению очень легко и начисто) ясно подтверждает те формулы, которыми в предшествовавших главах мы старались выразить отношения низших степеней окисления фосфора к фосфорной кислоте и другим соединениям фосфора. Кремневодород при накаливании, т. е. при пропускании чрез накаленную трубку, разлагается, выделяя кремний и водород, подобно тому как и водородистые углероды, но едкие щелочи не оказывают действия на эти последние, а изменяют SiH^4. Это разложение совершается по уравнению $SiH^4 + 2KHO + H^2O = SiK^2O^3 + 4H^2$. При смешении с хлором кремневодород тотчас воспламеняется, но с пятихлористою сурьмою, как сказано выше, он реагирует на счет того хлора, который ею так легко отделяется, образуя при этом кремнехлороформ: $SiH^4 + 3SbCl^5 = SiHCl^3 + 3HCl + SbCl^3$. Промежуточных соединений, подобных CH^3Cl, состава SiH^3Cl, а также SiH^2Cl^2, для кремния не известно, но зато давно получен и хорошо исследован хлористый кремний $SiCl^4$.

Кремневодороду SiH^4, как и болотному газу, отвечает целый ряд соответственных соединений, и сверх того число производных этого рода будет увеличиваться по мере изучения этих соединений. Такое заключение можно вывести из того, что Фридель и Ладенбург изучали водородистый кремний и его ближайшие производные всего в течение последних 3 или 4 лет и между тем открыли уже не малое число таких соединений. Тот кремнехлороформ, о котором было упомянуто выше, есть не что иное, как тот же кремневодород, в котором 3 водорода заменены хлором, но кремневодородов предельных Si^nH^{2n+2}, так же как и каких-либо непредельных кремневодородов Si^nH^{2n} до сих пор не известно. Не известен также наиболее интересный продукт SiH^3Cl, который отвечал бы, если бы был получен, хлористому метилу CH^3Cl и, конечно, разлагался бы действием воды, потому что этим свойством отличаются все паи хлора, связанные с кремнием, тогда как хлор, связанный с углеродом, не вступает в такого рода реакцию.

Хлористый кремний $SiCl^4$ получается из аморфного безводного кремнезема (получаемого прокаливанием гидрата) при тесном смешении его с углем (и крахмалом, а потом при накаливании, потом высушивании) и накаливании (в глиняной трубке, как изображено на фиг. 16, стр. 364) до белокалильного жара в струе сухого хлора, т. е. тем общим способом, которым получаются и многие другие сходные летучие хлористые соединения. Хлористый кремний потом должно очистить от

свободного хлора перегонкою над металлическою ртутью. Хлористый кремний очищается этим способом легко вследствие того, что он имеет низкую температуру кипения, а именно кипит при 57°. Металлический кремний при действии сухого хлора дает то же самое вещество. Хлористый кремний есть бесцветная жидкость, сильно дымящая на воздухе, имеющая пронзительный запах, и обладает вообще свойствами ясных кислотных хлорангидридов. Удельный вес этой жидкости = = 1.52, с водою она разлагается вполне, образуя хлористый водород и гидрат кремнезема по уравнению: $SiCl^4 + 4H^2O = Si(OH)^4 + 4H^2O$.

Подобное этому действие оказывает хлористый кремний и на спирт, причем замечается очень характерное явление: в момент приливания хлористого кремния к безводному спирту развивается тепло, вследствие реакции двойного разложения, но тотчас затем происходит чрезвычайно сильное охлаждение, зависящее от развития огромного количества хлористоводородного газа, т. е. происходит при этом поглощение тепла от совершающегося физического процесса превращения жидкого вещества в газообразное. Это очень поучительный пример в том отношении, что здесь временем разделены между собою два единовременно развивающиеся процесса — химический и физический; последний процесс сказывается в виде ясного понижения температуры. Во множестве других случаев оба процесса развиваются единовременно, и мы ощущаем, так же как и наши мерительные приборы определяют, только разность того тепла, которая становится доступной для этих приборов. Подобное явление, очевидно, совершается не только тогда, когда развивается газ, но и в множестве других процессов, потому что каждое химическое явление в то же время сопровождается и физическою перестройкою материи, что и ведет или к поглощению, или к развитию тепла, а потому нередко в обсуждении количества тепла, развиваемого реакцией, невозможно отделить тех величин, которые зависят от химического процесса, от тех, которые происходят от одного только физического изменения в строении вещества. Действуя на спирт, хлористый кремний дает **кремневый эфир** $SiCl^4 + 4HOC^2H^5 = 4HCl + Si(OC^2H^5)^4$. Это вещество кипит при 160°, имеет удельный вес 0.94 и соответствует вполне угольному эфиру $C(OC^2H^5)^4$, кипящему при 158° и полученному из нитрохлороформа $C(NO^2)Cl^3$ при действии на этилистый натрий $4NaOC^2H^5$, причем образуются $3NaCl + NaNO^2 + C(OC^2H^5)^4$. Кроме этого эфира, при действии хлористого кремния на безводный спирт образуется еще и другой эфир, а именно, перегоняющийся выше 300°, удельный вес его 1.08, он имеет состав $SiO(OC^2H^5)^2$. Это чрезвычайно важно в том отношении, что и этот эфир есть тело летучее и отвечает тому же самому кремнезему SiO^2, а именно, первый эфир отвечает гидрату $Si(OH)^4$, а второй — гидрату $SiO(OH)^2$. Так как есть возможность судить по солям о гидратах или о водородных солях, так точно и еще с большим правом это можно делать с эфирами. Состав эфира соответствует составу кислоты, в которой водород замещен углеводородным остатком спирта, например C^2H^5, и потому, заменяя этот остаток водородом, можно судить о составе гидратов, а потому можно с уверенностью утверждать, что существуют, по крайней мере, два выше упомянутые гидрата кремнезема. Впоследствии мы увидим, что таких гидратов есть в действительности несколько, а в том, что эти эфиры действительно соответствуют кремне-

вым гидратам, убеждает и сама действительность, потому что эти эфиры водой разлагаются, во влажном воздухе они дают спирт и соответственный гидрат, но, впрочем, гидрат, получающийся в остатке, всегда соответствует только второму эфиру, т. е. имеет состав $SiO(OH)^2$; это форма, отвечающая углекислоте в ее обыкновенных солях. Такой гидрат кремнезема остается в виде стеклообразной массы при сохранении на воздухе кремневых эфиров, потому что влажность воздуха уже действует на эти эфиры. Удельный вес 1.77

Нагревая цинкэтил $Zn(C^2H^5)^2$ с хлористым кремнием в запаянном сосуде при 160°, получили **кремнийэтил** $Si(C^2H^5)^4$ в виде бесцветной жидкости, кипящей при 150° и не растворимой в воде. Это вещество при действии хлора дает продукт металепсии $Si(C^2H^5)^3C^2H^4Cl$, кипящий при 185°. Самый кремнеэтил соответствует углеводороду C^9H^{20}, потому что имеет состав SiC^8H^{20}, а продукт его металепсии соответствует $C^9H^{19}Cl$. Такое вещество действительно известно и кипит при 196°, т. е. немногим только выше, чем соответственное кремневое соединение, т. е. такое вещество, в котором часть, а именно один углерод, заменена кремнием. Хлор в этом веществе может быть заменен, как и в продуктах металепсии, различными остатками, например при действии уксуснасеребряной соли получается эфирное вещество состава $SiC^8H^{19}OC^2H^3O$. Этот сложный эфир, подобно эфирам обыкновенных углеродных спиртов, с едким кали дает уксуснокалиевую соль состава $C^2H^3KO^2$ и спирт, т. е. гидрат состава $SiC^8H^{19}OH$ в виде жидкости, не растворимой в воде и кипящей при 190°. В этом примере, как и во многих других, изученных Фриделем и Ладенбургом, видно с ясностью то сходство, которое имеют по свойствам и реакциям более сложные соединения кремния и углерода, и в особенности те, в которых часть углерода заменена кремнием. Тем поразительнее то различие, которое замечается в более простых соединениях, каков, например, хлористый кремний, столь различно реагирующий, по сравнению с хлористым углеродом CCl^4.

Бромистый кремний $SiBr^4$, так же как и бромокремнеформ $SiHBr^3$, представляют вещества, чрезвычайно сходные по реакциям с хлористыми соединениями, и получаются они, как последние. Кремнеиодоформ $SiHJ^3$ кипит около 220°, имеет удельный вес 3.4, реагирует, как и кремнехлороформ, а происходит вместе с иодистым кремнием SiJ^4 при действии смеси водорода с иодистым водородом на накаленный кремний. Сам иодистый кремний представляет тело твердое при обыкновенной температуре, плавящееся около 120°; он перегоняется в струе CO^2, на воздухе легко загорается, а к воде и к другим реагентам относится, как хлористый кремний. SiJ^4 может быть получен прямо действием паров иода на накаленный кремний.

Галоидные соединения кремния относятся между собой по температуре кипения и другим свойствам так, как и всякие другие летучие галоидангидриды, — так, соединение иодистое кипит выше бромистого, а это — выше хлористого. Очевидно, что для **фтористого кремния** SiF^4 должно ждать еще низшей температуры кипения; и в самом деле, это вещество при обыкновенной температуре газообразно и только при —100° при некотором давлении удалось его сгустить в жидкость. Этот бесцветный газ получается непосредственным действием плавиковой кислоты на кремнезем, что и указано было нами выше

(ч. I, гл. 22), и это составляет главнейшую характеристическую особенность плавиковой кислоты. Для приготовления фтористого кремния обыкновенно смешивают песок или толченое стекло с равным количеством плавикового шпата и с 6 частями по весу крепкой серной кислоты; при слабом нагревании и развивается плавиковая кислота, которая действует на кремнезем: $SiO^2 + 4HF = 2H^2O + SiF^4$. Он же образуется при накаливании фтористого кальция или плавикового шпата с кремнеземом: $2CaF^2 + 3SiO^2 = SiF^4 + 2CaSiO^3$. Этим пользуются иногда при металлургических плавках, чтобы отделить кремнезем; часть кремнезема, заключающегося в нем, тогда улетучивается в виде газообразного фтористого кремния, а другая часть, как видно по уравнению, образует кремнеизвестковую соль, сплавляющуюся, как стекло или шлак. Этой же самой реакциею пользуются для получения фтористого кремния в большом виде. Такое производство приняло в последнее время довольно значительные размеры вследствие того, что фтористый кремний при действии воды дает кремнефтористоводородную кислоту, а эта последняя по своим химическим свойствам и, в особенности, по способности осаждать соли бария и калия, а также и разъедать при известных условиях стекло, находит применение в технике.

Фтористый кремний сильно дымит на воздухе, вследствие того, что он реагирует тогда с водяными парами. Хотя фтористый кремний происходит из кремнезема и плавиковой кислоты с выделением воды, но он с водою реагирует (обратная реакция, ч. I, стр. 350). Дело в том, что вода с чистым фтористым кремнием реагирует, но не до конца, и такое явление совершенно подобно, например, тому обстоятельству, что вода разлагает хлористый алюминий, а между тем хлористый водород растворяет гидрат глинозема и образует тот же самый хлористый алюминий. Относительное содержание воды (и температура) определяет такое различие в направлении реакции. Газообразность SiF^4 и **действие воды на фтористый кремний** составляют весьма характерную особенность этого вещества и самого кремния (отличие от сходных с ним). Способность фтористого кремния реагировать с водой столь велика, что он отнимает элементы воды от многих веществ, могущих давать эти элементы, оттого-то фтористый кремний, действуя на органические вещества, например на бумагу, обугливает их, как серная кислота, отнимая элементы воды. Вода растворяет около 300 объемов этого газа, но при этом не происходит простого растворения, какое мы видим для других газообразных веществ; здесь происходит также и реакция, в особенности при

малом количестве фтористого кремния, т. е. при избытке воды. При первом поглощении фтористого кремния водою выделяется гидрат кремнезема в виде студенистой массы, но в жидкости остается также некоторое количество фтористого кремния. Реакция действия воды, судя по хлористому кремнию, должна бы состоять из образования фтористого водорода и гидрата: $SiF^4 + 3H^2O = SiO(OH)^2 + 4HF$; но так как фтористый водород (а не HCl) действует не только на гидрат, но и на ангидрид кремния, то и понятно, что здесь реакция усложнится. В самом деле, при действии воды образуется отчасти гидрат, но происшедшая вместе с тем плавиковая кислота растворяет другую часть этого гидрата и образует, так называемую, **кремнефтористоводородную кислоту** $H^2SiF^6 = SiF^4 + 2HF = SiH^2O^3 + 6HF - 3H^2O$, т. е. гидрат кремнезема SiH^2O^3, в котором O^3 заменены F^6. Такое суждение о составе кремнефтористоводородной кислоты можно составить, потому что ей отвечает целый ряд отлично-хорошо кристаллизующихся и вполне определенных солей, которые мы тотчас опишем, а здесь заметим прежде всего, что действие кремния на воду есть отличный во всех отношениях пример сложной реакции, которой все фазисы нам вполне очевидны. В совокупности вся реакция действия воды на фтористый кремний может быть выражена уравнением $3SiF^4 + 3H^2O = SiO(OH)^2 + 2SiH^2F^6$, значит из 3 паев кремния, находящихся в виде фтористого кремния, два переходят в кремнефтористоводородную кислоту, а один — в гидрат кремнезема. Эти же два вещества настолько сходны и настолько отличаются друг от друга по химическому характеру, несколько H^2O отличается от 2HF. Оттого SiH^2O^3 есть более слабая кислота, чем SiH^2F^6, притом первая не растворима, а вторая растворима в воде.

В действительности реакция, повидимому, однако, еще сложнее, потому что из водяного раствора SiF^4 выделяется не гидрат кремнезема, а фторогидрат (Шифф) $Si^2O^3(OH)F$, отвечающий (пиро-)гидрату $Si^2O^3(OH)^2$, равному $SiO(OH)^2SiO^2$, так что реакция фтористого кремния с водой выражается уравнением: $5SiF^4 + 4H^2O = 3SiH^2F^6 + Si^2O^3(OH)F + HF$. Однако Берцелиус утверждает, что выделяющийся гидрат, хорошо промытый водой, вовсе не содержит фтора, что зависит, вероятно, от того, что избыток воды разлагает $Si^2O^3(OH)F$, образуя HF и $Si^2O^3(OH)^2$. Вода, насыщенная SiF^4 с HCl, выделяет SiF^4 и HF, а потому тогда студенистый гидрат растворяется. Заметим еще, что кремнефтористоводородную кислоту рассматривали часто как SiO^26HF, потому что она образуется при растворении кремнезема в плавиковой кислоте, но из этих 6 [паев] водорода только два заменяются металлами. При сгущении раствора кислота разлагается уже тогда, когда приходится $6H^2O$ на H^2SiF^6, а потому кислоту можно бы рассматривать как $Si(OH)^42H^2O6HF$, но в соответственных солях менее воды, есть даже и безводные соли R^2SiF^6, а потому сама кис-

лота проще всего представляется как R^2SiF^6. Она, может быть, и образует соединение с $6H^2O$, подобно тому, как и в солях Mg и других содержится $6H^2O$, но эту воду нельзя рассматривать иначе как кристаллизационную.

Кремнефтористоводородная кислота SiH^2F^6 составляет пример огромного ряда веществ, образуемых металлами и вообще элементами, способными давать с галоидами соединения типа RX^4. Металлические элементы этого рода способны во многих случаях образовать подобные же кислоты и соответствующие им соли. Получение этих кислот и солей служит даже отличным средством для изучения природы этих элементов, и при помощи последних солей Мариньяк доказал химическое сходство циркона и титана с кремнием, получил соответственные фтористоводородные их соли. Уже фтористый калий соединяется с фтористым водородом, как мы знаем, образуя HKF^2, т. е. кислоту калифтористоводородную, и потому немудрено, что элементы более кислотные, чем калий, способны давать подобное же соединение. Вещества этого рода образуются, однако, не одною плавиковою кислотою, хлористый водород с платиной дает подобную кислоту состава H^2RX^6, где X есть галоид. Платина, дающая соединение типа RX^4, образует такую же кислоту с синеродом, где X = CN, а R = Pt. Железистосинеродистые кислоты отвечают в сущности тому же типу, только в них H^2 (или H^3) заменены Fe, а R заменен H^4, X = CN. Здесь рождается вопрос, теоретически очень интересный: спрашивается, какие силы удерживают 2HX при RX^4 и заставляют оба эти тела, взятые вместе, составить одну сложную и сравнительно очень постоянную частицу? Так как элементы, дающие кислоты, наиболее аналогические кремнефтористоводородной, дают только соединения типа RX^4, а не высшие (т. е. не образуют ни RX^5, ни RX^6), то их считают четырехатомными, а потому и признают, что эти элементы способны соединяться только с X^4, а не с высшим их количеством, здесь же мы видим подобное высшее соединение RF^6H^2.[1] Мы видели ранее во многих

---

[1] Когда в соединение входит кислород (или другой четноатомный элемент), тогда последователи учения об атомности элементов допускают возможность дальнейшего присоединения выше предела, потому что кислород можно вставить между всякими другими атомами, но здесь четырехатомный R соединен с 6 [атомами] фтора и двумя водорода, и оба они одноатомны, а потому объяснение этого рода соединений по предыдущему способу здесь совершенно не применимо. Можно, пожалуй, подумать, что фтор имеет некоторую склонность к двуатомности, т. е., что его 2 пая способны реагировать как пай кислорода, т. е. образуют вместе двуатомную группу и тогда RH^2F^6 будет подобен гидрату RH^2O^3, но в хлоре этой способности и этого сходства с кислородом мы не видим, а он дает такие же RH^2Cl^6, а потому и это соображение, хотя и отвечает природе дела, но не служит в пользу той резкой формы учения об атомности элементов, какая начала распространяться в последнее время. Здесь четырехатомный R связывает 8 одноатомных атомов.

Если же допустить, как то делают многие, кроме атомных соединений еще и частичные, т. е. приписать и частицам способность вступать в соединения, т. е. если представить наше тело как $RF^4 + 2HF$, то должно найти какой-либо критерий для различия частичных соединений от атомных. Так как такого рода критерия нет, то для понимания образования предельных химических соединений нельзя удовлетвориться представлением об ограниченной способности элементов к соединениям, хотя такое понятие и достаточно для понимания соединений углерода.

уже примерах, что способность к соединениям зависит не только от того элемента, который вступает в соединение, а также и от природы тех элементов, которые с ним соединяются. Сера с водородом и хлором дает соединения типа SX^2, тогда как с кислородом дает соединение типа SX^6. В этом отношении должно помнить еще и тот факт, что высшее количество однородных X, могущих присоединяться к R, не исчерпывает далеко способности этого элемента к дальнейшим присоединениям. Резкое доказательство этому мы видим в способности соединяться с кристаллизационною водою и в образовании таких тел, как нашатырь, иодистый фосфоний и т. п. Если R с данным X дает предельное соединение RX^n, то это вещество способно еще соединяться с другими X, но в этом последнем случае соединение всегда совершается с целыми частицами, т. е. с телами, могущими независимо и в отдельности существовать; так, NH^3 соединяется с HCl, и к тому же разряду тел относятся, конечно, и многие так называемые двойные соли. Этим телам хотят многие исследователи отвести особый разряд, так называемых, молекулярных соединений, но мы видели уже, что нет возможности провести никакой границы между обыкновенными (атомными) соединениями и молекулярными. Если в RX' можно иметь все X одинаковыми, то можно их иметь и различными, а потому, когда RX'' соединится еще с одной или несколькими целыми частицами, последнего рода соединение можно представить, как увеличение в количестве X-ов; но так как цельная частица состоит для сложных тел, по крайней мере, из 2 атомов, то ее можно приравнять, по крайней мере, к X^2, и вследствие того прибыль X-ов после присоединения X^n всегда будет уже четным числом, т. е., если n было нечетно, то и все высшие соединения, образованные дальнейшим присоединением, будут представлять нечетное число X-ов, а если n было четным, то и все дальнейшие формы присоединения будут содержать четное число X-ов. Конечно, и таким присоединениям есть некоторый определенный предел, но понятия о нем в настоящее время мы не имеем по той простой причине, что ныне, по особенному, если можно так выразиться, предубеждению против молекулярных соединений, на них обращено весьма мало внимания: изучают только прочные соединения, а на такие часто непрочные соединения, каковы соединения с кристаллизационною водою, аммиаком и т. п. обращают очень мало внимания, а между тем среди них есть целый ряд чрезвычайно характерных и даже важнейших для определения природы элементов соединений. К числу таковых и принадлежат кислоты, подобные кремнефтористоводородной; по ее форме составлено множество других тел. RX^4 соединяется еще, но обыкновенно не с HX, а прямо с 2HX, образуя тело состава RH^2X^6, где X представляет во всяком случае галоидную, т. е. неметаллическую группу, образующую с водородом кислоту. Происходящее тело RH^2X^6 есть всегда в этих случаях кислота. Причина их кислотных свойств здесь весьма понятна; они содержат водород точно такой же, как и в кислотах, да кроме того в них содержится еще много кислотного элемента X^6 и сверх того самый R в этих случаях есть элемент более или менее кислотного характера. Потому и понятно, что вся эта совокупность элементов, способных образовать кислоты, действуя своим влиянием на небольшое количество водорода, заключающегося в этих кислотах, делает этот последний ясно металлическим, хотя бы HX в отдельности была мало энергическая кислота. Явления этого рода совершенно подобны тем, которые мы видели в образовании железистосинеродистой кислоты. Синильная кислота мало энергична, непостоянна, а в двойных солях, соединенная, значит, с синеродистым железом, она отличается постоянством, образует кислоту, сравнительно энергическую. Этим последним свойством характеризуется и кремнефто-

ристоводородная кислота; она насыщает самые резкие основания, образует соли очень постоянные и хорошо кристаллизующиеся.

Выше был указан способ получения кремнефтористоводородной кислоты. Если пропускать газообразный фтористый кремний прямо в воду, то выделяющийся гидрат кремнезема засоряет газопроводную трубку. Для устранения этого лучше, если эту последнюю погрузить в ртуть, а потом на ртуть налить воды; тогда фтористый кремний пройдет чрез ртуть и только на поверхности последней придет в соприкосновение с водою, и следовательно, газоотводная трубка останется не засоренною. Гидрат кремнезема, полученный этим путем, легко отстаивается, и тогда получается раствор бесцветный и обладающий приятным, но ясным кислым вкусом. Та же самая кислота образуется при действии водяного раствора плавиковой кислоты на кремнезем или на кремнеземистые соединения при избытке воды и если нет оснований. Если взяты будут соли кремнезема, то образуются, конечно, соли кремнефтористоводородной кислоты M^2SiF^6. Если растворять гидрат кремнезема в растворе плавиковой кислоты, то также происходит кремнефтористоводородная кислота; она не способна улетучиваться без разложения и при нагревании сгущенной кислоты выделяет SiF^4, оставляя водяной раствор плавиковой кислоты. Вот та причина, по которой растворы плавиковой кислоты могут разъедать стекло. Такое разложение еще быстрее совершается, если будет в ней прибавлена серная кислота или даже другие кислоты, в присутствии которых плавиковая кислота освобождается и действует на стекло и кремнеземистые соединения. Поэтому растворы плавиковой кислоты, сохраняемые в стеклянных сосудах, мало-помалу разъедают поверхность их и делают их мутными; для предохранения их от этого лучше всего стекло внутри покрывать тонким слоем парафина, расплавив *последний* и распределяя его потом по всей внутренней поверхности стеклянного сосуда.

Кремнефтористоводородная кислота, как и другие кислоты, способна менять свой водород (в реакциях двойного разложения с солями, щелочами и т. п.) на металлы, и если кремнефтористый металл не растворим в воде, то соли этого металла с H^2SiF^6 в водяном растворе дают осадок M^2SiF^6. Так, например, кремнефтористоводородная кислота действует на соли калия и бария, потому что соли этих последних металлов в воде мало растворимы; так, раствор кремнефтористоводородной кислоты дает в растворе солей калия KX осадок трудно растворимой соли состава K^2SiF^6 по уравнению: $2KX + H^2SiF^6 = 2HX + K^2SiF^6$. Соль получается в виде октаэдров, но

очень мелких, и притом осадок образуется не быстро и сперва кажется студенистым. Тем не менее, разложение полное, и этим пользуются для получения из солей калия соответственных им кислот. Соль натрия гораздо более растворима в воде, кристаллизуется в шестигранной системе. Соль лития имеет состав $Li^2SiF^62H^2O$ и легко кристаллизуется в больших одноклиномерных кристаллах, теряющих при 100° воду. Раствор этой соли при нагревании выделяет в осадок мало растворимую безводную соль, оттого раствор соли при нагревании дает муть. Соль магния $MgSiF^6$ чрезвычайно легко растворима в воде и даже не кристаллизуется. Относительно магния должно заметить, что он легко образует множество подобных солей, и если мы сравним состав многих известных двойных солей магния, то увидим большое сходство их с упомянутою кремнефтористоводородной солью; так, например, двойная соль хлористых калия и магния может быть представлена как $K^2Mg^2Cl^6$, причем магний в количестве Mg^2 играет в ней, может быть, ту же самую роль, как и кремний в кремнефтористых солях. Соль кальция $CaSiF^62H^2O$ плохо кристаллизуется, но растворима еще в воде. Труднее растворима и лучше кристаллизуется соль стронция $SrSiF^62H^2O$. Кристаллическая форма этой последней обыкновенно служит для сличения с кристаллической формой соответственных соединений других металлов, способных образовать такие же кислоты, как и кремний. Она принадлежит к одноклиномерной системе. Соль бария, равно как соли многих тяжелых металлов, не растворима в воде, так что этим путем можно отличить соли стронция от солей бария. Кремнефтористоводородная кислота в солях бария дает осадок $BaSiF^6$, она безводна, представляет кристаллический порошок, постепенно осаждающийся из раствора. Все соли кремнефтористоводородной кислоты могут быть получены не только действием кислоты на основания или углекислою солью, или двойными разложениями, но также и действием плавиковой кислоты на кремнеземистые соли металлов. Серная кислота разлагает их, выделяя HF и SiF^4, а накаленные соли сами по себе выделяют SiF^4, оставляя R^2F^2 При посредстве этих солей и получают обыкновенный кремний, действуя на них натрием.

Действуя сухим сероводородом на пары хлористого кремния, при нагревании, т. е. при пропускании чрез накаленную трубку, получили такое разложение, какого не удалось сделать с водою. Сероводородный остаток (а именно один, а не сразу все четыре) становится на место хлора: $SiCl^4 + H(SH) = HCl + SiCl^3(SH)$. Это вещество составляет бесцветную, дымящую на воздухе жидкость, кипит при 97° и имеет удель-

ный вес 1.45; вода его разлагает с образованием сероводорода, кремнезема и хлористого водорода. Это есть своего рода меркаптан, потому что меркаптан, отвечающий болотному газу, будет $CH^3(SH)$; описываемое вещество представляет этот меркаптан с заменою углерода кремнием, а водорода хлором.

Что касается до гидратов, отвечающих кремнию и не содержащих хлора, то мы должны, судя по примеру болотного газа, представить себе возможным следующие окислы, отвечающие SiH^4. Первый гидрат, должествующий иметь спиртовый характер, должен иметь состав $SiH^3(OH)$, второй гидрат — $SiH^2(OH)^2$, третий — $SiH(OH)^3$, и последний — $Si(OH)^4$. Этот последний есть гидрат кремнезема, потому что он равен $SiO^2 + 2H^2O$; он и образуется, действительно, при действии воды на хлористый кремний, т. е. сразу все четыре хлора заменяются четырьмя водяными остатками. Он, однако, не остается в подобном виде, а теряет чрезвычайно легко, как сказано будет далее, часть воды. Это обстоятельство чрезвычайно важно для понимания и тех других гидратов, которые известны для кремния, кроме кремнезема. Если мы представим, что из первых двух гидратов будет отниматься все большее и большее количество воды (так, из $CH(OH)^3$ отнимается вода, образуется муравьиная кислота, стр. 427, 569 и др.), то получим различные мета-, пиро- и прочие гидраты, отвечающие кремневодороду. Они, подобно фосфористой и фосфорноватистой кислотам, должны выделять при накаливании кремневодород и оставлять кремнезем, т. е. окисел, соответствующий высшему гидрату, подобно тому, как и органические гидраты (например, муравьиная кислота со щелочью), отвечающие углеводородам, выделяют при накаливании углеродистые водороды и образуют CO^2, как высшую степень кислородного соединения. Такие неполные гидраты кремния, или, правильнее сказать, кремневодорода, действительно, получены в первый раз Велером (1863) и получили особые, характеристические названия от того цвета, который им свойствен. Их изучал потом (1865) Гейтер, он дал им не подходящие к делу формулы, потому что принимал тогда для Si атомный вес 21 и думал видеть в них низшие степени соединения кремния с кислородом; кремнезем тогда будет SiO^3, а прочие степени SiO^2, SiO, Si^2O. Те соображения об этих гидратах, какие изложены здесь, основаны мною на несомненном атомном весе Si = 28 и на аналогии SiH^4 с CH^4. Так, *лейконом* назван белый гидрат, отвечающий составу $SiH(OH)^3$. Это можно видеть из того, что он получается при посредстве кремнехлороформа, если пары его медленно пропускать в холодную воду. Реакция образования первого продукта будет: $SiHCl^3 + 3H^2O = SiH(OH)^3 + 3HCl$. Но этот гидрат, как, например, и соответственный гидрат фосфора или углерода (стр. 568), не остается в этой степени гидратации, а теряет часть воды. Углеродный гидрат этого рода $CH(OH)^3$ теряет H^2O и образует муравьиную кислоту CHO(OH), а кремневый гидрат теряет, повидимому, еще большее количество воды, а именно, из 2 паев $2SiH(OH)^3$ выделяется $3H^2O$ и, следовательно, остается SiH^2O^3. Это тело будет тогда ангидрид: весь водород, бывший в виде водяных остатков, здесь выделен, два оставшиеся водорода состоят в связи с Si, как в SiH^4. Очень вероятно, что прежде образования такого ангидрида происходит предварительно один из возможных гидратов SiHO(OH). Без воды этот гидрат = = SiO. Другой подобный этому гидрат, также белого цвета, имеет состав, близкий к $Si^3H^2O^5$ (Гейтер). Его можно представить себе, как вышеупомянутый, белый гидрат + SiO^2, а мы увидим выше, что сама кремневая кислота легко соединяется несколько раз с своим ангидридом, подобно тому, как мы видели такое явление для молибденовой и вольфрамовой кислот, а потому и понятно, что возможно присоединение SiO^2

и к другим, низшим гидратам кремния. Этот последний гидрат получен при разложении холодной и слабой соляной кислотой соединения кремния с магнием, причем развивается водород и кремневодород. Реакция образования всех этих веществ здесь совершенно понятна и даже может быть выражена уравнением, хотя в справедливости последнего нельзя иметь твердой уверенности. Сущность разложения состоит, конечно, в том же, что происходит и при действии соляной кислоты на фосфористый кальций. Здесь происходит кремневодород и низший кремневый гидрат. Образование газообразного водорода здесь понятно, потому что исходным служит сплав магния с кремнием, получающийся в виде блестящих серых октаэдров при сплавлении смеси Na^2SiF^6 с NaCl и с металлическим магнием, притом магний восстановляет кремний и соединяется с ним, образуя сплав, которому приписывается состав Si^2Mg^3. Известен, кроме предыдущих, белых гидратов, желтый гидрат, названный силиконом. Он получен при действии соляной кислоты на сплав кремния с кальцием и, по Велеру, имеет состав, близкий к $Si^6H^4O^3$. Такое заключение об его составе согласно и с тем, что он в присутствии воды и при действии солнечного света дает водород и переходит в лейкон, по уравнению: $Si^6H^4O^3 + 6H^2O = 3Si^2H^2O^3 + 5H^2$. Может быть, однако, что силикон имеет и более простой состав и, вероятнее всего, что это вещество относится к гидрату $SiH^2(OH)^2$, если лейкон относится к гидрату $SiH(OH)^3$, потому что это простейшим образом выражает переход первого соединения во второе с потерею водорода: $SiH^2(OH)^2 - H^2 = SiO^2H^2$, а $SiH(OH)^3 - H^2O = SiO^2H^2$. Можно думать также, что $Si^6H^4O^3 = 5SiH^2(OH)^2 + SiH(OH)^3 - 10H^2O$, если эта формула силикона справедлива. Все эти низшие гидраты кремния, накаленные без доступа воздуха, выделяют водород, кремний и кремнезем, т. е. можно представить себе, что они образуют кремневодород (разлагающийся на Si и H^1) и кремнезем (подобно тому как фосфорная и фосфорноватистая кислоты дают фосфорную кислоту и фосфористый водород). При накаливании на воздухе они загораются, образуя кремнезем, и все они не изменяются кислотами, а при действии щелочей выделяют водород и дают кремнезем, соединяющийся с щелочью, например лейкон: $Si^2H^2O^3 + 4KHO = 2SiK^2O^3 + H^2O + 2H^2$. Кислотных свойств они не имеют. Таким образом, и это очень характерно, до сих пор мы не имеем низших кислотных гидратов кремния, соответствующих, например, муравьиной кислоте, которые дали бы при действии щелочей соли. Не должно, однако, забывать, что и муравьиная кислота при накаливании с щелочью дает углещелочную соль и водород: $CH^2O^2 + 2KHO = CK^2O^3 + H^2O + H^2$. Для лейкона, следовательно, совершается такое же разложение, как и для муравьиной кислоты, только для последней при накаливании, а для лейкона — при обыкновенной температуре. Во всяком случае, низший гидрат дает при накаливании с щелочью соль высшего гидрата, подобно тому, как соли фосфористой кислоты при накаливании с щелочью развивают водород и дают соль фосфорной кислоты. Из всего этого должно заключить, что низшие гидраты кремния — $SiH^3(OH)$, SiH^2O, $SiHO(OH)$, $SiH^3(SiO^2H)$, $SiH^2(SiO^2H)^2$ — и тому подобные аналоги органических кислот суть тела, прочностью не обладающие, а может быть и не имеющие кислотных свойств, потому что они в присутствии щелочей тотчас разлагаются и превращаются в высший гидрат $SiO(OH)^2$, или $Si(OH)^4$, или, наконец, SiO^2. К описанию этих соединений мы теперь и переходим.

Обращая внимание на описанные выше соединения кремния с водородом и галоидами, нельзя не заметить между со-

единениями этого элемента и углерода большого сходства не только в количественном, но даже и в качественном отношении, в особенности по физическим свойствам. Температуры кипения летучих кремневых соединений близки к соответственным соединениям углерода. То же должно заметить и относительно объемов. Но в химических реакциях замечается значительная разница. Так, хлористый углерод не изменяется водою, и даже щелочи трудно действуют на него; его хлор столь мало подвижен, что только при нагревании реагирует с металлами, и потому хлористый углерод вовсе не обладает, значит, характером кислотных хлорангидридов, хотя и отвечает точно так же гидрату углерода, как и хлористый кремний отвечает гидрату кремния, или как PCl^3 отвечает фосфористой кислоте. Подобное же отношение проявляется и во всех других соединениях кремния и углерода. Углеродные соединения прочнее или связнее, чем соответственные соединения кремния; элементы, связанные с углеродом, становятся менее подвижными, хотя, судя по сходству свойств и состава, и должно думать, что положение элементов в частице соединений кремния и углерода, например в SiH^4 и CH^4, в $SiCl^4$ и CCl^4 совершенно сходно между собой. Кремний, судя по кислотному характеру $SiCl^4$, по легкости разложения SiH^4 и свойствам окиси SiO^2, обладает более кислотным и металлическим характером, чем углерод. Действительно, в углероде, в отличие от кремния, мало заметен металлический характер, хотя его хлористое соединение не разлагается водою, как, например, и хлористый калий, но зато и не реагирует столь легко, как хлористый калий, т. е. не вступает легко в соляные разложения. В углероде, значит, проявляется своеобразный, металлам, основным и кислотным элементам не свойственный характер, притом не повторяющийся в соединениях других элементов. Самый близкий аналог углерода — кремний и тот отступает значительно в свойствах своих соединений от соединений углерода, особенно по способности реагировать. Эти типические свойства углерода и заставляют по справедливости отделить изучение соединений этого элемента в особый отдел химии (органическая химия). И в азоте есть особенности, но не в такой мере, как в углероде. PH^3, PEt^3, PHO^3 и т. п. отличаются во многом от соответственных соединений азота, но не столь резко, как соединения C от соединений Si. Разница в соединениях P и N оправдывается или повторяется и в самых простых телах; азот не похож на фосфор ни по физическим, ни по химическим своим свойствам, а свойства свободного кремния весьма близки к свойствам угля и графита. Тем разительнее различие, кото-

рое существует при равенстве состава и некоторых свойств между характером соединений углерода и кремния, в особенности резко проявляющееся, как уже упоминали выше, в кислородных соединениях этих элементов. Угольный ангидрид CO^2 есть газ, легко вступающий в соединение с щелочами и из таких соединений легко выделяемый в газообразном состоянии, тогда как кремнезем SiO^2 есть тело твердое и нелетучее, трудно реагирующее, но во множестве обстоятельств также легко выделяемое, как и CO^2. Если углерод, а именно в соединении с водородом, составляет основное начало наиболее изменчивых веществ, входящих в состав организмов, то кремний, а именно его кислородное соединение, в такой же мере может быть сочтен основным элементом, образующим каменистые горные породы земной коры, вещества наиболее прочные и наименее изменчивые. Углерод в органических веществах берет свое начало от CO^2, разлагаемой растениями с выделением кислорода. Кремний в земной коре находится исключительно в виде SiO^2, или в свободном состоянии или в соединении с различными другими окислами. Эти кремнеземистые соединения представляют вещества, столь разнообразные по свойствам, по кристаллическим формам и по взаимному друг к другу отношению, что и их также выделяют в особый отдел естествознания (как и углеродные соединения), а именно, изучают в минералогии, так что в дальнейшем изложении мы сделаем только краткий очерк этих разнообразных соединений. При этом первоначально обратимся к описанию самого кремнезема, тем более, что он в природе является нередко в отдельности и составляет часто целые массы горных пород, называемых кварцем. **Кремнезем**, или окись кремния SiO^2, в безводном состоянии является в самых разнообразных породах как кристаллических, так и водных, очень часто в отлично-хорошо образованных кристаллах, принадлежащих к шестигранной системе. Чаще всего он является в форме шестигранных призм, заостренных шестигранными же пирамидами, иногда призмы совершенно выпадают, и являются шестигранные пирамиды. В этом состоянии кремнезем носит различные названия. Если он бесцветен и прозрачен, то он называется тогда **горным хрусталем**. Это есть наиболее чистый кремнезем. Призматические кристаллы горного хрусталя иногда достигают весьма значительных размеров и так как они отличаются большею твердостью и значительным показателем преломления, а потому и блеском, то их употребляют нередко как камни для украшений. для вырезывания печатей, ожерельев и т. п. Едва ли найдется другое такое вещество,

которое являлось бы в природе столь часто в совершенно однообразных формах и в чистоте почти совершенной. Однако для горного хрусталя известны два видоизменения, отличающиеся весьма легко по отношению к поляризованному свету: одно отклоняет плоскость поляризации вправо, другое — влево, и на первом появляются правые, а на втором — левые гемиэдрические площадки, чем и пользуются для устройства поляризационных снарядов. Но при этом физическом различии, обусловливаемом, конечно, некоторым различием в строении вещества, не замечается не только никаких различий в химических свойствах, но даже нет различия ни в показателе преломления, ни в плотности самой массы. Совершенно чистый горный хрусталь представляет вещество, наименее изменчивое по отношению к удельному весу. Многочисленные и точные определения, сделанные для горного хрусталя Штейнгелем, показали, что удельный вес его (если кристаллы без трещин) весьма постоянен. Он равен 2.66. Неизменяемость горного хрусталя от действия на него реагентов, малая его гигроскопичность и весьма значительная твердость делают его драгоценным материалом для некоторых точных приборов и особенно замечательно применение его в этом отношении для изготовления нормальных разновесов, т. е. гирек для наиболее точных взвешиваний. В особенности здесь важно то обстоятельство, что плотность горного хрусталя постоянна, а потому поправку на взвешивании этими гирями в воздухе можно делать с полною уверенностью в точности такой поправки, потому что, зная плотность горного хрусталя, мы знаем и тот объем, который соответствует каждой гире с положительною точностью; неизменяемость же от трения и атмосферных влияний делают такие гири гораздо более точными, чем какие-либо металлические, и нельзя не рекомендовать в точных исследованиях употребление таких именно гирь из горного хрусталя. Горный хрусталь, окрашенный органическими веществами, среди которых он нередко происходит в водных образованиях, имеет бурый или сероватый цвет и носит тогда название **дымчатого топаза.** В этом виде он имеет такие же применения, как и горный хрусталь, тем более, что дымчатый топаз иногда является весьма значительными массами; его окрашивание зависит от чрезвычайно малого количества вещества. Тот же самый минерал, окрашенный в красный или розовый цвет посредством окислов марганца и железа, является часто, в особенности в водных образованиях, и носит тогда название **аметиста.** При чистоте окрашивания, аметист употребляется также как драгоценный камень, но аметисты редко

попадаются в чистых кристаллах значительной величины. Чаще всего они являются мелкими кристалликами в пустотах, образовавшихся среди других горных пород, и в особенности в желваках, образованных тем же кремнеземом. Такой же точно безводный кремнезем является нередко в прозрачных массах такого же самого удельного веса, как и горный хрусталь, но без ограничения кристаллическими площадками, и иногда в огромнейших массах. В этом случае он носит название **кварца**. Иногда он образует целые горные породы, а еще чаще проникает или распределяется в других горных породах между другими кремнеземистыми соединениями. Так, в гранитах кварц смешан с полевым шпатом и слюдою, в других породах с роговою обманкою, полевым шпатом и тому подобными веществами. Иногда окрашивание кварца столь значительно, что он становится едва прозрачным только в тонких пластинках, но нередко попадаются массы прозрачные и разве слегка окрашенные в разные цвета. Неизменяемость кварца доказывается природою в огромных размерах. Когда вода разрушает горные породы, кремнеземистые минералы, находящиеся в них, переходят отчасти в раствор, отчасти превращаются в глину и т. п., а кварц остается нетронутым и в виде зерен того же вида, в каком он находился в самой горной породе, иногда только механически раздробленный, он уносится водою и отлагается в виде песка. Главная масса **песка** чаще всего и состоит из крупинок кварца, вымытого водою из горных пород, разрушенных ею. Конечно, в песке могут попадаться еще и другие, не изменившиеся водою и трудно изменяемые ею каменистые вещества, но так как эти последние более или менее подвергаются изменению при продолжительном действии воды, то нередки и такие пески, в которых содержится только почти один чистый кварц. Обыкновенный песок от подмеси посторонних минералов нередко имеет желтый или красно-бурый цвет, зависящий от железистых минералов и железистой глины. Самый чистый песок или, так называемый, кварцевый песок попадается, однако, довольно редко и характеризуется своей бесцветностью и тем, что, взболтанный с водою, не дает мути, которая показывает подмесь глины, и при сплавлении с основаниями дает бесцветное стекло, отчего и составляет драгоценный материал для производства стекла. Пески образовывались во все времена жизни земли, а потому находятся в самых первых и самых позднейших геологических образованиях. Но другие пески, сдавленные слоями новейших образований, проникающиеся атмосферною водою, приносящею с собою различные вещества, не-

редко уплотняются, частицы их слепляются посторонними веществами, и тогда получаются иногда каменистые кварцовые породы, происшедшие из унесенного водою песка, чему доказательством служат окаменелости, находимые в них. Это, так называемые, **песчаники**, составляющие местами целые кряжи гор и употребляемые как отличнейший строительный материал, вследствие малой изменчивости под влиянием атмосферных деятелей и по той легкости, с которою получаются из таких горных пород огромные камни правильных форм, происходящих вследствие первоначально напластанного образования песка, осаждавшегося, как выше сказано, из воды.

Шестигранная форма, принадлежащая горному хрусталю, не есть единственная, в которой является кремнезем. В последнее время было показано, что особый минерал, найденный в Штирии и называемый **тридимидом**, есть также кремнезем, но удельный вес его и кристаллическая форма ясно отличают его от горного хрусталя; удельный вес его 2.3— гораздо менее веса горного хрусталя; твердость его та же, что и кварца, т. е. немногим только меньше твердости рубина и алмаза. Он принадлежит также к гексагональной системе и является тройниками, прозрачен и бесцветен и до сих пор еще составляет минералогическую редкость. Может быть, в нем содержится еще некоторое количество воды или каких-либо других посторонних или химически соединенных веществ, но, однако, нет повода утверждать это с положительностью, как это видно из описываемых далее данных.

Совершенно чистый и безводный кремнезем получен искусственно как в такой форме, какая свойственна горному хрусталю, так и в особой, другой форме и с иными химическими и физическими свойствами. Это другое видоизменение кремнезема имеет удельный вес 2.2 и получается сплавлением горного хрусталя (Девилль, Розе и др.) и чрез прокаливание гидратов кремнезема. Гидраты кремнезема при слабом краснокалильном жаре теряют совершенно содержащуюся в них воду и оставляют чрезвычайно мелкую, совершенно аморфную массу, мелкость частиц которой проявляется и в том, что порошок слабо прокаленного кремнезема чрезвычайно легко отмучивается водою (но трудно смачивается); он характеризуется такою своею легкостью, что стоит на него дунуть, чтобы огромная масса его поднялась на воздух в виде дыма, и тем весьма замечательным свойством, что в сосуде, наполненном таким порошкообразным безводным кремнеземом, массу его можно переливать подобно жидкости, принимающей всегда горизонтальную поверхность. В жару печей этот безводный кремнезем, как и кварц, не плавится, но

в пламени гремучего газа он сплавляется в бесцветную, стекловатую массу, совершенно такую, какую дает в этом случае и горный хрусталь, и вот в этом-то состоянии кремнезем представляет удельный вес 2.2, ясно различающийся от того состояния, в котором он находится в горном хрустале, имеющем удельный вес 2.6. Оба эти изменения в обыкновенных кислотах не растворимы, и щелочи на них, когда они взяты в порошке, действуют в растворах чрезвычайно медленно и слабо, притом кварц и горный хрусталь гораздо более сопротивляются действию щелочей, чем тот порошок, который получен при прокаливании гидрата. Этот хотя и медленно, но растворяется вполне. Это последнее свойство принадлежит всякому безводному кремнезему, имеющему удельный вес 2.2, в большей мере, чем тому, которого удельный вес 2.6.[1] Плавиковая кислота (а также фтористый аммоний) легче превращает первый в SiF^4, чем второй; этот последний (2.6) отклоняет плоскость поляризации, а первый (2.2) нисколько.[2] Но при сплавлении со щелочами, а также с углещелочными солями и даже с другими основаниями кремнезем, взятый в виде порошка, довольно легко (особенно то изменение, которого удельный вес равен 2.2) соединяется с основаниями, образуя стеклообразный сплав, который есть не что иное, как соль, отвечающая кремнезему как кислоте. Стекло и есть подобная же соль, образованная щелочными и щелочноземельными основаниями; если этих последних не будет в стекле, т. е. если будет взято одно щелочное стекло, то получается масса, могущая, хотя отчасти, растворяться в воде. Для получения такого растворимого стекла сплавляют поташ или соду, или, лучше, смесь их обоих с мелко раздробленным песком; еще лучше и полнее насыщение щелочей кремнеземом совершается при действии растворов щелочей на гидраты кремнезема, легко растворяющиеся

[1] А тем более водному — опал трепел растворяется легко, а это гидраты [удельного веса] 2.2. Халцедон, агат, кремень и тому подобные кварцы удельного веса около 2.6, содержащие немного воды, повидимому содержат смесь обоих видоизменений, потому что часть их растворяется в щелочи.

[2] Это было причиною того, что один называют кристаллическим, а другой ([удельного веса] 2.2) аморфным, но в агате, кремне и т. п. нет кристалличности, а они имеют удельный вес 2.6, а тридимид кристалличен, а его удельный вес 2.2. Разница не зависит также и от способа происхождения, водного или огненного, потому что в окаменелом дереве, происшедшем, очевидно, водным путем и из растворимого гидрата, находится кремнезем удельного веса 2.6, а опалы, содержащие воду, имеют вес 2.2. Разница, конечно, в различной полимеризации.

в щелочах. Так как некоторые из таких гидратов встречаются в природе, то этим пользуются для приготовления растворимого стекла в большом виде; в особенности часто действуют раствором щелочи на, так называемый, трепел или собрание кремнеземистых панцырей низших микроскопических животных, встречающихся иногда в виде песчанистой массы значительными слоями. Такая земля называется трепелом, или трипелом, и употребляется для полирования не только вследствие значительной твердости входящего в нее кремнезема, но также отчасти и вследствие того, что микроскопические формы этих панцырей низших животных представляют заостренные формы, но, однако, не угловатые и потому не царапающие металлов, как то производит песок. Этот трипел при нагревании в паровом котле под некоторым давлением растворяется в едком щелоке, потому что панцыри животных содержат кремнезем в виде гидрата, удельного веса 2.2, хотя и с малым содержанием воды, а на такие гидраты кремнезема щелочь действует гораздо быстрее и полнее, чем на безводный кремнезем; при этом гидрат переходит в щелочной раствор и дает такую же точно массу, содержащую кремнезем в растворе, какая получается при сплавлении измельченного кварца с поташем. В этом последнем случае при сплавлении выделяется углекислый газ, а кремнезем, соединенный с щелочью, дает сплавленное стекло, называемое растворимым вследствие того, что измельченное стекло этого рода при кипячении с водою переходит в раствор, хотя и не вполне. В щелочных растворах кремнезема, получаемых этими путями, находится различное относительное количество кремнезема и щелочей. Чтобы получить наибольшее содержание кремнезема, к такому раствору должно прибавлять при нагревании гидрата кремнезема, для того же, чтобы получить гидрат этот, достаточно взять какой бы то ни было раствор, содержащий кремнезем и щелочь, и прибавлять к этому раствору мало-помалу кислоты, например серной или соляной, тогда при некоторой осторожности и густоте раствора вся масса застывает в студень, зависящий от студенистого вида **кремнеземного гидрата**, выделяющегося из соли при действии кислоты. Тип разложения этого рода можно выразить следующим уравнением: $Si(ONa)^4 + 4HCl = 4NaCl + Si(OH)^4$. Выделяющийся гидрат $Si(OH)^4$ и составляет студень, от которого застывает вся масса, если раствор был достаточно крепок. Но предыдущее уравнение не выражает действительной реакции по той причине, во-первых, что кремнезем в наивысшей мере обладает

способностью давать разнообразные соединения с основаниями и в этом отношении превосходит даже молибденовую и вольфрамовую кислоты (а потому формула $SiNa^4O^4$ не точна, отвлеченна, если можно так выразиться), а во-вторых, потому, что кремнезем дает и разнообразные гидраты. Вследствие этого в растворах обыкновенно содержится не $Si(ONa)^4$, а разнообразные другие степени соединения кремнезема с основаниями, и, кроме того, выделяющийся гидрат не получен в действительности с таким высоким содержанием воды, которое соответствует формуле $Si(OH)^4$, а всегда с меньшим содержанием. Но пока не будем обращать на это внимания, а заметим, что при выше указанных обстоятельствах, т. е. при медленном действии кислоты на щелочные растворы кремнезема выделяется гидрат этого последнего в виде нерастворимой студени, способной (до, а не после высушивания) растворяться в кислотах. Этот гидрат, будучи собран, промыт и высушен на воздухе, представляет состав, отвечающий часто обыкновенным солям угольной кислоты, т. е. SiH^2O^3 или $SiO(OH)^2$. Этот гидрат, не растворимый в воде и кислотах (об этих отношениях мы вслед за тем будем говорить подробнее), при последовательном нагревании мало-помалу выделяет воду и при том дает разные степени соединения с ней. Существование таких степеней соединения, имеющих состав $SiH^2O^3nSiO^2$, или вообще $nSiO^2mH^2O$, где $m < n$, — существование таких гидратов необходимо допустить здесь потому, что известны самые разнообразные степени соединения кремнезема с основаниями. Подобное же явление мы уже видели для молибденовой и вольфрамовой кислот, и потому оно не есть для нас исключительное. Гидрат кремнезема, высушенный не выше 30°, представляет состав $H^4Si^3O^8 = (H^2SiO^3)^2SiO^2$, высушенный при 60°, он содержит еще более кремнезема, т. е. теряет еще более воды; при высушивании до 100° получается гидрат состава $SiH^2O^32SiO^2$, и при 250° получен гидрат $SiH^2O^37SiO^2$. Если воду счесть как основание, т. е. как конституционную воду гидрата, то первый гидрат SiO^22H^2O будет односиликат, отвечающий ряду солей кремнезема состава $(RO)^2SiO^2$, а гидрат, который получается при 100°, будет шестисиликат, отвечающий солям $RO3SiO^2$. Должно заметить, однако, что кремнезем с основаниями образует соли преимущественно с малым количеством кремнезема, а не с значительным, но тем не менее, с различным отношением для количества кислорода в основаниях и кислоте. Такое влияние указывает нам вновь на способность элементов SiO^2 к соединениям как самих с собою, так

и с различными другими веществами. В кварце такое соединение достигло до весьма большого скопления частиц SiO^2 в очень плотную и прочную массу, а в вышеупомянутых гидратах, так же как и в солях кремнезема, эти присоединения кремнезема, повидимому, еще не достигли наибольшей своей величины. Оттого-то, вероятно, эти вещества и менее прочны и более легки, более доступны для химических деятелей.

Гидрат кремнезема, нагретый до 100°, становится совершенно не растворимым в воде и кислотах, но и тогда, имея состав $H^2SiO^32SiO^2$, он чрезвычайно легко еще растворяется в щелочах, раньше же того — даже и в углещелочных солях, например в растворе соды. Это последнее составляет ясное доказательство кислотного характера кремнеземного гидрата, потому что даже глинозем не обладает этим свойством, но кислотные свойства кремнеземного гидрата также весьма слабы, потому что даже угольная кислота разлагает соединения кремнезема с щелочами, отнимая щелочи. Водяной раствор щелочей или углещелочной соли растворяет всякий гидрат кремнезема несравненно быстрее, чем безводный кремнезем, но только до тех пор, пока удельный вес кремнезема, заключающегося в них, = 2.2, а в природе, повидимому, в известных (еще не воспроизведенных) обстоятельствах являются и гидраты, отвечающие видоизменению удельного веса 2.6, потому что они при малом содержании воды имеют плотность, близкую к этой. Такие гидраты кремнезема, не растворимые в щелочах и содержащие малое количество воды, но, судя по всему, происшедшие чрез подобный же процесс перехода кремнезема в раствор, а потом в нерастворимый вид, являются очень часто в природе; в некоторых случаях такие гидраты попадаются желваками в других горных породах водного образования, например в мелу, и тогда часто окрашены в черный или серый цвет от остатков органических веществ, находящихся в них. В этом виде особенно известен **кремень**, попадающийся в мелу. Иногда массы гидратов, содержащих очень мало воды, не более 1 или 2%, образуют и большие скопления, и даже целые горные образования, какова, например, **яшма**, окрашенная в разнообразные цвета при посредстве подмесей, среди которых она образовалась. На ней, как и на других видоизменениях некристаллического кремнезема, а именно на **агате**, **халцедоне** видны во всех отношениях ясные следы выделения из студенистого вида, и даже самая масса этих гидратов имеет нередко тот студенистый вид и такие кольцеобразные прослойки посторонних подмесей, которые прямо

дают намек на образование этих твердых масс из некогда бывшего студенистого кремнезема. Особенно ясно видно такое водное образование кремнезема в сталактитах и в окаменелом дереве, но и этот вид имеет удельный вес, близкий к 2.6, следовательно гидрат кремнезема, несомненно, способен переходить в кремнезем этого последнего вида, хотя при накаливании он дает видоизменение удельного веса 2.2. Однако переход от этих, несомненно водных, образований к безводному кремнезему столь постепенен и так нерезок, что нередко внутри халцедонов и тому подобных желваков маловодного кремнезема встречаются кристаллы аметиста и других форм безводного кремнезема. Притом и физические, и химические свойства этих водных некристаллических природных кварцеватых образований удельного веса 2.6 во всех отношениях близки к свойствам самого кварца и горного хрусталя. Совершенно иные свойства имеет опал (благородный молочно-бел и отличается игрою цветов и употребляется для украшений, а обыкновенный окрашен в бурые и тому подобные цвета) и сходные с ним (трипел, фиорит и др.) гидраты, обыкновенно заключающие более воды, чем агаты и их аналоги. Опал имеет все общие свойства того кремнезема, которого удельный вес 2.2. Так, он растворяется в кипящей щелочи. Из этого следует, что и в гидратной форме есть такие же два изменения, как и в безводной, но так как агаты и сходные с ними гидраты содержат мало воды и отчасти растворимы в щелочи, то можно думать, что они содержат смесь безводного кремнезема удельного веса 2.6 с опаловидным водным кремнеземом, но все-таки необходимо признать, что гидраты кремнезема способны переходить не только (при накаливании) в SiO^2 удельного веса 2.2, но и обыкновенный кварц (2.6), как это видно в природе, но что искусственно не получено.

Нельзя не обратить внимания на описанные тотчас и весьма известные факты. Они, по моему мнению, яснее, нагляднее многих других фактов показывают сложность частицы безводного кремнезема. Гидрат кремнезема $Si(OH)^4$ очень не прочен, легко дает $SiO(OH)^2$, а этот последний способен также очень легко терять еще более воды и дает гидраты $(SiO^2)^n(H^2O)^m$, где m становится все меньше и меньше n. Эта убыль воды доходит в природных гидратах совершенно последовательно и, так сказать, незаметно, до того, что n несравненно более m, а когда отношение станет очень велико, получается безводный кремнезем в двух видах: 2.6 или 2.2. Состав $(SiO^2)10H^2O$ соответствует еще содержанию 2.9% воды, а в природных гидратах часто еще менее воды. Так, известны даже опалы, содержащие не более 1% воды, тогда как в других 7 и даже 10% воды. Так как искусственно полученный студенистый гидрат кремнезема при высыхании имеет вид и многие свойства природных опалов и

так как этот гидрат также последовательно и легко теряет воду, то нет никакого сомнения, что переход $(SiO^2)_n H^2O$ в безводный кремнезем, аморфный и кристаллический (в природе, в халцедонах) совершается постепенно. Это может быть только при значительной величине n, а потому в гидратах, несомненно, частица кремнезема усложнена (это означено словом полигидраты, как то будет объяснено далее), а потому и в безводном кремнеземе, в кварце и в том, которого удельный вес 2.2, находится не SiO^2, а сложная частица $Si_n O^{2n}$, т. е. строение кремнезема есть полимерное, сложное, а не простое, как то выражает его эмпирическая формула. Одно это соображение было бы недостаточно для доказательства, но, соображая то, что было уже сказано ранее о физических свойствах соединений C и Si, и то, что будет изложено далее об этом предмете, можно получить более твердое убеждение в справедливости такого вывода относительно кремнезема.

Из водных образований кремнезема особенно замечателен и употребляется как драгоценный камень, так называемый, благородный опал, молочно-белого цвета минерал, представляющий разнообразную игру цветов вследствие внутренних отражений, совершающихся на плоскостях, рассеянных в его массе пустот и вкрапленных веществ. Впрочем, и искусственно, без подмеси посторонних веществ студенистый, затверделый водный кремнезем обладает этой опаловой способностью играть разнообразными цветами, или опализировать, как говорят обыкновенно; таков, например, студенистый кремнезем, в значительных массах долгое время лежащий на воздухе и постепенно высушивающийся до каменистой твердости. Наиболее постоянная и характерная форма, в которой получен кремневый гидрат, получается при медленном действии влаги воздуха на кремневый эфир, образующийся, как видели выше, при действии спирта на хлористый кремний, действие воды на кремневый эфир состоит в образовании спирта и гидрата кремнезема: $Si(OC^2H^5)^4 + 3H^2O = 4HOC^2H^5 + SiH^2O^3$. При этом кремневый гидрат получается в виде прозрачной, стеклообразной массы значительной твердости, и в этом состоянии он остается неизменным, при сохранении не теряет воду, как тот обыкновенный гидрат, которого получение указано было выше. Благородный опал чаще всего представляет состав такой же, как и гидрат, получающийся при 100°, т. е. $Si^3H^2O^7$.

Итак, кремнезем является в состоянии плотного и недеятельного кварца, удельного веса 2.6, в виде аморфного легче растворяемого кремнезема, удельного веса 2.2, в виде студенистого гидрата, весьма легко теряющего воду SiH^4O^4, легко растворимого в щелочах, и даже в кислотах и в состоянии различных степеней меньшей гидратации, труднее растворимых в щелочи, чем SiH^4O^4, но легче, чем SiO^2 и притом приближающихся по удельному весу к 2.6 (агат и т. п.) или к 2.2 (опал и т. п.).

В воде все они вовсе не растворяются. Кроме того известно еще состояние кремнезема, растворимое в воде, или **растворимый кремнезем**, или его растворимый гидрат. И в этом виде кремнезем находится в природе. Малые количества растворимого кремнезема встречаются во всякой воде. Из почвы кремнезем переходит в растения, конечно, путем

растворения. Некоторые минеральные источники, а особенно горячие источники, из которых, преимущественно, известны исландские горячие источники, содержат в своем растворе более или менее значительное количество кремнезема. Подобная вода, пропитывая встречающиеся предметы, например дерево, проникает в них и отлагает внутри их кремнезем, т. е. переводит их в **окаменелое** состояние. Подобные же растворы образуются, конечно, иногда и среди пластов земли, и им-то обязаны своим происхождением кремневые окаменелости, кремневые сталактиты и вообще многие виды (если не все) кремнезема. Основывается их образование на том, что водяные растворы кремнезема в многих обстоятельствах выделяют студенистый кремнезем, а этот последний теряет воду и превращается в каменистую массу. Так как этот процесс совершается при проникании кремнезема внутрь самой массы дерева, то понятно, что в клеточках растений будет находиться в этом случае отложенный кремнезем, а потому вся масса окаменелого дерева представится твердою и кремнистою. Растворяя кремнезем в плавиковой кислоте, не действующей на клетчатку, можно получить тот клетчатый скелет растительного вещества, который не тронут при этом процессе окаменевания. В некоторых местностях найдены целые окаменелые леса, происшедшие долговременным процессом подобного пропитывания слабыми растворами кремнезема. Сплачивание некоторых горных пород, может быть, ведет основание от пропитывания таким кремнеземом. Поглощение кремнезема растениями при посредстве их корней, а также и низшими животными, имеющими кремнистый панцырь, ведет свое начало также от питания растворами, содержащими в себе кремнезем и образующимися постоянно в природе. Так, в растениях, в особенности в соломе злаков, в твердых угловатостях хвощей, в особенности в значительных количествах в узлах бамбука и других соломистых растений, отлагается в значительных количествах кремнезем, поглощающийся этими растениями. Пепел всех растений также содержит кремнезем, и оттого-то всякая зола в большем или меньшем количестве содержит кремнезем. В этом состоянии гидрозоля (стр. 661) нужно допустить кремнезем в растворимых его солях, а именно в растворимом стекле, из которого легко получить не только студенистый, но и растворимый в воде кремнезем. Те же самые вещества, т. е. водяные растворы растворимого стекла и кислоты и в той же самой пропорции могут дать или студенистый, или растворимый кремнезем, смотря по тому, как поступать при смешении

этих растворов между собою. Если кислоту *прибавлять к щелочному раствору* мало-помалу и при постоянном перемешивании, то наступает момент полного застывания массы, так что, если раствор стекла был крепок, вся масса становится твердою и студенистою, вовсе не способною выливаться из сосуда; в этом случае гидрат кремнезема образуется среди щелочного раствора и делается нерастворимым. Можно думать, что это происходит так: прибавленная первоначально кислота отнимает щелочь от кремнеземистощелочной соли, и получается соль все с большим и большим содержанием кремнезема, т. е. происходит высокая полимеризация, т. е. сложная частица, заключающая много раз SiO^2; пока еще есть щелочь, соединение с этим полимеризованным кремнеземом все находится в растворе; но лишь только и последняя щелочь отнимается, кремнезем выделяется в растворимом состоянии, а именно, — в виде студенистого гидрата, описанного выше. Но если явление совершается в обратном порядке, т. е. не кислота прибавляется к растворимому стеклу, а это последнее *прибавляется к кислоте*, или если много кислоты быстро приливается в раствор соли, то выделение кремнезема происходит среди кислой жидкости, и освобождающийся кремнезем сразу получается в виде растворимого гидрата, в том состоянии, в каком он находится в щелочной соли. Присутствие избытка кислоты в этом случае благоприятствует удержанию кремнезема в растворе, потому что студень кремнезема, полученная вышеописанным способом, но не нагретая до 60°, т. е. содержащая больше воды, нежели ее содержится в гидрате H^2SiO^3, такая студень растворима лучше в воде, содержащей кислоту, чем в чистой воде. Это, повидимому, указывает даже на слабую способность кремнезема соединяться с кислотами, и можно даже было бы *думать, что в подобных растворах гидрат кремнезема содержится* в соединении с избытком кислоты, если бы Грем не получил растворимый кремнезем, совершенно свободный от кислот, и если бы в природе не являлись подобные же растворы кремнезема, не содержащие каких-либо других кислот. Во всяком случае, должно заметить, что можно получить при посредстве разбавленного водою растворимого стекла довольно крепкий раствор, содержащий свободный кремнезем или кремнекислоту. Образование ее в этом случае, если мы возьмем натровое растворимое стекло, будет выражаться таким же уравнением, как и то, тип которого был приведен на стр. 714, т. е. в растворе вместе с кремнеземом будет находиться хлористый натрий и избыток взятой кислоты. Если

такой раствор остается некоторое время на воздухе или в запаянном сосуде, а также при разнообразных других условиях, но только без присутствия щелочей, то со временем сам собою, повидимому, без всякого содействия новых веществ, он выделяет нерастворимый студенистый кремнезем, т. е., значит, растворимые формы кремнезема весьма мало постоянны, точно так, как и растворимая форма глинозема, и, значит, она гораздо меньше постоянна, чем подобные формы молибденовой или вольфрамовой кислот, которые могут быть нагреваемы, испаряемы и сохраняемы долгое время без превращения растворимой формы в нерастворимую (стр. 533)[1]. Раствор, приготовленный вышеприведенным способом и содержащий кремнезем, может быть отделен от подмеси кислоты и соли **посредством диализа** (ч. I, стр. 29, 30). Для этого поступают так: цилиндрический сосуд без дна (например, и лучше всего верхнюю часть банки, у которой обрезано дно) обвязывают размоченною в воде пергаментною бумагою так, чтобы получился род сита, но требуется, чтобы видимых отверстий не было, а роль сита играет именно пергаментная бумага. Ее можно заменить и другим, подобным ей веществом, например животным пузырем, а лучше всего, зародышной оболочкой (amnion) и околосердечной сумкой (pericardium), так как они представляют весьма равномерную ткань. Эти ткани, или перепонки, неспособны пропускать воду, когда она в них налита, однако пористы в молекулярном смысле, т. е. пропускают растворы, как это видно будет из того случая, который представляется нам здесь, и как это совершается в организмах при просачивании, эндосмозе, питании и т. п. Для того, чтобы в упомянутом выше сите не было никаких отверстий, видимых или могущих пропускать воду, всякие отверстия и то место, где перепонка прикладывается к стенкам сосуда, заклеивают лаком или каким-либо подобным веществом, не смачиваемым водою, или, еще лучше того, покрывают и самое сито раствором коллодия или просто белком, а потом погружают все сито в горячую воду, для того, чтобы слой белка свернулся и сделался в воде нерастворимым. Вот такой-то сосуд или такое молекулярное сито и опускается плавать в сосуд с водою, обратив перепонку к воде. В этом последнем сосуде должно быть много воды сравнительно с тем количеством воды, которое может вмещаться в сите, и если в наружном сосуде воды будет

[1] Получается действием серной кислоты на обыкновенную, неклееную бумагу и имеет все свойства пузыря, т. е. вода ею не пропускается.

мало, то ее должно часто менять, потому что все явление диализа основывается на разности содержания растворенных веществ по обеим сторонам перепонки. Такой прибор с водою и самое плавающее в нем вышеописанное сито и называется **диализатором**. В диализатор, т. е. в сито, и наливается раствор, в котором находится кислота, соли и кремнезем, все растворенные в воде. Чрез перепонку, не пропускающую, однако, воды, проникают между тем в молекулярные скважины или междуклетные промежутки чрез самую массу ткани некоторые вещества легче, чем другие. Если по обе стороны перепонки содержание данного вещества будет одинаково, то проникновение этого вещества не будет совершаться. Это можно представить себе так: проникновение идет чрез перепонку по обоим направлениям и если по обе стороны перепонки будет одинаково крепкий раствор, то с одной стороны будет проникать в данное время столько же частичек растворимого вещества, сколько и с другой. Но если содержание растворимого вещества по обеим сторонам перепонки неодинаково, то вся система стремится к уравновешению, т. е. с той стороны, где изобилует данное вещество в растворе, оно проникает чрез перепонку в ту сторону, где этого вещества нет или мало. Эта способность проникать чрез перепонки принадлежит всем веществам, но быстрота проникновения неодинакова, и диализатор делит в этом отношении вещества, как сито: одни проникают быстро, другие медленно, хотя бы по другую сторону перепонки и вовсе не содержалось этих веществ. Хлористые металлы, равно как и другие соли, растворимые в воде, принадлежат к разряду веществ, легко проникающих чрез перепонку. Все эти вещества кристаллизуются, и потому называются кристаллоидами, а потому из раствора HCl, NaCl, SiO^2, содержащегося в описываемом случае в диализаторе, чрез его перепонку в воду наружного сосуда будет проникать хлористый водород и хлористый натрий с значительною быстротою, если только в наружной воде не держалось этих веществ, и потому по мере накопления их в наружной воде эту последнюю должно переменять. Водный раствор кремнезема также проникает чрез перепонку, но несравненно медленнее, нежели хлористый натрий и соляная кислота, так что при перемене наружной воды легко достичь до того, что из диализатора извлекутся все хлористые соединения, а в нем останется только один раствор кремнезема. Это извлечение может быть столь полным, что даже раствор азотносеребряной соли не производит осадка в жидкости, взятой из диали-

затора. Так получается **растворимый кремнезем**, и так точно получены и другие растворимые коллоиды или гидрозоли, о чем было говорено в предшествовавших главах. Такой растворимый кремнезем имеет ясную кислую реакцию. Доказательство чрезвычайно ясное и простое кислотного характера кремнезема. Однако эта кислая реакция исчезает от прибавления чрезвычайно малого количества щелочей; на 10 паев кремнезема, находящегося в растворе, достаточно взять 1 пай щелочей, чтобы жидкость приобрела уже щелочную реакцию, столь мало энергичны кислотные свойства кремнезема. Раствор кремнезема, полученный этим путем, со временем становится студенистым, свертывается и делается также студенистым при нагревании, при испарении под колоколом воздушного насоса и тому подобное, — гидрозоль переходит в гидрогель, растворимый гидрат — в студенистый.

Итак, мы имеем, кроме студенистых форм гидратов кремнезема, еще и растворимое в воде видоизменение этого вещества. Мы знаем, что и для глинозема, молибденовой кислоты и других можно получить подобные же виды гидратов. Такой же изменчивостью в свойствах и совершенно такими же отношениями к воде характеризуется и целый огромный ряд других веществ, имеющих огромное значение в природе. Особенно велико число подобных веществ между органическими и преимущественно между такими классами их, которые составляют главный материал, образующий тело животных и растений. Достаточно упомянуть, например, о клее, известном каждому в виде так называемого столярного, рыбьего и тому подобного клея, и всякий знает эти вещества также в форме студени, потому что и обыкновенная студень есть не что иное, как тот же самый клей. Известно всем то же вещество и в виде раствора, потому что этим веществом в растворенном виде склеиваются предметы. Тот же самый клей в нерастворимой, аморфной массе является в виде столярного клея и в том нерастворимом состоянии, в каком он входит в состав кожи и костей. Эти разные формы клея совершенно таковы же, как и разные формы кремнезема. Так, если раствор клея густ, то после охлаждения он превращается в студень или желе. Эта способность давать студень совершенно такова, как и в кремнеземе, и клейкость растворов этих веществ совершенно одинакова; растворимый кремнезем так же клеит, как и раствор клея, правда, что клей легко переходит из студенистого состояния в растворимое при простом нагревании, а с кремнеземом это совершается не так легко, но и клей, как и кремнезем, при

содействии кислот также превращается в раствор, а при высушивании и нагревании (однако без разрушения), клей делается каменистотвердым и в этом виде соответствует опаловидному состоянию кремнезема. То же самое повторяется для крахмала, камеди и белка, для творожистого вещества и для целого ряда других подобных веществ. Перепонки, служащие для диализа, суть также нерастворимые, студневидные формы коллоидов. Тело животных и растений состоит из подобной же, в воде не растворимой массы, подобной студени или нерастворимому гидрату кремнезема или клея. Белок, свернувшийся при варении яиц, составляет типическую форму студенистого состояния, в каком являются подобные вещества в массе тел животных. Достаточно этих немногих указаний на то, чтобы видеть, как велико значение тех превращений, какие столь резко наблюдаются над кремнеземом, в общей совокупности явлений природы, и в этом отношении факты, добытые Гремом в прошлом десятилетии, составляют одно из существенных приобретений для истории образования органических форм. Так как все вещества, проникающие чрез перепонки, подобны клею, то Грем назвал их **коллоидами**; все они из растворов прямо не кристаллизуются, а выделяются или в водном студенистом состоянии, или переходят в нерастворимое состояние. В первом состоянии Грем называет их **гидрогелями**, т. е. водянистыми студенями, а во втором состоянии, когда они переходят в раствор, — **гидрозолями**, т. е. растворимыми в воде гидратами. Легкость перехода из гидрогеля в гидрозоли есть первое условие возможности развития организмов. В крови находятся гидрозоли, а в теле, мускулах и тканях гидрогели тех же самых веществ. Из крови образуются все ткани, и в этом случае гидрозоли переходят в гидрогели. Нечто подобное совершается в растениях, например, когда растение скопляет для следующего года в своих отложениях, почках, корнях и т. п., — например картофель в своих шишках, — запас материалов, то растворы из листьев и стеблей проникают в корни и другие части с содержанием гидрозолей, а в корнях, шишках и т. п. отлагается проникающее вещество в виде гидрогеля, в нерастворимой форме, трудно изменчивой и сохраняющейся легко до более удобного времени развития, например до следующей весны. Так, в семянах, в картофели и т. п. находятся нерастворимые в воде крахмал, клейковина и т. п. С наступлением весны этот запас гидрогелей под влиянием изменившихся условий снова превращается в гидрозоли, и нерастворимое вещество вступает во вновь развивающиеся стебли и листья и служит

материалом для развития гидрогеля, находящегося в листьях и других частях растений. Отсутствие кристаллизации, способность под влиянием, повидимому, слабых обстоятельств переходить из растворимого состояния в нерастворимое, а также и студенистое состояние гидрогелей, определяющих формулы организмов, — составляют основные начала, без знания которых нельзя и понимать явлений, совершающихся в теле животных и растений. Достаточно указать, например, на то, что отсутствие кристаллических форм, присутствие студенистых твердых масс, переход в растворы и образование из них суть, между прочим, признаки организмов и в то же время характерные свойства коллоидов. Очевидно, значит, что изучение коллоидов, особенно тех, которые взяты не из организмов, составляет предмет, имеющий особо важное значение при изучении организмов. Основные понятия об этом предмете были установлены Гремом. В отдельности переход кремнезема в растворимое и нерастворимое или студенистое состояние был известен и гораздо раньше Грема. Но ему принадлежит слава обобщения явлений этого рода и указания на то, каким общим формам повинуются превращения этого рода. Этим положено в прошлое десятилетие новое, по нашему мнению, начало всего изучения органических веществ, составляющих массу тела животных и растений, и в этом отношении кремнезем (а также глинозем, вольфрамовый гидрат и т. п.) с его столь легко совершающимися превращениями навсегда останется типическим телом по всей простоте и огромному распространению в природе.

Однако нельзя утверждать, как мне кажется, что отсутствие кристаллизации есть признак коллоидов, потому что между ними уже много кристаллических тел (гематокристаллин из белковых, тридимид для кремнезема) и особенно потому, что между ними и другими есть в действительности только количественная, а не качественная разность. Между кремнеземом, имеющим удельный вес 2.2, и кварцем (2.6) разница, по моему мнению, вовсе не в том, что первый коллоид, а второй кристаллоид, а вероятно только та, что первый *менее* полимеризован, чем второй. Разницу же между коллоидами и кристаллоидами, скорее всего, искать должно только в том, что у первых частицы обладают почти равными притяжениями по разным направлениям, а у вторых — весьма различными, оттого первые столь редко и являются кристаллическими. При этом должно напомнить, что кристаллизация и основана на неодинаковости сцепления по разным направлениям.

С чисто химической стороны, коллоиды представляют интерес во многих отношениях, которые считаю не излишним здесь вновь перечислить: они все суть тела, повидимому, сложного состава, большого веса частицы (они все обладают большим эквивалентом) и большого частичного объема (см. глинозем), оттого и не проникают чрез перепонки; они все легко (от сложности и полимерности?) подвергаются изменениям в физических

и химических свойствах; они все не обладают резкостью химической энергии, а именно, повидимому, всегда суть слабые кислоты. Все это придает особый химический интерес, и их изучение заслуживает большого внимания.

Окись кремния или кремнезем по своим **свойствам образовать соли** в ряду окислов стоит как раз на границе со стороны кислот в таком месте, на каком глинозем стоит со стороны оснований, т. е. гидрат глинозема есть представитель слабейших оснований, а гидрат кремнезема наименее энергических кислот (по крайней мере в присутствии воды, т. е. в водяных растворах), но в глиноземе все-таки совершенно ясно выражены основные свойства, а в кремнеземе — исключительно кислотные. Как и все слабые кислотные окислы, он способен образовать малопрочные солеобразные вещества, в воде весьма легко разлагаемые другими кислотами, но тем не менее он не соединим в присутствии воды с другими кислотами, тогда как глинозем, образуя с кислотами солеобразные тела, способен в то же время, как и все слабые основные окислы, соединяться еще со щелочами. Таким образом, собственно говоря, можно разделить все окислы не на два, а на три разряда, отнеся к первому разряду собственно щелочи, т. е. ясные и исключительно основные соединения, такие, какие образуют K, Na, Ca, Ba и т. п., ко второму — такие, которые образуют основания по отношению к настоящим кислотам и кислоты по отношению к окислам первого рода, т. е. к щелочам. Глинозем и есть представитель этого разряда. Таких окисей не мало; окиси Sb, As, Ti, Zn, Pb, Sn и т. п. относятся к этому разряду. К третьему разряду должно причислить настоящие, кислотные окислы, и кремнезем находится в числе их, потому что с кислотами он не соединяется, и по крайней мере до сих пор не известно ни одного определенного соединения кремнезема с кислотою. Некоторая склонность к подобного рода соединениям, однако, проявляется в кремнеземе в том отношении, что гидрат его растворяется в кислотах более, чем в воде, но образование при этом какого-либо соединения ни разу кем-либо не было указано. Принадлежа к разряду кислотных окислов, кремнезем относится к тому их отделу, к которому принадлежат борная, фосфорная, молибденовая, вольфрамовая и тому подобные кислоты, мало энергические, нелетучие, легко теряющие, по крайней мере, часть воды и, что особенно для них характерно, способные легко образовать разнообразные соли с одним и тем же основанием. В солях, образованных азотною или серною кислотою или подобными более энергическими

кислотами, существует много — разве две или три — довольно постоянных форм солей, или, как говорили прежде, в них между количеством кислорода в основании и количеством кислорода в кислоте существует одно, два или три различных отношения, но все-таки определенное и малое число простых отношений, тогда как для кислот, таких, как кремневая, число этих отношений весьма велико, повидимому, даже безгранично и представляет подобие того разнообразия этих отношений, какое мы видели для молибденовой и вольфрамовой кислот. Этому доказательством служат в особенности природные кремнекислые или кремнеземистые минералы, которые содержат различные основания в соединении с кремнеземом и для одного и того же основания нередко существует множество разнообразных степеней соединения. Чтобы объяснить себе такие отношения, принимают за исходный пункт существование различных гидратов кремнезема, а соли кремнезема относят к этим различным его гидратам. Это согласно с общепринятым представлением об отношении между солями и гидратами кислот, но это приносит мало пользы изучению кремнеземистых соединений, потому что 1) гидраты суть не что иное, как соли водорода, а потому здесь должно существовать то же отношение, как и у солей между собою; 2) гидрат состава $SiO^2 2H^2O$ почти не известен, а соединений SiO^2 с большим количеством H^2O и подавно не известно, а соли известны еще с бо́льшим содержанием оснований. Собственно говоря, является потребность объяснить способность $(SiO^2)^n$ соединятся с $(RO)^m$, где n может быть более m и где R может быть $= H^2$. Для объяснения этого были весьма полезны, в особенности в последнее время, те факты, которые добыты были при исследовании углеродистых веществ, а именно, первоначально по отношению к гликолю. Гликолем называется соединение состава $C^2H^6O^2$, отличающееся от обыкновенного спирта C^2H^6O только лишним паем кислорода. В этом веществе было доказано существование 2 паев водяного остатка, потому что они оба последовательно могут замещаться хлором и в них обоих последовательно можно заместить водород натрием и различными кислотными остатками. Поэтому состав гликоля должен быть представлен $C^2H^4(OH)^2$, т. е. это будет углеродистый водород C^2H^6, в котором H^2 заменены двумя водяными остатками. Для гликоля изучено и образование так называемых полигликолей. Чтобы понять их происхождение, достаточно знать, что гликолю, как гидрату, соответствует ангидрид состава C^2H^4O, называемый окисью этилена. Это будет C^2H^6, в котором два

водорода замещены паем кислорода. Окись этилена не есть единственный ангидрид гликоля, хотя и есть простейший из них, потому что $C^2H^4O = C^2H^4(OH)^2 - H^2O$. Возможны и в действительности получены разнообразные другие ангидриды гликоля, состава $nC^2H^4(OH)^2 - (n-1)H^2O = (C^2H^4)''O''^{-1}(OH)^2$. Эти неполные ангидриды гликоля, или **полигликоли**, заключают, как и самый гликоль, еще водяные остатки и потому обладают спиртовым характером в той же мере, как и самый гликоль. Они получаются различными способами и, между прочим, прямым соединением окиси этилена с гликолем, потому что $C^2H^4(OH)^2 + (n-1)C^2H^4O = (C^2H^4)''O''^{-1}(OH)^2$. Важнее же всего в теоретическом отношении было то обстоятельство, что эти полиэтиленовые гликоли способны перегоняться, не распадаясь, и та общая формула, которая нами была приведена выше, выражает действительно их частичный состав, т. е. соответствует их частичному весу. Значит, здесь происходит прямое соединение ангидрида с гидратом и притом несколько раз, чрез что и образуются различные неполные ангидриды, т. е. различные степени гидратации, примеры которых мы уже видели несколько раз. Формулою $A'' H^2O$ можно простейшим образом выразить состав гликоля и полигликолей по отношению к окиси этилена, если эту последнюю означить A. Когда $n = 1$, получится гликоль, когда n более 1, — полигликоли. Таково же отношение гидратов кремнезема к кремнезему, если чрез A означим кремнезем и если представим, что и H^2O может быть взято m раз. Это последнее станет отчасти понятным из того, что кремнезем дает гидрат, в котором $(H^2O)^2$, а окись этилена соединяется только с 1 паем H^2O, а более высоких соединений не дает. Поэтому можно представить себе, что нормальному гидрату кремния $Si(OH)^4$, а также ортогидрату $SiO(OH)^2$ должны отвечать несколько **полигидратов** состава $Si(OH)^4(SiO^2)''$, или $SiO(OH)^2(SiO^2)''$, или вообще $(SiO^2)''(H^2O)'''$, где n может быть очень велико. Так как в этих гидратах заключается водяной остаток, то они должны обладать такими же кислотными свойствами, если еще не высшими, чем простейшие гидраты, а потому для кремнезема и можно ожидать солей, составленных по типам этих гидратов.

Такое представление о **поликремневых кислотах** совпадает вполне с высказанным представлением о кремнеземистых соединениях, как заключающих в себе полимерные формы кремнезема. Лоран предполагал уже существование, кроме кремнезема SiO^2, еще нескольких полимерных форм: Si^2O^4, Si^3O^6 и т. п. Очевидно, что под буквой n и подразумеваются

подобные же полимерные формы. Существование таких полимерных форм для кремнезема в особенности ясно видно из того сличения свойств кремнезема и углекислого газа, которое было выше приведено, а также их тех коллоидных свойств, которые принадлежат гидратам кремнезема, потому что такими свойствами между органическими веществами обладают только такие, которые имеют очень сложную частицу большого атомного веса и объема. Выше приведенное представление о поликремнеземистых соединениях совпадает также и с тем предположением, по которому кремнезем, как и вода, может присоединяться к телам, образуя твердые кристаллические соединения, в которых кремнезем предполагается играющим такую же роль, как и кристаллизационная вода в солях. По этому представлению также можно было объяснить присоединение различного числа паев кремнезема к составу солей кремнезема. Наконец, представление о поликремнеземистых соединениях не только не противоречит, а вполне отвечает еще одной форме теоретических соображений, которыми можно объяснить существование разнообразных отношений между основанием и кремнеземом в природных и искусственных кремнеземистых соединениях. Так как при этой форме представления о природе кремнеземистых соединений приводятся в стройную систему многие факты, не объяснимые иными способами, то я и разовью это представление с большею подробностью. По этому представлению кремнеземистые соединения сличаются со сплавами. Кремнезем есть окисел такого же вида и таких же во многих отношениях свойств, как и те окислы, которые с ним соединяются, и если два металла могут образовать однородный сплав, в котором могут существовать определенные или неопределенные соединения между входящими в него металлами, то законно предположить в окислах подобную же способность образовать взаимные сплавы. Такие сплавы в действительности мы видим в виде неопределенных, аморфных масс, в форме стекла, лавы, шлаков и множества тому подобных кремнеземистых соединений, не заключающих в себе каких-либо определенных форм соединения, а между тем однородных во всей своей массе. Из этой однородной массы при медленном охлаждении и в некоторых других обстоятельствах могут выделяться и выделяются иногда, но не всегда, определенные кристаллические соединения, как и из металлических сплавов выделяются иногда определенные кристаллические сплавы металлов. Таково отчасти было и образование кристаллических минералов в природе. Водным или

огненным путем, но во всяком случае в жидком состоянии пришли во взаимное соприкосновение те окислы, которые образуют земную кору, и первоначально они образовали бесформенную массу, пример которой мы видим в лаве, стекле и шлаках, в глинах, в землистых массах, пропитанных водяными растворами кремнеземистых веществ и в многих подобных образованиях, и из этой бесформенной массы мало-помалу или вдруг образовались некоторые определенные соединения тех окислов, которые находились в сплаве или в бесформенной массе. Это совершенно подобно тому, что два металла дают расплавленный сплав и при известных обстоятельствах (например при охлаждении сплава, а водным путем при единовременном выделении из раствора двух металлов) выделяют кристаллические, определенные соединения. Эти последние не имеют для нас солеобразного характера только потому, что мы их не рассматриваем с этой стороны, но сплав натрия с цинком есть, в обширном смысле этого слова, по всем реакциям, соль, потому что он подлежит таким же двойным разложениям, как и фосфористый натрий или как сернистый натрий. Фосфористый натрий, нагретый с иодистым этилом, образует фосфористый этил; сернистый натрий в этих обстоятельствах дает сернистый этил, а сплав цинка с натрием дает цинкэтил, т. е. тот элемент (P, S, Zn), который был связан с натрием, переходит в соединение с этилом, тогда как натрий переходит в соединение с иодом, $RNa + EtJ = REt + NaJ$, т. е. значит, сплав натрия с цинком есть вещество солеобразное в том смысле, как солеобразен и сернистый натрий. Соединяя последовательно Na с Cl, S, P, As, Sb, Sn, Zn, мы получим вещества, все менее и менее имеющие привычный вид солей, но если сплав Na с Zn иные не решатся назвать солью, то этого имени не заслужат, пожалуй, и Na^2S, соединения Na с P и т. п. Заметим еще следующее: Na с Cl дает одну степень (с O много, что три) соединения, с S — пять, с P, вероятно, еще более, с Sb, конечно, еще более, и чем сходнее с Na элемент, с ним соединенный, тем разнообразнее пропорции, в которых может натрий с ним соединяться, тем менее изменений в свойствах происходит при таком соединении и тем ближе образующееся соединение подходит к тому разряду соединений, которые называют неопределенными химическими соединениями. В таком же смысле кремнеземистый сплав, содержащий кремнезем и другие окиси, есть соль. Окись занимает до некоторой степени ту же роль, какую занимает натрий в вышеприведенных примерах, а кремнезем играет роль того

кислотного элемента, которую в предыдущих примерах занимали последовательно цинк, фосфор, сера и т. п. Такое сравнение кремнеземистых соединений со сплавами представляет ту большую выгоду, что сразу в одну категорию вводит столь сходные между собою по составу определенные и неопределенные кремнеземистые соединения, т. е. такие окристаллованные вещества, как некоторые минералы, и такие аморфные вещества, какие встречаются нередко в природе и приготовляются искусственно в виде стекла, шлаков, эмалей и т. п. По этому представлению могут существовать не только такие неопределенные сплавы, обыкновенно бесформенные, как и для металлов, но также различные, совершенно определенные и кристаллизующиеся степени соединения кремнезема с различными основаниями, как существуют для каждой пары сплавляющихся металлов некоторые определенные, ясно характеризующиеся свойствами и кристаллизацией металлические сплавы. Для металлических сплавов обыкновенно известно несколько степеней, подобных кристаллических соединений; так точно и для кремнеземистых соединений с основаниями есть несколько различных форм соединений. Сравнивая это представление с теми понятиями, которые выражаются представлением о поликремневых кислотах, должно заключить, что между ними нет ничего противоречивого, потому что тот и другой род представлений объясняет с разных сторон возможность образования разных степеней соединения между сходными веществами, а именно между $SiO(OR)^2$ и $nSiO^2$, или, что все равно в сущности, RO и SiO^2. При этом, однако, замечается и некоторая степень различия. Представление о поликремневых соединениях предполагает только немногие общие формы соединения, тогда как представление о соединениях, образующихся, как сплавы, по сходству или вследствие сходства, обуславливает возможность разнообразных степеней соединения, что и замечается в действительности при исследовании кремнеземистых соединений. Окись состава RO дает не только соединение с $nSiO^2$, но и вообще образует соединения, заключающие $(RO)^m(SiO^2)^n$, точно так, как существуют разные соединения металлов между собою или вообще двух сходных между собою тел. Во всяком случае несомненно, что между кремнеземом и основаниями различие меньше, чем между основаниями и такими ангидридами, как, например, серный или азотный, или даже угольный. Это видно в особенности из сравнения физических и химических свойств разных родов окислов. Из представления о кремнеземистых соединениях

как об сплавах, получившихся вследствие сходства, а не вследствие различия, возникает еще и то заключение, согласное с истиной, что резкощелочные окислы должны давать меньше степеней соединения с кремнеземом, чем мало энергические окислы, как глинозем, или окислы железа, магнезия и т. п., потому что эти последние менее отличаются от кремнезема, чем щелочи, как это видно из сличения их свойств. В особенности глинозем чрезвычайно близок к кремнезему не только в состоянии гидратов, но даже и в безводном состоянии, и даже существует некоторое соотношение и в кристаллических формах кремнезема и глинозема, взятых в отдельности. Оба представляют тела большой твердости, прозрачные, недеятельные, нелетучие, неплавкие, даже кристаллизуются оба в шестигранной системе, словом, чрезвычайно между собою сходны; оттого-то они и способны образовать, как два сходных металла, многие разнообразные степени соединения или неопределенные, или определенные. Здесь мы имеем вновь, как это видели и в других случаях, ясные явления перехода от так называемых неопределенных химических соединений к определенным, и природа представляет этому подтверждение в поразительных размерах, потому что в большинстве кремнеземистых минералов, образующих земную кору, находятся именно эти разнообразнейшие формы соединений кремнезема с основаниями, иногда выделяющие некоторые определенные кристаллические соединения, а иногда образующие разные изоморфные смеси многих окислов между собою. И действительно, подлинные изоморфные смешения, т. е. замены окислов, близких по свойствам и по химическому характеру, встречаются в минералах чрезвычайно часто, и изучение этих последних дало главную опору учению об изоморфизме. В целом ряде кремнеземистых минералов известь и магнезия встречаются в разнообразных замещающих друг друга отношениях. Точно то же должно сказать о кали и натре, о глиноземе и окиси железа, о закисях марганца, железа, магнезии и т. п. Даже борный ангидрид B^2O^3 замещает, повидимому, в подобных соединениях окислы вида R^2O^3.[1] Такие изоморфные смешения, однако, обыкновенно, сколько то нам известно, не простираются без перемены форм и свойства за некоторые довольно ограниченные пределы. Этим я хочу сказать следующее: глинозем только в малых количествах

[1] Титановый ангидрид встречается нередко также в кремнеземистых природных соединениях, и тогда он, вероятно, замещает часть кремнезема.

и иногда изоморфным образом замещается борным ангидридом, известь только в малых количествах часто замещается магнезиею или закисями марганца или железа без перемены кристаллической формы. То же самое должно заметить относительно калия, часть которого может замещаться натрием и литием, но не вполне. Нельзя себе представить возможности частных случаев, где бы основные свойства сложного вещества не изменились значительно при замене всего и одного калия натрием, потому что мы видим значительное различие между свойствами соответственных соединений этих металлов, и даже хлористый натрий с хлористым калием не образует во всех пропорциях изоморфного смешения, хотя оба и представляют одинаковые кристаллические формы и много общих или близких свойств, но некоторое количество хлористого калия может содержаться в кристаллах хлористого натрия и обратно, без нарушения природы вещества.

Приведем примеры: энстатит (или бронзит) есть бисиликат магнезии с малым изоморфным замещением Ca—Mg, его состав $MgSiO^3$, он ромбической системы, удельный вес 3.2. При замене кальцием $CaSiO^3$ получается волластонит, одноклиномерной системы, удельный вес 2.3, при замене марганцем $MnSiO^3$ — родонит (орлец) триклиномерной системы, удельный вес 3.6, но во всех них углы призмы 86—88°. Точно так же в односиликатах: форстерит Mg^2SiO^4 (ромбической, удельный вес 3.3), тефроит Mn^2SiO^4 (удельный вес 4.1, ромбической), фенакит Be^2SiO^4 (гексагональной, [уд. в.] 3.0), валлемит Zn^2SiO^4 (гексагональной, [уд. в.] 4.0) и т. п. изоморфизма не представляют, хотя в них и во многих их взаимных соединениях часто часть Mg заменяется Ca, Mn и т. п.

Однако можно легко представить себе, и действительность это подтверждает, что в сложном кремнеземистом соединении, содержащем, например, натрий и кальций, может быть весь натрий заменен калием и в *то же время* весь кальций заменен магнием, потому что тогда от замены натрия калием произойдет изменение в природе вещества, противоположное тому, которое произойдет от замены кальция магнием. То увеличение в весе, то уменьшение в плотности, то возрастание в химической энергии, которое будет сопровождать замену Na — K, так сказать, вознаградится в обратную сторону заменою Ca — Mg, потому что и по весу, и по свойствам сумма $Na + Ca = 23 + 40 = 63$ очень близка к сумме $K + Mg = 39 + 24 = 63$. В таких сложных случаях замещения может быть и полная замена одного металла другим без перемены форм и свойств, но тогда она сопровождается другим видом замещения, так сказать, уравновешивающим те неравенства, которые происходят в первом случае. Чтобы объяснить себе и даже иметь возможность предугадывать эти сложные отношения, заметим еще раз, что сумма натрия и

кальция, даже по весу атомов ($23 + 40 = 63$), равна сумме магния и калия ($24 + 39 = 63$), в той и другой сумме находятся одинаковые, сколько знаем, суммы химических энергий: если калий более энергичен, чем натрий, то зато магний менее энергичен, чем кальций, и потому сумма $Na + Ca$ близка, конечно, к сумме $K + Mg$; а что подобные формы замещения действительно согласны с природою, то мы приведем для доказательства пример из множества известных пар минералов, сходных между собою по кристаллическим формам и даже по частичным своим объемам, однако представляющих значительную разность в составе, что хорошо объясняется вышеприведенным представлением о соотношении окислов, могущих единовременно замещать друг друга. Таков, например, пироксен или авгит, состав [его] может быть представлен формулою $CaMgSi^2O^6$, т. е. он отвечает гидрату H^2SiO^3, есть бисиликат. Он очень сходен во многих отношениях с другим минералом, называемым литинистым сподуменом. Оба одноклиномерной системы, угол наклонения осей 73° и 69°, призм 87°5′ и 87°, удельный вес пироксена 3.4, сподумена 3.18. Этот последний имеет состав $Li^6Al^8Si^{15}O^{45}$. Если привести формулы обоих минералов к одинаковому содержанию кремния, то увидим между ними следующее различие:

Литинистый сподумен . . . $Li^{12}Al^{16}Si^{30}O^{90}$ или $(Li^2O)^6(Al^2O^3)^8 30SiO^2$
Авгит . . . . . $Ca^{15}Mg^{15}Si^{30}O^{90}$ или $(CaO)^{15}(MgO)^{15} 30SiO^2$

т. е. все их различие состоит в том, что сумма магнезии и извести $(MgO)^{15} + (CaO)^{15} = 1440$ заменилась суммою окиси лития и глинозема $(Li^2O)^6 + (Al^2O^3)^8 = 1002.4$, а такие суммы равны между собою в химическом отношении, потому что магний и кальций как по формам окисления, так и по своей энергии (как основания) во всех отношениях занимают средину между литием и алюминием, и потому сумма первых может заменяться суммою вторых. Возьмем другой, чисто эмпирический пример: авгит из Зааля, по анализам Розе, содержит 54.86 SiO^2; 0.21 Al^2O^3; 4.44 FeO; 0.42 MnO; 16.49 MgO; 23.57 CaO; такой же авгит из Везувия, по анализам Кудернаша, содержит: 50.90 SiO^2; 5.37 Al^2O^3; 6.25 FeO; 14.43 MgO и 22.96 CaO. В первом из них больше кремнезема, извести и магнезии (а также и закиси марганца), а во втором зато больше противу первого глинозема и закиси железа, и сумма первых потому может равняться сумме вторых в химическом смысле, так как магнезия и известь более энергические основания, чем закись железа, а глинозем — более энергическое основание, чем кремнезем. Лабрадор из

Киева содержит 55.5 кремнезема, 26.8 глинозема, 10.9 извести, 4.0 натра (2.8 других окисей), а богословский (Урал) анортит тех же составных частей: 46.8, 33.2, 16.0 и 1.3 (удельный вес 2.7), оба триклиномерны, угол призм 121°30′, наклонение конечной плоскости к призме 110°50′ и 110°40′. Такое сходство определяется убылью кремнезема и натра и прибылью извести и глинозема.

Приведем еще одно соображение, ведущее к тому же заключению о кремнеземистых соединениях, как и все предыдущие. Мы видели ранее, что самый кремнезем должно представлять как вещество, имеющее значительный вес частицы, т. е. как $Si''O^{2''}$, т. е. в группировке SiO^2 должно предполагать способность соединяться в более сложные частицы, а если SiO^2 может соединяться сам с собою, то он, конечно, может соединяться и с разными окислами, подобно тому, как это мы видели для хлористого алюминия $AlCl^3$, который соединяется сам с собою, образуя Al^3Cl^6, а также соединяется и с различными другими хлорангидридами, или подобно тому, как в сернородистых соединениях мы видим способность соединения с H^2O, с HCl, с H^4, а также и самих с собою; другими словами, можно думать, что те силы, которые определяют явления полимерности, совершенно одинаковы с теми силами, которые определяют способность соединения с различными другими веществами, т. е. что химические соединения так же легко приписать сходству в характере связывающихся веществ, как и их противоположности, как то утверждают обыкновенно. Оттого-то нам и кажется самое слово сродство верно и ясно выражающим сущность химических явлений соединений, т. е. представления, соединенные с ним, не хуже, если не лучше, чем те искусственные представления о полярном различии соединяющихся тел, которые господствовали когда-то в науке и которые столь трудно из нее вытесняются. Оттого-то для нас и нет противоречия во всех вышеприведенных способах объяснения состава кремнеземистых соединений, точно так, как для нас нет резкой противоположности между металлом, металлоидом, между кислотою и основанием.

Тела соединяются между собою в определенные химические соединения даже и при чрезвычайно большом сходстве, даже при материальном тождестве соединяющихся частей (это и есть полимерия) и даже в том случае, когда они могут образовать разнообразные, неопределенные химические соединения, подобные растворам и изоморфным смесям. Полагать границы между определенными и неопределенными химическими соединениями — значит совершенно произвольно стеснять круг химических сведений и закрывать глаза на те соотношения, которые без того окажутся чрезвычайно ясными. Определенное химическое соединение, как мы уже повторяли несколько раз и что согласно с всею совокупностью химических сведений, суть не что иное, как только предельные формы неопределенных химических соединений. Из расплавленной массы стекла, заключающей, несомненно, род раствора и ни в каком случае не какое-либо определенное химическое соединение, из такой массы при очень медленном охлаждении выделяются кристаллические, определенные химические соединения тех самых веществ, которые при более скором охлаждении могут образовать аморфную массу застывшего стекла. Это знакомо каждому, кому приходилось работать со стеклом, например пред паяльным столом для выдувания различных химических приборов. Некоторые виды стекла расстекловываются (как говорится), т. е. после раз-

мягчения, совершающегося при нагревании, становятся нетягучими, матовыми, непрозрачными, и содержат тогда в себе кристаллические образования. При медленном охлаждении некоторых видов стекла Реомюр получил фарфоровидную массу, которая содержит в себе мелкие кристаллы определенных химических соединений, не находящихся в обыкновенном стекле. Так и подобно тому образуются и из лавы и из некогда затвердевшей коры земной природные кристаллические кремнеземистые образования. Мы не станем описывать эти последние во всей их общности, потому что это составляет предмет минералогии, а упомянем только о некоторых кремнеземистых соединениях как о примерах подобного рода соединений, а потом укажем на некристаллические кремнеземистые сплавы, имеющие практическое значение.

Судя по всему вышесказанному, для кремнеземистых соединений удобнее всего употреблять такие формулы, в которых ясно можно было бы узнавать прибавления и убавления кремнезема на данное количество других окислов; следовательно, если окисел мы обозначим чрез MO, то состав различных кремнеземистых соединений его будет $mMOnSiO^2$. Если бы мы знали действительно частичный состав кремнеземистых соединений, то, конечно, такие формулы были бы неподходящи к действительности, и было бы вернее изобразить кремнеземистые соединения так, как мы представляем другие соли, т. е. кислород оснований и кислотного ангидрида нужно было бы соединить вместе. Тогда бы получилась формула $M^{m} Si^{n} O^{2n+m}$. Однако эта последняя форма весьма мало пригодна для выражения действительно известных кремнеземистых соединений не только потому, что мы не знаем действительных частичных весов кремнеземистых соединений, но в особенности потому, что в них, как было упомянуто выше, встречаются очень часто случаи изоморфного замещения, а эти последние уже сами по себе представляют случаи неопределенных химических соединений. Сверх того, в природных кремнеземистых соединениях очень часто встречаются весьма многие окислы единовременно, а потому было бы очень удобно и согласно с природою дела употреблять формулы, в которых все элементы были бы сложены в одно целое, так, например, минералы, подобные роговым обманкам, могут содержать $CaOSiO^2$ или $MgOSiO^2$, или их изоморфную смесь, и в этой смеси нередко замечаются все свойства, сходные с теми, какие принадлежат отдельным вышенаписанным минералам, и если, например, явится смесь, которая состоит из $2(MgOSiO^2)3(CaOSiO^2)$, если бы мы изобразили цельными формулами такую изоморфную смесь, то получили бы $Mg^2Ca^3Si^5O^{15}$, и тогда сходство этого вещества с $MgSiO^3$ по составу и свойствам не проявлялось бы в формуле. Может быть, что со временем мы получим какие-либо данные для суждения о частичном весе кремнеземистых соединений и тогда получим возможность изображать формулами их частичные количества, но ныне, не имея на то никакого повода, по всей справедливости мы можем пользоваться такими формулами, в которых условным образом обозначены сходства, а это легче всего и достигается при употреблении таких формул кремнеземистых соединений, где кремнезем ясно отделен от окислов. Что касается до окислов, которые входят в соединение с кремнеземом в минералах, то чаще всего с ним соединяются окислы явственно основные, а именно, имеющие состав R^2O, т. е. такие, как K^2O, Na^2O, затем окислы магнезиального ряда MgO, CaO, MnO, FeO и т. п., и, наконец, окислы глиноземистого ряда Al^2O^3, Fe^2O^3 и т. п. Не редки также кремнеземистые соединения, в которых находятся галоиды, особенно фтор. Таков, например, топаз. Чтобы судить об их составе, должно прежде всего припомнить, что F^2 эквивалентно O; следовательно SiO^2 эквивалентно SiF^4 или вообще MO^n

эквивалентно $MF^{2''}$, а потому, предполагая эту замену, можно получить понятие о составе фтористых соединений, как и всяких других кремнеземистых. Так, топаз представляет состав $Al^{2}O^{3}SiO^{2}$, в котором часть кислорода, а именно около $^{1}/_{6}$, заменена фтором, и потому состав его представляет формулу, близкую к $Al^{2}SiO^{4}F^{2}$; точнее этот состав выразится формулой $Al^{12}Si^{6}O^{25}F^{10}$, или $5(Al^{2}O^{3}SiO^{2})Al^{2}F^{6}SiF^{4}$, но дело в том, что мы не знаем, с чем соединен здесь фтор — с Al, с Si или с обоими вместе, а потому последняя формула будет заключать в себе уже гипотезу, тогда как ранее ее написанная формула только выражает анализ.

Относительно кремнеземистых соединений разных окислов должно заметить, что только **щелочные соли** известны в растворимом виде; все прочие существуют только в нерастворимой форме, так что раствор щелочных соединений кремнезема или растворимое стекло производит осадок в растворе солей *большинства других металлов* и в этом осадке содержатся кремнеземистые соединения других оснований. Кремнеземистые соединения щелочей получаются сухим или водным путем, сплавляя щелочи или углещелочные соли с кремнеземом, или растворяя гидраты кремнезема в едких щелочах. Наибольшее количество студенистого кремневого гидрата, растворяющееся в едком кали, отвечает образованию соединения $2K^{2}O9SiO^{2}$. Но это соединение уже не растворимо в холодной воде, и при охлаждении раствор отчасти разлагается или осаждается. Растворы, содержащие меньшее количество кремнезема, сохраняются неопределенно долгое время, не разлагаясь, и кремнезем из растворов не выделяется, но определенных соединений в этом случае получить не удается, потому что такие соединения не кристаллизуются из растворов. Впрочем, для натрия получено и кристаллическое соединение простого состава $Na^{2}OSiO^{2}$, т. е. отвечающее ортокремневой кислоте $SiO(ONa)^{2}$. При сплавлении 3.5 частей прокаленной соды с 2 частями кремнезема выделяется вся угольная кислота соды и получается такая же растворимая ортокремневонатровая соль. Если взять меньше кремнезема, то часть соды останется неразложенною; однако кремнезем образует тогда высшую степень соединения, так что может быть получено даже вещество, отвечающее нормальному гидрату состава $Si(ONa)^{4}$. В этом веществе находится наибольшее количество окиси натрия, могущее соединяться с кремнеземом при сплавлении, потому что это вещество представляет состав $2Na^{2}OSiO^{2}$. Это есть моносиликат натрия. Соединение $Na^{2}OSiO^{2}$ или $SiO(NaO)^{2}$ есть двусиликат. Есть и высшие степени соединения, в растворе известны даже $Na^{2}O4SiO^{2}$, или восьмисиликат. Если кремнезема при сплавлении с содою будет взято более, чем

требуется для образования ортонатровой соли, то все-таки кремнезем весь переходит в сплав, хотя получается масса более тугоплавкая и менее растворимая в воде, но, однако, однородная и имеющая состав $m(Na^2O)nSi^O^2$, где $m < n$. Наибольшее же отношение между m и n, при котором образуется еще однородный сплав, не известно и может быть беспредельно. Для получения щелочных растворов, насыщенных кремнеземом, удобнее всего, конечно, употреблять прямо едкую щелочь и растворять в ней избыток кремнезема, взятого в виде студенистого гидрата, а практически такие растворы, называемые **растворимым стеклом**, приготовляются чаще всего действием едкой щелочи в паровом котле на инфузорную землю, которая содержит в себе много аморфного кремнезема, отлагающегося в кремневых панцырях инфузорий. Растворы щелочнокремневых солей имеют все щелочную реакцию и разлагаются даже угольною кислотою. Растворы их под названием фуксового или растворимого стекла употребляют в технике, преимущественно в красильном деле, для целей, подобных тем, для которых употребляется глиноземонатровая соль, но в особенности для придания крепости и лоска штукатурке и разным цементам, вообще веществам, содержащим известь. Кусок мела, погруженный в растворимое стекло, а еще лучше того, смачиваемый постоянно раствором стекла, а потом промываемый водою (или, лучше, кремнефтористоводородною кислотою, чтобы связать свободную щелочь и сделать ее нерастворимой), становится чрезвычайно твердым, теряет свою хрупкость и делается вязким и притом не размывается водою. Такое превращение основано на том, что гидрат кремнезема, находящийся в растворе, действует на известь, образуя кремнеизвестковую каменистую массу, а угольная кислота, бывшая в соединении с известью, вступает в соединение со щелочью и вымывается водою (а еще лучше, если она будет связана затем кремнефтористоводородною кислотою). Подобным образом можно закреплять многие краски на штукатурке, и этим пользуются для живописи на стенах и при окраске зданий, в особенности снаружи, потому что штукатурка, покрытая растворимым стеклом или силикатизированная, становится неизменною от влияния атмосферных деятелей, в особенности, если после окраски растворимым стеклом она будет некоторое время спустя промыта водою и раствором кремнефтористоводородной кислоты, которая связывает свободную щелочь стекла. Сплав, образующийся при сплавлении соды или поташа с кремнеземом, имеет вполне вид и свойства

стекла, в особенности при значительном содержании кремнезема. Сплав этот может содержать весьма значительное количество кремнезема и все-таки еще способен плавиться и при охлаждении представляет совершенно прозрачную массу, имеющую все свойства стекла. При большем содержании кремнезема такой сплав даже не растворяется водою, как обыкновенное стекло. Последнее и отличается от простого щелочного стекла только заменою части щелочей известью или другими основаниями. Кремнещелочные соединения представляют важнейшую часть обыкновенного стекла.

Углеизвестковая соль и вообще угольные соли щелочных земель при накаливании с кремнеземом также выделяют угольную кислоту и при некоторых отношениях дают даже довольно легкоплавкие сплавы. Известь образует легкоплавкий сплав кремнеизвестковой соли при отношениях $CaOSiO^2$ и $2CaO3SiO^2$. При бо́льшем содержании кремнезема сплавы не способны плавиться в печах. Магнезиальные сплавы тугоплавче известковых, а такие сплавы встречаются очень часто в шлаках, об образовании которых при производстве металлов нам приходилось говорить уже многократно. В природе встречаются очень часто многие подобные же соединения щелочноземельных металлов с кремнеземом.

Так, из магнезиальных соединений упомянем об оливине $2MgOSiO^2$, встречающемся в метеорных камнях, удельный вес 3.4, образует иногда драгоценный камень (перидот) и находится в шлаках, базальтах, кислотами разлагается, содержит часть Fe, Mn, Ca, Ni. Он не плавится даже пред пламенем паяльной трубки, принадлежит к ромбической системе. Это есть односиликат. Сравнивая его с основными солями, например $(CuO)^2CO^2$ и т. п., или относя к нормальной кремнекислоте $Si(MgO^2)^2$, мы во всяком случае не скажем при этом ничего характерного для его природы. Змеевик, или серпентин, представляет состав $3MgO2SiO^22H^2O$, образует иногда целые горы, и отличается большою вязкостью, отчего и применяется для делания ступок. Окрашен чаще всего в зеленый цвет; удельный вес его 2.5, он весьма трудноплавок, даже и в пламени паяльной трубки. Кислоты действуют на него. Считая воду конституционною, основною, это есть соль, отвечающая гидрату $5H^2O2SiO^2$ или $2[Si(OH)^4]H^2O$; считая воду за кислоту, т. е. связанную с магнезией, получим $2(MgOSiO^2)MgO2H^2O$. Асбест (относится к амфиболам, содержит железо в виде закиси) главным образом состоит из $MgOSiO^2$ и представляет гибкие волокна, отчего и получил название горного льна. В сильном жару плавится, но часто представляет иной состав, чем вышеуказанный. Так называемая морская пенка (сепиолит), известное каждому желтоватое, мягкое, каменистое вещество отчасти похоже на змеевик, с которым представляет большое сходство, в составе приближается к $2MgO3SiO^22H^2O$. Из магнезиальнокремнеземистых соединений значительным распространением пользуется тальк, встречающийся часто как подмесь к другим кремнеземистым соединениям в горных породах, имеющих большое распространение в природе, а иногда сплошными (пишет, как

грифель или мел) массами, жирными наощупь, отчего и называется жировиком (стеатитом). Это есть вещество кристаллическое, принадлежащее к ромбической системе и подобное во многих отношениях слюде; как она, тальк делится на пластинки, жирные наощупь, имеющие удельный вес 2.7; они весьма мягки, блестящи и прозрачны, не плавятся и не растворяются в кислотах, даже и после сплавления. Состав талька близко подходит к $6MgO5SiO^2 2H^2O$. Считая воду как кислоту, его состав будет подобен змеевику $5(MgOSiO^2)MgO2H^2O$.

Из кремнеизвестковых солей, хорошо окристаллованных, известен **волластонит** (*досчатый шпат*), являющийся в одноклиномерной системе, удельного веса 2.8, полупрозрачен, трудноплавок, разлагается кислотами, имеет состав ортосолей $CaOSiO^2$. Но в природе особенно часто встречаются изоморфные смешения кремнеизвестковых и кремнемагнезиальных солей. Они искусственно образуются очень часто при сплавлении извести, магнезии и кремнезема. **Авгиты** (удельный вес 3.3), диаллаги, гиперстены, роговые обманки (удельный вес 3.1), амфиболы, обыкновенный асбест и многие с ними сходные минералы, иногда составляющие существенные части целых горных пород, содержат различные относительные количества двусиликатов извести и магнезии, отчасти смешанных с другими окислами, но обыкновенно безводных или только с малым содержанием воды. Многие из минералов этого рода представляют состав, в котором находятся равные атомные количества извести и магнезии и столько кремнезема, что образуются ортосоли, т. е. состав их приближается к формуле $MgOCaO2SiO^2$, но иногда сюда входит еще значительное количество глинозема, а еще чаще количество кремнезема превышает указанное в предыдущей формуле. В пироксенах (угол призмы 87°) преобладает чаще известь, в амфиболах (тоже одноклиномерной системы, [угол] призмы 124°) чаще магнезия.

Что касается до **кремнеглиноземных** соединений $(Al^2O^3)^m, (SiO^2)^n$, то известно много различных их степеней как водных, так и безводных, и притом m в них бывает значительно. Глина есть одно из таких соединений. Все они в жару печей неплавки или только с трудом размягчаются, в особенности легче всего размягчается соединение, содержащее $2Al^2O^3 9SiO^2$ (трисиликат). Некоторые из соединений подобного рода встречаются в безводном состоянии в природе; таковы, например, **ставролиты**, кристаллической ромбической системы, твердые, как кварц, удельного веса 3.7, представляющие состав $3R^2O^3 2SiO^2$ или близкий к этому. Под R здесь подразумевается алюминий, отчасти замещенный железом в форме окиси и закиси. Это есть почти полусиликат, потому что в нем на O^9 в глиноземе O^4 в кремнеземе; и заметим, что основания более энергические таких низких степеней соединения с кремнеземом или таких основных солей не дают, в глиноземе же, мы знаем, способность образовать такие соли ясно развита. **Андалузит**, имеющий удельный вес 3.1, не растворимый в кислотах и неплавкий, представляет состав $Al^2O^3SiO^2$.

Особенно же замечателен ряд минералов, содержащих несколько окислов разных атомных форм. Это как бы двойные соли, подобные, например, квасцам или двойным солям, образованным щелочными металлами и металлами щелочноземельными. Если железо в виде закиси дает двойную соль $FeSO^4K^2SO^46H^2O$, а в виде окиси $Fe^2(SO^4)^3K^2SO^424H^2O$, то образование их нам понятно из того, что мы знаем в отдельности входящие вещества. Изобразив первую соль $Fe(OSO^3K)^2$ или как иначе, мы тем не менее при современном состоянии наших знаний яснее всего поймем ее отношение к другим солям Fe, K и S, если только выразим, что эта соль содержит и соль закиси железа, и соль калия. Не то в двойных кремнеземистых солях. Мы знаем много степеней соединения данного окисла с кремнеземом, и потому нельзя сказать, какая соль взошла в данную двойную соль. Имеем, например, $(MO)^2(R^2O^3)(SiO^2)^4$, этот состав можно получить, слагая $2(MOSiO^2)$ с $R^2O^3(SiO^2)^2$ или $(MO)^2SiO^2$ с $R^2O^3(SiO^2)^3$, или $(MO)^2(SiO^2)^3$ с $R^2O^3SiO^2$ и т. д. В пользу каждой формулы можно привести нечто, но ни в одной нет ни практической, ни теоретической выгоды или значения. Потому-то таких формул мы и не приводим. Между природными двойными кремнеземистыми солями особенно замечательно семейство **полевошпатовых**. Эти минералы являются нередко как главная составная часть важнейших горных пород. В них заключается всегда щелочь, глинозем и кремнезем, и этот разряд минералов воды не содержит. Но есть другой ряд минералов, относящихся к ряду цеолитов и представляющих почти такой же состав, как и полевошпатовые минералы, но с содержанием воды. Полевошпатовые не растворяются в кислотах, не изменяются ими, или изменяются очень мало, тогда как цеолиты кислотами разлагаются. Из первых соединений упомянем следующие: **лейцит** кристаллизуется в правильной системе, имеет состав $K^2OAl^2O^34SiO^2$; его простейшая формула будет, значит, $KAlSi^2O^6$, т. е. соответствует формуле квасцов $KAlS^2O^8$. **Полевой шпат**, или ортоклаз, представляет подобный же состав, но большего содержания кремнезема $K^2OAl^2O^36SiO^2$ или $KAlSi^3O^8$. **Альбит** есть тот же полевой шпат только с заменой калия натрием, но кристаллизуется в триклиномерной системе, тогда как ортоклаз в одноклиномерной, а в свойствах чрезвычайно сходен с ортоклазом. Лейцит имеет удельный вес 2.5, альбит — 2.6, полевой шпат — 2.5. Они плавятся в пламени паяльной трубки с трудом. **Анортит** представляет тоже род полевошпатового минерала, только известкового, а именно, его состав

$CaOAl^2O^32SiO^2$, кристаллизуется в триклиномерной системе. **Лабрадор** удельного веса 2.7, очень похож на полевой шпат, плавится, однако, легче всех и разлагается сравнительно легко кислотами; состав подобен составу предыдущих, а именно $Na^2O3CaO4Al^2O^312SiO^2$. **Олигоклаз** также триклиномерной системы, 2.6, такой же состав, только больше натра и кремнезема, а извести меньше.

Сравнивая состав всех этих полевошпатовых, видим, что они имеют общую формулу $ROAl^2O^3nSiO^2$, все различие зависит от качества R (которое = или Na^2, или K^2, или Ca, или отчасти Na^2, отчасти Ca) и от количества *n*. Для полевого шпата $R = K^2$, $n = 6$, для анортита $R = Ca$, $n = 2$, для лейцита $R = K^2$, $n = 4$. При этом должно заметить, по отношению к полевошпатовым, что они представляют известное соотношение в своих формах и во взаимном смешении. Соответственные полевым шпатам цеолиты представляют такой же, как они, состав, только с водою, т. е. $ROR^2O^3nSiO^2mH^2O$. Анальцит кристаллизуется в правильной системе $Na^2OAl^2O^34SiO^22H^2O$, если сличить состав анальцита и альбита, то увидим, что вся разница состоит только в замене кремнезема водою. Натролит имеет подобный же состав $Na^2OAl^2O^33SiO^22H^2O$, удельный вес 2.2. Мезотип представляет подобное же отношение к лабрадору, а именно $ROAl^2O^33SiO^23H^2O$, где $R = {}^2/_3\ Ca + {}^1/_3\ Na^2$, удельный вес 2.3; сколецит имеет состав $CaOAl^2O^33SiO^23H^2O$, стильбит $CaOAl^2O^36SiO^26H^2O$, но по содержанию SiO^2 напоминает полевой шпат. Из других минералов сложного состава упомянем о гранате, встречающемся во многих горных породах, кристаллизующемся в правильной системе и известном каждому. Удельный вес известкового граната (гроссулар) 3.5, состав $(CaO)^3Al^2O^33SiO^2$, железистого, где вместо 3CaO стоит $3FeO = 4.1$, а такого, где Al^2O^3 заменено Fe^2O^3, около = 3.8; состав его, значит, таков, что в кремнеземе и в основаниях находится одинаковое количество кислорода, т. е. это есть односиликат. Еще чаще в природе встречается в горных породах слюда, которая известна каждому по своей делимости по площадям листопрохождения и по своей стекловатой прозрачности. Состав ее бывает, однако, очень разнообразен. Обыкновенная, поташная, приближается к простому составу нормальной соли или односиликата $K^2OAl^2O^32SiO^2$. Такую соль можно назвать ортосолью, потому что ее можно представить как $KAlSiO^4$ или $SiO(KO)(AlO)O$ соответственно $SiO(HO)HO$, потому что остаток глинозема AlO есть одноатомный, что видно из примера $AlO(HO)$, AlOCl, т. е. такой же, как и в окиси сурьмы. Мы привели этот пример для доказательства того, как шатки все суждения о строении таких соединений, как кремнеземистые, если их основать на одном исследовании химического состава. Для суждения о строении нужны реакции, знание физических свойств, а одного состава недостаточно. Состав $K^2OAl^2O^32SiO^2$ можно представить или соответственно нормальному гидрату $Si(OH)^4$, т. е. как $Si(AlO^3)(KO)$, эквивалентно $Si(HO)^3HO$ или соответственно ортогидрату $SiO(AlOO)(KO)$ подобно $SiO(HO)(HO)$, считая AlO одноатомным остатком. Так и в других случаях. Надо бы знать, чтоб избрать одну из этих формул, какая это соль по отношению к кремнезему и глинозему, — по составу этого сделать нельзя. Состав же слюды в действительности неточно выражается этою формулою и, что всего важнее заметить, те слюды, которые представляют много сходного, например подобие в оптическом отношении, и те представляют значительные разности в составе. **Хлорит** подобен слюде, и, как

она, находится в горных породах, часто зеленого цвета, его пластинки мало гибки, удельный вес 2.67, $Al^2O^35MgO3SiO^24H^2O$.

Подобный же сложный состав представляет и **стекло**. Обыкновенные сорты белого стекла содержат около 75% кремнезема, от 10—15 и даже более окиси натрия и 7—20% извести, но в низших сортах стекла заключается иногда до 10% глинозема. Смешения, которые употребляются для стекла, бывают также весьма разнородны. Для обыкновенного стекла берут, например, около 300 частей чистого песку, около 100 частей соды и 50 известняка, количество которого, однако, возвышают даже до двойной пропорции. Относительно состава стекла различают по количеству тех окисей, которые образует этот сплав, и в этом отношении обыкновенное стекло характеризуется, как **натровое стекло**, потому что содержит окись натрия, известь и кремнезем, как главнейшие составные части. Для получения его употребляют чаще всего сернонатровую соль в смеси с углем, кремнеземом и известью, причем при возвышенной температуре уголь раскисляет сернонатровую соль, образуется окись натрия, входящая в состав стекла, и сернистый газ, который улетучивается вместе с окисью углерода, образующеюся из угля. Сернонатровую соль, конечно, можно заменить содою, но она дороже. В тех местах, где содовое производство мало развито, а поташ встречается в значительных количествах, для получения высших сортов стекла употребляют поташ, а для низших сортов стекла — прямо золу. Таким образом получается стекло, содержащее окись калия вместо окиси натрия, или **поташное стекло**. Из этих сортов стекла наибольшей известностью пользуется, так называемое, богемское стекло или богемский хрусталь, приготовляемое сплавлением 50 частей поташа, 15 частей извести и 100 частей кварца. В предыдущих сортах стекла заключается известь, а в хрустальном стекле вместо нее содержится окись свинца. Так приготовляют, конечно из самых частых материалов, и флинт-глас, т. е. свинцовое стекло, употребляемое для оптических инструментов. Всякий хрусталь, т. е. стекло, заключающее окись свинца, более мягко, чем обыкновенное стекло, но зато легче плавится и имеет больший показатель преломления, а потому и более удобно для предметов, назначенных для украшения. Низшие сорта стекла, например бутылочное стекло, приготовляются из материалов, мало сортированных, не очищенных и потому содержат, кроме бесцветных окислов, еще и окислы железа и другие вещества, придающие стеклу разнообразное окрашивание.

Однако и при самой тщательной сортировке материалов, назначенных для приготовления стекла, часть окислов железа попадает в стеклянную массу, и тогда выходит зеленоватое стекло; для уничтожения этого окрашивания прибавляют к стеклянной массе веществ, способных окислять закись железа и переводить ее в окись. Сюда относятся в особенности вещества, сильно окисляющие, такие, как перекись марганца, потому что она образует с кремнеземом стекло, содержащее марганец, только слабо окрашенное в лиловый цвет. Для этой цели пользуются иногда прибавкою мышьяка, т. е. мышьяковистого ангидрида, который раскисляется при этом, и мышьяк тогда улетучивается. Самую операцию приготовления стекла производят в печах, доставляющих сильный жар.[1] В этих печах ставятся особые, большие, приготовленные из глины горшки или тигли. В эти последние вводится предварительно накаленная масса, назначенная для приготовления стекла, и температура постоянно повышается. При этом замечается три главных момента: сперва масса прокаливается и начинает реагировать, потом она плавится и выделяет угольную кислоту, образует сплав, а наконец, в самом сильном жару образовавшийся сплав приобретает равномерность, перемешивается и становится жидким, что необходимо для окончательного выделения как газообразных веществ сплава, так и твердых, скопляющихся в осадке. Когда стекло получилось таким образом в горшках, температура несколько понижается, стекло набирается на трубки и при посредстве подходящих форм выдувается в предметы различного вида. Для приготовления оконных стекол выдувают большие цилиндрические холявы, которые потом обрезываются по концам и вдоль цилиндра, а потом в жару разгибают для придания обыкновенного вида, который свойствен такому стеклу. Стеклянный предмет после обработки подвергается медленному охлаждению в особых печах, иначе стекло получается очень хрупким, чему доказательством служат, так называемые, батавские слезки, получающиеся из капель стекла, попадающих в воду, эти капли хотя и сохраняют свой вид, но столь хрупки, что достаточно отломить кусочек такой слезки, чтобы она распалась в мелкий порошок. Затем очень часто стеклянные предметы подвергают шлифованию и обделке. Для приготовления зеркал и многих массивных предметов стекла отливают и затем шлифуют и полируют. Для окрашения стекла или вводят непосредственно в стекло различные окислы, способные придавать ему характерные цвета, или же только на поверхность накладывают тонкий слой окрашенного стекла. При этом обыкновенно для зеленых стекол употребляются окиси хрома и меди, для синего стекла — окись кобальта, для фиолетового — окись марганца, для красного стекла применяют закись меди и, так называемый, кассиев пурпур, т. е. соединение золота и олова, о котором впоследствии мы будем говорить; желтый цвет получается при посредстве окисей железа, серебра и сурьмы,

---

[1] А это достигается употреблением сухих материалов, и в особенности сжиганием предварительно накаленной окиси углерода, развиваемого в генераторах и притом в струе накаленного же воздуха. Печи Сименса в этом отношении заслуживают полного внимания, тем более, что при посредстве их может быть получена высшая температура при употреблении низших сортов топлива. Газы из генератора проходят в печь, а продукты горения, сильно еще накаленные, проводятся чрез неплотную кирпичную кладку. Чрез это кирпичи накаливаются. Тогда чрез них ведут и воздух и газы из генераторов, а потому они входят уже накаленные и дают сильный жар. При этом продукты горения ведут чрез другую кирпичную кладку и так постоянно переменяют.

а также и при посредстве угля, в особенности для придания коричневого цвета некоторым сортам бутылочного стекла.

Из сказанного о стекле понятно, что для него нельзя дать какой-либо определенной формулы, потому что оно есть некристаллизующийся или аморфный сплав кремнеземистых соединений, но подобный сплав может образоваться только при известных предельных отношениях между входящими окислами. При большом содержании кремнезема стекло весьма легко мутится при нагревании; при значительном содержании щелочей оно легко подвергается действию влажности и мутится со временем, оставаясь на воздухе; при большом содержании извести оно становится тугоплавким и непрозрачным, в нем образуются кристаллические соединения, словом, практически достигают некоторого отношения между окислами, образующими стекло, в котором оно имеет подходящие для практики свойства. Тем не менее, полезно заметить, что состав обыкновенного стекла подходит к формуле $Na^2OCaO4SiO^2$, $2K^2O3CaOl5SiO^2$.

Искусственные драгоценные камни, или стразы, приготовляются так же, как и стекло, но для чистоты сплавов и легкоплавкости нередко часть кремнезема заменяется борным ангидридом, а известь обыкновенно заменена окисью свинца. Так, например, сплавляют для страза 12 частей горного хрусталя, 6 частей чистой соды, 2 части жженой буры, 1 часть селитры и 3 части сурика. Должно заметить, что окись свинца всегда вводится не в виде глета, а в виде сурика, т. е. соединения, содержащего окись и перекись свинца, потому что он содержит, кроме PbO, еще кислород, который теряет в жару и при посредстве его окисляет случайные органические подмеси, могущие попадать в массу стекла и могущие придавать ему окрашивание. При сплавлении прибавляют различные окрашивающие окислы и получают таким образом стекло различных цветов, употребляемое для стразов, бисера и тому подобных мелких предметов.

Эмаль есть также хрусталь, т. е. свинцовое стекло, содержащее подмесь окисей, не растворяющихся вполне в сплавленном стекле. Для этого служит чаще всего окись олова, а иногда для той же цели служит фосфорноизвестковая соль. Прибавляя посторонних окисей, получают разные виды окрашенной эмали, которую делают нередко весьма легкоплавкою и тогда ее можно наносить на различные металлы в виде теста, а потом сплавлять в жару; тогда на металле и образуется слой эмали. Очевидно, что для этой цели требуется так приноровить состав эмали, чтобы расширение ее и металла было одно то же. Вообще коэффициент кубического расширения стекол близок к коэффициенту расширения платины и железа, приблизительно 0.000023 — 27. Теплоемкость стекла близка к 0.18, а удельный вес обыкновенного натрового стекла близок к 2.5, богемского — к 2.4, бутылочного — 2.7. Хрусталь гораздо тяжелее обыкновенного стекла, потому что содержит более тяжелую окись свинца, его удельный вес 2.9—3.2.

Считаем необходимым упомянуть вкратце еще об одном виде практического применения кремнеземистых соединений, а именно о, так называемых, цементах. Обыкновенная известь и приготовленная из нее смесь

с песком, практически называемая раствором или известкой, размывается водою, по крайней мере в свежем состоянии, и по истечении некоторого времени вода разрушает цемент, образуемый обыкновенной известью. Но некоторые сорты извести дают массу, не размывающуюся водою и под ней затвердевающую, что вовсе не свойственно смеси извести с песком. Очевидно, что такое затвердевание под водою зависит от иного состава смеси, и такие сорты извести, которые затвердевают под водою, называются гидравлическими известками, или гидравлическими цементами. Впрочем, в техническом отношении отличают собственно гидравлическую известь, т. е. такую, которая в смешении с песком дает массу, затвердевающую под водою, и цементы или цемянки, т. е. такие вещества, которые, будучи подмешаны к извести, обыкновенно придают ей способность не разрушаться водою. Эти гидравлические свойства извести определяются тем, что в ней находится примесь кремнеземных и глиноземных соединений. Лучшим доказательством тому служит тот способ, которым ныне искусственно приготовляют цементы. Для этого берут известь, смешанную с глиной, а именно, последней прибавляется около 25%; такую смесь подвергают некоторому накаливанию до того, чтобы масса не сплавилась, однако потеряла угольную кислоту и воду, содержащуюся в глине. Такая масса, будучи измельчена, если она предварительно была совершенно однородна, и составляет цемент, который под водою твердеет. Процесс затвердевания, вероятно, основывается при этом на образовании химических соединений между известью, кремнеземом, глиноземом и водою. Эти элементы и в природе соединяются в различные каменистые вещества; подобные соединения встречаются, например, в цеолитах, как мы видели выше. Во всяком случае, в затвердевшем цементе содержится значительное количество воды, и затвердевание цемента основывается, конечно, по крайней мере отчасти, на гидратации, т. е. на образовании водного соединения.[1]

Кремнеземистые соединения, образованные водным путем или сплавлением, природные или искусственные, представляют во всяком случае мало изменчивые, каменистые, всем известные свойства. При этом все-таки они суть вещества, способные подвергаться многим изменениям даже под влиянием слабых химических деятелей, особенно в отношении к водным растворам, как это видно из их изменений в природе. Зависит это от того, что силы, связывающие составные их части, слабы, что проявляется в особенности резко в том, что объем кремнеземистого соединения всегда почти равен или очень мало отличается от объема суммы тех окислов, которые в него входят. Например, полевой шпат представляет удельный вес около 2.6, а потому, изображая его состав формулой $K^2OAl^2O^36SiO^2$, мы получим для него объем, соответствующий этой формуле, $556.8 : 2.6 = 214$, объем 1 пая окиси кали K^2O, входящей в него, $= 35$ (стр. 199), 1 пая глинозема $= 26$ (потому что глинозем представляет удельный

[1] В отношении (особенно к объяснению свойств) гидравлической извести существует целая литература. Для ознакомления с выводами и новыми данными интересна статья Шуляченко, помещенная в русском «Химическом журнале» за 1869 г.

вес 3.9), а объем пая кремнезема = 22.6, потому что удельный вес кварца = 2.65. Таким образом сумма объемов входящих окислов $35 + 26 + 6 \cdot 22.6 = 196.6$, следовательно, весьма близка к объему полевого шпата, т. е. при его образовании происходит небольшое расширение, а не сжатие, как это замечается в большинстве других случаев. Если вместо объема кварца взять объем (27) того кремнезема, которого удельный вес = 2.2, то сумма объемов составных при этом получится 223, — более, чем в действительности. То же видно над примером анортита, составленного по формуле $CaOAl^2O^32SiO^2$: его удельный вес = 2.73, следовательно, объем = 278.8 : 2.73 = 102, а объем составных частей = $= 18 + 26 + 2 \cdot 22.6 = 89$ или $18 + 26 + 2.27 = 98$. Точно так же и удельный вес стекла зависит прямо от удельных весов тех окислов, которые в него входят. Вообще свойства кремнеземистых соединений тесно связаны с свойствами окислов, их образующих, и так как главная масса кремнеземистых соединений состоит в большинстве случаев из самого кремнезема и из окислов, имеющих вид и свойства, подобные кремнезему (например Al^2O^2MgO), то и понятно, что общими свойствами кремнеземистых соединений будут те свойства, какие замечаются в кремнеземе и сходных с ним окислах, а потому все они каменисты, более или менее прозрачны, аморфны или хорошо кристаллизуются, представляют каменистую твердость и общий вид каменистых и землистых веществ. Отношения кремнеземистых соединений к химическим деятелям мы уже несколько раз имели случай рассматривать, говоря о разрушении горных пород водою. Здесь же упомянем о том, что кислоты, хотя, повидимому, слабо действуют на большинство кремнеземистых соединений, но все-таки на мелкий, отмученный порошок кремнеземистых соединений крепкие кислоты, в особенности при нагревании, действуют разрушительно, отнимая основные окислы и оставляя студенистый кремнезем. В этом отношении наиболее энергическим действием отличается серная кислота, при нагревании с ней в запаянных трубках до 200° порошкообразных, кремнеземистых соединений. Но сопротивление действию кислот в кремнеземистых соединениях весьма неодинаково: некоторые весьма легко поддаются действию кислот и легко отдают им все основания, в них заключающиеся, оставляя студенистый кремнезем. Сюда относятся в особенности сплавы, содержащие много извести, и цеолиты, о которых мы уже несколько раз упоминали. Замечательно при этом, что некоторые минералы, не подвергающиеся действию кислот

в окристаллованном состоянии, приобретают эту способность после сплавления. Сверх того, все кремнеземистые соединения при сплавлении с некоторым количеством щелочей и углещелочных солей, а также углеизвестковой соли, образуют сплавленную массу, на порошок которой, или даже на сплошную массу, кислоты легко действуют, чем пользуются при исследовании состава кремнеземистых соединений. Плавиковая кислота разлагает большинство кремнеземистых соединений, причем образуется летучий фтористый кремний, а основания переходят в фтористые металлы (что было разобрано ранее, ч. I, стр. 745 и др.). Но, однако, и плавиковая кислота на некоторые минералы не действует или действует очень слабо. В этом отношении замечателен, например, турмалин, довольно обыкновенный во многих горных породах, чаще всего являющийся в черных призматических кристаллах ромбоэдрической системы. Он содержит, кроме небольшого количества щелочей, еще и окислы магнезиальной группы, глинозем, борную кислоту и кремнезем.

Вообще борный и титановый ангидриды входят нередко в состав многих кремнеземистых минералов, среди которых находятся также многие, содержащие хлор и фтор. Должно заметить еще, что искусственно получены в настоящее время уже многие кремнеземистые соединения и притом разнообразными путями. В этом отношении особенно характерны те опыты Дамура, в которых он получил очень многие кремнеземистые минералы в окристаллованном виде, действуя фтористым кремнием на различные окислы при возвышенной температуре. В природе, может быть, этим путем отчасти и получались некоторые кремнеземистые соединения, но так как фтор входит довольно редко в кремнеземистые минералы, то путь образования этих последних был чаще другой, и, судя по геологическим данным, можно думать, что путь образования кремнеземистых соединений был двоякий: огненный, из расплавленного состояния, подобно тому, как ныне из стекла и шлаков могут быть получаемы многие кремнеземистые, окристаллованные минералы, и другой — водный, но этим последним в настоящее время еще почти не умели распорядиться так, чтобы искусственно приготовить такие же кристаллические соединения, какие встречаются в природе. В этом отношении дальнейшие разъяснения могут быть чрезвычайно важны как для объяснения образования кристаллических минералов, так и для разъяснения отношений между природою кремнеземистых соединений и тех окислов, которые их образуют.

Выводы. Кремний Si = 28 [относится] к углероду C = 12 точно так, как Na = 23 к Li = 7, или как S = 32 : O = 16, или как Al : B.

Является в природе почти исключительно в виде кремнезема SiO^2 — или свободного, имеющего слабые кислотные свойства, нелетучего, или соединенного с основаниями, чрезвычайно трудноплавкого. В отдельности кремнезем является окристаллованным в форме горного хрусталя и разных его изменений, удельный вес 2.6, а также и аморфный (и в форме тридимида), удельный вес 2.2 и с малым содержанием воды в виде кремния, опала и т. п. Чаще же всего он является в состоянии соединений с различными основаниями, образуя обширный класс кремнеземистых соединений, составляющих главную массу земной коры.

Кремнезем в водном и безводном состоянии не растворяется в воде, но может быть получен в виде раствора посредством действия кислоты на кремнещелочные соли и при диализе полученного раствора, содержащего растворимый кремнезем.

Гидраты кремнезема представляют ясный пример коллоидов, т. е. являются или в нерастворимой, студенистой форме или переходят в раствор (гидрозоль). Обыкновенно гидраты теряют легко при высушивании воду и дают разные степени соединения или поликремневые кислоты. Из них обыкновеннейшая есть ортокремневая кислота $SiO(OH)^2$, теряющая, однако, легко и большое количество воды. Нормальный гидрат $Si(OH)^4$ чрезвычайно мало постоянен.

Кремнезему отвечают летучие эфиры, например $Si(OC^2H^5)^4$.

Кремнезем как с водою, так и с разными основаниями образует несколько степеней соединения, и природные кремнеземистые соединения, чаще всего, содержат на 1 пай кислорода в основании от 1 до 3 паев кислорода в кремнеземе. Эта изменчивость в отношении количества кремнезема, соединяющегося с основанием, объясняется как способностью кремнезема к образованию поликремневых кислот, так и сходством его с другими окислами, способными давать с ним сплавы, а также и способностью самого кремнезема к полимеризации.

Из обыкновеннейших кремнеземистых соединений, встречающихся в природе, наиболее характерны полевошпатовые, содержащие $R^2OAl^2O^3nSiO^2$. С ними сходны цеолиты, в которых содержится, кроме того, вода.

Кремнеземистые соединения в воде не растворимы, кроме щелочных солей, называемых растворимым стеклом и получаемых растворением гидрата кремнезема в щелочах или сплавлением углещелочных солей с кремнеземом. С аммиаком кремнезем прочных соединений не образует.

Кислоты действуют на некоторые кремнеземистые соединения легко, на другие более трудно, а плавиковая кислота действует почти на все кремнеземистые соединения, образуя фтористый кремний.

Фтористый кремний SiF^4 есть газ, притягивающий влагу, с водой отчасти разлагающийся и образующий чрезвычайно характерную кремнефтористоводородную кислоту H^2SiF^6, дающую соли, из которых соли калия и бария в воде мало растворимы.

Смесь аморфного кремнезема с углем при сильном накаливании в струе хлора дает жидкий хлористый кремний $SiCl^4$, кипит при 60°, разлагается водою, как кислотные хлорангидриды.

Кремнефтористый калий K^2SiF^6 при накаливании с натрием дает аморфный кремний. Этот последний при сплавлении с цинком или алюминием может быть получен в кристаллическом состоянии и представляет полуметаллическое вещество, сопротивляющееся действию реагентов.

Действуя HCl на накаленный кремний, Велер получил кремнехлороформ $SiHCl^3$, который превращен в различные летучие соединения, подобные углеродистым, а также и в водородистый кремний SiH^4, соответствующий CH^4. Водородистый кремний получают также при действии кислот на сплав кремния с магнием; он легко воспламеняется на воздухе, в особенности при уменьшении давления и разбавлении водородом.

Так как летучие соединения кремния весьма сходны по своим физическим свойствам с такими же соединениями углерода, то резкое различие CO^2 от SiO^2 должно приписать полимеризации, происшедшей с кремнеземом, т. е. частица последнего содержит Si^nO^{2n}.

Восемнадцатая глава

ОЛОВО, ТИТАН, ЦИРКОН И ТОРИЙ

В группах лития (Li, Na, K, Rb, Cs), бериллия (Be, Mg, Ca, Sr, Ba), кислорода (O, S, Se, Te), азота (N, P, As, Sb) и фтора (F, Cl, Br, J) мы видели по крайней мере четыре ближайших аналога, только для бора, верно, известен один аналог — алюминий. Для углерода ближайший аналог есть кремний. Затем нет ему аналогов, которые бы занимали в группе углерода такое же место, какое принадлежит селену в группе серы или мышьяку в группе азота. Но в группе углерода и кремния (ср. таблицу, приложенную в начале этого тома) известен аналог, соответствующий сурьме (122) и теллуру (125). Это есть общеизвестное всем **олово** Sn = 118. Как пай C весит менее, чем N и O, как пай Si менее, чем P и S, так точно и пай Sn весит менее, чем Sb и Te. Мы видели, что неметаллическим элементам, таким, как O и S, N и P, отвечают аналоги с высшими паями, имеющие металлический характер Te и Sb. В такой же мере олово соответствует углероду и кремнию, и оно по своим свойствам и по величине пая близко к теллуру и сурьме. Будучи сходно с ними по характеру своих окислов, олово в то же время и в качестве SnO^2 и в количественном отношениях представляет чрезвычайно много сходного с кремнием. В олове, однако, ясно развит металлический характер, сходство же с кремнием выражается тем, что для типа RX^4 олово образует с галоидами и углеводородными группами вещества летучие, чрезвычайно сходные во многих отношениях с такими же соединениями, отвечающими углероду и кремнию. Четыреххлористое олово $SnCl^4$ есть жидкость, дымящая на воздухе и отличающаяся хлорангидридным характером в такой же мере, как и хлористый кремний. Правильнее сказать, отношение хлористого кремния $SiCl^4$ к хлористому олову $SnCl^4$ совершенно такое же, как

отношение хлористого фосфора PCl^3 к хлористой сурьме $SbCl^3$, или хлористой серы SCl^2 к хлористому теллуру $TeCl^2$. Таковы же отношения многих оловянных соединений к кремневым. Первые представляют меньшую летучесть, а если соответственные соединения кремния не летучи, то оловянные соединения еще менее обладают этим свойством, подобно тому, как соединения сурьмы менее летучи, чем фосфора. Но по сих пор для олова вовсе не известно водородистое соединение SnH^4, которое бы соответствовало SiH^4 и CH^4. Во всяком случае, оно будет телом очень мало прочным; в этом можно убедиться следующим сравнением. В ряду хлора иод занимает такое же место, какое теллур в ряду кислорода, и иодистый водород уже мало прочен. То же самое относится и до теллуристого водорода и теллуристых металлов, и еще в большей мере до сурьмянистого водорода. Эти последние легко распадаются на водород и металл, следовательно, в этом отношении водородистое олово должно быть еще менее прочно, чем соединения Sb, Te, потому что, сравнивая в другом ряду ClH, SH^2, PH^3 и SiH^4, мы видим уже, что с увеличением числа паев водорода уменьшается прочность водородистого соединения и даже способность образовать его становится слабее. Потому ничего не будет удивительного, если исследования, направленные в этом отношении, покажут, что водородистое олово вовсе даже не образуется, т. е. разлагается чрезвычайно легко на олово и водород. Затем для олова весьма характерны: способность давать низшую формулу окисления SnO, какая для кремния почти не известна, основные свойства не только этой закиси, но и слабые основные свойства самой окиси SnO^2, что не свойственно SiO^2, и, наконец, то, что SnF^4 есть тело твердое, а не газ, как SiF^4.

Олово встречается **в природе** почти исключительно в виде своей окиси, т. е. в виде оловянного ангидрида SnO^2, соответствующего кремнезему. Этот минерал попадается в жильных месторождениях и носит название оловянного камня. Олово, впрочем, принадлежит к числу довольно редко встречающихся металлов. Наиболее известные его месторождения составляют Корнвалис и Индейские острова. У нас найдены оловянные руды на берегах Ладожского озера в Питкаранде, но, повидимому, в незначительных количествах. Руду в этом случае, как и во всех других, первоначально измельчают, а потом промывают, чтобы очистить от более легких подмесей горных пород, так как самый оловянный камень представляет значительный удельный вес 6.9. Очищенную от подмесей руду нагревают в вертикальных, т. е. шахтенных или в горизонталь-

ных, т. е. пламенных печах с углем и с подмесями, назначенными для того, чтобы превратить горные породы, еще оставшиеся в руде, в шлаки. **Окись олова**, находящаяся в руде, **восстановляется** весьма **легко**, и потому получается прямо металлическое олово, которое, однако, содержит еще подмеси мышьяка, железа, меди, сурьмы и др. Для очищения его вновь осторожно плавят. При слабом нагревании олово плавится легче, чем другие из знакомых нам тяжелых металлов, а потому они остаются в твердом состоянии, когда олово уже все переходит в расплавленное состояние. Оно плавится всего при температуре 230°. Но от свинца этим путем олово не очищается, и потому остиндское олово, не содержащее свинца, считается, сравнительно, весьма чистым. Очищение, впрочем, возможно и производится в Англии посредством расплавления олова и выливания тонкою струею в высоком помещении, так чтобы капли олова, падая, застывали. При этом свинец легче окисляется, чем олово, и при новом сплавлении получается уже олово более чистое. Химически чистое олово легко получить потому, что окись олова из ее соединений легко извлечь в чистом виде и восстановить действием, например, водорода при накаливании. Металлическое олово отливается или в довольно значительных тяжелых болванках, или для мелкого употребления, куда идет огромная масса этого металла, его отливают в длинных тонких прутьях (прутовое олово), которое непосредственно употребляется в больших массах для пайки различных других металлических предметов. Олово представляет белый, но несколько более темный, чем серебро, цвет. В свежем разрезе оно весьма блестяще, но при сохранении становится чуть матовым, однако, повидимому, вовсе не окисляется, что составляет очень важное достоинство этого металла для многих практических потребностей. Олово при охлаждении из расплавленного состояния кристаллизуется и тогда, повидимому, является в кристаллах правильной (или квадратной по показаниям иных) системы. Удельный вес такого обыкновенного олова равен 7.29. Кристаллическое сложение обыкновенного, прутового олова дает знать о себе при сгибании оловянных прутьев, тогда слышен особенный звук, происходящий от разрыва частиц олова по площадям кристаллического сцепления. Чистое олово (например индейское) при значительном охлаждении распадается на кристаллические отдельности, связность частей теряется, олово приобретает серый цвет, становится мало блестящим — словом, изменяется в своих свойствах, как показал недавно Фритцше. Это зависит от иного строения, приобретаемого

тогда оловом, что особенно замечательно потому, что изменение совершается на холоду с твердым телом. Такое олово, будучи сплавлено и даже просто нагрето, становится обыкновенным, но вновь охлаждением изменяется. Такое измененное холодом олово имеет удельный вес 7.19. Подобное же олово получается при действии гальванического тока на растворы хлористого олова, тогда оно является в кристаллах квадратной системы и имеет удельный вес 7.18, т. е. такой же, как и охлажденное. Олово принадлежит к числу самых легкоплавких металлов из всех, употребляемых в практике и описанных ранее. Оно плавится при 230°, оно мягче серебра и золота и только свинец превосходит его в этом отношении. Оно притом весьма тягуче, но мало связано, так что проволока из него разрывается от малой тяжести. Вследствие тягучести из него легко приготовляются кованием и прокатыванием весьма тонкие листы (листовое олово, станиоль), которыми нередко обвертывают многие продажные предметы для защищения их от доступа влаги и т. п. Впрочем, в этом случае и во многих других к олову подмешивают предварительно свинец, чрез подмесь которого тягучесть, при некотором содержании свинца, не меняется. Столь мягкое при обыкновенной температуре, олово становится при температуре 200° хрупким, прежде чем расплавится. Оловянный порошок весьма легко получить, если олово нагреть до плавления и потом при охлаждении перемешивать. При белокалильном жаре олово перегоняется, но труднее, чем цинк. Если расплавленное олово приходит в прикосновение с кислородом, то оно окисляется, образуя SnO^2, а **пары его горят** белым пламенем. **При обыкновенных температурах** олово, как сказано выше, **не окисляется**, и это весьма важное свойство олова заставляет применять его во множестве случаев для покрытия других металлов слоем олова, защищающего их от окисления. Такое покрытие оловом называется **лужением.** Лудят железные, медные и многие тому подобные предметы. Железные листы, покрытые оловом, носят название жести, которая применяется в технике во множестве случаев. Жесть приготовляют, погружая совершенно очищенные посредством кислот и механических средств железные листы в подходящие по форме котлы, содержащие расплавленное олово. Если после того слой олова быстро охлаждать, например брызнув водою, то олово кристаллизуется разнообразными звездчатыми фигурами, которые становятся очевидными и представляют красивые муаровые рисунки, когда такую жесть погрузить сперва в слабую царскую водку, а потом в раствор

едкого натра. Покрытие железа оловом защищает первое от непосредственного доступа воздуха, но только до тех пор предохраняет от окисления, пока олово плотно прикрывает железо. Если же в некоторых местах железо будет открыто, то оно в них будет сильно окисляться вследствие того, что олово относительно железа электроотрицательно и окисляющие средства обращаются, в присутствии олова, все на железо. Потому-то оловянная полуда железных предметов только отчасти служит для предохранения железа от ржавчины. В этом отношении цинковая покрышка железа более практична. На том месте, где олово приходит в прикосновение с железом, образуется, однако, плотный мало изменчивый сплав олова, который и скрепляет слой этого металла с остальною массою железа. Олово может сплавиться с чугуном и тогда даст сплав серовато-белого цвета, отлично-хорошо отливающийся в формы и находящий применение для отливки многих предметов, для которых самый чугун был бы негоден по легкой своей окисляемости и скважности. Покрытие медных предметов оловом или собственно лужение назначается в большей части случаев для предохранения меди от действия кислых жидкостей, которые, как мы знаем уже, в присутствии воздуха окисляют медь и переводят ее в соль, растворимую водою. Олово не имеет этого свойства и потому оловянная покрышка предохраняет медь от перехода в растворы в присутствии слабых кислот, особенно органических. От того-то оловом покрыты в большей части случаев все медные предметы, в которых приготовляется пища. Лужение производится таким образом, что медный предмет первоначально чистится, при посредстве механического трения и при содействии кислот, потом вымывается и накаливается до температуры, достаточной для расплавления олова. Тогда олово бросают на поверхность предмета, оно плавится и, однако, не пристает к медной поверхности по той причине, что при накаливании и медь, и олово окисляются. Для того, чтобы восстановить те окислы, которые образуются на поверхности металлов, медный предмет натирают нашатырем или тому подобными веществами, растворяющими или восстановляющими окись в металлах. Нашатырь действует при этом тем водородом, который в нем находится (так же действует раствор $ZnCl^2$, употребляемый особенно при пайке медных предметов оловом или его сплавом с Pb; стр. 183). Тотчас после натирания нашатырем расплавленное олово растирают по поверхности меди. Оно и пристает в виде тонкого слоя. При этом скрепление двух металлических слоев производится также вследствие

образования некоторого количества сплава олова с медью. А олово с медью может давать сплавы самых разнообразных сортов. Многие из таких сплавов находят огромное применение в практике. Такие сплавы носят различные названия, общее же их название есть **бронза**. Бронза имеет разные цвета и различные физические свойства, смотря по относительному содержанию олова и меди. При избытке меди сплав желтого цвета и подмесь олова придает меди значительную твердость и упругость. Сплав, содержащий 78 частей меди и около 22% олова, столь упруг, что применяется для отливки колоколов, для чего нужны, конечно, весьма упругие и твердые сплавы. Вследствие твердости подобных сплавов их употребляют также для отливки артиллерийских орудий, и сплавы, содержащие в 100 частях около 11 частей олова (соответствуют отношению $Cu^{15}Sn$), носят название артиллерийского металла. Значительною звучностью, и следовательно упругостью, отличаются сплавы, подвергшиеся быстрому охлаждению и содержащие около 18—20% олова и фабрикуемые издавна в Китае в значительных массах для инструментов, известных под названием там-там. Для отливки статуй и различных больших и малых предметов украшения употребляются сплавы, содержащие около 2—5% олова, 10—30% цинка и 65—85% меди. Сплав $SnCu^3$ хрупок, синеватого цвета, не имеет ничего по виду и свойствам общего ни с Cu, ни с Sn, остается при охлаждении совершенно однородным и приобретает кристаллическое строение. Все эти признаки ясно показывают, что при образовании его произошло химическое соединение, что видно и по его плотности 8.91. Если бы не произошло сжатия, то сплав должен бы иметь плотность 8.21. Это есть самый тяжелый из всех сплавов олова с медью, потому что плотность олова 7.29, а меди 8.8. Подобными же свойствами обладает сплав $SnCu^4$, удельного веса 8.77. Все сплавы, кроме $SnCu^3$ и $SnCu^4$, при медленном охлаждении разделяются, часть, более богатая медью, застывает сперва, а эти сплавы при охлаждении не разлагаются. В этих и многих подобных фактах видна ясно химическая связь металлов, дающих сплавы (см. предшествующую главу). Сплавы олова и меди знали еще древние, которые, прежде чем употребить железные оружия, довольствовались бронзовыми предметами. Первые металлические вооружения были у греков и у других бронзовые; даже в последующее время бронзовые копья и тому подобное оружие употреблялись в значительном количестве, как видно по раскопкам древних памятников, например на берегах Черного моря. Сплав цинка

с оловом употребляется в меньшем количестве, но сплав, содержащий одновременно цинк, олово и медь, нередко заменяет более дорогую бронзу. Олово, впрочем, применяется не только в состоянии сплавов, — куда, однако, идет наибольшая его масса, — но также и в чисто металлическом состоянии, в особенности для получения станиоля и для оловянных предметов. Впрочем, чисто оловянные предметы так мягки и непрочны, что их редко применяют, разве в таком случае только, когда требуется совершенное отсутствие свинца, иначе обыкновенно для этой цели употребляется сплав олова со свинцом. Из чистого олова вытягивают, например, трубы, назначенные для получения перегнанной воды и для изготовления различных препаратов, содержащих в себе кислоты. Олово от действия слабых кислот не изменяется, а свинец, как и медь, в присутствии воздуха кислотой разъедается и, что всего важнее, препараты олова мало ядовиты, тогда как препараты свинца все отличаются, как и медные, ядовитостью.

Олово при накаливании разлагает воду, выделяя водород и образуя окись олова. Серная кислота, разведенная значительным количеством воды, не действует или очень мало действует на олово, но крепкая серная кислота при нагревании восстановляется оловом, причем отделяется не только сернистый газ, но даже сероводород. Соляная кислота действует весьма легко на олово, выделяя водород и образуя притом в растворе хлористое олово $SnCl^2$, которое переходит, при избытке соляной кислоты и воздуха, четыреххлористое олово $SnCl^2 + 2HCl + O = SnCl^4 + H^2O$. Действие смеси соляной кислоты с оловом служит отличным средством для восстановления, причем действует и водород, отделяемый смесью (в момент выделения), и $SnCl^2$ — оба как сильные восстановители или раскислители. Такая восстановительная смесь Sn и HCl только в том отношении мало пригодна, что в растворе при этом получается много хлористого олова. Так, например, этой смесью все нитросоединения переводятся в аммиачные, т. е. элементы азотной кислоты NO^2 восстановляются в NH^2. Азотная кислота, разбавленная значительным количеством воды, при обыкновенной температуре растворяет олово, причем самая азотная кислота восстановляется, образуя, между прочим, аммиак (гидроксиламин). При этом олово переходит в раствор в виде азотной соли закиси олова. В олове то и характерно, что его степени окисления уже обладают основным характером, как это мы видим и в ряду азота, при сурьме, прямо соответствующей и весьма сходной

с оловом даже по действию азотной кислоты. Более крепкая азотная кислота, а при нагревании и слабая, переводит олово в высшую степень окисления SnO^2, но эта последняя является тогда в форме, так называемой, метаоловянной кислоты, которая не растворяется в азотной кислоте, а потому олово при этом в раствор не переходит. Это составляет такую особенность олова, что ею можно даже пользоваться при исследовании олова и некоторых его сплавов, потому что большинство других металлов переходит при действии азотной кислоты в раствор.

Для характеристики олова важно заметить, что оно восстановляется из своих растворов многими легче окисляемыми металлами, например цинком.

Олово в своих соединениях является в типах SnX^4, SnX^2; известны также и соединения типа Sn^2X^6, но эти последние чрезвычайно легко переходят во множестве случаев в соединения высшего и низшего типов, а потому их нельзя считать за самостоятельные формы SnX^3. Частичные формулы SnX^2 и SnX^4 оловянных соединений выводятся с гораздо большею явственностью, чем для какого-нибудь другого металла, потому что для Sn известны хлористые соединения и плотность паров обоих из них определена. Низшая степень охлорения представляет частичную формулу $SnCl^2$, а высшая $SnCl^4$. Кроме того, при действии иодистого этила C^2H^5J на сплав олова с натрием, а также и при действии хлористого олова на цинкэтил получены и очень хорошо исследованы многие оловянные соединения, заключающие углеводородную этиловую группу C^2H^5, заменяющую в вышеприведенных формулах X, и кроме того содержащие или хлор, или водяной остаток, или различные другие группировки. Так, например, известно соединение $Sn(C^2H^5)^4$ в виде летучей и подвижной жидкости, кипящей при 150°, и соединение $Sn(C^2H^5)^3Cl$ или вообще соответственные $Sn(C^2H^5)^3X$, в которых X может быть столь же разнообразно, как в простых металлических соединениях, потому что при замене X водяным остатком полученные соединения представляют щелочь, имеющую способность насыщать кислоты, и потому дающую все возможные виды солей. Многие из названных соединений получены в парах, также как и соединения $Sn^2(C^2H^5)^6$, а потому существует несомненная уверенность в частичных формулах оловянных соединений. Все солеобразные соединения олова, накаленные с восстановителями (например KCN), дают металлическое олово.

Из окисленных соединений известны окись и закись олова SnO^2 и SnO. Но относительно частичной формулы этих по-

следних мы должны заметить то же, что сказали относительно кремнезема, — вероятно, частичная формула этих окислов сравнительно велика, т. е. при их образовании происходит, вероятно, полимеризация, что подтверждается отчасти и тем, что гидрат окиси олова способен подобно кремнезему, вольфрамовой кислоте, глинозему и т. п. являться во многих, так называемых, изомерных состояниях. Мы опишем вкратце важнейшие соединения олова, не останавливаясь над подробностями, которые будут отчасти очевидны по ясному отношению, существующ[ему] между соединениями олова и [соединениями] других, ранее рассмотренных нами металлов. Так, закись SnO есть ясно основной окисел, а окись олова SnO^2 обладает свойствами слабой кислоты, хотя действует отчасти и как слабое основание, и в этом смысле ближе всего напоминает окись сурьмы, хотя имеет иной, чем она, атомный состав.

Закись олова SnO, подобная с количественной стороны своего состава окиси углерода, так как олово в высшей степени своего соединения соответствует CO^2, с другой стороны, представляет наиболее разительное сходство с окисью меди, хотя последняя и не образует соединений такого типа CuO^2, как олово. Это отношение будет подобно известному нам сходству CO^2 с SO^2. В безводном состоянии закись олова получается при кипячении со щелочным раствором солей закиси олова, которые при первом действии щелочи выделяют белый гидрат закиси. Этот последний при нагревании столь же легко теряет воду, как и гидрат окиси меди. В этом виде закись олова, так же как и окись меди, представляет черный кристаллический порошок (удельный вес 6.7, объем атома = = 20, окиси меди = 13), характеризующийся тем, что он способен при накаливании окисляться далее в окись, что не свойственно, как мы знаем, окиси меди. Гидрат закиси $Sn(OH)^2$ не известен, но известен гидрат состава $Sn^2O(OH)^2$. Он образует белый осадок, получающийся при смешении щелочной или углещелочной соли с раствором хлористого олова, отвечающего закиси. Этот гидрат представляет белый порошок, который при нагревании, как сказано, чернеет. Он легко растворяется в кислотах и также в едком кали и едком натре, но не в едком аммиаке. Это последнее свойство напоминает нам явственно то различие, которое существует между металлами, подобными меди, и оловом, образующим окислы, гораздо более кислотного характера, чем настоящие основные степени окисления металлов, с которыми мы первоначально познакомились. Закись олова представляет характер низкой степени окисления, действует во множестве случаев

раскислительно. Это проявляется даже и в присутствии щелочей, потому что при быстром кипячении щелочного раствора закиси олова происходит распадение, причем образуется металлическое олово и оловяннощелочная соль: $2SnO + 2KHO = Sn + SnO(KO)^2 + H^2O$.

Из соединений, отвечающих закиси олова, особенно замечательно и чаще всего применяется **хлористое олово** $SnCl^2$, называемое иногда полухлористым оловом (потому что заключает вдвое менее хлора, чем $SnCl^4$). Его также называют однохлористым оловом (сообразно с прежними паями, по которым простейшая формула этого соединения заключала 1 пай хлора, тогда как хлористое соединение, отвечающее окиси, содержало 2 пая хлора). Его также можно назвать двухлористым оловом, но не должно забывать, что при прежнем пае олова (59) этот состав выражал соединение, ныне изображаемое $SnCl^4$. Мы будем звать последнее хлорным, а $SnCl^2$ хлористым оловом. $SnCl^2$ есть просвечивающее, бесцветное, кристаллическое вещество, плавящееся при 250° и при высокой температуре перегоняющееся без изменения. Вода растворяет его, повидимому, без изменения (в действительности, конечно, происходит отчасти разложение, как видно далее). Оно растворяется также и в спирте. Для получения его в безводном состоянии накаливают олово в сухом хлористоводородном газе, причем выделяется водород, или металлическое олово растворяют в крепкой нагретой соляной кислоте и потом быстро испаряют. При этом выделяются кристаллы одноклиномерной системы, состава $SnCl^22H^2O$. Водяной раствор этого вещества поглощает на воздухе кислород и выделяет осадок. Поглощение кислорода зависит от перехода низшей степени окисления олова в высшую и сопровождается выделением нерастворимых соединений, отвечающих окиси олова и имеющих вид белого осадка. Понятно, значит, что раствор хлористого олова будет действовать как сильно восстановляющее средство, чем и пользуются часто при химических исследованиях, например, для восстановления металлов из их растворов, потому что даже ртуть из своих солей восстановляется до металла при помощи раствора хлористого олова. Этой восстановляющею способностью пользуются также и в практике, в особенности в красильном деле, где это вещество в виде кристаллической соли находит значительное применение и носит название оловянной соли. Оловянная соль применяется в красильном деле как квасцы, на том основании, что она дает на тканях водную окись олова, способную также связывать красильные вещества, как

и водный глинозем, т. е. употребляется как протрава. Небольшое количество едкой щелочи, прибавленное к раствору хлористого олова, дает белый осадок хлорокиси, имеющей состав $SnCl(OH)$. С водою (?) происходит, повидимому, отчасти такое же разложение. Хлористое олово обладает также большою способностью к соединениям с другими металлами, в особенности с хлористыми щелочными металлами, что показывает опять сходство с хлористым магнием и с хлористою медью, но здесь способность еще более развита вследствие кислотного характера металла, здесь заключающегося. Так, известны соль калия $SnK^2Cl^4H^2O$ и, особенно, аммиачная соль $Sn(NH^4)^2Cl^4H^2O$, называемая **роза-пинкзальт**. Некоторые из этих соединений находят применение в практике, потому что более постоянны, чем сама оловянная соль. Бромистое и иодистое олово $SnBr^2$ и SnJ^2 представляют сходство с хлористым во многих отношениях. **Сернистое** олово SnS происходит при смешении серы с расплавленным оловом или при осаждении сероводородом слабо кислых растворов хлористого олова и других солей закиси олова. Осаждающееся при этом сернистое олово имеет вид бурого осадка, растворимого в сернистом аммонии, но только в присутствии серы, вследствие того, что само сернистое олово не обладает ясным кислотным характером, тогда как двусернистое олово имеет этот характер и образуется в присутствии серы. Этот бурый осадок при сплавлении дает серую массу, листоватого сложения, отчасти кристаллическую, легко выделяющую сернистый водород с соляною кислотою.

Из других солей закиси олова известна почти одна соль серной кислоты $SnSO^4$, образующая кристаллический порошок при испарении раствора закиси олова с серной кислотою под колоколом воздушного насоса. Слабость основного характера в закиси олова ясно проявляется уже в этой соли. Она чрезвычайно легко при накаливании разлагается, оставляя окись олова и выделяя сернистый газ, но с солями щелочных металлов она легко дает, подобно окиси меди, двойные соли. Другие соли закиси олова еще менее постоянны; так, например, азотная соль известна только в растворах, но все вообще соли закиси олова бесцветны, легко отдают щелочам кислоту, выделяя закись олова, растворимую в избытке щелочи.

Промежуточная окись олова, отвечающая типу Sn^2X^6, весьма мало известна и, повидимому, не образует самостоятельных солей или каких-либо других соединений, но, однако, при смешении частичных количеств солей закиси и окиси олова, например $SnCl^2$ и $SnCl^4$, избыток аммиака

производит осадок студенистой массы, которая при высушивании чернеет и, вероятно, содержит гидрат Sn^2O^3; осадок этот растворим в избытке аммиака, хотя и содержит закись олова, в нем не растворимую.

Окись олова SnO^2 может быть названа также оловянным ангидридом, потому что окись олова обладает способностью соединяться и со щелочами, и с кислотами; она встречается в природе в виде оловянного камня, кристаллизующегося в квадратной системе; удельный вес 6.9, образует блестящие бурые и твердые кристаллы. При горении олова на воздухе образуется белый или желтоватый трудноплавкий порошок того же самого вещества; оно приготовляется в больших количествах, потому что употребляется для покрытия глиняных изделий слоем легкоплавкой эмали белого цвета; белый цвет обыкновенных кафелей и тому подобных глиняных изделий получается при посредстве эмали, заключающей именно окись олова. Соли окиси олова выделяют со щелочами гидрат, который при накаливании отдает воду и оставляет ангидрид SnO^2, не растворимый в кислотах, что уже ясно указывает на слабость его основного характера, но при сплавлении его со щелочами (не с K^2CO^3 или не с $KHSO^4$) получается соединение, растворимое в воде. Из гидратов, отвечающих окиси олова, известны оба простейшие: $Sn(OH)^4$ и $SnO(OH)^2$. Первый, т. е. нормальный гидрат, образуется при осаждении растворов солей окиси олова щелочами и щелочных растворов кислотами, а последний происходит при высушивании над серною кислотою под колоколом воздушного насоса. Однако окись олова представляет по крайней мере два изменения гидрата; именно, смотря по способу получения, при одинаковом составе разные гидраты имеют и различный вид, и различные отношения к реагентам. В этом отношении различают обыкновенную оловянную кислоту и метаоловянную кислоту. **Оловянная** происходит при осаждении содою или аммиаком свеже приготовленного раствора хлорного олова $SnCl^4$ в воде; получающийся при этом осадок при высушивании образует некристаллическую массу, легко растворяемую в крепкой соляной или азотной кислотах, а также в едком кали и едком натре. Еще лучше такая обыкновенная оловянная кислота получается из оловяннонатровой соли при действии кислот. **Метаоловянная** кислота не растворима в серной и азотной кислотах; она происходит при обработке олова азотною кислотою в виде белого тяжелого порошка, соляная кислота его тотчас не растворяет, но настолько изменяет, что после сливания кислоты вода извлекает уже обра-

зовавшееся хлорное олово. Слабые щелочи также не растворяют метаоловянной кислоты, но также превращают ее в натровую соль, которая в чистой воде, хотя медленно, но вполне растворима, но даже в слабом едком натре не растворяется. Слабая соляная кислота, особенно при кипячении, изменяет и обыкновенный гидрат и выделяет метаоловянную кислоту. Вот на этом-то и основано, между прочим, осаждение из разбавленных водою растворов хлористого и хлорного олова белого осадка гидрата окиси олова. Растворенная сперва окись олова переходит под влиянием соляной кислоты в метаоловянную кислоту, не растворимую в присутствии соляной кислоты в воде. Растворы метаоловянной кислоты в присутствии щелочи переходят в растворы обыкновенной оловянной кислоты, так что, повидимому, метаоловянная кислота соответствует кислотным соединениям окиси олова, а обыкновенная — щелочным. Эта двойственность в характере окиси олова проявляется и в других ее соединениях. Она имеет некоторое сходство с двояким видом, свойственным кремнезему, и уже Фреми полагал, что причина различия обеих оловянных кислот состоит в различной их полимерности, но только он считал, что обыкновенная кислота отвечает окиси SnO^2, а мета — Sn^5O^{10}, а вероятнее допустить, что обе полимерны. Оловянная кислота с натром дает соль состава Na^2SnO^3, та же соль получается и при сплавлении метаоловянной кислоты с едким натром, а при действии слабого раствора щелочи метаоловянная кислота дает соль, содержащую $Na^2SnO^34SnO^2$ (Фреми); впрочем, и оловянная кислота растворяется в обыкновенной соли Na^2SnO^3 (Вебер), так что обе (как и оба вида кремнезема) оловянные кислоты способны полимеризировать и, вероятно, различаются только степенью полимерности. Вообще здесь сходство громадное с кремнеземом, и Грем получил раствор оловянной кислоты, диализируя прямо щелочной ее раствор. Главное различие оловянных кислот состоит в том, что метакислота, растворенная в HCl, дает осадок с H^2SO^4 и с $SnCl^2$, которые не осаждают обыкновенную кислоту.

Из соединений, отвечающих окиси олова, особенно характерны **хлорное олово** $SnCl^4$ (называемое также иногда просто хлористым оловом или дву-, или четыреххлористым оловом). В безводном состоянии получается прямым действием хлора на олово и потом легко очищается, потому что представляет жидкость, кипящую при 115° и легко перегоняющуюся. Она имеет удельный вес 2.27, дымит на воздухе, что ясно показывает уже хлорангидридный ее характер. Однако вода

первоначально, повидимому, ее не разлагает, потому что $SnCl^4$ переходит при действии малого количества воды в раствор, а при самом малом количестве воды образуются кристаллы, содержащие $SnCl^4 3H^2O$, которые теряют под колоколом воздушного насоса 2 пая воды. Большое количество воды, в особенности при нагревании, изменяет этот раствор так, что осаждается метаоловянная кислота. Хлорное олово дает соединение с аммиаком $SnCl^4 4NH^3$, также с синильною кислотою, с фосфористым водородом и со многими сходственными с ней хлористыми соединениями, что указывает нам, судя по тому взгляду, который развит был уже ранее, склонность оловянных соединений легко давать тела высшего типа $SnX^4A^{2''}$ и т. д.[1]

Вообще в хлорном олове замечается чрезвычайно развитая способность к соединениям; так, с пятихлористым фосфором оно дает соединение $SnCl^4PCl^5$; оно соединяется даже с азотистым ангидридом и отвечающим азотистой кислоте хлорангидридом, образуя тело $SnCl^4N^2O^3$ и $SnCl^4 2NOCl$. Эти соединения также происходят при прямом действии азотистых паров на хлорное олово. Способность к соединениям замечается также и относительно других солей, так с хлористыми металлами хлорное олово соединяется весьма легко, образуя кисталлические тела, например K^2SnCl^6, $(NH^4)^2SnCl^6$ и т. п.

С иодом олово прямо не соединяется, но если в запаянной трубке нагревать оловянные опилки с раствором иода в сером углероде, то образуется SnJ^4 в виде красных октаэдров, плавящихся при 142° и улетучивающихся при 295°. Особенно интересны для истории химии были фтористые соединения олова, потому что они дают ряд двойных солей, изоморфных с солями кремнефтористоводородной кислоты SnR^2F^6, а это и служило для утверждения формулы SiO^2, так как формула SnO^2 была несомненна. Однако **фтористое олово** SnF^4 само по себе в отдельности почти не известно, а двойные соединения, отвечающие ему, образуются весьма легко при действии плавиковою кислотою на щелочные растворы окиси олова; так, например, растворяя окись олова в едком кали и прибавляя потом к раствору плавиковой кислоты, получают

[1] Весьма важно было бы испытать в этом отношении способность хлористого углерода и хлористого кремния к соединениям; судя по тому, что нам известно, можно думать, что в хлористом кремнии еще будет существовать эта способность, тогда как в хлористом углероде эта способность будет чрезвычайно мало развита, потому что предельные соединения углерода, отвечающие типу CX^4, сколько то известно, вовсе не способны к полимеризации, т. е. к соединениям с сходными веществами.

кристаллическую соль состава $SnK^2F^6H^2O$. Баритовая соль $SnBaF^63H^2O$ трудно растворима, как и соответствующая ей соль кремнефтористого водорода. Особенно хорошо кристаллизуется и потому более важна для исследования, легче растворимая соль стронция $SnSrF^62H^2O$; она изоморфна соответственной соли кремния (и титана); соль магния содержит $6H^2O$ и характеризуется таким же изоморфизмом.

Серное олово, или двусернистое олово, SnS^2 образуется в виде темнобурого осадка при действии сероводорода на кислые растворы оловянной кислоты; оно тогда легко растворимо в сернистом аммонии и в сернистом калии, потому что обладает кислотным характером и образует тогда тиоловянные соли. В безводном состоянии оно имеет вид золотисто-желтых, блестящих пластинок, которые можно получить при продолжительном нагревании смеси мелкораздробленного олова, серы и нашатыря. В этом состоянии оно употребляется иногда под названием сусального золота для дешевейшей позолоты деревянных изделий. При накаливании это вещество теряет понемногу серу и превращается в SnS. Едкие щелочи растворяют его, а сернистые щелочные металлы производят это еще легче. Соляная кислота не растворяет безводное прокаленное кристаллическое соединение, но осажденное, порошкообразное при кипячении с крепкою соляною кислотою разлагается с отделением сероводорода.

Кислородных солей, отвечающих окиси олова как основанию, известно очень немного, и состав их мало исследован, хотя было бы особенно интересно получить подробные сведения об этих соединениях, так как это есть единственный легкий случай познакомиться со свойствами соляного основания, имеющего состав RO^2; все прочие исследованные нами основания представляют низкое содержание кислорода. Можно ждать особенностей, которые резко будут характеризовать этот тип солей RX^4. подобно тому как соединения окисей, имеющих состав R^2O^3, характеризуются многими общими признаками, в отличие от соединений таких оснований, которые имеют состав RO или R^2O. Все кислотные соединения окиси олова бесцветны, выделяют со щелочью гидрат обыкновенной окиси, растворяемой в избытке щелочи, даже избыток воды разлагает эти непрочные соединения. Так, например, раствор обыкновенного оловянного гидрата в серной кислоте при разбавлении водою выделяет соль, которая, может быть, отвечает метаоловянной кислоте. Фосфорная кислота, как сказано было уже ранее, образует с окисью олова весьма прочные, мало растворимые соединения, кото-

рые, осаждаясь, переходят легко в метаоловянную форму и становятся мало растворимыми в кислотах.

Но **щелочные соединения окиси олова**, т. е. соединения, в которых SnO^2 играет роль кислоты, и соответствующие, таким образом, соединениям кремнезема и других кислот состава RO^2 образуются весьма легко, отличаются большою прочностью и употребляются в практике и исследованы, вследствие того, в гораздо большей мере. Их общая формула, в большей части случаев, отвечает формуле (орто-) солей SnM^2O^3, т. е. $SnO(MO)^2$ подобно $CO(MO)^2$, где M есть одноатомный металл. Кислоты, даже слабые, такие как углекислота, однако, их разлагают, подобно соответственным соединениям глинозема или кремнезема. Для получения оловяннокалиевой соли, кристаллизующейся в ромбоэдрах состава $SnK^2O^3 3H^2O$ (может быть эта соль имеет в действительности состав $Sn(OH)^2(KO)^2 2H^2O$), сплавляют 8 частей едкого кали и постепенно прибавляют 3 части метаоловянной кислоты. Раствор полученной массы при испарении в эксикаторе дает кристаллы приведенного выше состава. Подобный состав имеет и натровая соль. **Оловяннонатровую соль** приготовляют в больших количествах в практике чрез нагревание олова, едкого натра и селитры до накаливания, а также при кипячении раствора едкого натра с окисью свинца и с металлическим оловом. В этом последнем случае получается щелочной раствор окиси свинца в едком натре, а на этот раствор олово действует таким образом, что восстановляет из него металлический свинец и само переходит в раствор. Это весьма замечательно в том отношении, что свинец вытесняет олово из соединений его с кислотами в виде окиси олова, а олово, напротив того, вытесняет свинец из его щелочных соединений. Растворяя полученную массу в воде и прибавляя потом спирту, осаждают оловяннонатровую соль, которую потом можно растворить в воде и очистить перекристаллизованием. В этом случае она представляет состав $SnNa^2O^3 3H^2O$ — если выделяется из крепких растворов, и $10H^2O$ — если кристаллизуется при низкой температуре из слабых растворов. В практике эта соль и употребляется, в особенности в значительных количествах, для протравы в красильном деле, преимущественно при окрашивании ситца. Баритовое соединение $SnBaO^3 6H^2O$ и другие соответственные соли менее щелочных металлов не растворимы в воде.

Другой ближайший аналог кремния есть титан $Ti = 50$ или 48? Он встречается реже, чем олово, т. е., правильнее сказать, в меньших количествах распространен в природе.

Но в малых количествах он нередко сопровождает в виде своей окиси TiO^2 кремнезем в различных кремнеземистых минералах. Титан относится к группе кремния и углерода точно так, как ванадий к фосфору и азоту или как кальций к магнию и бериллию. Притом известен еще аналог кремния, цирконий, который относится к титану точно так, как ниобий относится к ванадию, или как молибден к хрому. Подобно тому как в ванадии, ниобии и тантале замечается количественное сходство в атомном составе соединений с фосфором и даже качественное сходство в некоторых, в особенности летучих соединениях, но в то же время и различие в характере кислотных ангидридов, образуемых этими металлами, точно так и для титана и циркония замечается сходство с кремнием и оловом в количественном отношении по составу соединений, а в качественном отношении в некоторых, в особенности в летучих соединениях. Но в то же время есть и некоторая степень различия в качестве соответственных соединений; TiO^2 и ZrO^2 суть окиси гораздо менее кислотного характера, чем окисел кремния; скорее они подходят к основаниям. Весьма характерно то обстоятельство, что эти отношения, с которыми мы тотчас познакомимся, как раз выражаются и в совершенно одинаковых отношениях атомных весов. Если мы напишем ряды элементов, соответствующих азоту, углероду, бору и бериллию, то увидим, что при постепенном и правильном изменении атомного веса изменится характер элементов и при этом более сходные в качественном отношении элементы оказываются близко стоящими друг к другу, о чем уже и говорилось в статье о ниобии.

R^2O^5	P = 31	V = 51	As = 75	Nb = 94	Sb = 122	V
RO^2	Si = 28	Ti = 50	? = 72	Zr = 90	Sn = 118	IV
R^2O^3	Al = 27	? = 44	? = 68	?It = 88	In = 113	III
RO	Mg = 24	Ca = 40	Zn = 65	Sr = 87	Cd = 112	II

При этом очевидно, что такие элементы, которые написаны в нижних строках групп, образуют при одинаковом содержании кислорода окислы более основного характера, кислоты более слабые, чем окислы тех элементов, которые написаны в верхних строках каждой группы. Никакого нет сомнения, что такие отношения никак не случайны, потому что един-

ственное, коренное свойство атомов, о которых мы можем судить наиболее точно, есть именно их вес, и он-то оказывается стоящим в тесной связи со свойствами тех элементов, которым он принадлежит, как о том уже говорили несколько раз ранее и что выражено в таблицах, приложенных в начале первого и этого второго тома.

Титан встречается, как и кремний, в природе в виде своей окиси TiO^2, как сказано выше, подмешанный к кремнезему во многих минералах, но встречается также и более чистый, а иногда и совершенно чистый. Известны три минерала, представляющие состав окиси титана TiO^2: анатаз, рутил и брукит. Чаще встречается (в россыпях и жилах) полуметаллический **рутил**, он представляет минерал красно-бурого цвета со слабым блеском, удельного веса 4.2. Другой титанистый минерал встречается как подмесь к многим рудам и известен под названием **титанистого железняка**. Встречающийся в Ильменских горах (южный Урал) называется ильменитом. Состав его $FeTiO^3$, как и средней углежелезистой соли, т. е. это, значит, есть соль закиси железа и титанового ангидрида. Он кристаллизуется в ромбоэдрической системе, имеет металлический блеск, серого цвета, удельный вес 4.5 (а если содержит подмесь окиси железа, то и более, до 5.2), изоморфен с железным блеском, т. е. с кристаллическою безводною окисью железа Fe^2O^3.

Это чрезвычайно характерно для явления изоморфизма и показывает очевидный изоморфизм железа и титана, потому что в обоих минералах 3 атома кислорода и 2 атома металла, но в одном весь металл состоит из железа, а в другом 1 пай его замещен титаном. Это тем характернее, что окись железа мы рассматриваем как простой окисел Fe^2O^3, а титанистый железняк есть несомненно сложная окись, содержащая, так сказать, закись железа и титановый ангидрид. Здесь вновь видим доказательство тому, как свойства соединений зависят от атомного отношения составных частей. Удельный вес титанового железа 4.5 показывает, что объем его так же близок к объему железного блеска, как и во многих других случаях изоморфизма. Часть железа в титановом железняке нередко заменена отчасти Mn и Mg и притом в минерале находится изоморфное смешение с окисью железа, так что результаты анализа некоторых титановых железняков очень сложны. Третий минерал, в котором титан в значительном количестве встречается в природе, состоит из $CaTiSiO^5 = CaOSiO^2TiO^2$, называется *сфен*, или титанит, удельный вес 3.5, желтого цвета, кристаллизуется в таблицах. Это отличный пример кремнеземистого определенного соединения, где TiO^2 можно счесть и за основание (таков циркон), и за кислотный (как в перовските) окисел, подобный кремнезему. Четвертый, но редкий (на Урале и в немногих других местах) титановый минерал состоит из титановоизвестковой соли $CaTiO^3$, в виде черно-серых или буроватых кристаллов правильной системы, удельного веса 4.02, и известен под именем *перовскита*. Его можно получить искусственно, сплавляя сфен в атмосфере паров воды и углекислоты.

Кроме того, часто титановые соединения сопровождают соединения ниобиевые и циркониевые, колумбиты, эшинит и др. и похожи видом и часто содержат TiO^2.

Что касается до извлечения и обработки титановых соединений, то должно заметить, что например, перовскит трудно разлагается соляною кислотою, но с серною кислотою при нагревании разлагается с выделением осадка сернонзвестковой соли, а в раствор переходит тогда титановая кислота. Титановый железняк относится подобным же образом к кислотам, а сама титановая окись, например в состоянии рутила, не растворяется в кислотах. Для получения титановых соединений чаще всего употребляют именно рутил; извлечение из него чистой титановой кислоты может быть произведено различными способами. Так, например, мелко измельченный рутил сплавляют в платиновом тигле с значительным количеством кислой сернокалиевой соли до тех пор, пока вся масса не перейдет в раствор. При этом титановая окись, как слабое основание, подобно окиси железа переходит, однако, в растворы, так сказать разъедается или растворяется в сплавленной кислой сернокалиевой соли. Полученная масса после охлаждения измельчается, растворяется в холодной воде и осаждается NH^4HS. При этом получается черный осадок, который отделяют от жидкости. В этом осадке заключаются TiO^2 и различные сернистые металлы, сопровождающие титановую окись в рутиле; так, например, там находится железо. В этом осадке находится также и гидрат окиси татана; осадок промывают сперва чистою водою, а потом раствором сернистой кислоты до тех пор, пока осадок не сделается бесцветным. Это последнее зависит от того, что сернистое железо, заключающееся в осадке и придающее ему черный цвет, переходит при действии сернистой кислоты в дитионовую соль. Остающийся гидрат окиси титана при этом довольно чист.

Для получения титановых соединений из рутила можно пользоваться также значительною летучестью хлористого титана и сравнительно (с SiO^2) легким его образованием при прокаливании в сухом хлоре смеси титановых окисей с углем. Для этого рутил измельчают в мелкий порошок, смешивают с углем и крахмалом, сушат, прокаливают, кладут в трубку, помещенную в печи, еще раз прокаливают и потом пропускают струю сухого хлора. В дестиллате получается **хлористый титан** $TiCl^4$, и только малое количество хлористого кремния и хлористого железа. От этих можно отделить $TiCl^4$, потому что он имеет температуру кипения 136°, гораздо меньше, чем для хлористого железа, и, однако, больше, чем для хлористого кремния, а от избытка хлора отделяют, перегоняя с Hg или K. Удельный вес хлористого титана 1.76; это есть бесцветная жидкость, легко и без изменения улетучивающаяся, дымящая на воздухе и растворяющаяся вполне в воде, если смешение с нею будет так сделано, чтобы не было при этом сильного нагревания, т. е. представляющая основные свойства, принадлежащие хлористому кремнию и олову. Если хлористый титан, полученный предыдущим

образом, растворить с осторожностью в холодной воде, он весь переходит в раствор, потому что титановый гидрат растворяется в избытке холодных кислот, но при прибавлении аммиака и при нагревании раствора титановый гидрат осаждается. При этом, если в нем будет находиться подмесь окиси железа, ее можно удалить посредством обработки сернистым аммонием и сернистой кислотою, как объяснено было выше. Если действие $TiCl^4$ на воду будет сопровождаться нагреванием, то большая часть TiO^2 выделяется из раствора, переходит в метатитановую кислоту. Такое разложение кислых растворов титановой кислоты совершается всякий раз, когда они нагреваются, и особенно легко при употреблении серной кислоты (как и у метаоловянной).

Титан образует с кислородом, кроме окиси, соответствующей кремнезему TiO^2, еще и закись TiO, — соединение, которого недостает в ряду кремния, но которое и здесь мало исследовано. Для получения закиси титана смешивают окись его с углем и прокаливают в угольном тигле; образуется черная закись. Еще есть тип TiX^3 соединений титана, получается при действии Zn и Sn на кислые растворы TiO^2 и дает растворы голубого и синего цветов. Соединения этого типа мало исследованы, известно только, что они скоро окисляются на воздухе и переходят в TiX^4, обыкновенную форму соединений титана.

Титановая окись TiO^2, получаемая легко из $TiCl^4$ и других растворимых соединений титана, растворенная в плавиковой кислоте, по прибавлении фтористого калия дает перламутровые пластинки малорастворимой двойной соли TiK^2F^6. Эту же соль легко получить, если щелочное соединение титановой кислоты смешать с избытком плавиковой кислоты. Эта соль, очень хорошо могущая служить для отделения титана от многих сопровождающих его металлов, может служить также и для получения самого **металлического титана**, потому что она при накаливании с натрием отдает этому последнему весь фтор и получается серый порошок металлического титана, могущего загореться на воздухе и способного при 100° разлагать воду (не от содержания ли натрия?). Слабые кислоты растворяют этот металл с отделением водорода, и при этом образуется бесцветный раствор, из которого щелочи осаждают черный осадок, который, вероятно, есть гидрат закиси титана. Но соединения, соответствующие закиси титана TiO, в настоящее время почти вовсе не исследованы, вероятно в них будет заметно большое сходство с соединениями закиси олова. Если титановый ангидрид накаливать в струе водорода, то он восстановляется до соле-

образной окиси, состава $Ti^2O^3 = TiOTiO^2$, черного цвета, не растворимого в слабых кислотах и, повидимому, солеобразных соединений не образующего. Обыкновенно же окисел титана и все его соединения отвечают типу TiX^4. Из них безводная окись TiO^2 встречается, как сказано, в природе в виде рутила, но это не есть единственная ее форма. Титановый ангидрид триморфен, т. е. встречается не только в квадратной системе рутила, но также и в форме анатаза, имеющего удельный вес 3.9, принадлежащего также к квадратной системе, но являющегося в квадратных октаэдрах, а не призмах, как рутил, и притом с иными отношениями осей. Третья форма есть брукит, желто-бурые октаэдры, ромбической системы, удельный вес 4.1. Анатаз является иногда и в бесцветных кристаллах. Прокаливая гидрат окиси титана, получают бесцветный порошок ангидрида, становящийся желтым при сильном накаливании; в этом виде он уже не растворим ни в кислотах, ни в щелочах, плавится только в пламени гремучего газа и, подобно кремнезему, растворяется при сплавлении со щелочами и их углекислыми солями, выделяя притом углекислоту или воду, значит, реагирует в этом виде как кислотный ангидрид. Но, как видно было уже выше, он растворяется также при сплавлении и с значительным избытком кислой сернокалиевой соли, т. е. при этом реагирует как слабое основание. Это и составляет основной характер титановой окиси; в ней гораздо яснее, хотя еще все-таки очень слабо, развито и основное свойство вместе с кислотным свойством, принадлежащим кремнезему. Сплав, полученный из титанового ангидрида и щелочи, при обработке водою отдает ей щелочи, а в остатке получается трудно растворимая соль, содержащая значительный избыток элементов окиси титана, т. е. многотитановая соль K^2TiO^3 и TiO^2, подобная тем, с которыми мы уже познакомились для молибденовой, вольфрамовой, кремневой и других кислот. Сплав титанового ангидрида с кислой сернокалиевой солью растворяется вполне в воде, если взять избыток соли и температура доведена до начала испарения серной кислоты. Что касается до гидратов и солей этой окиси, то они столь же разнообразны по своим свойствам и качественному составу, как и для SiO^2, MoO^3 и т. п. Тот гидрат, который осаждается аммиаком из растворов, полученных при сплавлении титановых соединений с кислой сернокалиевой солью, при высушивании представляет аморфную массу состава $Ti(OH)^4$. Но этот гидрат уже над серною кислотою теряет воду и постепенно переходит в гидрат состава $TiO(OH)^2$; а при нагревании он отделяет

еще большое количество воды, так что, высушенный при 100°, имеет состав $H^2Ti^2O^5 = TiO(OH)^2TiO^2$, или $Ti^2O^3(OH)^2$; при 300° теряется вся вода и получается ангидрид, первый, т. е. высший гидрат $Ti(OH)^4$ растворяется в слабых кислотах, и такой раствор может быть разбавлен водою, но при кипячении сернокислого раствора (но не растворов HCl), он выделяет всю титановую кислоту в измененном виде и не способен уже растворяться не только в разбавленных кислотах, но даже и в крепкой серной кислоте. Этот гидрат имеет состав $Ti^2O^3(OH)^2$. И такой гидрат имеет иные свойства, чем вышеприведенный гидрат того же состава, а потому здесь мы встречаем явление, совершенно сходное с теми, какие замечены были уже при оловянной, молибденовой, вольфрамовой и кремневой кислотах. Этот измененный гидрат называют **метатитановою кислотою.** Важнее всего заметить свойство обыкновенного (осажденного из кислых растворов аммиаком) студенистого гидрата растворяться в кислотах, тем более, что кремнезем не имеет этого характера, и это составляет средство отличать титановый ангидрид от кремнеземного, когда они находятся вместе и друг друга сопровождают. Для этого должно TiO^2 перевести в кислый раствор и кипятить.

Обыкновенные соединения титана отвечают этой же формуле TiX^4. Таковы, например, $TiCl^4$, о котором говорено было выше, TiS^2 (получается в виде желтоватых листков при действии H^2S на $TiCl^4$, разлагается щелочами и кислотами), бромистый титан $TiBr^4$ (получается, как хлористый, образует кристаллическую массу, плавящуюся при 39° и кипящую при 230°), иодистый титан TiJ^4 и т. п.

Основные свойства окиси титана проявляются в том, что она соединяется с кислотами. Так, например, известна соль серной кислоты состава $TiOSO^4$. Эта соль получается в виде белого порошка при высушивании и слабом прокаливании раствора $Ti(OH)^4$ в серной кислоте. При смешении этого раствора с сернокалиевою солью, а также и при сплавлении окиси титана с кислою сернокалиевой солью образуется двойная соль, так сказать, род квасцов, а именно состава $TiK^2(SO^4)^3$. При осторожном испарении, например, под колоколом насоса над серною кислотою вышеприведенного раствора выделяется кристаллическая масса, хорошо до сих пор не исследованная, но оставляющая при обработке водой массу вышеприведенного состава, не растворимую или трудно растворимую в воде, но ею понемногу разлагаемую. Подобные соединения известны и для других кислот.

Хлористый титан поглощает аммиак и образует соединение $TiCl^4 4NH^3$, в виде красно-бурого порошка, притягивающего на воздухе влагу и становящегося белым; при этом, конечно, уже совершается изменение и переход в различные мало исследованные амидные и нитриловые соединения, отвечающие титану. При накаливании эта масса превращается в азотистый титан Ti^3N^4. Можно думать, что вышеприведенное соединение не есть определенное соединение, образование которого основано на способности хлористого титана к дальнейшим соединениям, потому что в нем участвует аммиак, столь легко вступающий в реакцию с кислотными хлорангидридами, но дело в том, что фосфористый водород и цианистый водород и многие тому подобные соединения также поглощаются хлористым титаном, причем отделяется значительное количество тепла. Так, например, пропуская пары безводного синеродистого водорода в охлажденный хлористый титан, получают желтый кристаллический порошок состава $TiCl^4 2HCN$. Хлористый титан подобным образом соединяется и с хлористым синеродом, также с пятихлористым фосфором, с хлорокисью фосфора, образуя частичные соединения, например $TiCl^4 POCl^3$. Эта способность к образованию дальнейших соединений, вероятно, составляет причину, по которой образуются многотитановые соли $TiO(MO)^2 nTiO^2$. Наиболее ясным в этом случае подтверждением справедливости допущения в титановых соединениях TiX^4 способности к дальнейшим присоединениям служит прямое соединение его с пятихлористым фосфором $TiCl^4 PCl^5$. Это вещество не содержит кислорода или других элементов, кроме хлора, фосфора и титана, и потому нельзя допустить, чтобы она образовалась вследствие связи хлора из $TiCl^4$ с фосфором или чего-либо подобного. Фосфор и без того здесь насыщен в высшей мере, и в PCl^5 стремление к соединениям, как мы уже видели, вовсе не развито, а потому никакому элементу нельзя здесь приписать, кроме титана, способность удержать кроме Cl^4 еще цельную частицу PCl^5.

Титан представляет замечательное отношение к азоту. Если титановый ангидрид прокаливать в струе аммиака, то весь кислород окиси титана выделяется и происходит соединение TiN^2 в виде темнофиолетового вещества, обладающего медно-красным отливом. Но это не есть единственное соединение азота с титаном. Выше мы указали, что образуются соединения Ti^3N^4 при прокаливании аммиачных соединений хлористого титана. Это вещество имеет медно-красный цвет и металлический блеск. Известно также соединение Ti^5N^6; оно получается из Ti^3N^4 при прокаливании его в струе водорода и имеет золотисто-желтый цвет и металлический блеск. К подобному же разряду соединений относится весьма известное в истории химии соединение, носящее название азотисто-синеродистого титана; состав его Ti^5CN^4. Это вещество является в виде неплавких, иногда отлично образованных кубических кристаллов, удельного веса 4.3, имеющих медно-красный блеск и образующихся в шлаках доменных печей. Это соединение не растворяется в кислотах, а при обработке хлором, при накаливании, дает хлористый титан. Его считали первоначально за металлический титан; образуется оно в доменных печах на счет тех синеродистых соединений (синеродистого калия и др.), которые там всегда встречаются, и на счет титановых соединений, сопровождающих руды железа. Велер, исследовавший это соединение, получил его искусственно, накаливая титановую окись в смеси с небольшим количеством угля в струе азота, чем и доказал прямую способность соединения азота с титаном. Все азотистые соединения титана при сплавлении с едким кали отделяют аммиак и образуют титанокалиевую соль. Они, как металлы, способны восстановлять многие окислы, например при накаливании окиси меди. Частичный состав этих соединений нам до сих пор

совершенно не известен, и, вероятно, он гораздо сложнее, чем выражено в формуле, что относится и к самому титановому ангидриду, на основании тех же самых соображений, которые были приведены при рассмотрении соединений кремния. *Титан исследован преимущественно* Клапротом в конце прошлого столетия, указавшим особенность титановых соединений перед другими, до тех пор известными.

С титаном очень сходен по характеру, но обладает более основным характером, довольно редкий **цирконий** $Zr = 90$. Он встречается в природе еще гораздо реже титана и преимущественно в минерале, называемом цирконом. Он содержит $ZrSiO^4 = ZrO^2SiO^2$, кристаллизуется в квадратных призмах, имеет удельный вес 4.5, представляет значительную твердость и имеет характеристический буро-желтый цвет, иногда непрозрачен от подмесей, а встречается, хотя редко, в виде прозрачных кристаллов и тогда составляет драгоценный камень, называемый гиацинтом. В цирконе, как и во многих других, окись циркония представляется как основание; не мудрено, что ей придавали формулу, которую приписывают большинству оснований, т. е. ZrO, причем пай циркония будет 45, тогда как ныне принимается пай 90, т. е. приписывается окиси циркония формула ZrO^2. Основанием для такого заключения о формуле цирконовых соединений служит, во-первых, исследование кристаллических форм цирконофторовых соединений, например $K^2ZrF^6MgZrF^65H^2O$, которые оказались сходными по составу и по кристаллической форме с соответственными соединениями титана, олова и кремния. Другою и более важною причиною, заставившей удвоить пай циркония, составляет определенная Девиллем плотность паров **хлористого циркония** $ZrCl^4$. Это вещество получается при накаливании окиси циркония, смешанной с углем, в струе сухого хлора и представляет бесцветное солеобразное тело, легко летучее при 440°. Его плотность по отношению к воздуху найдена 8.15, т. е. по отношению к водороду 117, как и следует по вышеприведенной частичной формуле этого вещества. Оно представляет, однако, во многих отношениях солеобразный характер, а не характер кислотных хлорангидридов, потому что и в самой окиси циркония весьма мало развиты кислотные свойства, а основные свойства выказываются весьма ясно. Так, хлористый цирконий растворяется в воде, и этот раствор при выпаривании только отчасти выделяет соляную кислоту, подобно, например, хлорному железу или другим подобным хлористым металлам, отвечающим слабым основаниям. При избытке соляной кислоты водяной раствор вновь выделяет хлористый

цирконий, соединенный с кристаллизационной водой, т. е. в этом отношении хлористый цирконий представляет сходство с хлористым оловом. Именно с оловом больше всего и сходен циркон, но еще менее в нем развиты кислотные свойства, что согласно с его положением в системе по отношению к олову. Обратив внимание на ту таблицу, которая приведена на стр. 766 (или на таблицу, помещенную в начале книги), мы заметим, что в группе, отвечающей магнию и цинку, мы имеем кроме них кальций, стронций и барий — элементы более основного характера, чем Mg, Zn, Cd, и отношение Ti, Zr к Si, Sn совершенно таково же, как и отношение Ca, Sr к Mg, Cd и олову, а потому и можно ожидать в цирконе более развитых основных свойств, чем в олове и кремнии.

Другие минералы, в которых встречается окись циркония, более редки; таков, например, малакон, представляющий состав, форму и другие свойства такие же, как и циркон, но только он содержит воду $(ZrO^2SiO^2)^3H^2O$. Еще реже ауэрбахит, также квадратной системы, удельного веса 4.0, состава $Zr^2Si^3O^{10} = 2(ZrSiO^4)SiO^2$. В немногих только других случаях найдена еще в природе цирконовая земля. Открыт циркон также Клапротом и характеризован как отдельный элемент.

Металлический **циркон** получен Берцелиусом и Тростом из соответственного фтористого соединения, при действии алюминия, совершенно так же, как кремний, и представляет кристаллический порошок, подобный по виду графиту и сурьме, но весьма значительной твердости, мало блестящ, удельного веса 4.15. В этом отношении он сходен с кремнием, в жару не плавится и даже трудно окисляется, а с едким калием при сплавлении выделяет водород; сплавленный с кремнеземом, он выделяет кремний; кислоты соляная и азотная слабо действуют на него, но царская водка легко его растворяет. Отличием его от кремния служит то, что на него действует плавиковая кислота чрезвычайно легко, даже в разведенном состоянии и на холоду, тогда как на кремний она не действует. Если сопоставить C, Ti, Zr, то в свободном виде сходство этих простых тел оказывается весьма значительным.

Для получения чистых цирконовых соединений обыкновенно берут циркон, его первоначально измельчают, но так как он очень тверд, то прежде, чем его толочь, его накаливают и бросают в холодную воду, причем он растрескивается. Циркон разлагается или растворяется и при сплавлении с $KHSO^4$, но чаще для получения цирконовых препаратов

порошок циркона смешивают с содой и накаливают до плавления, а потом кипятят с водою, причем остается соединение окиси натрия с окисью циркония в виде не растворенной белой массы, которую обрабатывают соляною кислотою, и такой раствор выпаривают досуха. При этом кремнезем переходит в нерастворимое состояние, а хлористый цирконий не разлагается и получается при обработке водой в растворе. Из такого раствора аммиак выделяет **водную окись циркония** в виде студенистого белого осадка, состава $ZrO(OH)^2$. Этот гидрат при накаливании теряет воду, причем подвергается самопроизвольному раскалению и оставляет белую, неплавкую и чрезвычайно твердую массу **окиси циркония** ZrO^2, имеющую удельный вес 5.4. Вследствие неплавкости окись циркония предложена для замены CaO и MgO при производстве друмондова света. Эта окись, в отличие от окиси титана, растворяется даже после значительного прокаливания в крепкой серной кислоте при нагревании. Гидрат окиси циркония растворяется в кислотах особенно легко, если не был подвергнут нагреванию, а если нагрелся, то растворяется только в крепких кислотах. При этом образуются соли окиси, например $Zr(SO^4)^2$. При испарении раствора в серной кислоте и при слабом потом накаливании остатка, при избытке водной окиси циркония, в раствор переходит большое количество гидрата, и образуется соль $ZrO(SO^4)$. Если к такому раствору, насыщенному водной окисью циркония, прибавить спирта, то выделится, так сказать, основная соль в виде бесцветных клочьев, не растворимых в воде. Состав этой соли будет $ZrO(SO^4)ZrO^2$.

Но окись циркония, хотя образует таким образом соли с кислотами, в то же время дает и соли с основаниями. Так, окись циркония при сплавлении с содой выделяет угольную кислоту; тогда образуется цирконовонатровая соль изменчивого состава, например $Zr(NaO)^4$, $ZrO(NaO)^2$ и т. п. Однако и вода разрушает эти соли, извлекает натр.

В предыдущем заключаются почти все важнейшие данные, известные для циркона. Заметим при этом, что в цирконе подозревали, в недавнее время, особенный металл, названный жаргонием. Но этот последний оказался при более тщательных исследованиях ураном. Берцелиус уже давно отличил от циркония очень сходный с ним металл **торий** $Th = 231$.[1]

---

[1] Обыкновенно (как и в таблице, ч. I) торию придают вдвое меньший атомный вес, но так как исследования Хидениуса и Делафонтена показали его сходство и изоморфизм во фтористой соли с титаном, цирконом

Он встречается очень редко в виде силиката, торита $ThSiO^4 2H^2O$. Этот последний изоморфен с цирконом, имеет удельный вес 4.8. Таков же состав оранжита, но в нем находится подмесь свинца, и удельный вес от того повышается. Найден также торий, в виде своей окиси, в некоторых пирохлорах, эшинитах и других редких минералах, содержащих ниобиевые соли. Разлагая торит или оранжит крепкою серною кислотою при температуре ее испарения, делают кремнезем нерастворимым, а окись тория переходит в раствор при действии холодной воды на прокипяченный с водою (кипящая вода не растворяет) остаток. Пропуская сернистый водород, выделяют свинец и другие подмеси, а потом гидрат окиси тория осаждают аммиаком. Если растворить этот гидрат опять в соляной кислоте, а именно в наименьшем ее количестве, а потом прибавить щавелевой кислоты, то осаждается щавелевоториевая соль в виде белого осадка, не растворимого в избытке щавелевой кислоты, чем и пользуются для отделения этого вещества от многих других. Однако в этом отношении он сходен с некоторыми церитовыми металлами, к которым приближается и во многих других отношениях. Гидрат окиси тория студенист, при накаливании оставляет неплавкую окись ThO^2, способную при сплавлении с бурою давать квадратные кристаллы такой же формы, как и окись олова или титановый ангидрид, удельный вес 9.7. Но основные свойства в окиси тория гораздо более развиты, чем в предыдущих окислах, и даже углекислоты, при сплавлении с содой, она не выделяет, т. е. она есть основание гораздо более энергическое, чем ZrO^2, что подобно тому отношению, которое замечается между окисью сурьмы и мышьяковым ангидридом; при высшем пае в том же ряду основные свойства увеличиваются в естественных группах элементов, например K, Rb, Cs, или Ca, Sr, Ba, а также в Ti, Zr, Th, — все эти [элементы] относятся к четным рядам таблицы, помещенной в начале тома.

Плавиковая и щавелевая кислоты выделяют окись тория в виде соответствующих солей вполне из растворов, так же как и сернокалиевая соль, и в этом отношении окись тория представляет преимущественное

и оловом, то окиси тория и должно придать состав окисей этих металлов. Основные свойства этой окиси согласны с ее положением в системе, как это видно по таблице, помещенной в начале этого тома. Th и U дают ясные основные окислы, потому что относятся к четным рядам и имеют большие веса атомов; см. статью мою в «Журнале Русского химического общества», 1871, № 2.

сходство с церитовыми металлами. Хлористый торий $ThCl^4$ представляет ясно кристаллический возгон, образующийся при накаливании смеси окиси тория с углем в струе сухого хлора, который притягивает из воздуха влагу, и вот эти-то признаки указывают до некоторой степени на его сходство, с одной стороны, с соединениями магния, а с другой стороны, с соединениями олова, циркона и т. п. Фтористый торий осаждается в виде кристаллов, содержащих $ThF^4 4H^2O$, а кристаллическая соль $K^2ThF^6 4H^2O$, образующаяся при нагревании водной окиси тория с K^2HF^2, представляет тяжелый порошок, также мало растворимый в воде. Хлористый торий при накаливании с калием дает металлический порошок тория, представляющего удельный вес 7.8, загорающегося на воздухе и мало растворимого в слабых кислотах.

Вопрос о пае тория тесно связан с вопросом о пае церия и сходных с ним элементов цериевой группы, потому что торий очень сходен с церитовыми металлами и даже во многих случаях их сопровождает. То соотношение между свойствами элементов и их атомным весом, о котором столь много раз было говорено в этом сочинении и которое выражено вполне в таблице, приложенной в начале этого тома,[1] — это соотношение заставляет изменить атомный вес церия. По атомному весу, принятому ныне, Ce = 92, низшая степень окисления церия уподобляется магнезии CeO, а высшая имеет состав Ce^3O^4, — обе дают соли. При этом Ce = 92 должен занять место около циркония, Zr = 90, а именно, вероятнее всего, между ним и Rb = 85, Sr = 87, но такое место для церия не пригодно, потому что рубидий дает постоянную окись Rb^2O, стронций SrO или Sr^2O^2, а цирконий ZrC^2 или Zr^2O^4, а потому промежуточный элемент с атомным весом 89 должен давать прочную окись R^2O^3, а церий имеет больший атомный вес, и окись Ce^2O^3 для него не получается. Поместить Ce между Zr и Nb и недавно нет повода. Сделанное мною в последнее время определение теплоемкости металлического церия (= 0.05) показало, что употребляемые нами формулы цериевых соединений неверны, что пай Ce должно изменить. Ныне не известны ни случаи изоморфизма, ни плотность паров какого бы то ни было из соединений церия, т. е. к нему не было приложено ни одного из способов, дающих возможность установить настоящий атомный состав соединений.

Потому немудрено, что состав цериевых соединений установлен неточно. Определение теплоемкости, сделанное мною, заставляет считать, что пай церия Ce = 138 и что низшая окись церия имеет состав глинозема R^2O^3, т. е. Ce^2O^3. Если церию придать пай 138, а его низшей (обыкновенной) окиси состав R^2O^3, то высшая, могущая еще давать солеобразные соединения окись церия выразится формулою CeO^2, такою же как и ThO^2, и тогда церий встанет и по величине своего атомного веса в группу элементов, дающих высшие окислы состава RO^2 (в четных рядах). Ti = 50, Zr = 90, Ce = 138, Th = 231, совершенно подобную группе Mg = 24, Zn = 65, Cd = 112, Hg = 200 или, еще лучше, уподобляемую хотя менее полным группам Ca = 40, Sr = 87, Ba = 137 или Cr = 52, Mo = 96 (W = 184), U = 240. В каждой группе высшая степень окисления всех элементов, способная давать соли, имеет один состав. Так, в группе Ti все элементы дают окись RO^2, что и выражено в упомянутой таблице. Церий Ce = 138 поместился тогда по отношению к C, Si, Ti на такое место, на котором барий стоит по отношению к Be, Mg, Ca.

---

[1] Эта таблица и предлагаемое здесь изменение в атомном весе церия изложены мною в статье, помещенной в Бюллетенях Академии Наук за 1870 г.

Действительно, пай бериллия менее пая углерода, пай магния менее пая кремния, пай Ca менее, чем Ti, и пай бария тогда окажется немного менее пая церия. Барий хотя дает окись такого же состава, как и бериллий, магний и кальций, но он образует гораздо более энергическое основание, чем BeO и т. п. Таков же точно и церий, он дает основание несравненно более энергическое, чем CO^2, SiO^2, TiO^2. Для высшей степени (стр. 190, 191, она названа бурою окисью) окисления церия при этом получается формула CeO^2, гораздо более простая, чем прежде употреблявшаяся, и это очень согласно с теми ясными основными свойствами, какие ей принадлежат. Для нее получены, например, двойные, хорошо кристаллизующиеся соли, например, $(KNO^3)^2Ce(NO^3)^42H^2O$, показывающие, что эта окись, как и сходная с нею по составу ZrO^2 или ThO^2, суть основания, могущие давать соли состава RX^4.

Итак, руководствуясь теми соображениями об отношении паев, какие замечены нами для огромного ряда знакомых уже нам соединений, можно было думать, что цериевые соединения имеют другой состав, чем им придают обыкновенно. Это предположение подкрепилось для церия определением его теплоемкости, и вероятно паи спутников его (La, Di, It, Er; см. выноску стр. 190) также должно будет изменить, а тогда и эти последние найдут свое место в системе элементов, как это и означено в таблице, приложенной в начале этого тома. При этом для окисей иттрия, диднмия и эрбия приняты формулы такие же, как и для глинозема, а для окиси лантана такие же, как для кремнезема. Так, при формуле Er^2O пай эрбия = 56, при формуле ErO он = 112, при допущении же глиноземной формулы Er^2O^3 пай эрбия = 169, что и позволяет поместить тогда этот металл в 8-й ряд III группы.

На основании совершенно тех же соображений, какие выше сделаны для церия, можно было заключить, что индию приписывается не надлежащий атомный вес In = 75. В самом деле, придавая окиси индия формулу InO (его соединения описаны на стр. 186 и сл.) и считая In = 75, индий не помещается в ряду других элементов, образующих окислы состава RO, т. е. не входит в группу бериллия, магния, кальция и т. п. Эта группа совершенно полна, в ней, если могут быть аналоги, то в ряду элементов только с весьма высокими паями. По величине атома индий должно бы поместить между Zn = 65 и As = 75 или между As = 75 и Se = 78, но все элементы этого рода дают соляные окислы с высшим содержанием кислорода: R^2O^3, RO^2..., а для индия, кроме окиси RO, другой дающей соли не известно. Притом окись индия представляет и некоторые характерные признаки, не замеченные у окисей вида RO. Так, например, водная окись индия осаждается из раствора индиевых солей углебаритовою солью, что свойственно только окислам состава R^2O^3, а не окислам вида RO. Это наводит уже на мысль о том, что окиси индия должно придать состав глинозема. Притом водная окись алюминия, во множестве своих реакций, представляет сходство с водною окисью магния и цинка, с которыми обыкновенно и сравнивается окись индия. Отличия незначительны; так, например, водная окись алюминия растворяется в едком кали, а водная окись магния не растворяется, но водная окись цинка растворима и в едком кали, и в едком аммиаке, тогда как водная окись алюминия в NH^3 не растворяется. Так точно и водная окись индия растворяется в едком кали, но не растворяется в едком аммиаке. Переменивши формулу ее окиси на такую, которая свойственна глинозему, получаем пай индия 113, потому что In^3O^3 должно переменить в In^2O^3, следовательно 3 прежних пая индия должно приравнять 2 новым. При формуле окиси In^2O^3, аналогия с глиноземом выставляется с положительностью. Тогда и положение индия в системе элементов станет

совершенно определенным и соответственным его свойствам; он входит в ту же группу, в которой находится и алюминий. Действительно, индий тогда относится к олову совершенно точно так же, как алюминий к кремнию, или как таллий относится к свинцу. Действительно, Al = 27.3, больше пая магния Mg = 24, а меньше пая кремния Si = 28. Точно так и новый пай индия In = 113 окажется больше пая кадмия Cd = 112 и меньше пая олова Sn = 118. Объем атома индия окажется как раз в промежутке между объемом олова и кадмия, что видно и по удельным весам. Именно, удельный вес олова = 7.2, индия = 7.3, а кадмия = 8.6. Таким образом, придавая окиси индия формулу глинозема, мы все его свойства выставим с положительностью и найдем ему надлежащее место в ряду других элементов. Но утвердить пай, по нынешним сведениям, возможно только при посредстве знания теплоемкости, плотности паров и изоморфизма, а потому необходимо было подтвердить предшествующие соображения одним из этих способов. Это и сделано было мною для убеждения в справедливости приводимых выше воззрений, и мои опыты, а также и сделанные Бунзеном («Annalen» Погендорфа, 1870 г., сентябрь) определения теплоемкости индия показали, что теплоемкость этого металла = 0.057. При умножении на 113 получается произведение такое же, как и для других элементов. Этим подтвердилась справедливость того начала, выражающего зависимость свойств от атомного веса элементов, которое положено в основание всего этого сочинения.

Поэтому к прежним способам убеждения в справедливости атомных формул соединений ныне должно прибавить еще новый способ, именно, основанный на соотношении между величиною атомных весов и естественным сходством элементов, что и выражается в таблице, приложенной в начале этого тома.

Итак, подобно тому, как в группе щелочных металлов или, если угодно, металлов, образующих соляные окислы состава R^2O, мы видели, кроме лития, натрия, меди и серебра, еще более энергические, основные металлы K, Rb, Cs, — точно так в группе щелочноземельных металлов, образующих соляные окиси состава RO, мы видим, кроме бериллия, магния, цинка и кадмия, еще более энергические основные металлы — кальций, стронций, барий; совершенно точно так в группе элементов, образующих соляные окислы состава RO^2, мы видим, кроме C, Si, Sn, еще и элементы, дающие более основные (менее кислотные) окислы Ti, Zr, Ce, Th; точно так же в группе элементов, дающих окиси состава R^2O^5, видим, кроме N, P, As, Sb, еще Y, Nb, Ta, а в группе (табл. VI) элементов, дающих высшие окиси вида RO^3, кроме S, Se, Te встречаем еще элементы, дающие более слабые (более основные) кислоты Cr, Mo, W и U (считая его пай за 240, как выражено на стр. 374 и как принято в таблице). Заметим, что сходство и взаимное нахождение в природе как раз соответствует, в этом случае, той естественной группировке, которая выражена этим сопоставлением и ясно обозначена таблицей, приложенной в начале этого тома.

Выводы. В группе IV (см. таблицу, помещенную в начале тома) элементов, дающих высшие соляные окислы состава RO^2, кроме C и Si, находятся Sn = 118, Ti = 50, Zr = 90, Ce = 138, Th = 231.

По всем свойствам олово занимает следующее положение в системе. Sn : Si : C = In : Al : B = Sb : P : N.

Олово в природе — в виде оловянного камня SnO^2, легко восстановляемого в металл, — белый, мягкий, плавящийся при 230°, не окисляющийся, но горящий при накаливании.

Олово употребляется в сплаве с Cu — *бронзы*, для полуды (жесть), для спаивания и т. п.

Sn дает соединения закиси SnX^2 и окиси SnX^4. Sn с HCl дает водород (восстановляет) и $SnCl^2$, которая непостоянна в растворах, с KHO дает при нагревании SnO черного цвета, основание мало энергическое, подобное CuO, способное окисляться.

Все соединения SnX^2 раскислители, часто распадаются на Sn и SnX^4.

Sn с HNO^3 дает метаоловянную кислоту, т. е. гидрат окиси SnO^2, не растворимый в слабых кислотах.

Окись олова SnO^2 получается окислением олова и из соединений SnX^4, есть слабое основание и мало энергический кислотный окисел.

$SnCl^4$ есть жидкость, кипит [при] 115°, с водой соединяется, а избытком ее разлагается, образуя гидрат окиси.

В солях SnX^4 щелочи дают осадок гидрата, растворимого в кислотах и щелочах, причем образуется, например, Na^2SnO^3.

Препараты олова применяются в красильном деле, потому что гидрат окиси олова есть протрава, как глинозем, SnM^2F^6 сходно с SiM^2F^6.

SnS^2 и SnS не растворимы в воде и слабых кислотах, но в сернистых щелочах. SnS^2 муссивное золото.

Титан встречается в виде TiO^2 (рутил), $FeTiO^3$, $CaTiSiO^5$ (сфен), $CaTiO^3$ и др.

Титановая окись TiO^2 во многом подобна SnO^2, но восстановляется с трудом в металл.

TiK^2F^6 очень сходна с SiK^2F^6 и трудно растворима.

$TiCl^4$ легко получается, накаливая смесь C и TiO^2 в Cl, жидкость, кипит [при] 136°, водою разлагается.

Кислые растворы TiO^2 при нагревании выделяют метатитановую кислоту; TiO^2 обладает свойствами очень слабого основания.

ZrO^2 есть основание более редкое, более энергическое, чем TiO^2. В природе циркон $ZrSiO^4$. ZrK^2F^6 с Al дает чешуйки Zr.

Окись ZrO^2 не плавка, растворима в кислотах, но еще выделяет CO^2 из K^2CO^3.

Окись ThO^2 еще более энергическое основание, CO^2 не выделяет; встречается в торите $ThSiO^4$.

Девятнадцатая глава

ПЛАТИНА И ЕЕ СПУТНИКИ

Палладий, родий, рутений, иридий и осмий

В предшествовавших главах мы познакомились с семью формами соединений RX^n, где n менялось от 1 до 7, и с семью группами элементов, представителями которых и могут служить из элементов с малым атомным весом (типические элементы): Li, Be, B, C, N, O, F, как это и видно в таблице, приложенной в начале этого тома. Притом в каждой группе элементов, не считая вышеупомянутые типические элементы, встречаются элементы двух родов. Так, между элементами II группы, кроме бериллия, мы видели Ca, Sr, Ba — элементы резко основные (окись их RO — энергическое основание) и другие — Mg, Zn, Cd, окислы которых образуют менее энергические основания. То же повторялось и во всех группах. Это согласно и с тем изменением в атомном весе, какое замечается при переходе от одного к другому из элементов одной группы, как это знакомо нам из примеров и что выражено упомянутою таблицею. Таким образом, два ряда элементов образуют период; например, соответственно типическому ряду Li, Be, B, C, N, O, F, встречаем следующие два ряда: Rb, Sr, — Zr, Nb, Mo как ряд более основных элементов и следующий за ним ряд Ag, Cd, Zn, Sn, Sb, Te, J — элементов более кислотного характера, что видно при сравнении соответствующих по форме окисления соединений Rb и Ag, Sr и Cd, Zr и Sn, Nb и Sb, Mo и Te. При одинаковых формах окисления члены второго ряда дают менее энергические основания или более энергические кислоты по сравнению с членами первого ряда. Таким образом, хотя в Ag, Cd и прочих повторяются многие (особенно количественные) свойства Rb, Sr... так, что от Rb до Ag

замечается **малый период** элементов, но оба ряда, от Rb до J включительно образуют один **большой период**. В малом периоде 7 членов, как в типическом ряде. Этот период исчерпывает количественные различия, особенно по отношению к формам окисления, а в большом периоде повторяются не только формы окисления, но и формы соединения с водородом, равно как и другие, так сказать, качественные сходства. Этот большой период представляет в крайних своих членах наибольшее химическое различие, какое замечается, например, между такими металлами, как K, Rb, Cs, и такими металлоидами, как Cl, Br, J. В средине каждого такого большого периода сходятся такие элементы, как Cr, Mn... Cu, Zn или Nb, Mo... Ag, Cd, и вот в этом-то центральном, если можно так выразиться, положении помещаются в системе элементы железного ряда: Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, и совершенно такое же положение в других периодах элементов с большим весом атома занимают два ряда платиновых металлов, как это следует по величине их атомного веса (см. таблицу, группа VIII, составляющая ее переход к I группе; оттого-то она и не повторяется в каждом ряде, а через ряд: в четных рядах она есть, а в нечетных рядах ее нет). Сопоставив в этом отношении элементы, увидим ясно то, что желательно было здесь выразить. В прилагаемом сопоставлении нет величин атомного веса (для удобства печати), но элементы расположены по порядку изменения этих величин.

K,	Ca,	—,	Ti,	V,	Cr,	Mn,	Fe,	Co,	Ni,	Cu,	Zn,	—,	—,	As,	Se,	Br
Rb,	Sr,	It?,	Zr,	Nb,	Mo,	—,	Ru,	Rh,	Pd,	Ag,	Cd,	In,	Sn,	Sb,	Te,	J
Cs,	Ba,	Di?,	Ce,	—,	—,	—,	—,	—,	—,	—,	—,	—,	—,	—,	—,	—
—,	—,	Er?,	La?,	Ta,	W,	—,	Os,	Ir,	Pt,	Au,	Hg,	Tl,	Pb,	Bi,	—,	—
—,	—,	—,	Th,	—,	U,	—,	—,	—,	—,	—,	—,	—,	—,	—,	—,	—

Мы не привели в этой таблице только H и другие 14 наиболее легких типических элементов.

Это сопоставление ясно показывает место, занимаемое платиною и ее спутниками, о чем мы тотчас скажем еще подробнее, а также и место тех тяжелых металлов Au, Hg, Tl, Pb, Bi, к описанию которых перейдем, познакомившись с платиновыми металлами. Заметим при этом, что естественность перехода от Ti, V к Cu, Zn при посредстве элементов железной группы оправдывается всеми знакомыми нам особенностями входящих сюда тел, и точно так же переход от Zr, Nb, Mo к Ag, Cd, In при посредстве Ru, Rh, Pd вполне

согласен с истиной, точно так же, как и помещение Os, Ir, Pt между Ta, W, с одной стороны, и Au, Hg — с другой. Во всех этих трех случаях элементы меньшего атомного веса (Cr, Mo, W) способны в своих высших степенях окисления давать кислотные окислы, обладающие свойствами ясных, но мало энергических кислот (в низших окислах они дают основания), а элементы большего атомного веса (Zn, Cd, Hg) даже и в высших своих степенях окисления дают ясные основания, но с мало развитыми основными свойствами. Таковы же, как мы знаем уже, и свойства элементов группы железа, а в платиновых элементах эти промежуточные свойства **слабых кислот и слабых оснований** развиты с положительной ясностью. Окислы PtO^2, IrO^2, OsO^4 нельзя почти назвать ни основаниями, ни кислотами, они способны к соединениям обоих родов и притом те и другие слабы.

К числу **платиновых металлов** относятся шесть упомянутых в заглавии. Атомный вес платины, иридия и осмия близок к 197—200, а палладия, родия и рутения — к 104—106.

Таким образом здесь, собственно говоря, есть два разряда металлов, притом совершенно параллельных между собою; три члена в первом разряде и три члена во втором, а именно, платина Pt представляет сходство с палладием Pd, иридий Ir — с родием Rh, осмий Os — с рутением Ru, — все они вместе образуют одну группу, так называемых, платиновых металлов. **Эта группа** характеризуется, подобно железной группе (стр. 299, 300), **множеством общих признаков** как в физическом, так и в химическом отношениях и притом между платиновыми металлами и металлами **железными** существует также немало общих признаков, в особенности, если сравнить иридий и родий с кобальтом, а платину с палладием и никкелем. В осмии и рутении сходство с железом (как выставлено в таблице) развито в гораздо меньшей мере, чем с марганцем, так что, может быть, рутений и осмий суть аналоги марганца, а не железа. Такое сходство платиновых и железных металлов выражено в общей таблице элементов тем, что эти металлы отнесены к одной VIII группе. В трех рядах (железо, рутений и осмий), находящихся в этой группе, поставлены, кроме собственно железных и платиновых металлов, еще медь, серебро и золото, так как они по величине паев и по множеству физических и химических признаков составляют явственный переход от других металлов этой группы к металлам таким, как цинк, кадмий и ртуть. Сходство же как железных металлов, так и платиновых в физическом отношении выражается и обусловливается

прежде всего тем, что атомные количества элементов этой группы обладают **близкими** и притом **весьма малыми атомными объемами**. Мы видели (стр. 300), что железные металлы имеют объем атомов близкий к 7, у металлов, аналогичных палладию, объем близок к 9, у аналогов платины — к 9.4. Притом в ряду Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn крайние имеют бóльшие объемы, а именно Ti = 9, Zn = 9, т. е. мы видим, что истинным железным металлам принадлежит наименьший объем атома. Точно так же в ряду палладия, идя от Zr = 22, Mo = 11, мы имеем наименьший объем атомов для платиновых металлов, так как он равен 9, следующее за ними Ag имеет уже объем 10, Cd = 13. Совершенно точно так же в ряду платины наименьший объем принадлежит металлам платиновой группы. Действительно, W = 10, у платиновых металлов равен 9.4, Au = 10, Hg = 15. Эта относительная незначительность атомного объема отвечает значительной тугоплавкости и вязкости, свойственным всем железным и платиновым металлам и малой их химической энергичности, что особенно резко выступает в тяжелых платиновых металлах.[1] Все платиновые металлы или вовсе не окисляемы или трудно окисляемы, и их соединения весьма **легко восстановляются**, при накаливании и при действии разных восстановителей, причем отделяется из соединений кислород или галоидные группы и остается металл. Это такой признак для платиновых металлов, который определяет множество их реакций и то обстоятельство, что эти металлы встречаются в природе только почти исключительно в самородном состоянии. Восстановляемость их так велика, что хлористые их

---

[1] Притом здесь ясны два обстоятельства, часто упускаемые из вида. Во-первых, то, что не от одного объема (расстояния) атомов зависит способность окисляться, восстановлять и пр., потому что Fe имеет меньший объем, чем Pd, а этот меньше, чем Pt, а относительно способности окисления их порядок обратный, а судя по другим примерам нередко судят абсолютно и приписывают одной малости объемов или близости расстояний малую энергичность (см. стр. 197) таких элементов, как Ag, Hg, Pt, Au и др. Очевидно, что химическая энергия есть функция не только атомных расстояний, но и весов и притом довольно сложная, природу которой можно будет знать только тогда, когда найдутся средства мерить величину химической энергии. С другой стороны, сравнивая на основании таблицы, приложенной на странице [782], объемы всех соответствующих элементов, мы видим, что для них постоянно с возрастанием пая увеличивается объем, хотя и мало. При переходе от калия к рубидию или от кальция к стронцию и барию возрастание значительно, но уже при переходе от хрома к молибдену и вольфраму оно мало, а при переходе от селена к теллуру или от брома к иоду ничтожно.

соединения разлагаются даже газообразным водородом и в особенности при взбалтывании, нагревании и при некотором давлении. Понятно уже при этом, что такие металлы, как цинк, железо и т. д., выделяют их из растворов чрезвычайно легко, чем и пользуются даже в практике и при химической обработке платиновых металлов. Их всегда можно выделить из растворов или посредством газообразного водорода или посредством цинка и тому подобных восстановителей.

Все платиновые металлы, как и металлы железного ряда, имеют серый цвет и, сравнительно, малый металлический блеск, и в этом отношении их порядок совершенно такой же, как и для настоящих металлов железного ряда, потому что никкель более легкоплавок и более белого цвета, чем кобальт и железо, и точно так же палладий белее и легкоплавче родия и рутения и платина сравнительно легкоплавче и белее, чем иридий и осмий. Солеобразные соединения этих металлов имеют красные или желтые цвета, как то свойственно и большинству металлов железного ряда. Но и здесь, как в металлах железного ряда, разные формы окисления представляют разные окрашивания. Притом некоторые сложные соединения платиновых металлов, как некоторые сложные соединения железного ряда, или имеют особенно характерные и яркие цвета, или иногда бывают даже и бесцветны.

Как в металлах железного ряда, так и здесь, замечается взаимное сопровождение и именно так, что платиновые металлы все суть **спутники** друг друга **в природе**. В природе они находятся только в самородном состоянии, как сказано выше, и притом найдены исключительно только **в россыпях**, в немногих, сравнительно, местностях. Россыпи эти, конечно, произошли от разрушения некоторых каменистых пород, но коренных месторождений платиновых металлов не известно. Добываются они из россыпей на основании того, что имеют весьма значительную плотность, что и дозволяет струе воды отмывать от них легко подмесь песку и глины. Платиновые россыпи известны преимущественно на некоторых речках Уральского хребта, а также в Бразилии и немногих других местностях. Промытая из россыпей платиновая руда представляет более или менее крупные зерна, иногда как бы полусплавленные желваки, нередко находимые в змеевиках и известняках.

Из платины извлекается золото при посредстве ртути, не растворяющей платины, а растворяющей золото, сопровождающее платину в ее рудах, подобно тому, как металлы железного ряда сопровождаются

медью, марганцом и т. д. Притом, в рудах платины находятся постоянно и металлы железного ряда, как неизбежные спутники. Промытая и механически отобранная руда содержит в большей части случаев около 70—80% платины, около 5—8% иридия и несколько менее того осмия. Прочих платиновых металлов: палладия, родия и рутения находится меньше, чем трех названных. Притом иногда попадаются в платиновых рудах зерна почти чистого осмистого иридия, содержащие только небольшое количество других подмесей. Этот **осмистый иридий** очень хорошо отделяется от других платиновых сплавов на основании того, что эти последние растворяются в царской водке, а на осмистый иридий царская водка почти не действует. Есть зерна платины, обладающие магнитностью.

Все платиновые металлы дают соединения с галоидами и при посредстве таких соединений с другими солеобразными группами и даже с кислородом. Высшая галоидная форма соединения для всех есть RX^4. В высшем количестве хлор и другие галоиды не прибавляются к платиновым металлам. Оттого говорят обыкновенно, что эти элементы **четырехатомны.**[1] Но эта форма RX^4 соединений для большинства платиновых металлов чрезвычайно мало прочна, гораздо прочнее низшая форма, отвечающая типу RX^2 и образующаяся чрез выделение X^2 из первой группы. В форме RX^2 платиновые металлы образуют гораздо более постоянные соли, представляющие не мало сходного с такими же соединениями железного ряда, например с $NiCl^2$, $CoCl^2$ и т. д. Это выражается даже близостью объемов ($PtCl^2$ объем 46, $NiCl^2 = 50$), но, однако, в формах RX^2 истинные железные металлы дают очень прочные соединения, а платиновые нередко реагируют как недокиси, распадаясь на металл и высшую форму: $2RX^2 = R + RX^4$. Это зависит, конечно, от легкой разлагаемости RX^2 на R и X^2, причем X^2 и соединяется с остальною RX^2.

Подобно тому, как из ряда Fe, Co, Ni никкель дает только низшую форму окисления, а кобальт и железо — более высокие и разнообразные формы окисления, так точно между платиновыми металлами платина и палладий дают только формы RX^2 и RX^4, а родий и иридий, кроме того, образуют

---

[1] Это может, если угодно, подтверждать понятие о четырехатомности железа, если бы понятие об атомности, как мы много раз указывали, не было столь шатко. Если под понятие об атомности подводить, как то делают многие, только прочные соединения (так и нашатырь иные не считают атомным соединением), то придется сказать, что атомность платиновых элементов = 0, так они легко теряют частицы соединяющегося с ними галоида.

еще промежуточную форму RX^3, отвечающую такой окиси, которая встречается и для кобальта и представляет состав R^2O^3, и, сверх того, они образуют еще кислотный окисел, подобный железной кислоте и также известный в формах солей, но во всех отношениях мало прочный. В эту форму окисления RO^3 осмий и рутений переходят еще легче, и для них она прочнее и получается точно так же, как и для железа, при посредстве сплавления с окислителями, такими, например, как бертолетова соль и селитра в присутствии щелочей. **Осмий и рутений,** как марганец, образуют еще более высокие формы окисления и представляют в этом отношении наиболее разнообразия. Они дают не только RX^2, RX^3, RX^4 и RO^3, но еще **высшую,** ни в каком другом ряде не встречающуюся **форму окисления** RO^4, чрезвычайно характерную в том отношении, что в этом составе OsO^4 и RuO^4 представляют вещества летучие и слабо кислотные. В этом отношении они наиболее подобны марганцовой кислоте, которая также обладает некоторою летучестью. Эта последняя форма окисления для осмия и рутения, а в особенности для осмия, получается сравнительно легко действием окислителей. Она отвечает виду RX^8, хотя для него нет галоидных соединений, как SO^3 отвечает SX^6, хотя нет SCl^6.

Для характеристики платиновых металлов по отношению их к железным металлам весьма важно присоединить еще два весьма замечательных признака. Платиновые металлы способны образовать некоторый род непрочных соединений **с водородом,** а именно поглощают его в значительных количествах, пропускают его чрез свои поры и выделяют только при довольно значительном накаливании. Эта способность особенно развита у платины и палладия, и, это очень характерно: никкель, отвечающий в системе как раз платине и палладию, представляет такую же способность удерживать значительное количество водорода (опыты Грема и Рауля). Эта способность железных и платиновых металлов, по мнению Грема, вероятно находится в связи с отсутствием в них кристаллического сложения, с коллоидальным их строением, подобным каучуку, также проницаемому, как мы знаем, кислородом. Другое характерное свойство платиновых металлов состоит в том, что они дают очень легко весьма постоянные и с характерными реакциями, солеобразные **соединения с аммиаком** и двойные соли с **синеродистыми** щелочными металлами, а также и с синильной кислотой, в особенности в низших формах соединения, которые столь характерны для железа в виде железистосинеродистых соединений, а для

кобальта в виде кобальтоаммиачных соединений. Эти последние соединения платиновой группы столь своеобразны и столь хорошо разработаны, что мы отделяем рассмотрение этих соединений в особую главу.

Все, что сказано здесь, так ясно сближает элементы железного ряда с платиновыми, что VIII группа приобретает естественность, какую только можно требовать при некотором своеобразии или индивидуальности в характере каждого элемента. Потому-то и можно думать, что сопоставление, выставленное в таблице, отвечает самой природе дела, и вследствие того необходимо думать, что пай осмия и иридия, насколько они известны в настоящее время, определены недостаточно точно. Это выводится на основании того, что пай никкеля больше пая железа, и палладий, отвечающий никкелю, действительно представляет больший пай, чем рутений, скорее отвечающий железу или марганцу, чем кобальту или никкелю. Но осмий представляет, по ныне известным определениям, больший пай (Os = 199), чем платина, тогда как, судя по выставленному отношению, следует ожидать для осмия меньший пай, чем для платины, а между тем для платины пайный вес определен в 197. На основании такого сравнения между величинами атомного веса и свойствами элементов как в отдельном состоянии, так и, в особенности, в их соединении, необходимо заключить, что пай осмия должен быть меньше пая платины, а потому вероятно, что пай осмия при более точных определениях сделается меньше, чем то принимается ныне, а именно, вероятно, он будет близок к 195 или 196. Можно также думать, что пай платины и золота будет более точными определениями увеличен. В таблице, приложенной в начале этого тома, употреблен пай осмия, уже перемененный на основании этих соображений.

Что касается до величины атомного веса платиновых металлов (например для Pt = 197, а не $^1/_2$ или $^1/_3$ этого или вдвое более и т. п.), то он находится с положительностью на основании тех соединений, которые образуют эти элементы (так для осмия известны $OsCl^2$, $OsCl^3$, $OsCl^4$, OsK^2O^4, OsO^4, — если изменить пай, то эти простые формулы превратились бы в более сложные), и на основании того соответствия, какое существует между ними и металлами железного ряда, а также и на основании определения плотности паров OsO^4, найденной Девиллем, и, что всего важнее, на основании определения теплоемкости платиновых металлов (Реньо и Бунзен). Так, теплоемкость рутения равна 0.061, что дает при помножении ее на атомный вес рутения (104) произведение 6.3, такое же, как и для других элементов (стр. 106). Для других платиновых металлов теплоемкость равна следующим величинам: Rh = 0.058, Pd = 0.059, Os = 0.031, Ir = 0.039 и Pt = 0.033. Эти числа, помноженные на принимаемые атомные веса этих элементов, дают произведение, равное 6.3—6.5, т. е. такое же, как и для всех остальных элементов.

Платина получена в первый раз в прошлом столетии из Бразилии, где она называлась серебрецом (platinum). Уатсон в половине прошлого столетия характеризовал платину как отдельный, самостоятельный металл. В 1803 г. Волластон открыл в платине палладий и родий, и около того же времени Теннант отличил в ней иридий и осмий. Казанский профессор Клаус, в 40-х годах исследовавший платиновые металлы, открыл в них рутений, и ему обязана наука многими важными открытиями в истории платиновых металлов, так, например, указанием замечательного сходства между рядами Pd — Rh — Ru и Pt — Ir — Os.

Переработка платиновой руды ведется (на заводах, а у нас отчасти на монетном дворе) преимущественно для добывания самой платины и ее сплавов с иридием и родием, потому что эти металлы представляют наибольшее сопротивление действию химических реагентов и высокой температуры из всех ковких и вязких металлов, а потому из них выделывают сосуды, назначаемые для химических целей в лабораториях и на заводах. Так, в платиновых ретортах перегоняют серную кислоту, в платиновых тиглях и на платиновых пластинках плавят, прокаливают и испаряют в лабораториях многие вещества. В чашках, сделанных из иридистой платины, растворяют золото и многие другие вещества, потому что платиново-иридиевые сплавы даже мало подвергаются действию царской водки. Весьма важное свойство платиновых металлов состоит в том, что они не плавятся в жару печей и только разве палладий несколько более плавок. Более размягчаются в жару и становятся ковкими в особенности платина и палладий, они обладают даже довольно значительною мягкостью, а потому частицы их при ковке свариваются, чем и воспользовались первоначально, когда не умели плавить эти металлы в пламени гремучего газа. Дело в том, что первоначально платина не имела применения в практике, вследствие того именно, что ее не умели превращать в сплошной вид, так как она не плавится в горнах. Будучи растворена в царской водке и потом выделена из раствора прокаливанием или действием восстановителей, платина образует порошкообразную массу, известную под названием губчатой платины, или платиновой черни. Если такой порошок платины при накаливании сжимать или в цилиндре сковывать, то зерна спекаются, сковываются и образуют сплошной, конечно не вполне еще однородный металл. Этим путем платина первоначально и перерабатывалась и даже до сих пор отчасти перерабатывается. Так выделывалась некогда употреблявшаяся у нас платиновая монета. Сенклер Девилль в 50-х годах в первый раз в значительных количествах **сплавил платину,** употребляя для того особые печки, сделанные в виде маленькой отражательной печи, составленной из двух кусков извести, не способной изменяться в жару. В эту печь или, правильнее сказать, в углубление, сделанное в куске извести, вводится платина и проделываются два отверстия: чрез одно, верхнее или боковое, вводится рожок, проводящий гремучий газ или смесь кислорода и светильного газа, а чрез другое отверстие выходят продукты горения и уносятся при этом некоторые подмеси, более летучие, чем платина, в особенности окислен-

ные соединения осмия и рутения и палладий, сравнительно легко улетучивающиеся в жару. Таким образом платина превращена в сплошной металлический вид посредством плавления, и это применяется ныне часто в технике для плавки довольно значительных масс, около пуда весом. Это изменило техническую обработку платины в значительной мере. В особенности легка добыча из чистых платиновых руд иридистого и родистого сплавов платины, потому что достаточно сплавить платиновую руду, чтобы из нее выгорело большое количество осмия и чтобы масса сплавлялась в однородный, способный коваться сплав, находящий применение в практике. Рутения же очень немного в рудах платины.

Если при этой плавке будет прибавлен свинец, то он растворит платину, потому что способен с нею образовать весьма характерный сплав, содержащий пайные отношения между платиной и свинцом. Если такой сплав оставить во влажном воздухе, то свинец в присутствии воды и угольной кислоты дает угольную соль (белила), а свинцовоплатиновый сплав остается нетронутым. Белила можно извлечь слабою кислотою, а сплав платины со свинцом состава PtPb остается нетронутым. Подобный сплав со свинцом дают и другие платиновые металлы. Легкоплавкость такого сплава дает возможность отделить платиновые металлы от подмеси горных пород и вообще руд, сопровождающих платиновые металлы, а имея какой-либо сплав свинца и платины и подвергая его окислению в печах, снабженных подстилкою из костяной золы, можно извлечь весь свинец, потому что этот последний металл окисляется и дает легкоплавкий окисел, тогда как платиновые металлы к этому не способны. Остаток свинцовых окислов всасывается пористою массою костяной золы. Этим путем получается несплавленная масса платины, которая потом, при сплавлении в известковой печи гремучим газом, дает однородный металл.

Если желают получить чистую платину, то необходимо прибегнуть к растворению полученного металла или прямо руды царской водкой. В царской водке растворяется из платиновых руд большинство платиновых металлов и остается нетронутым только осмистый иридий.[1] Раствор заключает платиновые металлы в форме RCl^4 и в низших формах охлорения, потому что некоторые платиновые металлы, например палладий и родий, образуют столь непрочные хлористые соединения состава RX^4, что они даже при простом разбавлении водою разлагаются уже отчасти и переходят в более постоянные низшие формы соединения, причем хлор выделяется особенно легко, если встречает вещества, на которые действует. В этом отношении платина лучше всех прочих

[1] Для растворения 5 частей руды употребляется 8 частей царской водки, составленной из 1 части азотной кислоты (в 35° Боме) и 3 частей соляной кислоты (в 20° Боме).

своих спутников сопротивляется нагреванию и восстановляющим действиям, т. е. из формы $PtCl^4$ трудно переходит в низшую форму $PtCl^2$. На этом основывается и способ получения более или менее чистой платины. Именно к полученному раствору царской водки прибавляют или извести, или едкого натра. В том и другом случае реакция не доводится до резкой щелочной, а только до насыщения и разве до маленького только избытка щелочи. Конечно лучше, если предварительно раствор был испарен и слабо нагрет, чтобы выделить избыток кислот и нагреванием уже перевести отчасти высшую форму окисления платиновых спутников в низшую. Прибавленная щелочь производит это окончательно, потому что хлор, заключающийся в формах RX^4, действует на щелочь как свободный хлор, переводя щелочь в хлорноватистые соли. Так, например, $PdCl^4$ этим путем переводится в $PdCl^2$ по уравнению $PdCl^4 + 2NaHO = PdCl^2 + NaClNaClO + H^2O$. Точно так же $IrCl^4$ переводится этим путем в $IrCl^3$. Когда такое превращение совершилось, платина остается еще в форме $PtCl^4$.[1] Затем можно пользоваться некоторым различием в свойствах высших и низших форм охлорения платиновых металлов. Так, известь осаждает низшие формы окисления спутников платины, находящиеся в растворе, не действует на $PtCl^4$, и потому прибавка извести в значительном количестве сразу осаждает спутники платины, оставляя самую платину в растворе, которая при этом остается в виде двойной, растворимой платиновой соли $PtCl^4CaCl^2$. Еще лучшие и гораздо полнее отделение совершается при посредстве нашатыря, потому что нашатырь с четыреххлористою платиною дает осадок, не растворимый в воде, желтого цвета $PtCl^42NH^4Cl$, а с низшими формами соединения RCl^3 и RCl^2 нашатырь дает растворимые соли, потому нашатырь осаждает из полученного предыдущим способом раствора только исключительно почти платину. Этими путями и пользуются для получения той платины, которая употребляется для выделки платиновых изделий, потому что, имея платину в растворе в виде двойной известковой соли $PtCaCl^6$, или в виде нерастворимой нашатырной платины $Pt(NH^4)^2Cl^6$, во всяком случае платиновые соединения после высушивания и прокаливания выделяют

[1] Образовавшуюся хлорноватонатровую соль можно разрушить прибавлением небольшого количества спирта, чтобы не иметь затем в растворе окислителя, могущего перевести низшие формы окисления в высшие.

из $PtCl^4$ весь хлор и оставляют порошкообразную металлическую платину, которую или сжиманием и кованьем или сплавлением можно превратить в сплошной металл.

Но этими путями особенно же известью не получается химически чистая платина. Она содержит некоторое количество иридия и палладия, а также и других платиновых металлов. Для очищения ее вновь растворяют в царской водке, и такой раствор испаряют до начала выделения хлора. При этом весь палладий и иридий переходят уже большею частью в низшие формы окисления, не осаждаемые нашатырем или хлористым калием. Осадок еще может содержать некоторое количество иридия, труднее переходящего из $IrCl^4$ в $IrCl^3$, но в нем уже не содержится палладия, потому что этот последний очень легко теряет свой хлор и переходит в $PdCl^2$, дающий с KCl легко растворимую соль. Осадок, содержащий малую подмесь иридия, нагревают в смеси с содою в тигле, и масса разлагается так, что платина получается в металлическом состоянии, а иридий в виде окиси. Если взять хлористый калий, то остаток от прокаливания промывают водою и потом обрабатывают царской водкой. Окись иридия остается нерастворенною, а платина легко переходит в раствор. Нужно употреблять только холодную и разбавленную водою царскую водку. Тогда в растворе будет содержаться уже чистая $PtCl^4$, составляющая исходный пункт для получения всех платиновых соединений. Если разложение едким натром раствора в царской водке было произведено тщательно, то может быть и прямо получена чистая платина.

Из сказанного выше понятно, что платиновые спутники, вместе с содержанием некоторого количества платины будут получены преимущественно в виде двух веществ: во-первых, в виде **нерастворимого** в царской водке платинового **остатка**, содержащего преимущественно осмистый иридий, во-вторых, в виде растворов, не осаждаемых нашатырем, или в виде осадка, полученного от извести. Этот известковый осадок обрабатывают серной кислотой и раствор осаждают нашатырем (причем остатки платины осаждаются). Остальные металлы выделяют из раствора железом. В этих **остатках, осаждаемых железом из растворов**, содержится преимущественно палладий, родий и иридий и еще некоторое количество платины. Эти два рода платиновых остатков и служат для получения спутников платины. 100 частей руды дают обыкновенно около 70 частей чистой платины.

Металлическая **платина** в сплавленном состоянии представляет удельный вес 21.1, серого цвета, мягче железа, но тверже меди, весьма тягуча, отчего дает легко и проволоку, и тонкие листы, и ковка. В том состоянии, в котором она получается при прокаливании из своих соединений, она образует губчатую массу, называемую платиновою губкою, или губчатою платиною, или в виде порошка (платиновая

чернь), во всяком случае обладающую серым цветом, почти не блестящую и характеризующуюся известною уже нам способностью сгущать кислород и другие газы. Платина ни при какой температуре не соединяется с кислородом и даже трудно соединяется с галоидами. На нее не действуют HCl, HF, HNO^3, H^2SO^4, так же как и смесь плавиковой и азотной кислот. Царская водка и всякие жидкости, содержащие или могущие развить хлор, а также бром, растворяют платину. Щелочи при накаливании разлагают платину и в этом отношении особенно замечательно действие окиси (безводной и на воздухе, когда она отчасти переходит в перекись) лития, и такое действие основывается на способности образующейся окиси платины соединяться со щелочными основаниями, так как платиновая окись PtO^2 имеет, хотя слабо развитый, кислотный характер. Сера, фосфор, мышьяк, кремний при накаливании действуют на платину более или менее быстро. Из металлов многие с нею дают сплав. Все это основывается на способности платины соединяться с этими веществами, — так фосфор образует PtP^2. Даже уголь соединяется с платиною при накаливании и потому углеродистые вещества не могут быть подвергаемы сильному и продолжительному накаливанию в платиновых сосудах.[1] Оттого-то в коптящем пламени платиновый тигель скоро становится с поверхности матовым. Платина сплавляется также с цинком, оловом, медью, золотом и серебром. Ртуть хотя и не растворяет непосредственно платины, но с губчатой платиной в присутствии амальгамы натрия происходит раствор или платиновая амальгама, получающаяся также и действием амальгамы натрия на раствор хлористой платины; употребляется для физических опытов.

Чтобы устранить действие угля на платину, при необходимости продолжительного и сильного накаливания, платиновый тигель помещается в другой, глиняный тигель и пространство между обоими тиглями набивается магнезией, потому что магнезия не действует ни при какой температуре на платину. Необходимо заметить, что платина, сплавленная с серебром или в виде амальгамы, растворяется уже в азотной кислоте, и в этом отношении платина отличается от золота, так что есть возможность, сплавив золото с серебром, узнать присутствие в золоте платины, — при действии на полученный сплав азотной кислоты, потому что азотная кислота, даже на золото, сплавленное с серебром, не действует. Понятно, что окиси, могущие легко восстановиться в металлы, могут во многих обстоятельствах действовать на платиновые сосуды при посредстве восстановляющегося металла. Все это необходимо иметь

[1] Здесь не мешает заметить, что Шютценбергер получил летучее соединение платины с окисью углерода.

в виду при употреблении платиновых сосудов в химических работах. В платиновых сосудах нельзя накаливать ни сернистых, ни фосфористых, ни многих легко восстановляемых металлических соединений, так же как и веществ щелочных, например едкого кали или едкого натра и даже азотнощелочных солей. Платина, преимущественно, легко сопротивляется именно действию кислот, а не щелочей, и для сплавления щелочных соединений лучше употреблять серебряные сосуды, потому что серебро отлично-хорошо сопротивляется действию щелочей.

Влияние размельченной платины на многие газообразные вещества уже знакомо нам из тома [XIII]. Для этой цели лучше всего служит, так называемая платиновая чернь, образующая черный, как уголь, порошок, остающийся при действии серной кислоты на сплав цинка с платиною, или осаждающийся при действии металлического цинка на разбавленный раствор платины. Во всяком случае измельченная платина сгущает тем сильнее и скорее газы, чем более она раздроблена или пориста. Сгущение это в особенности весьма значительно по отношению к кислороду, потому-то губчатая платина и действует своим присутствием на смесь, содержащую кислород, переводя последний в сгущенное и потому энергически действующее состояние. Оттого в присутствии платины SO^2, H, C^2H^6O (спирт) и многие органические вещества легко окисляются кислородом воздуха, хотя непосредственно с ним и не соединяются. Сгущение кислорода простирается до нескольких сот объемов по отношению к 1 объему платины, и таким окислительным свойством пользуются не только в химических лабораториях, но даже и в технике. В особенности для этой цели полезен уголь, пропитанный раствором хлористой платины и потом прокаленный, потому что на нем тогда остается мелко раздробленная платина. Такой уголь содействует очень хорошо окислению спирта в уксус и многим другим формам окисления. Платина сгущает немного водорода, а именно не более 5—6 своих объемов. Тем не менее, вследствие подобного сгущения, конечно, и происходит та проницательность платины водородом при возвышенных температурах, о которой было упомянуто на стр. 216 тома [XIII].

Было уже упомянуто о том, что **платиновые соединения** бывают **двух родов**: PtX^4 и PtX^2. Первые происходят при избытке галоида на холоду, а вторые чрез нагревание или распадение первых: исходным пунктом служит **четыреххлористая, или хлорная платина** $PtCl^4$ (называется также нередко и просто хлористою платиною, но $PtCl^2$ скорее должна быть названа хлористою платиною, а $PtCl^4$ — хлорною платиною, в отличие от нее). Четыреххлористая платина получается при испарении растворов платины в царской водке. Эти растворы кристаллизуются на холоду и в эксикаторе в виде красно-бурых расплывчатых кристаллов, содержащих соляную кислоту $PtCl^42HCl6H^2O$. При слабом нагревании этих кристаллов или при испарении раствора досуха происходит выделение соляной кислоты и образуется красно-бурая расплывчатая масса, растворяющаяся в воде в жидкость желто-красного цвета, при охлаждении выделяющая кристаллы $PtCl^48H^2O$. Образование этих последних и соотношение с составом вышеупомянутого

хлористоводородного соединения прямо показывает, что тип этих солей один и тот же. Вся разница в том, что на место $2HCl$ здесь стали $2H^2O$. Эта склонность к образованию подобных высших кристаллических соединений проходит чрез все платиновые соединения и должна быть принята во внимание при объяснении свойств платины и образования сложных ее соединений. Слабые растворы хлористой платины имеют желтый цвет и восстановляются вполне водородом. Сернистый газ и многие восстановители первоначально переводят платину в низшие формы окисления, а именно, образуют $PtCl^2$; Та способность, которая выразилась в четыреххлористой платине при ее соединении с кристаллизационною водою и с HCl, проявляется весьма резко и ясно в знакомом уже нам свойстве хлористой платины давать осадки с солями калия, аммония, рубидия и т. п. Вообще $PtCl^4$ дает легко двойные соли $R^2PtCl^6 = PtCl^4 + 2RCl$, где R есть металл одноатомный, такой же, как калий или натрий. Оттого от прибавления к раствору четыреххлористой платины растворов KCl, NH^4Cl образуются тотчас осадки желтого цвета (от подмеси иридиевых соединений — красного), трудно растворимые в воде и почти вовсе не растворимые в спирте и эфире, а сама $PtCl^4$ растворима в спирте (IrK^3Cl^6 в воде растворима, но не в спирте). Замечательно особенно то, что калиевые соединения здесь, как и во множестве других случаев, выделяются в безводном виде, натровые же, растворимые в воде и спирте, образуют красные кристаллы, содержащие воду. Их состав $Na^2PtCl^66H^2O$ как раз отвечает составу вышеупомянутого хлористоводородного соединения и кристаллического соединения с водою. Необходимо заметить, что соединения с барием $BaPtCl^64H^2O$, со стронцием $SrPtCl^68H^2O$, кальцием, магнием, железом, марганцем, а также и многими другими — растворимы в воде, и это дает возможность выделить калий и аммоний из их соединений посредством хлористой платины, даже в присутствии солей названных металлов. Четырехбромистая платина, равно как и PtJ^4, сходна с $PtCl^4$, но иодистое соединение разлагается еще легче, чем хлористое.

Если к четыреххлористой платине прибавить серной кислоты и раствор испарить, то образуется черная пористая масса, подобная углю, расплывающаяся на воздухе и представляющая состав $Pt(SO^4)^2$. Но эта единственная кислородная соль типа PtX^4 чрезвычайно непрочна. Это зависит от того, что **окись платины**, т. е. окисел того же типа PtO^2, имеет слабый кислотный характер. Это проявляется во множестве случаев. Так, если к крепкому раствору $PtCl^4$ прибавить рас-

твора соды и этот раствор выставить на действие света или испарить досуха, а потом промывать водою, то останется платиновонатровая соль эмпирического состава $Pt^3Na^2O^76H^2O$. Такой состав, будучи рассматриваем в том же смысле, в каком мы изображали соли кремневой, титановой, молибденовой и других кислот, будет представлять состав $PtO(ONa)^22PtO^26H^2O$, т. е. здесь опять повторился тот же самый тип, какой мы видели и в кристаллическом соединении четыреххлористой платины с хлористым натрием или с хлористым водородом, а именно тип PtX^48X^2. Подобное же соединение получается и при посредстве других щелочей. Это будут платиновощелочные соли, где окись платины PtO^2 играет роль кислотной окиси. Если подобное щелочное соединение платины обрабатывать уксусной кислотой, то щелочь переходит к этой последней и остается **гидрат окиси платины** $Pt(OH)^4$ в виде бурой массы, способной при накаливании выделять воду и кислород, причем она разлагается со слабым взрывом. При слабом накаливании этот гидрат сперва теряет воду и дает безводную, очень мало прочную окись PtO^2. К тому же типу относится и сернистая платина PtS^2, выделяющаяся при действии сероводорода на раствор четыреххлористой платины. Влажный осадок способен на воздухе притягивать кислород и тогда превращаться в упомянутую выше соль серной кислоты, растворимую в воде.

Вот те немногие соединения платины, которые относятся к типу PtX^4. Немного известно и соединений типа PtX^2. Исходным пунктом для получения их служит опять-таки хлористое соединение. При накаливании четыреххлористой платины до 230° при постоянном перемешивании выделяется почти половина хлора. Оставшуюся массу промывают водою, извлекают оставшееся четыреххлористое соединение и получают зеленовато-серую или бурую массу не растворимой в воде **двухлористой платины** (или просто хлористой платины) $PtCl^2$. Она растворима в соляной кислоте и тогда дает кислый раствор состава $PtCl^22HCl$. Мы опишем в следующей главе те двойные соли, которые образуются с двухлористою платиной, а теперь упомянем только о том, что $PtCl^2$ при нагревании с едким кали дает черный объемистый порошок гидрата закиси платины $Pt(OH)^2$, не растворимый в воде и при накаливании выделяющий воду и образующий сперва закись платины PtO, а потом кислород и металлическую платину; кипящая щелочь действует на гидрат закиси, как на многие низшие формы окисления, а именно разлагает на металлическую платину и окись.

Описанные выше свойства платины повторяются иногда с большою отчетливостью, иногда с некоторыми оттенками в упомянутых выше спутниках и аналогах этого металла, но, конечно, есть и ясные пункты различия. В отношении к формам соединений должно заметить, что все платиновые металлы дают при некотором избытке хлора или окислителей тела типа RX^4, например RO^2, RCl^4 и т. п., где X однороден. Эта форма есть высшая для платины и палладия, остальные платиновые металлы дают еще, как железо, кислоты типа RX^6 или точнее, $H^2RO^4 = RO^2(HO)^2$ (тип серной кислоты); но они, как и железная или марганцовистая кислота, известны только в форме солей состава K^2RO^4 или $K^2R^2O^7$ (как двухромовая соль). Получаются эти соли так же, как марганцовистая и железная соли, сплавлением окисей и даже самих металлов с селитрою и, еще лучше, с перекисью калия. Такие соли растворимы в воде, легко раскисляются, с кислотами не выделяют кислотных ангидридов, а распадаются (или, как соль железной кислоты), образуя кислород и основную окись (так реагируют иридий и родий, так как они не дают еще высших форм окисления), или переходя в низшую и высшую формы окисления, т. е. реагируя, как соль марганцовистой (или отчасти как азотистой, фосфористой) кислоты. По этой последней форме реагируют осмий и рутений, способные давать **высшие формы окисления** OsO^4 и RuO^4, а потому сущность реакции распадения для них представится равенством: $2OsO^3 = OsO^2 + OsO^4$. Эта последняя форма окисления столь своеобразна, что о ней мы скажем вскоре гораздо подробнее, а теперь пока заметим, что ни Pt—Pd, ни Ir—Rh не дают такой формы окисления. Из того можно бы заключить, что Os—Ru будут элементами, вообще труднее восстановляемыми, чем Pt, но на деле не так. $PtCl^4$ не отдает своего хлора едкому натру, а все прочие металлы из RCl^4 отдают легко $^1/_2$ или $^1/_4$ хлора, причем часть их хлора действует тогда на натр, как свободный хлор; восстановители более энергические при нагревании разлагают еще легче, чем $PtCl^4$, соединения RCl^4 других платиновых металлов (см. ранее). Палладий, хотя дает (с Cl) такие же формы соединения, но восстановление его идет несравненно легче, для иридия — и подавно. $IrCl^4$ действует как окислитель, легко отдает свой хлор множеству веществ, при нагревании его легко отделяет и только при низких температурах хлор и царская водка переводят его в $IrCl^4$. Выделяя хлор, иридий дает легче и чаще весьма прочную не растворимую в воде (но растворимую в KCl, потому что образуется

K^3IrCl^6) $IrCl^3$ (может быть это тело есть $Ir^2Cl^6 = IrCl^2IrCl^4$), чем $IrCl^3$. Эта форма, отвечающая IrX^3, очень прочна и отвечает **основной окиси** Ir^2O^3, подобной окисям Fe^2O^3 и особенно Co^2O^3. Оттого этой форме соответствуют и такие же аммиачные соединения, как окиси кобальта. Хотя иридий и дает кислоту в виде соли $K^2Ir^2O^7$, но отвечающего хлористого соединения $IrCl^6$ он, как и железо, даже как и хром, не дает. Вообще здесь, как и в других элементах, нельзя еще по окисленным формам судить об хлорных. Как нет SCl^6, а только SCl^2, так, хотя есть $IrO^2(RO)^2$, но нет $IrCl^6$, а только $IrCl^4$; но и эта не прочна, подобно SCl^2 легко отдает часть хлора. Из этого ясно, что в иридии в некотором смысле проявляется характер Fe, Cr, Co, — словом, элементов, аналогических сере отчасти по качеству и особенно по количеству образуемых соединений. С иридием в этом отношении очень сходен родий (как Pt с Pd). Он даже, повидимому, вовсе не дает $RhCl^4$, — вероятно, она чрезвычайно легко разлагаема, а $RhCl^3$ очень прочна, как и многие соли вида RhX^2, хотя по общему свойству платиновых элементов и эти соли легко восстановляются жаром и сильными реагентами до металла. Столь же между собою сходны осмий и рутений. Осмий дает при действии сухого хлора $OsCl^4$, но этот последний с водою (или осмий с влажным хлором) дает OsO^4, вероятно по уравнению $3OsCl^4 + 6H^2O = 2OsO + OsO^4 + 6HCl$, хотя большая часть и разлагается тогда на $Os(OH)^4$ и 4HCl, т. е. как хлорангидрид кислоты. Вообще в осмии этот кислотный характер более, чем в Pt, Ir. Выделив хлор, $OsCl^4$ дает непрочную $OsCl^3$ и прочную растворимую соль $OsCl^2$, отвечающую по свойствам и реакциям $PtCl^2$. Таков же по отношению к галоидам рутений. Вот важнейшие для понимания форм соединения факты, относящиеся до платиновых металлов. Их можно представить себе в виде следующего сопоставления.

	Тип RX	Тип RX^2	Тип RX^3	Тип RX^4	Тип RX^6	Тип RX^8
Pt и Pd	Pd^2O, PdH	RCl^2,RO	Не дают	RCl^4,RO^2	Не дают	Не дают
Ir и Rh	Не дают?	Малоизв.	RCl^3,R^2O^3	RCl^4,RO^2	RO(OK)^2	Не дают
Os и Ru	Не дают?	RCl^2,RO	RCl^3,R^2O^3	RCl^4,RO^2	RO(OK)^4	OsO^4,RuO^4

Итак, все платиновые металлы, как и Pt сама, дают по крайней мере две степени окисления и низшие степени более основны, чем высшие. Для каждой пары металлов, т. е. Pt—Pd, Ir—Rh, Os—Ru, высшие формы окисления и охлорения происходят легче, полнее и совершеннее для более тяжелого металла Pt, Ir, Os, чем для легкого Pd, Rh, Ru. Для Pd четыреххлористое соединение $PdCl^4$ очень непрочно,

легко переходит даже при разбавлении раствора в $PdCl^2$, для Rh даже не известно $RhCl^4$ (переходит $RhCl^3$), а для Ru соединение $RuCl^4$ известно только в форме **растворимой** двойной соли K^2RuCl^6, дающей раствор розового цвета, легко выделяет хлор, образуя K^2RuCl^5. Иридий, сплавленный с перекисью калия и селитрою, легко дает иридовокалиевую соль, мало растворимую в воде и развивающую хлор с HCl; родий при действии хлора и щелочи дает, но еще более непрочную, соль родиевой кислоты; осмий в условиях окисления легко дает осмовый ангидрид OsO^4, чего не образует прямо сходный с ним рутений. Но последний также способен дать RuO^4. Для этого сперва готовят растворимую RuK^2O^4, сплавляя Ru с KHO и селитрою или $KClO^3$, а потому при действии кислот разлагаются на RuO^2 и RuO^4. Для осмия соль осмистой кислоты OsO^4K^2 происходит восстановлением OsO^4 в присутствии щелочей. Итак, хотя рутений по своим формам окисления и соединения (в количественном отношении) сходен с осмием, но относительно способности окисляться и давать соль K^2RuO^4 он сходен с иридием, а родий в этом отношении напоминает скорее платину. Значит, палладий труднее всех других платиновых металлов дает высшие формы окисления, а осмий легче, зато палладий легче образует низшие формы окисления (Pd^2O получается из PdO при слабом накаливании, пока отделяется кислород, а PdO образуется из солей PdX^2 при действии щелочей), а потому относительно окисляемости в высшие возможные формы Pd ниже Pt, как Rh ниже Ir, а Ru стоит ниже Os.

Еще немаловажно заметить, для сравнительной характеристики платиновых металлов, что палладий в своих формах соединения PdX^2 дает солеобразные тела довольно большой прочности. Из них **хлористый палладий** образуется при прямом действии Cl^2 или царской водки (не в избытке или в разбавленных растворах) на палладий, образует бурый раствор, который в растворах иодистых металлов дает черный осадок **иодистого палладия** PdJ^2, не растворимого в воде (в этом, как и многих других отношениях Pd сходен с Hg в форме HgX^2), а с раствором HgC^2N^2 — желтовато-белый осадок PdC^2N^2 синеродистого палладия, растворимого в синеродистом калии и дающего другие двойные соли $M^2PdC^4N^4$. Ясность основных или металлических свойств палладия проявляется в том, что он, сравнительно с другими платиновыми металлами, легко растворяется в кислотах, образуя соли PdX^2, следовательно сходен в этом, как и множестве других отношений, с серебром.

Из сказанного понятно, как выделить палладий из платиновых руд. Та часть платиновой руды, которая растворяется в царской водке и которая так или иначе осаждена в соединении с нашатырем или KCl, — не содержит палладия. Он остается в растворе, потому что $PdCl^2$ не осаждается в двойных солях калия и аммония, как и все другие низшие хлористые соединения платиновых металлов. Осаждаются только $RCl^4 2MCl$, а двойные калиевые и аммониевые соли RCl^3 и RCl^2 растворимы в воде. Цинк (и железо) выделяет из не осаждаемого нашатырем раствора все платиновые металлы (а также медь и др). Вот в этих-то осажденных остатках и находится палладий. Если такую смесь металлов обработать слабой царской водкой, то весь Pd будет в растворе в виде $PdCl^2$, вместе с частью $PtCl^4$. При этом Ir, Rh и другие остаются почти нерастворенными, а из смеси $PdCl^2$ и $PtCl^4$ легко осадить платину раствором нашатыря, а при сгущении раствора весь палладий осядет от KJ или HgC^2N^2. Прокаливая PdC^2N^2, получим **металлический палладий**. Он хотя редко, но попадается в самородном виде, имеет вид металла более белого цветом, чем платина, удельный вес 11.8, гораздо легче плавится и гораздо раньше улетучивается, чем Pt, при накаливании отчасти с поверхности окисляется, а при дальнейшем возвышении температуры теряет поглощенный кислород. На воздухе при обыкновенной температуре не тускнеет, не поглощает серы, а потому с выгодою против серебра употребляется для вырезывания делений на кругах астрономических и тому подобных приборов, где необходимо взять белый металл, чтобы тонкие черты были ясно видимы. Самое замечательное свойство палладия, открытое Гремом, состоит в способности его **поглощать** много **водорода**. Накаленный палладий поглощает до 940 объемов водорода или около 0.725% его, что близко подходит к образованию соединения Pd^3H^2 и, вероятно, соответствует образованию **водородистого палладия** PdH. Такое поглощение происходит и при обыкновенной температуре, например, когда Pd служит электродом, на котором выделяется водород. Поглощая водород, палладий на вид не изменяется, остаются все его металлические свойства, только объем увеличивается, примерно, на 10%, т. е. входящий водород раздвигает, разъединяет атомы палладия, а сам сжимается до $^1/_{900}$ своего объема. Такое сдавливание указывает на большую силу химического притяжения, а между тем, при новом накаливании и при уменьшенном давлении этот водород легко и выделяется. При обыкновенной температуре полученное соединение не разрушается, но

на воздухе металл раскаляется, потому что водород горит на счет кислорода воздуха. Поглощенный палладием водород действует и на многие растворы восстановительно, — словом, все признаки указывают на образование здесь определенного соединения и в то же время сжатого физически газа — пример один из лучших той связи химических и физических процессов, на какую мы много раз указывали. Напомним еще раз, что другие металлы VIII группы, даже медь, способны соединяться с водородом подобно палладию и платине. Проходимость или проницаемость железных и платиновых трубок водородом ([т. XIII] стр. 217 и др.) основывается, конечно, на образовании подобных же соединений, потому что палладий наиболее проницаем.

Родий выделяется из остатков от обработки самородной платины обыкновенно вместе с иридием, потому что палладий легко отделяется от них (см. ранее), рутения с ними мало, а осмий, во всяком случае, легко выделяем, как это мы вскоре увидим; смесь их, остающаяся (стр. 800) не растворенною в слабой царской водке, растворяется в хлорной воде или при действии Cl на смесь металлов и NaCl. В обоих случаях оба переходят в раствор. Их можно разделить многими способами. Во всяком случае родий при этом получается (если только было нагревание) в виде $RhCl^3$, а иридий в виде $IrCl^3$. Оба с NaCl дают двойную соль, растворимую в воде, но соль иридия растворяется отчасти и в спирте, а соль родия в спирте не растворима. Смесь хлористых металлов при действии слабой царской водки дает $IrCl^4$, а родий остается в виде $RhCl^3$ и тогда нашатырь осаждает иридий в виде $Ir(NH^4)^2Cl^6$, а при испарении розового раствора и родий дает кристаллическую соль $Rh(NH^4)^3Cl^6$. Родий и его разные степени окисления растворяются при сплавлении с двусернокалиевой солью и дают тогда двойную растворимую в воде сернокислую соль (а иридий не изменяется), что весьма характерно для этого металла, представляющего по своим свойствам много сходного с железными металлами. При сплавлении с KHO и $KClO^3$ он, как и иридий, окисляется, но в раствор потом не переходит, чем отличается от рутения. Этим пользуются для отделения Rh, Ru, Ir. Во всяком случае родий постоянно в обычных условиях дает соли вида RX^3, а не каких-либо других форм и то особенно важно заметить, что по этому типу известны соли не только галоидные, но и кислородные, что редкость для платиновых металлов. $RhCl^3$ известна в нерастворимой безводной форме и в растворимом виде и тогда дает легко двойные соли и соединения с кри-

сталлизационною водою [1] и тогда при растворении дает розовые растворы. В этом виде легко дает двойные соли двух типов RhM^3Cl^6 и RhM^2Cl^5, например $K^3RhCl^6 3H^2O$ и $K^2RhCl^5H^2O$. Соли первого рода (по крайней мере соль аммония) при кипячении растворов дают соли второго рода. Если к красному раствору $RhCl^3$ прибавить крепкого KHO и кипятить, то оседает гидрат окиси $Rh(OH)^3$ в виде черного осадка, но если раствор KHO прибавлять понемногу, то выделяется желтый осадок, содержащий более воды (и часть щелочи).[2] Этот желтый гидрат окиси родия при растворении в кислотах дает желтый раствор, который только при кипячении становится вновь розовым. Очевидно, что здесь происходят некоторые, еще мало нам известные изменения, подобные переменам, знакомым нам для солей окиси хрома. И то еще замечательно здесь, что черный гидрат, как и многие другие окисленные соединения платиновых металлов, не растворяется в обыкновенных кислородных кислотах, а желтый легко растворим и дает желтые растворы, выделяющие плохо кристаллизующиеся соли. Прокаливая окисленные и другие соединения родия в водороде, легко получить этот металл, удельный вес 12.1, — ничем особо не характерный, сходный с платиною, но чистый; в кислотах не растворим, если же с Pt, Sn и другими, — то растворяется.

Заметим еще здесь, что в форме RX^3 соли родия и иридия дают с сернистощелочными солями мало растворимые осадки сернистых двойных солей состава $R(SO^3Na)^3 3H^2O$, что позволяет выделить эти металлы из раствора, а также и разделить между собою, потому что смесь таких солей Rh, Ir при действии крепкой серной кислоты дает растворимую серноиридиевую соль и оставляет красную нерастворимую двойную соль родия и натрия. Необходимо заметить еще, что окиси Ir^2O^3 и Rh^2O^3 сравнительно прочны и очень часто образуются. Так, **полуторная окись иридия** Ir^2O^3 получается при накаливании $IrCl^3$ и его соединений с Na^2CO^3 и обработке полученного сплава водою. Окись тогда остается в виде черного порошка, способного в сильном жару давать O и Ir, восстановляемого легко водородом, а в кислотах не растворимого, что указывает на слабый основной характер этой окиси, во многом подобной таким окисям, как Co^2O^3, CeO^2, PbO^2 и т. п. Сплавленная с $KHSO^4$, она не растворяется в нем. Не такова, а гораздо более энергична как основание окись Rh^2O^3. Она при сплавлении растворяется в $KHSO^4$.

Из сказанного выше об отделении платины и родия уже понятно, как получаются соединения **иридия**, который соста-

[1] В духе идей, указываемых нами в этом сочинении, можно думать, что нерастворимая форма полимеризована. В $RhCl^3 3KCl$ или $RhCl^3 4H^2O$ хлористый калий или H^2O заменены самим $RhCl^3$.

[2] Щелочь легко извлечь азотною кислотою.

вляет главнейший по массе спутник платины. При описании обработки осмистого иридия мы будем иметь случай еще раз узнать путь извлечения соединений этого металла, нашедшего в последнее время применение в технике в виде своей окиси Ir^2O^3, получающейся из многих соединений иридия при накаливании с содою, восстановляемой легко водородом и не растворимой в кислотах. Она применяется в живописи на фарфоре для получения черных цветов. Сам иридий плавится труднее, чем Pt, сплавленный не разлагает кислот, даже царской водки, тверд, мало ковок, удельный вес 21.1. Порошкообразный растворяется в царской водке, даже окисляется отчасти при накаливании, воспламеняет водород, словом, тогда очень сходен с Pt. При избытке хлора и без нагревания он дает $IrCl^4$, но он уже при 50° начинает выделять хлор, в виде же двойных солей постояннее, но и они с серною кислотою дают $IrCl^3$, не растворимый тогда в воде, но могущий получаться подобно $RhCl^3$ и в растворе. Для этого IrR^2Cl^6 кипятят с KHO, образуется голубой осадок $Ir(OH)^4$, который растворим в HCl и дает голубой раствор $IrCl^4$, который при кипячении дает обыкновенный бурый раствор того же вещества. Голубой раствор от H^2S дает в растворе $IrCl^3$, который при испарении выделяется в соединении с $4H^2O$.

Нам остается познакомиться с двумя остальными спутниками платины — рутением и осмием, важнейшее свойство и существенное отличие которых состоит в том, что они даже при накаливании на воздухе окисляются, и в том, что они способны давать **летучие** и пахучие (как J или N^2O^3) окислы вида RuO^4 и OsO^4. Оба суть тела твердые, перегоняются весьма легко, около 100°, первый желтого цвета, второй бесцветен.

Их называют **рутеновым и осмовым ангидридами,** хотя водяной их раствор (растворяются в воде оба медленно) не обладает кислою реакцией, хотя они не вытесняют даже CO^2 из K^2CO^3, хотя кристаллических солей с основаниями они не дают, хотя щелочные их растворы при кипячении отчасти выделяют ангидриды (это избыток воды разлагает соль). Эти признаки, свойственные им, заставляют многих отрицать в них кислотный характер, но с этим согласиться нельзя, потому что энергического характера нельзя и ожидать в соединениях платиновых металлов, а слабый кислотный характер ангидрида может, конечно, быть и менее развит, чем в CO^2, — ведь ее свойствами не исчерпываются еще все достоинства кислотного ангидрида. Таков и Cl^2O. Чтобы

доказать существование ангидридного характера, например, в осмовом ангидриде, достаточно знать, что он очень летуч, при нагревании из воды улетучивается, а из щелочного раствора очень мало; водяные растворы и сам OsO^4 имеют характерный удушливый запах, напоминающий иод, пары разъедают глаза и дыхательные органы, а щелочные растворы запаха не имеют, паров не выделяют. Очевидно, что соединение происходит, но мало энергическое. Уже эти одни свойства заставляют обратить внимание на осмовый и рутеновый ангидриды, а если к тому прибавить, 1) что встречающаяся в них форма RO^4 есть единственная столь высокая форма окисления, что эта форма окисления летуча и соответствует столь же (если еще не более) трудноплавким элементам, как Pt, Ir, 2) что она соответствует и частичному, судя по плотности паров, весу этих тел, 3) что при своей летучести она весьма легко раскисляется в нелетучие, низшие формы окисления, 4) и что в этой форме удобнее и легче всего отличаются и выделяются родий, а особенно и постоянно, осмий, — если все это прибавить к характеристике OsO^4 и RuO^4, то понятен тот великий интерес, который эти окислы должны возбуждать в химиках, и только редкость и дороговизна (но не ядовитость паров, от которой при устройстве тяг всегда можно предохраниться) этих веществ оправдывают недостаточность и неполноту их изучения. Теннант и Вокелен открыли эту форму, Берцелиус, Велер, Фритцше и Струве, Девилль, а особенно Клаус содействовали её изучению, но все-таки многие вопросы, относящиеся к ней, еще далеко не решены. Важнейшие из добытых данных, однако, совершенно достоверны.

Относительно этой формы окисления RO^4 прежде всего должно заметить, что она высшая из известных форм. Сопоставляя элементы в группы, как это сделано в таблице, приложенной в начале этого тома, мы видим, что по порядку распределения элементов следует, чтобы в элементах VIII группы выразилась высшая форма окисления и притом именно состава RO^4. Ни в Ir, ни в Pt ее нет, а дойдя в Os до наивысшей формы окисления, в элементах опять убывает способность давать высшие формы. Для Ir даже форма RO^3 непрочна (она, впрочем, почти не исследована), для Pt форма RO^2 есть высшая, в Au, следующем за платиной, существует форма AuO, но в то же время есть и формы R^2O и R^2O^3. С этих пор опять начинает правильно возрастать эта способность. Одно несомненно здесь: правильное и постепенное изменение в величине атомного веса влечет за собою (см. таблицу) правильное и постепенное изменение как в качественной, так и в количественной способности элементов к соединениям и притом здесь есть периодическая повторяемость и качественных и количественных признаков, согласная с постепенным

возрастанием атомного веса. Это есть вывод всех сличений, сделанных в этом отношении,[1] и это открывает, по нашему мнению, новую точку зрения на элементы, хотя при всей видимой простоте дела, ныне еще и нет возможности утвердить какую-либо гипотезу, достаточно объясняющую этот закон периодичности. Не вдаваясь в эту область, я только выставлю здесь закономность, управляющую всей совокупностью сведений об элементах и ставящую их сравнительное изучение на почву точного обобщения, потому что исходным пунктом в этом случае служит, несомненно, наблюдаемая и подлежащая точному изучению величина, называемая атомным весом. Легко предположить, но ныне пока нет еще возможности доказать и может быть это вовсе даже неверно, и во всяком случае подлежит еще большому сомнению (стр. 245), что атомы простых тел суть сложные существа, образованные сложением некоторых еще меньших частей (ультиматов), что называемое нами неделимым (атом) — неделимо только обычными химическими силами, как частицы не делимы в обычных условиях физическими силами, однако, несмотря на шаткость и произвольность такого предположения,[2] к нему невольно склоняется ум при знакомстве с химией. Оттого такое учение повторяется в разных формах уже давно и выставленная мной периодическая зависимость между свойствами и весом, повидимому, подтверждает такое предчувствие, если можно так выразиться, столь свойственное химикам. При этом объясняется и тот факт, что в большей части случаев энергия уменьшается с возрастанием атомного веса, как будто получается из ультиматных частей очень сложная группа, не склонная уже к подвижности, что можно уподобить различию в реакциях (конечно до начала распадения) таких полимерных форм, как $C^{16}H^{32}$ по сравнению с C^2H^4 и т. п. Обе последние формы одного состава, обе соединяются с Cl^2, но в первом теле энергия мала. Так и в тяжелоатомных платиновых металлах она мала.[3] Самым же таинственным пока явлением для нас представляется периодичность, о которой говорено выше, и пока причина ее не будет удовлетворительно, хотя и гипотетически, объяснена, все-таки вопрос не уяснится. Мне кажется, что объяснение возможно только в смысле динамического представления, могущего и долженствующего прежде всего разъяснить самое понятие о весе. Только при ясном представлении об весе есть возможность на основании атомных весов построить гипотезу о природе элементов, но этот совершенно еще нетронутый предмет не должен еще увлекать нас в такой точной науке, как химия, потому что еще не настало (хотя, по моему мнению, и не далеко) то время, когда представление о причине веса и притяжении станет нам настолько же понятно, как и представление о причине света.

Возвращаясь к форме RO^4, обратим внимание на то, что RH^4 есть высшая из известных форм соединений водорода, что высшие формы

---

[1] См. статьи мои в журнале Русского Химического общества [за] 1869, 1870 и 1871 гг.

[2] Ведущего свое начало из сравнения мировых форм. Сравнивается частица с солнечною системою, радикал или цельная присоединяющаяся частица с планетою и ее спутниками, солнце с многоатомным элементом, связующим всю совокупность тел, атом с отдельным небесным светилом, спутником, планетою солнцем. Но состав этих светил, судя по всему, что знаем, одинаков. Форма материи здесь одна и та же, т. е. эти неделимые делимы еще множеством путей. Таковы же и атомы.

[3] Но в ряде щелочных металлов и других она с возрастанием атома увеличивается, а потому такие обобщения и нельзя считать в действительности строгими.

кислотных гидратов содержат: SiH^4O^4, PH^3O^4, SH^2O^4, $ClHO^4$, все по 4 ная кислорода, а потому в этом числе есть, повидимому, предел для простейших форм соединений водорода и кислорода. На несколько атомов элемента или элементов может заключаться и более чем O^4, H^4, но на 1 атом в частице никогда не содержится. Таким образом простейшие виды соединений водорода и кислорода исчерпываются сопоставлением: RH^4, RH^3, RH^2, RH, RO, RO^2, RO^3, RO^4. Крайние примеры RH^4 и RO^4, заметим, встречаются только для тел таких, как C, Si, Os, Ru, дающих и с хлором соединения RCl^4. Такое численное сличение не согласно с обычною формою сличения, потому что существует эквивалентность между $H^2 — Cl^2 — O$, а не между H — Cl — O, но оно достойно примечания по своей простоте. Сличение или сопоставление RH^4 с RO^4 требуется не только тем, что в этих крайних формах существуют тела наименее прочные (сравним SiH^4, PH^3, SH^2, ClH или RuO^4, MoO^3, ZrO^2, SrO), легко отдающие часть или даже весь свой O или H, соединенный с ними, но еще и тем, что из всех элементов те, которые дают формы RH^4 и RO^4, суть наиболее физически сходные, наименее деятельны в свободном виде, имеющие весьма малый атомный объем (C = 4—5, Si = 11, Rh = 9, Os = 9.5), а еще и потому, что эквивалентность O и H^2 отвечает одной H^2O, а соответствие H и O другой H^2O^2 форме соединений водорода с кислородом.

Относительно плотности пара осмового ангидрида известны определения Девилля, который нашел ее равной 8.88 по отношению к воздуху, т. е. по отношению к водороду она равна 128, а потому вес частицы должен быть близок к 256. формула OsO^4 соответствует частичному весу около 262, а плотности около 131.

Здесь не следует упустить, что низшие окислы осмия, рутения, а равно и других элементов платинового ряда не летучи, а в других случаях явление иное. Сравнивая $SO^2 — SO^3$, $As^2O^3 — As^2O^5$, $P^2O^3 — P^2O^5$, $CO — CO^2$ и т. п., видим явление обратное: высший окисел менее летуч, чем низший. Здесь есть и летучие элементы S, As, P и нелетучие, как C, а потому нельзя объяснить такое явление чем-либо иным, как увеличением веса частицы, производящим труднейший разрыв частей при образовании высшей формы соединения. Для осмия все окислы, кроме высшего, не летучи, из чего должно думать, что эта высшая форма составлена проще низших. Может быть, OsO^2 относится к OsO^4 так, как C^2H^4 к CH^4, т. е., может быть, низший окисел есть Os^2O^4 или представляет еще высшую полимерность, и тогда будет понятно, что, имея большой частичный вес, низшие окислы менее летучи, чем высший, подобно тому, как это видим между N^2O и NO.

OsO^4 раскисляется очень легко и множеством способов. Органические вещества он окрашивает в черные цвета от восстановления (отчего употребляется при исследовании под микроскопом растительных и животных, особенно нервных препаратов), хотя в водороде и можно перегонять осмовый ангидрид, но при слабом накаливании смеси H и OsO^4 совершается уже восстановление, оттого в пламени совершается восстановление. Если осмий поместить в пламя, то он окисляется, дает пары OsO^4, они восстановляются, и пламя ярко светит. С накаленным углем OsO^4 вспыхивает, как селитра. Zn, даже Hg, Ag восстановляют осмовый ангидрид из водяных растворов до низших окислов или до металла. Такие восстановители, как H^2S, $FeSO^4$, SO^2, спирт и т. п., производят это очень легко. Во всех этих отношениях рутеновый ангидрид заметно прочнее осмового, и это тем характернее, что OsO^4 образуется несравненно легче, чем RuO^4. Продукты восстановления в разных обстоятельствах, повидимому, иные, но это хорошо не исследовано. Известно

только, что щелочные растворы OsO^4 от прибавки малого количества восстановителей окрашиваются и дают соли осмистой кислоты M^2OsO^4, чем и пользуются для их получения.

Первоначальным продуктом для получения рутеновых и осмовых соединений служит или осмистый иридий (в нем преобладает от IrOs до $IrOs^4$, удельный вес от 16 до 21), встречающийся в платиновых рудах (отличается кристаллическим сложением, твердостью и нерастворимостью в царской водке от зерен платины), или те нерастворимые остатки, которые получаются, как видели выше, при обработке платины царскою водкою. В этих материалах преобладает осмий, его иногда до 30—40%, рутения редко более 1—5%. Так как обработка царскою водкою здесь уже невозможна, то ее ведут многими другими путями. Нередко металл предварительно измельчают, чтобы сделать его доступным для реагентов, и тогда из него очень легко образуется осмовый ангидрид. Для этого сплавляют[1] зерна металла или с цинком, или со свинцом и потом прибавленный металл извлекают слабою азотною кислотою или Zn заставляют улетучиваться, во всяком случае остающаяся масса хрупка и измельчается легко. Впрочем, нередко зерна и без предварительной обработки можно измельчать, и есть возможность обойтись без измельчения. В этом случае служат способы Фрицше и Струве или Фреми. По первому (в железном тигле) плавят едкое кали с бертолетовой солью и прибавляют осмистого иридия, тогда при начале выделения кислорода масса действует на металл, и тогда реакция продолжается сама собой. Облитый водой темный продукт дает в растворе осмий и рутений в виде растворимых солей R^2OsO^4 и R^2RuO^4, а в остатке получается смесь окислов иридия (отчасти Os, Rh, Ru) неизменившихся зерен металла, с которым можно произвести ту же операцию еще раз, и этим путем Ir отделяется легко от Os и Ru. Бертолетова соль может быть заменена селитрою.

По способу Фреми прямо нагревают куски OsIr в струе воздуха или кислорода, причем получается прямо очень летучий осмовый ангидрид, который собирается в хорошо охлаждаемом приемнике, а рутений тогда дает кристаллический возгон RuO^2, который, однако, очень мало летуч (улетучивается вместе с OsO^4), а потому остается в более холодных частях трубки, летучий же RuO^4 при этом не происходит, иридий же и прочие не окисляются или дают нелетучие продукты. Прием этот прост и сразу дает и сухой, чистый OsO^4 в приемнике и RuO^2 в возгоне. Воздух, проходящий чрез трубку, должен быть предварительно пропущен чрез серную кислоту не только для сушения, но и для удаления органической, восстановляющей пыли. Пары OsO^4 надо сильно охлаждать, а под конец пропускать чрез едкое кали.

Третий способ обработки, чаще других употребляемый, предложен Велером и состоит в слабом (чтобы NaCl не плавилась) накаливании тесной смеси осмистого иридия с поваренною солью в струе *влажного* (т. е. не высушиваемого) хлора. Тогда металлы дают соединения с Cl и NaCl, а Os, образовав $OsCl^4$, с влагою дает пары OsO^4, которые и сгущают. Рутений при этой, как и при других операциях, не дает прямо RuO^4 и всегда извлекается в виде растворимой рутенистой соли K^2RuO^4, получаемой сплавлением с KHO, $KClO^3$, KNO^3. Если, например, в данной смеси хлористых металлов есть осмий, то его предварительно удаляют, кипятя с азотною кислотою, а не то и осмий дает такую же соль, как

[1] В нерастворимых остатках есть песок и т. п. Для очищения сперва сплавляют с содой.

рутений. Когда оранжевый раствор рутеновой соли K^2RuO^4 смешивать с кислотою, то освобождающаяся рутеновая кислота тотчас разлагается на летучий рутеновый ангидрид и нерастворимую рутеновую окись: $2K^2RuO^4 + 4HNO^3 = RuO^4 + RuO^2 2H^2O + 4KNO^3$. Имея одно из вышеупомянутых соединений рутения или осмия, легко уже получить и все остальные, а восстановлением (металлами, водородом, муравьиною кислотою и др.) и самые металлы.

Рутений и осмий, полученные при прокаливании или восстановлении своих соединений в порошковатом виде, имеют гораздо меньшую плотность, чем в сплавленном, и отличаются в этих формах по способности к реагированию, а плавятся с большим трудом, гораздо труднее платины и иридия, притом рутений все-таки легче, чем осмий. Порошковатый рутений имеет удельный вес 8.5, сплавленный 11.4, осмий в порошке 10.0, полусплавленный, правильнее, спекшийся в пламени гремучего газа, 21.4. Осмий при этом частью улетучивается, его пар горит. Порошок слабо прокаленного осмия весьма легко окисляется на воздухе, а накаленный горит, как трут, образуя прямо пахучий (откуда и самое название, от греческого пахнуть) осмовый ангидрид OsO^4, рутений окисляется, но труднее, образуя окись RuO^2. Сплошные или сильно прокаленные металлы окисляются с трудом, тогда и азотная кислота, и царская водка на них мало действуют, а на раздробленный осмий даже азотная кислота действует, образуя при нагревании пары OsO^4. Окислы состава RO, R^2O^3 и RO^2 (и их гидраты) получены восстановлением из высших окислов (из RO^4 и тому подобных K^2RO^4) и из таких же хлористых соединений, какие дают и другие платиновые металлы, с которыми в этом отношении осмий и рутений очень сходны. Заметим еще, что на Борнео рутений найден в платиновых россыпях в виде лаурита, т. е. Ru^2S^3, в серых октаэдрах, удельный вес 7.0.

Выводы. Платиновые металлы подобны по многим признакам аналогам железа, но встречаются самородными, восстановляются легко, и по свойствам, и по атомному весу распадаются на два ряда: Ru, Rh, Pd = 104—106 и Os, Ir, Pt = 197—199. Ряд Ni—Fe относится к ряду Pd—Ru : Pt—Os так, как Cu : Ag : Au = Cr : Mo : W. Платиновые металлы сопутствуют друг друга в россыпях Урала, Бразилии и пр. Редки.

Удельный вес Ru, Rh, Pd около 10, а Os, Ir, Pt около 21. Только царская водка растворяет руду и то не всю, оставляя осмистый иридий, который при накаливании в O дает летучий OsO^4, и с Cl— хлористые соединения.

Все платиновые металлы дают с хлором RCl^4, но эта форма наиболее прочна только в виде двойных нерастворимых солей аммония и калия K^2RCl^6, и только для одной платины $PtCl^4$ трудно разлагается в растворах, для других легко отдает (при кипячении, а также с NaOH) часть

хлора, образуя $PdCl^2$, $IrCl^3$, $RhCl^3$, $OsCl^3$, $RuCl^3$, которые с KCl осадков не дают, чем пользуются для выделения платины из растворов руды в царской водке.

Pt сходна с Pd, также Ir — с Rh, Os — с Ru. Первые дают RX^2 и RX^4, вторые — RX^2, RX^3, RX^4 и непрочные кислотные RO^3, а Os и Ru кроме того RO^4.

$PtCl^4$ дает кристаллические соединения не только с 2RCl, но и с $2HCl6H^2O$, с $8H^2O$, при нагревании легко теряет Cl^2, образуя не растворимую в воде, но растворяющуюся в HCl двухлористую платину.

Палладий дает легко растворимый $PdCl^2$, осаждаемый KJ и HgC^2N^2.

Галоидным соединениям отвечают окислы и гидраты с слабым основным характером, а в форме RO^2 даже с слабым кислотным характером.

Окислы платиновых металлов трудно дают соли с кислородными кислотами, а легче других окислы Ir^2O^3 и Rh^2O^3, сходные с Fe^2O^3 и Co^2O^3.

Растворы солей типов RX^2, RX^3 и RX^4 красных и желтых цветов; H^2S осаждает их, восстановители, даже водород и жар, легко разлагают.

Металлическая платина употребляется для химических сосудов, палладий — для круговых делений.

Платиновые металлы тугоплавки. Легче плавится Pd, платина только в пламени гремучего газа, Ir и Rh — с трудом, Ru еще труднее, а Os почти не плавится и в гремучем газе.

Порошок всех, а для Pt и особенно для Pd даже и сплошной металл, поглощает газы: Pt — особенно кислород, а Pd — водород. В этом сгущенном виде газы реагируют резко.

Только Os и Ru окисляются прямо кислородом, образуя OsO^4 и RuO^2 и при сплавлении с KHO и $KClO^3$ или KNO^3. В последнем случае происходят растворимые и окрашенные соли, подобные соли железной кислоты K^2RO^4. С кислотами эти соли дают RO^4 и RO^2.

Очень слабые ангидриды RuO^4 и OsO^4 весьма летучи, пахучи, ядовиты, легко восстановляются.

В платиновых металлах заметна большая склонность к образованию, так называемых, двойных солей.

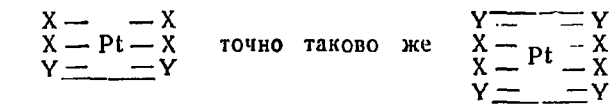
Двадцатая глава

ДВОЙНЫЕ СОЛИ И АММИАЧНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЛАТИНЫ И ЕЕ АНАЛОГОВ

Мы видели, что четыреххлористая платина выделяется из растворов в соединении с хлористым водородом и водою и способна легко давать двойные соли с различными хлористыми металлами. Это указывает на присутствие в платине, после образования $PtCl^4$, еще некоторых сродств, влекущих платиновые соединения типа PtX^4 к образованию новых, более сложных форм. Но, несмотря на то, что $PtCl^4$ соединяется столь легко и удобно с частицами различных других тел, она не может соединяться с хлором, точно так SO^3, хотя соединяется со множеством разных веществ, но не соединяется уже больше с кислородом, или как NH^3 соединяется со множеством веществ, а не соединяется больше с водородом. Тип PtX^4 есть предел галоидных соединений платины. Но этим пределом не исчерпывается способность платины к дальнейшим соединениям ее с иными элементами, только не с галоидами. Притом такие присоединяющиеся вещества входят всегда целыми частицами и, что особенно характерно и поучительно, всегда четным числом таких частиц. К PtX^4 присоединяются или 2, или 4, или 6, или 8 частиц других самостоятельно могущих существовать тел, как это видно даже из примера тех немногих двойных соединений, которые были указаны при описании четыреххлористой платины.

Чтобы объяснить такое парное присоединение частиц (однако не всегда замечаемое) должно, в смысле обыкновенного представления об атомности элементов и о существовании сродств, которыми производится присоединение, представить или то, что у присоединяемой частицы есть только одно сродство, как у H, Cl, K (а это не согласно с обычным присоединением к частицам X^2, а не X^1) или же можно представить, что в присоединяемой частице действуют два сродства, но одно сродство идет

на соединение с платиною, а другое сродство — на соединение с следующею частицею присоединяемого вещества. Точно то же должно сказать и об другой присоединяемой парной частице. Потому каждое присоединение вызывает в дело два новых сродства платины. Если изобразить платину с парным и изменчивым числом сродств Pt=, или =Pt=, или -Pt=, или — Pt — и т. п., а присоединяемую частицу Y= с двумя сродствами, то вот, например, выражение для PtX^42Y, где, например, $Y = H^2O$, или KCl, или NH^3, а именно:



Нам кажется невозможным представить себе, как это предполагают нередко, что присоединяемое вещество становится между платиною и галоидом, т. е. образует цепь $PtX^3(YX)^2$, где Y означает частицы присоединяемого тела, а PtX^4 означает высшее платиновое соединение. Нам кажется невозможным такое представление, потому что оно предполагает во всякой соединяющейся частице присутствие двух сродств. Отчего не допустить тогда одного сродства? Ведь ничто не заставляет допускать в H^2O присутствие и двух сродств. Если можно допустить в H^2O, в ClH присутствие особых, обыкновенно не замечаемых сродств, то отчего же не принять их в платине? Ведь она склонна соединяться, в ней и должно искать причину образования сложных соединений. Вода есть, по понятиям атомного учения, тело насыщенное, в котором все сродства водорода и кислорода удовлетворены H—O—H, и она не обладает уже ни одним сродством, а между тем она присоединяется ко множеству тел. То же должно сказать и о K—Cl и т. п.

Присоединение, по понятиям химиков, строго следующих учению об атомности элементов, состоит в том, что оба тела, действующие в акте соединения, имеют определенное количество свободных сродств и этими сродствами друг друга насыщают; но в воде не допускают присутствия свободного сродства, однако она присоединяется ко множеству веществ. Там, где она образует, так называемые, гидраты, там принимают, что ее элементы разделились как бы надвое, на H и OH, и если в присоединяющем воду теле R=O был кислород, то его предполагают удерживаемым двумя сродствами, которые после присоединения воды и будут придерживать два водяных остатка: $R\begin{matrix}—O—H\\—O—H\end{matrix}$. Таким образом в этом случае оказывается совершенно достаточным тех понятий о сродстве, которые общеприняты. Но когда такое насыщеннсе тело, как $PtCl^4$, или NaCl, или HCl, или NaHO и так далее, соединяется с водою, тогда нельзя уже не признать, в духе учения об атомности элементов, что и в воде и в других насыщенных телах есть еще сродства, которые не приняты во внимание и которыми, по духу этого учения, надо предполагать связанными соединяющиеся частицы. При этом оказывается одинаково разрушающим все представления об атомности элементов — допустить, что есть свободные сродства в воде или в других насыщенных соединениях, или же и в воде, и в этих насыщенных соединениях. Если сделать это последнее, то где же, спрашивается, остановиться в установлении безграничного числа сродств, и если оно в действительности безгранично, то какое же право имеем мы установлять определенные сродства в тех или других случаях? Мы уже рассматривали этот вопрос несколько раз, в особенности в статье о сере и фосфоре и будем не раз возвращаться

к нему в этой главе, потому именно, что считаем этот вопрос существенно важным в химии, потому особенно, что допущение определенного числа сродств у атомов водорода, кислорода и углерода послужило чрезвычайно много для ясности представления о множестве очень сложных случаев соединения углеродистых веществ. Этот-то успех в применимости учения об атомности элементов к наиболее изученным органическим телам и произвел то, что это учение распространяется в большинстве случаев и на все соединения других элементов. По нашему мнению, которое мы несколько раз уже и развивали, из применимости этого учения к соединениям углерода еще нельзя делать заключения о применимости его к соединениям всех других элементов, потому что углерод, как видно из таблицы, приложенной в начале этого тома, и с водородом, и с кислородом одинаково четырехатомен, тогда как сера двуатомна по отношению к водороду и металлам, а также и к хлору, по отношению же к углеводородам по крайней мере четырехатомна, по отношению же к кислороду она даже и шестиатомна; точно так же хлор одноатомен по отношению к водороду и металлам и семиатомен по кислороду. Конечно, если его принять трехатомным по отношению к сере, то соединение SCl^2 будет отвечать SO^3 в качестве учения об атомности, но эту форму, или это видоизменение учения об атомности (как изменчивость свойств атомов) уже никаким образом допустить нельзя, потому что между SO^3 и SCl^2 нет ни малейшего соответствия ни в реакциях, ни в свойствах, а только одно и есть сходство, что SCl^2 не соединяется с хлором и легко выделяет часть хлора, а SO^3 не соединяется с кислородом и во многих случаях выделяет часть его. Вообще, если допустим изменчивую атомность, то нет границы для этой изменчивости, нет общих правил для порядка ее изменчивости. Если принять представление об атомности тел как простое выражение явления замены, то тогда основные понятия о том, что соединения совершаются посредством насыщения сродств соединяющихся между собою атомов, совершенно рушится и от учения об атомности элементов ничего не останется, кроме простого представления о заменах и эквивалентах или о соединениях в кратном отношении. В таком виде это учение окажется только простым пересказом давно установленных научных истин. Учение об атомности элементов резко вредит в понимании неразрывной связи, какая существует между такими соединениями, которые считаются за атомные соединения, и такими, которые считаются за молекулярные. К первым относятся солеобразные соединения, ко вторым — все соединения с кристаллизационною водою, двойные соли и т. д., и, в смысле учения об атомности элементов, последними и их изучением вполне пренебрегают, а между тем над примером платины, железа, кремнезема и целого ряда других тел очевидно, что некоторые из этих сложных, считаемых за особый класс молекулярных соединений характеризуются несравненно большею прочностью и гораздо большею поучительностью в превращениях и реакциях, чем тот класс, так называемых, атомных или подходящих под учение об атомности соединений, которые только и рассматриваются при взгляде на химию со стороны учения об атомности элементов. Это, по моему мнению, недостаток очень важный, и я думаю, что не обращать внимания на тот класс соединений, который зовется молекулярными соединениями, значит отказаться от понимания коренных свойств атомов, образующих подобные соединения, ради некоторой предвзятой идеи пожертвовать не только полнотою в изучении, но и многими обобщениями, позволяющими обладать предметом и предсказывать явления, неуловимые без их допущения. На стр. 367—371 было уже изложено применение понятия о пределе и типах соединений к изучению как органических гидратов, так и соединений с кристаллизационной водою

и аммиаком, и та очевидная простота дела, которая вытекает из подобного сличения, заставляет нас думать, что границы, искусственно полагаемые между молекулярными и атомными соединениями, положительно вредят правильному ходу науки, чему подтверждение мы видим и в тех соединениях платины, которые описываются в этой главе.

Если $PtCl^4$ обладает способностью к дальнейшим соединениям с разными цельными частицами, если и она образует $PtCl^4Z^{2n}$ (где через Z означена целая частица, например H^2O, HCl, NH^3, KCl и т. д.), то понятно из этого, что та же самая четыреххлористая платина будет иметь возможность соединяться с меньшим количеством частиц, а сверх того, что двухлористая платина $PtCl^2$ или вообще PtX^2 будет обладать еще в высшей мере этой способностью и притом разные Z могут заменяться друг другом или в Z может совершаться ряд замещений, а наименьшая и низшая форма подобных соединений будет, очевидно, наиболее прочна, ее состав будет PtX^2Z^2. Вот эти-то следствия и подтверждаются практикою и притом при разных (хотя не всяких) X, т. е. с изменением галоидной группы, находящейся в соединении с платиной, типы соединений остаются те же, подобно тому, как есть типы солей. Ни характер, ни форма соединений по существу своему тогда не меняются. Они меняются, конечно, настолько, насколько одна соль отличается от другой, но характер и общая форма соединений остаются те же самые. Эти логические следствия из представления о способности к соединениям после образования солей оправдываются действительностью, а потому необходимо допустить как простейшую форму представления способность, присущую элементам к образованию подобных сверхсоляных соединений. Простым логическим соображением, a priori, можно заключить на основании этого, что если $PtCl^4$, соединенная с Z^8, и дает тело, легко теряющее эти Z^8, то, сединившись с Z^2 или Z^4, оно даст менее изменчивые соединения. Тело $PtCl^2$, если будет соединяться с некоторым количеством Z^2, то будет образовывать тела еще более прочные, чем те, которые образованы $PtCl^4$. Сверх того, так как частицы Z сами по себе способны существовать, то чрез присоединение их прочность платиновых соединений будет увеличиваться, а не уменьшаться, если прибавляемые частицы прочны и в особенности тогда, когда присоединяемые частицы заключают элементы, обладающие некоторым сродством, как говорят обыкновенно, или химическим притяжением как к платине, так и к галоидной группе, с ней соединенной. Подтверждение этим логическим следствиям мы

найдем в дальнейшем изложении на каждом шагу. Далее очевидно, что между качеством и количеством присоединяющихся частиц и тех элементов, которые соединены с платиною, будет некоторое соотношение. Оно проявляется в действительности. Так, например, синеродистые соединения платины будут удерживать легко синеродистые соединения других элементов, потому что в синеродистых соединениях вообще заметна склонность к соединению с другими синеродистыми веществами и даже в самом синероде с самим собою и во всех синеродистых соединениях замечается склонность к полимеризации, т. е. ко взаимному соединению по сходству, а не по различию. Так как платина есть элемент, судя по сказанному, слабо основной, а более кислотный, то и понятно, что в формах подобного соединения преимущественной прочности нужно ожидать для тех из них, в которых будут участвовать металлические или основные элементы, чтобы химическими силами, принадлежащими этим металлическим элементам, связывались не только те кислотные группы, которые находятся в соединении с ними в Z, но и те, которые слабо удерживаются платиною и находятся в PtX^2, а также и сама платина, потому что и она некоторым кислотным характером обладает, что видно и в ее окиси PtO^2. Если предел солеобразных соединений платины PtX^4 не способен соединяться с другими или новыми галоидами и если он способен еще усложняться при образовании кислородно-щелочных соединений, то понятно, что все сложные платиновые соединения будут наиболее прочны тогда, когда присоединяющиеся к PtX^2 и к PtX^4 частицы будут обладать не кислотным, а более щелочным характером. Присоединение щелочных частиц CNK и NH^3 этим, так сказать, предугадывается и объясняется, но при этом неизбежно допустить не ту одностороннюю связь между атомами, входящими в частицы, которая допускается в учении об связи элементов по их атомности, но общее тяготение всех элементов, образующих частицы и их взаимодействие. Эти общие соображения достаточны кажутся нам для объяснения тех, повидимому странных явлений прочности, какие замечаются в синеродистых и аммиачных соединениях платины, которым преимущественно и посвящена эта глава.

Когда платина образовала PtX^4, в ней удовлетворена уже первая, наиболее ясно выделяющаяся способность ее к соединениям. Если она подвергается дальнейшим присоединениям, то эти последние удерживаются уже менее прочно. И действительно, наиболее прочные формулы двойных соединений

платины образуются из тел PtX^2, и те два сродства, которые существуют сверх того в платине и проявляются в ее склонности к образованию PtX^4, они-то, вероятно, и связывают PtX^2 с двумя частицами присоединяющихся веществ. Вот такие-то формы соединения и суть самые прочные из всех многообразных двойных соединений, образованных платиною. PtX^2 соединяется прочным образом с двумя частицами KCN, NH^3 и многими другими. Правда, есть соединения подобного рода, отвечающие PtX^4, но эти последние мало прочны и получаются обыкновенно не прямо из PtX^4, соединяющегося с различными частицами, а из соединений PtX^2Z^2 при действии на них разных галоидных групп X^2, причем и образуется $PtX^2Z^2X^2$. Эти новые присоединенные галоиды могут заменяться другими подобными галоидными группами и придают солеобразный характер подобным соединениям, но между тем в них замечается несколько особый, отличительный характер (особенно ясно это в аммиачных соединениях), а потому и можно думать, что Z^2 занимают в целом соединении такое положение, какое занимают X^2, соединяясь с PtX^2 и образуя PtX^2X^2. Как очевидное следствие из такого представления о ходе подобных соединений вытекает, и это подтверждает действительность, что эти новые X^2, содержащиеся в $PtX^2Z^2X^2$, легко могут быть отделены от всей массы вещества и легко могут заменяться новыми Z^2. Так, соединения $PtX^2(NH^3)^2Cl^2$ легко теряют от восстановителей хлор. Соединения $PtX^2(NH^3)^22NH^3$ теряют аммиак и переходят в обоих случаях в первоначальное соединение $PtX^2(NH^3)^2$. Но и тогда, когда образуется соединение типа $PtX^2Z^2X^2$, этим все еще не исчерпывается вся способность платины к соединениям. Так, действительно и получены еще высшие формы соединений, но самая высшая будет в этом случае PtX^4Z^4. Нового галоида это сложное тело удерживать не будет, потому что и сама платина неспособна его удержать. Но к такому веществу может еще присоединиться вода, и, судя по примеру четыреххлористой платины, к этому телу может присоединиться еще Z^4, если форма соединений $PtCl^4Z^8$ есть действительно высшая форма соединений, которые способна образовать платина при обыкновенных условиях.

Нам особенно кажется поучительным и важным то, что вышеприведенные обобщения одинаково хорошо применяются и к образованию синеродистых соединений, и к образованию аммиачных соединений платины, а также к образованию сернистых и азотистых солей платины. Это показывает, что при различных X и Z тип, характер остаются одне и те же: вся

совокупность явлений зависит от основного признака платины и совокупного влияния X, Z и платины друг на друга, как это и высказано в предыдущем. В дальнейшем изложении мы особенно остановимся над общими свойствами подобных двойных соединений платины, а практических способов их получения коснемся только по мере необходимости, для уяснения истории этих чрезвычайно характерных разрядов соединений, и только по мере различия упомянем об подобных соединениях спутников платины. В этом отношении замечательно, что те из них (Os, Ru), которые легко дают высшие формы окисления, дают и соединения с большим количеством Zов.

Если двухлористую платину прибавлять понемногу к раствору синеродистого калия, то восстановления нет, происходит полное растворение и раствор при испарении выделяет ромбические призмы **платиносинеродистого калия** $PtK^2(CN)^4 3H^2O$. Соль эту можно (но необходимо помнить, что не должно, — все элементы слиты) представить образованною двусинеродистою платиною $Pt(CN)^2$, соединенною с $(KCN)^2$ и с $3H^2O$. Соль эта, как и все подобные соли, обладает замечательною игрою цветов, зависящею от явлений дихроизма и даже полихроизма, свойственных всем платиновосинеродистым солям. Так, эта соль калия просвечивает желтым цветом, а отраженный от нее свет оказывается яркоголубым. Она легко растворяется в воде, на воздухе выветривается и тогда становится красною, а при 100° оранжевою, притом теряет вполне воду, в ней заключающуюся. Прочность ее при этом не нарушается, т. е. она еще не изменилась, и эта прочность оказывается с очевидностью из того, что при накаливании желтой синильной, т. е. железистосинеродистой соли с платиновою чернью образуется такая же платиновосинеродистая соль. Реакция этой соли, полученной в первый раз Гмелиным (отчего и эту соль называют солью Гмелина), средняя, она чрезвычайно постоянна на воздухе, подобно железосинеродистой соли, с которой она во многих отношениях и сходна. Так же точно в ней нельзя реагентами, например сероводородом, открыть платины. Так же точно меняет она при действии других солей свой калий на различные металлы, так что она соответствует целому ряду соединений $R^2Pt(CN)^4$, и так же она прочна, хотя отделенные из нее синеродистый калий и соль закиси платины легко изменяются. Действием окислителей она, как и желтая соль, переходит в высшие формы соединений платины. Если к ее раствору прибавить соли серебра, то образуется тяжелый белый осадок платиносинеродистого серебра $PtAg^2(CN)^4$, ко-

торый, будучи разбавлен водою, при обработке сероводородом вступает с ним в двойное разложение и образует нерастворимое сернистое серебро Ag^2S и растворимую в воде **платиновосинеродистую кислоту** $H^2Pt(CN)^4$. Если даже прямо брать платиновосинеродистую соль калия или соответственную соль бария и смешать их с пайным количеством серной кислоты, то освобождается платиновосинеродистая кислота, которую можно извлечь из раствора посредством смеси спирта и эфира, растворяющих ее без изменения, но не растворяющих образующуюся сернокалиевую соль. Эфирный раствор при испарении в эксикаторе выделяет яркокрасные кристаллы состава $PtH^2(CN)^45H^2O$. Эта кислота, растворимая в воде, представляет явственную реакцию кислоты, выделяет, например, угольную кислоту из соды, насыщает щелочи и таким образом представляется сходною с $FeH^4(CN)^6$ и вовсе не подобна той синеродистоводородной кислоте, которую характеризует ее значительная непрочность и отсутствие в ней кислотной реакции.

Эта кислотность объясняется, по выраженному выше соображению, влиянием на водород платины и скоплением синеродистых групп. Так, циануровая кислота $H^3(CN)^3O^3$ представляет уже энергическую кислоту по отношению к циановой кислоте HCNO. Образование же соединений с 5 паями воды опять подтверждает вышеизложенное мнение о существовании в платине способности образовывать и соединения еще высших типов, чем то выражается в соляных ее соединениях, и при этом соединение платиновосинеродистой кислоты с водою не достигает еще того предела соединений, который проявляется в $PtCl^48H^2O$.

Посредством двойных разложений калиевой или водородной, или серебряной солей получен целый класс **платиновосинеродистых солей** общего типа $PtR^2(CN)^4nH^2O$. Например, соли натрия и лития содержат, как и соль калия, 3 пая воды. Соль натрия растворима в спирте и воде. Аммиачная соль содержит 2 пая кристаллизационной воды, т. е. представляет состав $Pt(NH^4)^2(CN)^42H^2O$ (судя по соотношению между количеством аммиака и воды, стр. 371, эта соль может быть представлена как $PtH^2(CN)^4(NH^3)^22H^2O$. Она получается при действии серноаммиачной соли на синеродистоплатиновую соль бария, представляет кристаллы, отражающие голубой и розовый цвет.[1] При 300° эта аммиачная соль разлагается и

[1] Соль, растворенная в спирте, кристаллизуется в бесцветных кристаллах, содержащих только 1 пай кристаллизационной воды, и в этом последнем виде соль эта будет представлять такой же состав, как и соль калия, с заменою 2 паев воды аммиаком, а калия водородом. Та нормальная соль, которая содержит 2 пая кристаллизационной воды, отвечает средней форме соединений между тою, которую дает соль (3 [пая] воды) и сама кислота (5 [паев] воды).

выделяет воду и синеродистый аммоний, оставляя зеленоватую **двусинеродистую платину** $Pt(CN)^2$, не растворимую ни в воде, ни в кислотах и способную растворяться как в KCN, так и в HCN и других синеродистых металлах. Та же самая двусинеродистая платина получается при действии серной кислоты на калиевую соль в виде красно-бурого аморфного осадка.[1]

Наиболее характерными из солей платиновосинеродистой кислоты должно считать щелочноземельные. Соль магния $PtMg(CN)^4 7H^2O$ кристаллизуется в квадратных призмах с боковыми гранями металлически зеленого цвета и конечной площадкою темноголубого цвета. Она просвечивает по главной оси карминово-красным цветом, а по боковым осям темнокрасным цветом, легко теряет при 40° $2H^2O$ и тогда становится голубою (тогда она и отвечает типу $5H^2O$, часто повторяющемуся в платиновосинеродистых соединениях). Водяной раствор ее бесцветен, а спиртовый раствор выделяет желтые кристаллы. При 150° в соли остаются только $2H^2O$. При 230° выделяется и остаток воды. Она получена насыщением платиновосинеродистой кислоты магнезией и двойным разложением баритовой соли с серномагнезиальною. Соль кальция желтого цвета, содержит $5H^2O$. В особенности характерна того же состава соль стронция $SrPt(CN)^4 5H^2O$, кристаллизующаяся в молочнобелых ромбических таблицах, играющих фиолетовым и зеленым цветами. При выветривании в эксикаторе ее поверхность играет фиолетовым и металлическим зеленым оттенками. Насыщая баритом раствор платиновосинеродистой кислоты или кипятя в воде нерастворимую платиновосинеродистую соль меди с баритовою водою, получается бесцветный раствор баритовой соли $PtBa(CN)^4 4H^2O$, кристаллы которой представляют одноклиномерные призмы желтого цвета с голубыми и зелеными отливами; [она] теряет при 100° половину, а при 150° всю воду.

---

[1] Очень может быть, что при образовании этого осадка происходит полимеризация, т. е. соединение частиц двусинеродистой платины между собою. Подобное же явление, вероятно, существует и для двухлористой платины. Этим способом объясняется нерастворимость и сравнительная прочность этих веществ. Возможность полимеризации оправдывается тою склонностью к различным соединениям, которая влечет эти вещества не только к соединениям с другими телами, но и к соединениям между собою. Существование несомненно полимерного соединения в виде магнусовой соли, о которой речь будет впереди, и нерастворимость этой соли оправдывают такое предположение и вновь подтверждают общие соображения о полимеризации, которые не раз развивались в этом сочинении.

Особенно характерен эфир платиновосинеродистой кислоты $Pt(C^2H^5)^2(CN)^42H^2O$, кристаллы которого изоморфны с кристаллами соли калия и получаются при пропускании HCl в спиртовый раствор платиновосинеродистой кислоты.

Если платиновосинеродистые соли подвергать действию хлора или слабой азотной кислоты, то эти последние отнимают часть платины и металла от взятых солей и превращают в тип солей состава $PtM^2(CN)^6$, которые соответствуют $Pt(CN)^32KCN$, т. е. выражают тип несуществующей формы окисления платины PtX^3 (т. е. окиси Pt^2O^3), как красная соль Гмелина отвечает окиси железа (= $FeCy^33KCy$), если желтая отвечает закиси. Из этого ряда солей калиевая соль содержит $PtK^2(CN)^53H^2O$ и образует бурые, с металлическим отблеском, квадратные призмы, растворимые в воде и не растворимые в спирте. Щелочи переводят это соединение обратно в $K^2Pt(CN)^4$, отнимая таким образом синерод, здесь заключающийся. Замечательно то, что соли типа PtM^2Cy^5, заключая в себе более синерода, чем соли состава PtM^2Cy^4, содержат одно и то же количество кристаллизационной воды. Так, соли калия и лития содержат 3, соли магнезии 7 паев воды, как и соответственные соли типа закиси платины. Притом ни для платины, ни для спутников нет синеродистых соединений, отвечающих окиси, т. е. состава $PtCy^6K^2$, подобно тому как для кобальта и железа нет форм высших, чем те, которые отвечают RCy^2nMCy. Это, повидимому, указывает на отсутствие таких синеродистых соединений, и, действительно, ни для одного элемента не известны до сих пор многосинеродистые соединения, заключающие более 3 паев синерода на пай элемента. Такое явление, может быть, связано со способностью синерода давать трехсинеродные полимеры, такие, как цианурова кислота, твердый хлористый синерод и т. п. Обратим при этом внимание на то, что рутений и осмий, дающие, как мы знаем, высшие формы окисления, чем платина, способны соединяться и с большим количеством синеродистого калия (но не синерода), чем платина. Так, для рутения известна растворимая в воде и спирте кристаллическая рутеновосинеродистая кислота $RuH^4(CN)^6$, которой отвечают соли $M^4Ru(CN)^6$. Совершенно такова же осмовая кислота и соли, например $K^4Os(CN)^63H^2O$. Эта последняя получается в виде бесцветных, квадратных, мало в воде растворимых табличек, при испарении растворов полученных из сплава K^2OsCl^6 с KCN. Эти осмовые и рутеновые соли совершенно соответствуют $K^4Fe(CN)^63H^2O$ не только по составу, но и по кристаллической форме, а также и по реакциям, что указывает вновь на ближайшую аналогию Fe, Ru, Os, какую мы и выставляем, придавая (см. таблицу) в системе элементов одинаковое место (в VIII группе) трем упомянутым элементам. Для родия и иридия известны только соли типа красной соли Гмелина M^3RCy^6, а для палладия — только типа M^2PdCy^4, которые сходны с платиновыми. Нельзя не видеть во всем этом постоянства типов двойных синеродистых солей. Те типы, какие мы видели в желтой и красной солях железа, те же повторяются и во всех платиновых металлах, и это невольно приводит к тому заключению, что образование подобных, так называемых, двойных солей совершенно таково же, как и образование обыкновенных солей, образованных окислами. Так, тип солей K^2SO^4, $K^2Cr^2O^7$, $K^4P^2O^7$, $KClO^4$ и т. п. мы видим много раз повторенным; сера, фосфор, хлор заменяют (хотя не прямо, не так, как один металл заменяет другой в солях) часто элементы, совершенно непохожие на них в остальных соединениях, а в этих формах сходство наступает. На эти и подобные соли химики привыкли уже смотреть как на характерные указатели свойств элементов, а двойные соли нередко оставляются совершенно без внимания, хотя в них явления в сущности совершенно те же. Так, тип

$MgK^2(SO^4)^26H^2O$ или тип квасцов $AlK(SO^4)^2nH^2O$ или тип SiK^2F^6 повторяется с упорством, равно как и тип желтой и красной железных солей, и, конечно, эти последние типы не менее характерны, чем типы кислородных солей. Вот по этой-то причине и полезно свести представление о тех и других под одно общее начало. Так и поступали прежде, когда смотрели на кислородные соли как на соединения основной окиси с кислотною, подобно тому, как еще и ныне смотрят на двойные соли как на частичное соединение двух отдельных солей. Такое представление о кислородных солях (например $K^2SO^4 = K^2O + SO^3$, подобно $K^2PtCl^6 = 2KCl + PtCl^4$) скрывает их аналогию с галоидными солями и основывается на допущении предвзятой и ни на чем не опирающейся идеи о дуализме, а потому оно всеми ныне отвергнуто. А между тем представление, подобное старому, удерживается еще и ныне при рассмотрении двойных солей. Как бы для оправдания себя в этом, многие признают разграничение атомных и молекулярных (частичных) соединений, считают K^2MnO^4 или K^2OsO^4 атомным соединением, а $K^2Mn(SO^4)^2$ молекулярным соединением, и это-то, столько раз нами отвергаемое разделение атомных и молекулярных соединений, очевидно, затемняет взгляд химиков и скрывает аналогии, без того совершенно очевидные. Если в кислородных солях признают для выражения связи элементов существование водяного остатка, в котором водород заменен металлом, то стоит только применить это начало к рассмотрению двойных солей, и дело будет тотчас совершенно очевидно, если только припомнить, что Cl^2, Cy^2, SO^4 и т. п. эквивалентны с O, как это мы видим в RO, RCl^2, RSO^4 и т. п. Поэтому, где может помещаться OH, там может быть и Cl^2H, Cy^2H, SO^4H и т. п. Так, двойная соль $MgSO^4K^2SO^4$ по этому соображению есть тело такого же типа, как $MgCl^2$, т. е. $= Mg(SO^4K)^2$, а квасцы (стр. 292) поэтому составлены, как $Al(OH)(SO^4)$, а именно, $Al(SO^4K)(SO^4)$. Здесь же принята еще во внимание вода. Ее также возможно и даже должно ввести в подобные формулы, но мы не усложняем этого отступления и только приложим эти соображения к типу желтой и красной солей и их платиновых аналогов. Такую соль, как K^2PtCy^4, поэтому должно рассматривать, как $Pt(Cy^2K)^2$ подобно $Pt(OH)^2$, на такую соль, как PtK^2Cy^5, должно смотреть, как на $PtCy(Cy^2K)^2$, аналог $PtX(OH)^2$ или сходную с $AlX(OH)^2$ и т. п. соединения типа RX^3. Красная соль Гмелина и ее аналогические соединения Co, Ir, Rh относятся к тому же типу, с тем различием, какое есть между $RX(OH)^2$ и $R(OH)^3$, потому что $FeK^3Cy^6 = Fe(Cy^2K)^3$, а желтая соль и ее аналоги с Os и Ru принадлежат, очевидно, к типу более сложных соединений закиси железа. По обычному типу FeX^2 нет соли $Fe(Cy^2K)^2$, а существующая соль содержит, кроме того, 2KCy и еще $3H^2O$, а это подобно тому, что железный купорос, тело того же типа FeX^2, содержит кроме $FeSO^4$ еще $7H^2O$. Необходимость допущения подобных усложненных и притом прочных типов, то обстоятельство, что эти усложнения не отвечают высшим типам по реакции (так как тип FeK^4Cy^3 отвечает для железа не FeX^4, а FeX^2), а также и то, что в OH неясно представляется нам скопление таких одноатомных остатков, как Cy^2 (или Cl^2 и т. п.) — вот те причины, которые останавливают нас в применении вышеприведенного воззрения к общей совокупности явлений образования двойных солей. Но это не уничтожает справедливость понятия о несомненной аналогии кислородных и двойных солей, тем более, что все простейшие случаи и ныне ясно понимаются даже при вышеприведенном способе рассмотрения, основанном на более или менее искусственном, ныне допускаемом, предположении о существовании в кислородных солях водяного остатка. Так, двойные хлорные соли родия суть: $RhCl(KCl^2)^2$, $Rh(KCl^2)^3$ по типу RhX^3, свойственному этому металлу. Дело здесь,

конечно, по существу в том различии, какое будет между OH и X^2H, где X есть солеобразный остаток. В OH, соединенном с металлами, например в K(OH), водород заменяется очень легко кислотными группами и элементами, а трудно металлами, а в X^2H, наоборот, трудно — кислотными группами, а легко металлами. Оттого, если M есть двуатомный металл, то $M(OH)^2$ и $M(X^2H)^2$ не сходны между собою, они настолько же сходны и различны между собою, как щелочь и кислота, как низший окисел от высшего. Потому-то мы и проводим во всем сочинении то представление, что двойные соли суть тела высшего типа, чем простые, как для одного элемента кислоту мы считаем телом высшего типа, чем основание, этим телом образованное. $PtCl^2$ мы относим к типу RX^2, а PtK^2Cl^4 к типу высшему. Но в то же время это не есть прямо тип RX^4 или RX^6, т. е. такой, как $PtCl^4$ или OsX^6, а так как элементы здесь иные (не все кислотные X, а также и металлы), то и реакции PtK^2Cl^4 не такие, как у $PtCl^4$, что мы и выражаем формулой PtX^2Y^2, отличая ее от PtX^4 и подразумевая под Y частицу солеобразного, самостоятельно существующего тела.

В этой главе я предположил подтвердить над примером платиновых металлов два главных положения, еще мало распространенных между химиками: 1) двойные соли и тому подобные соединения представляют постоянство типов и характера, сходное с тем, какое общеизвестно для разных форм солей, окисления, охлорения и т. п., и 2) между способностью к образованию таких сложных соединений и высших форм окисления существует известная связь, т. е. некоторое качественное и количественное сходство, и я думаю, что для доказательства этих положений едва ли возможно избрать ныне другой, более подходящий ряд фактов, чем тот, какой представляет нам история платиновых металлов. Воздерживаясь от резкого и одностороннего суждения о таких сложных вопросах, как те, которые представляются здесь на каждом шагу, я желал бы только поставить читателя на разные точки воззрения, могущие, по моему мнению, уяснить связь описываемых здесь явлений с совокупностью других, более разработанных данных нашей науки, и если мне удастся показать не только интерес, но и важное значение поднятых здесь вопросов, то я буду считать свое дело счастливо выполненным.

Приливая к раствору K^2PtCl^4 роданистого калия и испаряя раствор, получили двойную роданистую соль $PtK^2(CNS)^4$, легко растворимую в воде и спирте, кристаллизующуюся в виде красных призм и дающую оранжевый раствор, дающий осадки с солями тяжелых металлов. При действии серной кислоты на свинцовую соль этого типа получили и самую кислоту $PtH^2(SCN)^4$, отвечающую этим солям. Тип этих соединений, очевидно, тот же, как и знакомых уже нам синеродистых соединений.

Зная, что двойные синеродистые соединения особого характера и различной степени прочности образуются многими металлами, можно было бы думать, что свойство образовывать двойные соли принадлежит платине, на основании ее превращения в синеродистую платину, а потому мы считаем весьма важным то обстоятельство (опровергающее такое заключение), что сама двухлористая платина способна

образовывать многие двойные соли. То же свойство замечается в других соединениях типа PtX^2. Некоторые из подобных соединений только и образуются в виде таких двойных солей, а в отдельности даже и неизвестны. Очень многие формы PtX^2 способны образовать соединения типа PtX^2Y^2, и притом с тем характерным видоизменением, что в этих соединениях как раз содержится всегда, как и в платиновосинеродистых соединениях, кроме PtX^2, металлическая соль или кислота, водород или металл которой могут легко менять свое место с другими солями, т. е. получается как бы род кислоты, где платина так же скрыта, как сера в серной кислоте или хлор в хлорноватой. Таким образом общий тип этих соединений будет PtH^2X^4 или $PtM^2X^4 = PtX^2 + 2MX$. Этот тип столь же характерен, как и тип кремнефтористоводородной кислоты $SiH^2F^6 = SiF^42HF$.

Самая растворимость двухлористой платины в соляной кислоте объясняется весьма просто способностью $PtCl^2$ образовывать кислоту состава PtH^2Cl^4, хотя до сих пор эта кислота в отдельности и неизвестна. Это справедливо уже потому, что получено кристаллическое соединение даже четыреххлористой платины с соляной кислотой (это и есть истинный аналог типа кремнефтористого водорода), и особенно потому, что **двухлористая платина**, в воде не растворимая, дает с хлористыми **металлами двойные соли**, растворимые в воде и способные кристаллизоваться. Оттого двухлористая платина, растворенная в соляной кислоте, при смешении с растворами металлических солей и при испарении образует кристаллические соли красного или желтого цвета; так, например, соль калия PtK^2Cl^4 красного цвета, легко растворима в воде, соль натрия растворима даже и в спирте, соль бария $PtBaCl^43H^2O$ растворима в воде, но соль серебра $PtAg^2Cl^4$ в воде не растворима и может служить для получения остальных солей при посредстве двойных разложений с их хлористыми соединениями.

После синеродистых особенною прочностью и характерностью отличаются **двойные соли** платины, **образованные сернистой кислотой.** Это тем более поучительно, что сернистая кислота мало энергична, и притом здесь замечается, как и во всех соединениях сернистой кислоты, двоякий вид ее реагирования. Соли сернистой кислоты R^2SO^3 реагируют или как соли слабой двуосновной кислоты, где группа SO^3 представляется двухатомной, следовательно равной X^2, или же соли сернистой кислоты реагируют как соли одноосновной кислоты, заключающей тот же остаток RSO^3, какой находится

и в солях серной кислоты. Этот остаток в сернистой кислоте соединен с водородом HSO^3H, а в серной кислоте он соединен с водяным остатком $OHSO^3H$ (стр. 477, 478).

Этот остаток (сульфоксил) в том же смысле одноатомен, как карбоксил (ч. I, гл. 17 и 18), заключающийся в соединении с водородом в муравьиной кислоте, а в соединении с водяным остатком в угольной. Вот эти-то два вида реагирования сернистых солей проявляются при взаимнодействии сернистых солей с платиновыми в солях закиси, т. е. образуют соли двух родов, и оба отвечают типу PtH^2X^4.

В одних находится $PtH^2(SO^3)^2$, и в них реагирует двуатомный остаток сернистой кислоты, т. е. заменяющей X^2. В других, представляющих состав $PtR^2(SO^3H)^4$, вступил одноатомный остаток, заключающий водород и притом такой же, как и в серной кислоте. Потому последние соли будут реагировать, очевидно, как кислоты, и если бы мы не отделили водорода, здесь заключающегося, то должны были бы представить эти соли как $PtR^6(SO^4)^4$. Но тогда мы бы могли полагать, что это суть соли, образованные по другому типу, чего можно избежать в действительности и что оправдывается тем, что соли этого рода образуются одновременно с солями первого рода и в них переходят. Получаются эти соли прямым растворением закиси платины в воде, содержащей сернистую кислоту, или пропусканием SO^2 в раствор двухлористой платины в соляной кислоте. Можно предположить при этом, что такие соли заключают в себе сернистоплатиновую соль $PtSO^3$, но она в отдельности не известна, а известна именно только в виде двойных солей. Так, если раствор двухлористой платины из закиси платины в сернистой кислоте насытить содою, то получится белый, трудно в воде растворимый осадок, содержащий $PtNa^2(SO^3Na)^47H^2O$. Если этот осадок растворить в небольшом количестве соляной кислоты и оставить этот раствор испариться при обыкновенной температуре, то выделяется соль другого типа $PtNa^2(SO^3)^2H^2O$ в виде желтого порошка, мало растворимого в воде. Аналогичная с первою солью, соль калия $PtK^2(SO^3K)^42H^2O$ осаждается при пропускании SO^2 в раствор K^2SO^3, если в этом последнем будет взболтана закись платины. Подобная же соль известна и для аммония, с HCl она дает соль второго рода $Pt(NH^4)^2(SO^3)^2H^2O$. Если в водяной раствор SO^2 прибавить нашатырной платины, то сперва происходит раскисление, Cl^2 отделяется, получается соль типа PtX^2, потом происходит двойное разложение с сернистоаммиачной солью и образуется в эксикаторе весьма кислая соль состава $Pt(NH^4)^2Cl^3(SO^3H)$. Кислотность этого

вещества понятна из того, что в нем заключаются элементы SO^3H — сульфоксила с водородом, не замещенным еще металлом. Насыщая раствор этой кислоты поташом, получают оранжевые кристаллы соли калия, состава $Pt(NH^4)^2Cl^3(SO^3K)$. Здесь весьма характерно то обстоятельство, что с очевидностью пай хлора нашатырной платины заменен одноатомным остатком сернистой кислоты. Если вместо нашатырной платины взять двойную соль хлористого калия PtK^2Cl^6, то при обработке сернистой кислотой, получается хорошо кристаллизующаяся соль $PtK^2Cl^3(SO^3K)$, что указывает на постоянство этого типа соединений. В доказательство того, что замена хлора одноатомным и двуатомным остатками сернистой кислоты может в действительности совершаться во всевозможных пайных количествах, служит соль, полученная при растворении нашатырной платины в крепком растворе сернистоаммиачной соли. Испарением такого раствора выделяются кристаллы состава $Pt(NH^4)^2Cl(SO^3)(SO^3NH^4)3H^2O$. По сравнению с $Pt(NH^4)^2Cl^4$ эта соль представляет замену 1 пая хлора одноатомным остатком сернистой кислоты, а 2 паев двуатомным остатком той же кислоты. Не применяя вышеприведенного воззрения на состав сернистой кислоты, с трудом можно понять возможность разнообразных солей, которые при этом происходят. Из солей подобного рода особенно легко получается и очень хорошо кристаллизуется в бесцветных кристаллах соль $Pt(NH^4)^2Cl^2(SO^3H)^2H^2O$, образующаяся при растворении $Pt(NH^4)^2Cl^4$ в водном растворе сернистой кислоты. Трудная выделяемость из этого рода солей сернистого газа и платины указывает на те же самые основные признаки в характере соединений этого рода, какие замечаются и в двойных синеродистых солях платины.

Не менее характерны, а отчасти и более важны, **азотистые соли**, образованные закисью платины. Они отвечают азотистой кислоте, соли которой RNO^2 заключают одноатомный остаток NO^2, могущий заменить хлор, и потому соли этого рода должны по общему выводу, сделанному ранее, образовать соли $PtR^2(NO^2)^4$, и такая соль калия действительно получена, хотя до сих пор и не известна сама азотистоплатиновая соль $Pt(NO^2)^2$. Двойные соли калия получаются при смешении раствора PtK^2Cl^4 с раствором азотистокалиевой соли, причем жидкость обесцвечивается в особенности легко при нагревании, что и указывает необычайно резко на перемену химического распределения элементов, т. е. на двойное разложение между NO^2, заключающейся в KNO^2, и хлором во взятой двойной соли. По мере обесцвечивания жидкости выделяются

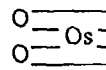
мало-помалу трудно растворимые бесцветные призмы калиевой соли $K^2Pt(NO^2)^4$, не содержащие воды. Раствор этой соли с азотистосеребряной солью дает осадок $PtAg^2(NO^2)^4$. При посредстве этой соли и хлористых металлов двойным разложением можно заменить серебро различными другими металлами. Мало растворимая баритовая соль при обработке пайным количеством серной кислоты дает растворимую кислоту, способную под колоколом воздушного насоса выделяться в красных кристаллах, и это, вероятно, есть кислота состава $PtH^2(NO^2)^4$.

Подобные соединения, очевидно, подходят как раз к типу так называемых двойных солей RK^nX^m, где K может менять место с другими металлами, но дело в том, что для некоторых галоидных и металлических элементов, т. е. для некоторых R и X эти двойные соли представляют все реакции обыкновенных солей RX, а в других реакции металлов R скрываются, и наступает как бы новая группировка в составе. Такое явление значительно уясняется из двух замечаний. Во-первых, явления последнего рода замечаются для металлов, способных к дальнейшему соединению, т. е. для таких металлов, которые дают разные и высокие (кислотные) формы окисления и всегда в низшей форме. Если металл дает низшую форму соединения RX^m, способную еще к дальнейшему окислению, то эта форма дает часто и легко двойные соли, например RK^nX^{n+m}. Во-вторых, наиболее прочные двойные соли получаются при таких X, которых соединения еще и сами не насыщены, для NO^2 (а не для NO^3), для SO^3 (а не для SO^4), для CN и т. п. Поэтому при образовании двойной соли RK^nX^{m+n} из RX^m и из nKX действуют склонности обоих соединяющихся тел к дальнейшему усложнению. Этим объясняется и относительная мера прочности. Так, например, двойные соли образуются только на счет основного свойства платины — давать дальнейшие соединения (и эти мало прочны), а соединения с синеродом совершаются не только на счет того же основного свойства платины, но и на счет коренного свойства синерода вступать в разнообразные соединения, что принадлежит остаткам сернистой, азотистой и тому подобных кислот. Оттого в этом последнем случае соединение будет теснее, а продукт соединения будет и более прочен, и менее похож на обыкновенные простые соли R. Переводя это на язык часто употребляемый, должно будет сказать, что в первом случае соединение совершается на счет одних только ясно развитых сродств платины (и мало развитых сродств тех солей, которые присоединяются к платиновой соли), а во вто-

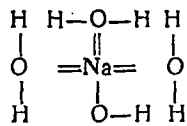
ром случае соединение совершается на счет ясно развитых, т. е. деятельных сродств платины и соединяющихся с нею солей. Когда $PtCl^2$ соединяется с 2KCl — несомненно действует хлористая платина своею способностью к соединениям, которая в ней несомненна, а в KCl — нет или мало развита эта способность, в KCN она ясна, а потому, когда $PtCy^2$ соединяется с 2Cy, можно допустить значительно бо́льшую меру притяжения, чем при соединении $PtCl^2$ с 2KCl. Этим ясно, как нам кажется, объясняется основное различие между характером таких солей, как PtK^2Cl^4, и таких, как $PtK^2(CN)^4$. Так как аммиак, точно так же, как и KCN, Na^2SO^3 и KNO^2, способен соединяться, то и понятно, что, замещая эти соли аммиаком, т. е. присоединяя к платиновой соли закиси аммиак, мы получаем точно такое же прочное соединение, как и при посредстве этих жадных к соединениям солей. Но в аммиаке нет водорода, легко заменяемого металлами, а сам аммиак скорее представляет вещество основное, вследствие содержания в нем значительного количества водорода и что проявляется в способности соединяться с кислотами, а поэтому отчасти и понятно, что PtX^2 будет играть по отношению к NH^3 роль кислоты. В образующемся теле от влияния аммиака X^2 будет представлять такой же характер, какой он представляет в аммиачных солях, т. е., следовательно, аммиачные соединения, происшедшие из PtX^2, будут соли, в которых X^2 также будет менять свое место с разными другими X, как это бывает и в обыкновенных аммиачных солях.

Мы переходим теперь к истории наиболее интересных сложных соединений платины, а именно к платиновоаммиачным соединениям. PtX^2 образует соединения с $2NH^3$ и с $4NH^3$, точно так же и PtX^4 дают подобные же соединения с $2NH^3$ и с $4NH^3$. Вопрос о строении этих соединений занимает целые томы, что зависит от интереса, возбуждаемого некоторыми замечательными свойствами солей, получаемых этим путем, и особенно от их постоянства. Платиновая соль и аммиак не подвергаются привычным двойным разложениям, а образуют некоторое и притом очень сравнительно прочное тело, и очевиден вопрос, задаваемый каждым, знакомым с этими явлениями: каково же отношение элементов, содержащихся в подобных соединениях? Первое, — что представляется уму, — такие соединения суть соли аммония (аммиачные соли), в которых водород заменен отчасти платиною. Таков и есть взгляд многих на платиновоаммиачные соединения, с некоторыми оттенками различия, так думали об них Жерар, Шифф, Кольбе, Вельцин и многие другие. Если в $2NH^4X$ представим водород заменным двуатомною платиною, то получим $\begin{matrix}NH^3\\NH^3\end{matrix}Pt\begin{matrix}X\\X\end{matrix}$, т. е. соединение $PtX^2 2NH^3$. Соединение с $4NH^3$ представляем при этом как дальнейшую замену водорода в аммонии аммонием же, т. е. $\begin{matrix}NH^2(NH^4)\\NH^2(NH^4)\end{matrix}Pt\begin{matrix}X\\X\end{matrix}$, т. е. соединение $PtX^2 4NH^3$. Видоизменение этого воззрения состоит в том представлении о телах этого рода, которое

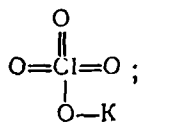
основывается на началах атомности. Так как платина в PtX^2 двуатомна, т. е. имеет два сродства, а NH^3 также двуатомен, потому что N пятиатомен, а здесь соединен только с H^3, то понятна связь, какую должно представить в PtX^22NH^3 и в PtX^24NH^3. В первом $Pt\begin{matrix}-NH^3-Cl\\-NH^3-Cl\end{matrix}$ азот каждого пая аммиака связан тремя сродствами с H^3, одним с платиной, а пятым с хлором. Другое тело есть $Pt\begin{matrix}-NH^3-NH^3Cl\\-NH^3-NH^3Cl\end{matrix}$ т. е. N связан одним сродством с другим N, а остальная связь такова же, как и в соли первого рода. Очевидно, что связь, цепь аммиаков может быть, повидимому, беспредельна, и, нам кажется, наиболее существенный недостаток такого представления и состонт именно в том, что он не указывает вовсе на число аммиаков, могущих удерживаться платиною. Притом допустить связь азота с азотом в столь прочных телах едва ли возможно. Не понятно также, почему платина может занимать только одно сродство, почему она не дает, как ртуть, соединений, в которых несколько паев водорода заменены платиною, а главное необъяснимо, как это платина, имеющая способность давать PtX^4, не действует своими остальными сродствами, когда к PtX^2 происходит прибавка NH^3? Это и некоторые другие соображения, показывающие недостаточность вышеприведенного представления об строении платиновоаммиачных солей, заставляют многих более склоняться к представлениям Берцелиуса, Клауса, Гиббса и других, полагающих, что NH^3 может прибавляться к телам, сочетаться, спариваться с ними (этот вид соединения назвали Paarung) и не изменять основной способности тела к дальнейшим соединениям. Так, в PtX^22NH^3 аммиак есть спутник PtX^2, что и выражают знаком ⌒, а именно $N^2H^6\frown PtX^2$. Не распространяясь над изложением подробностей этого учения, скажем только, что оно не дает, как и первое, возможности предвидеть предел в соединениях с аммиаком, удаляет соединения этого рода в особый искусственный отдел, не позволяет видеть связи между соединениями подобного рода и другими родами, а потому, в сущности, оно выражает только факт присоединения аммиака и изменение в привычных его реакциях. Вот по этим-то причинам мы и не удерживаем ни одного из прежде распространенных представлений об аммиачноплатиновых соединениях, а прилагаем к их рассмотрению представление, введенное выше в отношении к двойным солям и кристаллизационной воде, т. е. подводим все эти соединения под общее представление об соединениях, выше солеобразных. Принимая строение $Pt=(NH^3—X)^2$ (чертой выражается одна связь, действующая у каждого из связываемых элементов, а = при этом означает два сродства, входящие в дело), признают, что соединение PtX^22NH^3 представляет по отношению к платине тип PtX^2, по отношению к азоту тип NX^5, а мы говорим, в сущности, следующее: тип соединения PtX^22NH^3 скорее такой же, как PtX^22X, т. е. как PtX^4, а еще точнее или вернее, это есть тело того же типа, как и PtX^22KX или PtX^22H^2O или т. п. В PtK^2X^4 платина хотя и взошла в форме PtX^2, но характер ее изменился *подобно* тому, как характер серы изменяется, когда из SO^2 получается $SO^2(OH)^2$ — высшая форма. Для нас нет пока вопроса в том, *какие* сродства удерживают X^2 и какие $2NH^3$, потому что это вопрос, рождающийся уже из предположения о существовании разных сродств у атомов, что́ нет повода принять, как общее явление. Нам кажется наиболее важным для *начала* выяснить себе сходство в образовании разных сложных соединений, и вот это-то сходство аммиачных присоединений с соединениями водными и с двойными солями и составляет главную нашу цель в этой главе. Признаем мы в платине во всяком случае не только четыре сродства, выражающиеся в соединении $PtCl^4$, а допу-

скаем их бо́льшее число, если только *счет сродств* действительно возможен. Так и в сере мы признаем не два, а гораздо больше сродств, яснее действует по крайней мере шесть сродств. Так и в аналогах платины OsO^4 для нас указывает на существование по крайней мере восьми сродств. Эти понятия были развиты в главах о сере и фосфоре, и мы над. ними более не остановимся, а только упомянем, что есть возможность и здесь довольствоваться, если можно так выразиться, четырьмя сродствами в платиновых элементах, но это вызвало бы новые гипотезы. Если для объяснения OsO^4 достаточно признать, что Os соединяется с четырьмя кислородами, с каждым одним сродством, а другое сродство кислорода идет на взаимное сцепление его атомов между собою (что выразится формулой ), то из этого не следует еще, что подобное представление достаточно, тогда останется непонятным — почему в осмовых соединениях тип постоянно выше, чем в платиновых (K^2PtCy^4 и K^4OsCy^6 и т. п.), и почему не только Pt, но и Si, Sn и тому подобные четырехатомные (дающие RX^4) элементы не дают RO^4. Явление становится очевидным, если допустить в осмии восемь сродств, но тогда и в платине и даже в хлоре и натрии можно и должно увеличить число сродств противу тех, какие проявляются в галоидных солях.

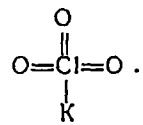
Многие и представляют, что в каждом элементе есть больше сродств, чем проявляется в соединениях с Cl, H, K, OH и др., и можно думать, что эти сродства слабы, бездеятельны, вступают в дело не часто. Так, если в Na или Cl преобладает одно сродство, то это не значит, что оно одно и есть. Кроме Na(OH) известно еще и соединение его с $3H^2O = Na(OH)^4H^3$, где H^3 и $(OH)^3$ легко вместе выделяемы, лежат близко к частице, связаны между собою (потому что по этому предположению и в H, и в OH есть и другие сродства, кроме тех, которыми они скреплены между собой) и с Na. Достаточно допустить в O не только два ясно действующих, но еще два, всего четыре и в Na семь сродств, чтобы объяснить появление выше упомянутого гидрата. Его строение тогда по выражению, ныне часто применяемому, будет:



Кристаллический гидрат едкого натра



Хлорнокалиевая соль



Хлорноватокалиевая соль

Рядом с гидратом натрия изображено представление в том же духе строения хлорнокалиевой соли. Приписав Na и Cl только одно сродство, должно отказаться от понимания причин образования огромного числа тел; притом ничто не заставляет признать одни хлористые или кислородные соединения за меру, определяющую всю способность элементов к соединениям, а потому из того, что Na дает только NaCl, еще не следует, что он одноатомен и во всех остальных своих соединениях. Переходя к Pt, представим, что в ней, кроме двух пар сродств, проявляющихся при образовании RX^2 и RX^4, есть еще некоторое число сродств такого же сорта, как шесть сродств хлора, действующих при образовании из HCl хлорной кислоты. Так как существует $PtCl^4 8H^2O$, то можно допустить до 16 таких сродств, но вероятнее, что обыкновенно действует меньшее количество. Чаще и прочнее тип PtX^4Y^8, например $PtK^2(CN)^4 3H^2O$, где $X^4 = (CN)^4$, а $Y^8 = K^2 + H^3 + (OH)^3$, в этом теле K^2 можно заменить

Na^2, Li^2, $Li + K$ и т. д. Что такие типы существуют и получают свою сложность от платины, лучше всего доказывает эфир платиновосинеродистой кислоты. В группе этила C^2H^5 несомненно, судя по всему, что мы знаем об этиловых соединениях, есть только одно сродство, и потому не этилу принадлежит свойство образовать соединения с так называемою кристаллизационною водою, а между тем этот эфир содержит $Pt(C^2H^5)^2(CN)^42H^2O$, т. е. (по формальному представлению, развиваемому нами теперь) это тело PtX^4Y^6, или вернее PtX^2Y^8, где $X^2 = (NC)^2$, $Y^8 = (C^2H^5)^2 + (CN)^2 + H^2 + (OH)^2$. Выражение PtX^2Y^8 вернее, чем PtX^4Y^6, потому что тела этого рода отвечают PtX^2, а не PtX^4. Можно, пожалуй, думать, что сродства данного элемента не тождественны, чем и объяснится это различие, но не вдаемся в дальнейшие гипотезы, чтобы не удлинить это отступление, назначенное только для удовлетворения укоренившейся у последователей атомного учения привычки думать при помощи формальных представлений о связи элементов, образующих сложное химическое соединение. Отвергая справедливость того, что в элементах замечается ограниченное и определенное число сродств, как это делают последователи учения об атомности, мы утверждаем, что есть целые группы тел одного и того же прочного типа, которые заставляют признавать в элементах большее число сродств, чем общепринято; так, есть ряд соединений, по которым у хлора надо допустить семь сродств. Признав же эти семь сродств в хлоре, надо согласиться, что число сродств элемента может сильно меняться, потому что обыкновенно хлор действует одним сродством. Изменчивость же числа сродств показывает, что это число не составляет коренного свойства атомов. Определение этого числа составляет только выражение для типа соединений, какие дает элемент, поэтому оно не составляет нового (после утверждения понятий о типах) успеха в понимании природы элементов, а это определение и составляет основу учения об атомности элементов.

Чтобы понять возможность образования аммиачноплатиновых соединений, необходимо допустить в платине и ее аналогах способности к образованию тел высшего типа, чем (или говоря языком учения об атомности: существование сродств в большем количестве, чем выражается то пределом) RX^4, а именно: судя по форме $RX^4(NH^3)$, должно допустить, по крайней мере возможность образования соединений типа RX^4Y^4, где $Y^4 = 4NH^3$. Те силы, которые образуют столь характерный для платины ряд двойных синеродистых солей $PtM^2(CN)^43H^2O$, те же определяют, вероятно, и образованием высших аммиачных производных, как видно из слчнения:

$$\left.\begin{array}{llll} PtCl^2, & NH^3, & Cl^2 & 3NH^3 \\ Pt(CN)^2, & KCN, & KCN, & 3H^2O \end{array}\right\} \text{тип тела } PtX^4Y^4 \text{ или } PtX^{12}$$

Очевидно, притом, что гораздо естественнее приписать способность к соединению с Y^n всей совокупности действующих элементов, т. е. PtX^2 или PtX^4, а не одной платине. Мыслимы и даже существуют для других элементов такие соединения RX^4, которые не подвергаются дальнейшим присоединениям, не образуют RX^4Y^n, а другие, где X — иной, их дают. Так, SO^2 соединяется с Cl^2, а SCl^4 не соединится, потому что даже SCl^2 не соединяется с Cl^2. Притом и не со всякими Y происходят подобные соединения. При известных X присоединяются только известные Y, а не всякие. Легче, чаще совершаются подобные соединения с водою, это и есть соединения с кристаллизационною водою. Мы знаем, сверх того, соединения с солями — это суть двойные соли. Сверх того, мы знаем, что подобные же соединения часто совершаются при действии аммиака

(стр. 312, 367 и др.). Но какие тела и какие элементы дают наиболее прочные подобные аммиачные соединения? Они образуются многими: и соли цинка ZnX^2, и соли меди CuX^2, и даже соли серебра AgX дают такие соединения, но эти и многие другие аммиачнометаллические солеобразные тела не прочны, легко выделяют присоединенный аммиак, и только в группе платиновых элементов да в группе аналогов железа мы замечаем свойство образовать прочные аммиачнометаллические соединения. Прежде чем взойти в подробности, касающиеся этих соединений, нельзя не обратить внимание еще на несколько существенных обстоятельств, могущих влиять на разъяснение вопроса о прочности, о строении и природе соединений этого рода.

1) Металлы железные и платиновые весьма аналогичны между собою во множестве отношений и даже по формам окисления и соединений, что и выражено в таблице, приложенной в начале тома, а потому необходимо допустить сходство в основных свойствах этих металлов.

2) Металлы VIII группы, т. е. железные и платиновые — и одни только они, сколько то известно, — поглощают и пропускают водород. Так действуют не только платина и палладий (вероятно, хотя слабее, и другие), но и никкель (стоящий в системе над Pd, Pt), который по опытам Рауля поглощает, как Pd, до 165 объемов водорода, и даже железо, как показали опыты Девилля, Грема и Ленца. Следовательно, в элементах VIII группы есть особое, как выражаются обыкновенно, сродство к водороду. По нашему мнению, это есть сродство в подлинном смысле этого слова, т. е. соединение по сходству, потому что в той системе элементов, которой мы придерживаемся и которая основана на сличении величин атомного веса и свойств элементов, водород, как и Cu, Ag, Au, есть элемент, относящийся единовременно и к I, и к VIII группе. Здесь мы видим сплав водорода с металлами VIII группы, грубую, легко разрушаемую форму соединения, соединение по сходству или вследствие сходства.

3) Металлы VIII группы дают также и своеобразные двойные синеродистые соединения, достаточно припомнить те, которые мы знаем для Fe, Co, Pt. А в синероде азот аммиачный (ч. I, гл. 18), поэтому нельзя не признать в элементах платинового ряда некоторого сродства как с H, так и с N, т. е. с обоими элементами аммиака. Относительно элементов платинового ряда это особенно ясно выражено в так называемых османовых соединениях, открытых Фритцше и Струве. Если на раствор OsO^4 в щелочи, например KHO, действовать аммиаком, то выделяется малорастворимый в холодной воде желтый порошок состава $Os^2N^2O^5K^2$. Такие же соли аммония и натрия легко растворимы и хорошо кристаллизуются. Соль серебра $Os^2N^2O^5Ag^2$ получается в виде желтого, взрывчатого (при 80° и от удара) порошка, при действии OsO^4 на аммиачный раствор соли серебра. Очевидно, значит, что есть целый ряд подобных османовых солей. Происхождение их понятно: водород аммиака с кислородом OsO^4 дает воду, а азот входит в состав сложной соли. Если допустить некоторое изменение в составе османовых солей, то реакцию можно выразить уравнением $2OsO^4 + 2KHO + 2NH^3 = Os^2N^2O^6K^2 + 4H^2O$, но, во всяком случае, нельзя не видеть, что в состав этих солей взошел азот, связанный с осмием, что́ и объясняет легкую разлагаемость этих тел со взрывом. Эти соединения мало исследованы.

4) Если не все, то многие платиновые и железные металлы способны давать несколько высоких степеней окисления, обладающих кислотным характером, следовательно, в низших степенях соединения у них остались еще сродства, могущие удерживать иные элементы, ими они вероятно и удерживают аммиак, а удерживают его прочно, потому что все свойства

платиновых соединений скорее кислотны, чем основны, т. е. PtX'' напоминает более HX или SX'', или CX'', чем KX, CaX^2, BaX^2 и тому подобные, а NH^3, конечно, скорее присоединяется к кислотному веществу, чем к основному. Зависимость же или некоторая связь форм окисления аммиачных и им подобных соединений платины видна в сличении следующих соединений:

$PtCl^2\,4NH^3H^2O$	$IrCl^3\,5NH^3$	$RuCl^4\,4NH^3\,3H^2O$
$PdCl^2\,4NH^3H^2O$	$RhCl^3 5NH^3$	$OsCl^24NH^32H^2O$
$PtCl^44NH^3$		

Мы знаем, что Pt, Pd дают соединения низших форм, чем Ir, Rh, а Os, Ru дают самые высокие формы окисления и соединения. Это проявилось и здесь. Мы нарочно привели для Os и Ru такие же соединения с $4NH^3$, как и для Pd и Pt, а при этом видно ясно, что Ru и Os способны, кроме Cl^2, Cl^4 и $4NH^3$, удерживать еще 2 и $3H^2O$, что не могут сделать соединения Pt и Pd. Сравнивая же для Pt соединения $PtCl^2$ и $PtCl^4$ с $4NH^3$, замечаем, что в первом соединении удерживается вода, а во втором не удерживается, и это объясняется здесь тем, что то место, которое в соединении $PtCl^2$ с NH^3 занимала вода, в PtC^44NH^3 занято Cl^2. Яснее же всего представление о соотношении между сродствами, удерживающими NH^3, и теми, которые входят в соединение с другими элементами, — видно из того примера, что иодистая медь образует, подобно медному купоросу (стр. 368, 230), соединение (Раммельсберг) $CuJ^2H^2O4NH^3$, а Бломстранд получил соединение $CuJ^2J^24NH^3$. Очевидно, что здесь кристаллизационная вода заменилась иодом. Тип CuX^25Y сохранился.

Из тех сведений, которые изложены выше о характере платиновых соединений, а также из того, что сказано было по поводу кобальтовоаммиачных солей (стр. 312) и по поводу молекулярных соединений (стр. 368, 371), можно уже составить предварительное общее понятие о платиновоаммиачных солях. Вот дальнейшие главные данные, относящиеся к ним.

Все платиновые элементы дают очень прочные, водой и слабыми кислотами и щелочами не разлагаемые **платиновоаммиачные соли,** состава, подобного соединениям платины, которые мы и опишем подробнее, а именно:

PtX^22NH^3;	PtX^24NH^3;	PtX^42NH^3;	PtX^44NH^3.
Соединения 2-го основания Рейсета; по Жерару — платозаминовые соединения	Соединения 1-го основания Рейсета; по Жерару — диплатозаминовые соединения	Соединения Жерара: по Жерару — платинаминовые соединения	Соединения Гро; по Жерару — диплатинаминовые соединения

Такие соединения получены уже для Pd, Jr (Скобликов), а первых двух родов и для Os, Ru. Иридий и родий, легко дающие тела типа RX^3, дают соединения типа:

IrX^35NH^3;	RhX^35NH^3:
Розового цвета	Желтого цвета
Соединения Клауса	

Эти последние вполне отвечают розокобальтовым (стр. 308), $CoX^3 5NH^3$ или $Co^2X^6 10NH^3$, и может быть, что частичный вес этих тел вдвое (или вообще в четное число раз) более того, как выражено формулами.

Важнейший момент в истории платиновоаммиачных соединений составляет открытие, сделанное Гро и состоящее в следующем. До него (1837) была известна зеленая соль, полученная Магнусом (1829) при действии слабого избытка раствора NH^3 на кипящий раствор $PtCl^2$ в HCl. При охлаждении осядет почти не растворимая ни в воде, ни в соляной кислоте так называемая **соль Магнуса**. Ее эмпирический состав $PtCl^2 2NH^3$. Гро кипятил соль Магнуса с азотною кислотою и заметил выделение платины и образование новой бесцветной соли, растворимой в воде. Изучение этой азотнокислой соли показало Гро, что в ней, как во всякой азотнокислой соли, элементы азотной кислоты можно заменить двойными разложениями, другими кислотами. Так, от действия H^2SO^4 получается из азотной серная соль. А между тем и хлор содержится в этой соли и притом в количестве таком же, по эквивалентам, как и остаток азотной кислоты, но в состоянии трудно реагирующем. Так, $AgNO^3$ не вступает в двойное разложение с хлором соли Гро. Особенно поучительно было то обстоятельство, что, действуя на свою соль соляною кислотою, Гро заменил в ней остаток азотной кислоты хлором и этим введенный хлор реагировал, как и во всех хлористых металлах, легко с $AgNO^3$. Итак, оказалось два вида хлора: один легко, другой, трудно реагирующие, Состав первой соли Гро есть $PtCl^2 4NH^3(NO^3)^2$, она превращается в $PtCl^2 4NH^3(SO^4)$, $PtCl^2 4NH^3Cl^2$ и вообще $PtCl^2 4(NH^3)X^2$, а образование ее состоит в следующем:

$$2(PtCl^2 2NH^3) + 2HNO^3 = PtCl^2 4NH^3(NO^3)^2 + Pt + 2HCl.$$

Состав соли Магнуса — Соль Гро

Затем получен был и целый ряд таких же соединений с разными элементами на место хлора, и все-таки они, как хлор, трудно реагировали, тогда как вторая часть X, вводимая в такие соли, легко реагировала. Это составило важнейшую причину интереса, по которому изучением состава и строения платиновоаммиачных солей занялись затем многие химики: Рейсет, Пейрон, Раевский, Жерар, Буктон, Клеве, Томсен и др. Открытые Жераром соли $PtX^4 2NH^3$ также оказались с несколько разными свойствами двух пар X-ов

В остальных формах платиновоаммиачных солей все X-ы реагируют, повидимому, одинаково.

Необходимо прежде всего обратить внимание на то, что соль Магнуса при кипячении с избытком аммиака дает соль первого основания Рейсета $PtCl^24NH^3$, которая при действии брома дает (Раевский) соль состава $PtCl^2Br^24NH^3$, а эта соль с $AgNO^3$ дает неполный осадок смеси AgCl и AgBr. Это показывает, что и тот хлор, который был в $PtCl^2$, и тот бром, который присоединен потом, — оба одинаково плохо, если можно так выразиться, реагируют с серебряною солью, а потому нельзя сказать с уверенностью (если предшествующее наблюдение верно), который галоид трудно реагирует. Более поздние (но все-таки далеко не полные) наблюдения заставляют думать, что тот галоид, который присоединяется к PtX^24NH^3, обладает большею подвижностью сравнительно с тем, который был при платине, а это приводит к следующему очень парадоксальному выводу (потому и мало вероятному, требует точной проверки): в соединениях 1-го основания Рейсета, т. е в PtX^24NH^3, был X галоид легко подвижен (в этих солях один X легко заменяется другим), прибавился еще галоид Y^2, получилась соль Гро $PtX^24(NH^3)Y^2$, и прежний галоид X стал мало подвижен. Очевидно, что некоторых фактов здесь еще недостает. На этот предмет до сих пор, повидимому, мало обращено было внимание исследователей, занимавшихся платиновоаммиачными соединениями.

Если бы из указанных выше пяти форм аммиачных соединений существовали только первая и четвертая, то можно бы приписать этим телам строение аммониакальных солей. Действительно, в соли закиси платины PtX^2 металл действует как двуатомный элемент, т. е. способен заменить H^2 Представим же 2 пая аммониакальной соли NH^4X и вообразим в них H^2 замененными такой двуатомною платиною, это и будет первый ряд солей $N^2H^6PtCl^2$ Точно так же в солях окиси Pt четырехатомна, следовательно, заменяя в $4NH^4X$ 4 [пая] водорода платиной, можно получить представление и о связи аммиаков в одно целое и о составе солей Гро как $N^4H^{12}PtCl^4$. Можно также при этом принять и образование солей Жерара, но для объяснения солей типа PtX^24NH^3 этой гипотезы недостаточно. Важнее всего здесь то обстоятельство, что в солях Гро и Жерара не все X^4 одинаково реагируют, как сказано было выше, а это тогда вовсе не объясняется (некоторые замечания о строении аммиачных соединений см. на стр. 312). Чтобы объяснить отношение между четырьмя первыми классами платиновоаммиачных соединений и пятым их разрядом и в то же время чтобы понять разность реакций X^2 и X^2, можно в духе учения об атомности элементов принять, что аммиак удерживается у металла одним сродством, а другим сродством (в NH^3 — два сродства, ибо соединяется с HCl) его частицы связываются между собою или с хлором. Эту гипотезу, сообразную с духом учения о сродствах, принадлежащих атомам, мы развиваем далее потому, что посредством ее достигается некоторая, хотя и искусственная, общность в совокупности сведений об платиновоаммиачных соединениях.

Представив RX^4 в виде X^2RX^2, возможно допустить, что превращение RX^2 в RX^22NH^3 совершается на счет тех сродств, которыми в RX^4 удерживаются еще X^2, что выразится формулой $(NH^3)^2RX^2$, а затем необходимо при соединении с $(NH^3)^2$ и с X^2 допустить новые сродства в R, иначе пришлось бы допустить связи аммиака только с аммиаком. Поэтому уже более вероятно принять в R не четыре, а по крайней мере восемь

сродств. И в таком случае в RX^2 и в X^2RX^2, по крайней мере, половина их бездействует, в $(NH^3)^2RX^2$ в деле шесть или по меньшей мере четыре NH^3 сродства, в $(NH^3)^2RX^2$ в деле все восемь сродств. Когда к этому телу NH^3 присовокупляется хлор, то можно допустить, что при этом двойная связь $(NH^3)^2$ (с R и между собою) разрывается и одно сродство связывает NH^3 с Cl, другое с R, т. е. образуется $\begin{matrix} Cl—NH^3 NH^3 \\ Cl—NH^3 RX^2. \\ NH^3 \end{matrix}$ Тогда различие в положениях Cl^2 и X^2 объясняет их разность реагирования и тогда станет понятно образование клаусовых соединений, что видно из прилагаемой формулы:

$$\begin{matrix} (NH^3)^2 \\ X^2R — — X \\ — — NH^3 \\ (NH^3)^3 \end{matrix} — \begin{matrix} (NH^3)^2 \\ X — — \\ NH^3 — — RX^2 \\ (NH^3)^2 \end{matrix}$$

Это будет высший из известных видов аммиачного соединения. Правда, что он предполагает возможность существования RX^26NH^3, а таких нет, но когда обсуждаются вопросы строения на основании представления об атомности элементов, тогда обыкновенно и не останавливаются над подобными затруднениями. Мы же привели вышеизложенное представление для того, чтобы показать возможность допущения восьми сродств если не у всех, то у некоторых платиновых металлов, что оправдывает тогда и существование OsO^4, RuO^4. Это допущение объясняет также существование RX^35NH^3 для Ir и Rh и отсутствие их для Pt и Pd, так как эти последние дают соединения низших типов, чем первые. Впрочем, мы не придаем особого веса таким соображениям, потому что можно найти и еще ряд предположений, столь же хорошо выражающих некоторые стороны рассматриваемого дела. Когда в основании соображений лежит трудно допускаемое предположение (постоянство атомности или однообразие форм соединения элементов), то, конечно, нет возможности построить на нем что-либо иное, кроме одностороннего, искусственного сближения, могущего, правда, помочь направлению и сосредоточению мысли, но не отвечающего действительности. Действительность говорит только то, что в платиновых металлах яснее и больше, чем во многих других, развито свойство давать прочные дальнейшие соединения после образования последнего солеобразного тела RX^4 и именно с разнообразными цельными частицами, но особенно исследованы и поражают прочностью соединения частиц, заключающих азот в такой форме, что эти присоединяемые частицы сами могут удерживать при себе другие частицы. И NH^3, и RCN, и RNO^2 суть тела, способные к дальнейшим присоединениям с многими телами, а они-то и образуют, как мы видим, прочные дальнейшие платиновые соединения. В смысле учения об атомности элементов такие частицы могут соединяться со всякими другими, и потому их присоединение не требует допущения новых сродств. Так, если есть группа RX^n, то к ней может присоединиться такая частица, например NH^3, как присоединяется O ко всякой частице. Из RX^n получится $RX^{n-1}(NH^3X)$, $R(NH^3X)^n$ и т. п. Но есть ясный и резкий предел таких присоединений, есть различия в X, остающихся после соединения, это остается или неразъясненным, или объясняется допущениями всегда сом-

нительного свойства. Так, для объяснения различия в реакциях X-ов в платиновом ряде допускают, что тело $RX^4 4NH^3$ составлено так, что одни X^2 остались на том же месте, как и в RX^4, а другие два находятся в виде NH^3X, и новое количество (еще два NH^3) аммиака присоединяется опять к тому же сродству, которое держит NH^3X, т. е. образуется из X^2RX^2 тело состава $X^2R(NH^3NH^3X)^2$. Вся забота тех, кто делает подобные предположения, сводится на то, что в R есть четыре сродства, а после RX^4 присоединяется еще NH^3, — нужно и это объяснить, не умножая предположенных четырех сродств в R. Но несомненно,[1] что вода так же присоединяется к цельным высшим солеобразным формам, как и аммиак, и так же, как он, выделяется в иных случаях легко, в иных трудно, и в ней не предполагают свободных сродств, а потому к ее соединениям и не применимо то, что годится для NH^3, RCN, RNO^2 и т. п. Нельзя же предположить, что элементы воды разъединяются во время соединения, если это не предполагается для NH^3. Необходимо, значит, одно из двух: или допустить в телах, к которым присоединяются NH^3, H^2O и тому подобные частицы, такие сродства, какие не входят в дело при образовании солеобразных тел, или необходимо допустить, что и в воде, как в NH^3, есть свободные два сродства. Это последнее предположение еще сильнее, чем первое, разрушает всю постройку, основанную на допущении связи элементов по их атомности, находимой на основании солеобразных тел, потому что заставляет или в H предположить более одного сродства (а это тело избирается для сравнения, есть условная единица), или в O принять более двух сродств (а тогда даже вода не есть тело предельное, значит, где же искать и найти предел), или же допустить, что в соединении могут развиваться сродства помимо тех, которые принадлежат образующим его элементам. Все эти и еще некоторые подобные допущения рушили бы все строение, основанное на допущении атомности элементов. Это безысходный круг: принимается атомность H = 1, Cl = 1, O = 2, на основании этого находят атомность R = *n*, а, приняв это, видят, что или ее надо допустить больше, чем нашли, или для H, Cl, O нужно допустить иную атомность. Так ведь и доказывается в точных знаниях, неприменимость известных допущений. Потому-то мы и не признавали во всем этом сочинении понятия об атомности элементов, как исходной точки для отправления в химических рассуждениях. То, что мы называем типом или стадией соединения, есть не что иное, как представление о замещаемости, выводимое прямо из факта. Если мы говорим, что RX^4 образует еще соединения RX^4Y', то, подразумевая под Y цельную частицу, мы говорим, что *n*Y могут быть разные и в определенном ограниченном числе, подобно тому, как для R, кроме RX^4, есть возможность иметь RX^2, RX^3 и разные X-ы, так и здесь Y могут быть различные. Не всякие бывают X-ы в RX^4, не всякие бывают и Y в RX^4Y^n, а какие бывают и какие нет, — это и есть характер, качество элемента, основной признак его, который следует изучать.

Качество X-ов, могущих содержаться в платиновоаммиачных солях, может значительно изменяться, и нередко они могут или отчасти, или совершенно заменяться водным остатком. Действуя, например, на азотную соль Жерара $Pt(NO^3)^4 2NH^3$

[1] Опыты, сделанные мною над аммиачномедными солями, показали непосредственно заменяемость между NH^3 и H^2O, оба друг друга могут заменять в группировке $CuSO^4 5X^2$.

в кипящем растворе аммиаком, получается мало-помалу осадок желтого кристаллического вещества, которое есть не что иное, как гидрат $Pt(OH)^4 2NH^3$. Он в воде мало растворим, а с кислотами тотчас дает растворимые соли $PtX^4 2NH^3$. Прочность этого гидрата такова, что едкое кали из него не выделяет NH^3 даже при кипячении; ранее, чем при 130°, оно еще не изменяется. Подобными же свойствами обладает гидрат $Pt(OH)^2 2NH^3$ и окись $PtO 2NH^3$ второго рода соли Рейсета. Но особенно замечательны гидраты соединений, содержащих $4NH^3$. Присутствие аммиака делает их и растворимыми, и энергическими. Так, первому ряду солей Рейсета отвечает растворимый в воде бесцветный кристаллический гидрат $Pt(OH)^2 4NH^3$. Он есть сильная и вполне энергическая щелочь, притягивает из воздуха CO^2, осаждает, как КНО, металлические соли, насыщает резкие кислоты, даже серную, образуя бесцветные (с азотною, угольною, соляною кислотами) или желтые (с серною кислотою) соли типа $PtX^2 4NH^3$. Соответственно солям Гро известны гидраты, содержащие один водяной остаток, а именно, заменивший тот хлор или галоид, который в солях Гро трудно реагирует, а потому подобные гидраты прямых свойств щелочи не имеют, как хлор, стоящий на том же месте, не реагирует ясно, но, однако, при продолжительном действии кислот и этот водяной остаток заменим кислотными. Так, например, действуя азотною кислотою на $Pt(NO^3)^2Cl^2 4NH^3$, заставили реагировать и трудно действующий хлор, но получили не весь хлор замененным NO^3, а только половину, другая же заместилась водяным остатком, т. е. из $Pt(NO^3)^2Cl^2 4NH^3 + HNO^3 + H^2O$ произошли $Pt(NO^3)^3(OH) 4NH^3 + 2HCl$, и это особенно характерно, потому что здесь водяной остаток не пореагировал с кислотою — очевидный признак нещелочного характера этого остатка.

К общим свойствам платиновоаммиачных солей должно причислить не только их прочность (слабые кислоты и щелочи не разлагают, NH^3 не выделяется нагреванием и т. п.), но также и то, что платина в них настолько же сокрыла свои обычные реакции, насколько железо скрыло свои в железистосинеродистых солях. Так, ни щелочи, ни восстановители, ни сероводород не выделяют из них платины.[1] Это легко понять или уяснить себе, считая платину в частице вещества закрытою, загороженною аммиаком, помещенную в центре,

[1] Сероводород, действуя на соли Гро, дает серу, а своим водородом отнимает половину хлора и дает соли первого основания Рейсета.

а потому не доступную реагентам. Но тогда нужно было бы ждать ясно выраженных аммиачных свойств. А этого нет, — так аммиак легко разлагается хлором, водород отнимается, а при действии на платиновоаммиачные соли, содержащие PtX^2 и 2 или $4NH^3$, хлор присоединяется, а не разрушает NH^3; из солей Рейсета происходят тогда соли Гро и Жерара. Так, из PtX^22NH^3 происходит $PtX^2Cl^22NH^2$, а из PtX^24NH^3 происходят соли основания Гро $PtX^2Cl^24NH^3$. Это показывает, что количество присоединяющегося Cl^2 не зависит от содержания NH^3, а сообразуется только с основным свойством платины, и нельзя согласить[ся] с предположением о том, что платина закрыта, не деятельна. Здесь, как и всюду, мы видим, что в реакции принимают участие все элементы, входящие в состав (стр. 498 и сл).

Признают даже на основании этого иные, что аммиак не деятелен, пассивен в некоторых соединениях. Нам кажется, что эти отношения, это изменение в приватных свойствах аммиака и платины объясняются прямо их взаимным соединением. Сера в SO^2 и SH^2, конечно, та же, но если бы мы знали ее в виде только SH^2, то, получив в виде SO^2, сочли бы ее свойства скрытыми. Самый кислород в MgO и в NO^2 столь различен, что нет и подобия. Мышьяк в соединении с H не будет уже реагировать так, как он реагирует в соединении с хлором, а в соединении с азотом все металлы изменяются и в своих реакциях, и в своих физических свойствах. Мы привыкли судить об металлах по их соляным соединениям с галоидными группами, об аммиаке по его соединениям с кислотными веществами, а здесь в платиновых соединениях предположим платину, связанную с целою массою аммиака, с его водородом и азотом, и нам будет понятно, что и платина, и аммиак изменяют характер. Гораздо сложнее вопрос, отчего часть хлора (и других галоидных простых и сложных групп) в солях Гро реагирует иначе, чем другая часть, и только одна половина такова же, как в обыкновенных. Но и это не исключительное явление. Хлор в бертолетовой соли или в хлористом углероде не реагирует с такой легкостью с металлами, как хлор в солях, отвечающих HCl, — там он связан с кислородом и углеродом, здесь частью с платиною,[1] частью с платиновоаммиачною группировкою. Предполагают сверх того многие химики часто, что часть хлора связана прямо с платиною, а другая с азотом аммиака, и этим объясняют разность реагирования, но хлор, связанный с платиною, так же хорошо реагирует с солью серебра в $PtCl^4$, как и хлор нашатыря NH^4Cl или NOCl, хотя здесь связь хлора с азотом никем и не отвергается. Необходимо, значит, объяснять отсутствие легкого реагирования в части хлора совокупным влиянием платины и аммиака на часть хлора, а другую можно допустить находящейся под влиянием самой платины и потому реагирующей, как и в других солях. Допуская некоторый сорт прочной связи в платиновоаммиачной группировке, можно представить себе, что

[1] Так как исходным пунктом служит PtX^2 и так как у платины несомненно есть еще сродства, то, мне кажется, нет нужды допускать, что NH^3 разъединяет хлор от платины, становится между ними, тем более, что в PtX^22NH^3 сохраняет[ся] у хлора способность к реагированию.

хлор потому и не реагирует с привычною для нас легкостью, что доступ к части атомов хлора в этой сложной группировке труден и связь-то хлорная не та, с какою мы обыкновенно имеем дело в солеобразных соединениях хлора. Вот основания, по которым, отвергая ныне признаваемые объяснения и для образования реакций платиновых соединений, мы высказываем то мнение об их строении, которое изложено будет вслед за сим.

Для характеристики платиновоаммиачных соединений необходимо прежде всего заметить, что соединения, содержащие уже PtX^4, не соединяются с NH^3, а происходят подобные соединения PtX^44NH^3 только из PtX^2, а потому естественно допустить, что те сродства и те силы, которые заставляют PtX^2 соединяться с X^2, заставляют соединяться его и с $2NH^3$. Имея же соединение PtX^22NH^3 и представляя, что оно, соединяясь потом с Cl^2 или с $2NH^3$, реагирует теми сродствами, которые производят соединение с водою, KCl, KCN, HCl и тому подобными, мы объясним не только самый факт соединений, но и многие реакции взаимного перехода одних платиновоаммиачных солей в другие. Так этим объясняется и то, что 1) $PtX^22(NH^3)$ соединяется с $2NH^3$, образуя соли 1-го основания Рейсета; 2) и то, что это соединение (изображено так для ясности представления) $PtX^22(NH^3)2NH^3$ при нагревании или даже кипячении раствора переходит опять в $PtX^22(NH^3)$ (что подобно легкому выделению кристаллизационной воды и т. п.); 3) и то, что PtX^22NH^3 способно поглотить теми же силами частицу хлора $PtX^22(NH^3)Cl^2$, который затем удерживается с силою, потому что привлекается не только платиною, но и водородом аммиака; 4) и то, что в этом соединении (Жерара) этот хлор будет иметь необычное в солях положение, чем объяснится некоторая (впрочем, очень мало развитая) трудность его реагирования; 5) и то, что за этим не исчерпывается еще способность Pt к соединениям (достаточно вспомнить $PtCl^48H^2O$), а потому и $PtX^22(NH^3)Cl^2$ и $PtX^22(NH^3)2NH^3$ способны еще к соединениям, отчего последние с Cl^2 дают $PtX^22(NH^3)2(NH^3)Cl^2$ по типу PtX^4Y^4 (может быть и высшему); 6) и то, что происходящие таким образом соединения Гро при действии восстановителей опять обратно дают соли второго основания Рейсета; 7) и то, что в солях Гро $PtX^22(NH^2)(NH^3X)^2$ вновь присовокупленный хлор или галоид будет реагировать с трудом с солями серебра и т. п., потому что он скреплен и с Pt, и с NH^3, к которым по своим свойствам он имеет притяжение; 8) и то, что даже в типе солей Гро не исчерпывается еще дальнейшая способность к соединениям (судя по $PtCl^48H^2O$,

к $PtX^2 2NH^3$ может присоединиться не только Cl^2 и $2NH^3$, но еще 4 частицы), и мы действительно имеем соединение хлорной соли Гро с $PtCl^2$, с $PtCl^4$, соль $Pt(SO^4)2(NH^3)2(NH^3)SO^4$ соединяется еще и с H^2O; 9) и то, что подобная способность к соединениям с новыми частицами, конечно, более развита в низших формах соединения, чем в высших. Потому-то соли первого основания Рейсета, например $PtCl^2 2(NH^3)2NH^3$, соединяются и с H^2O и дают осадки (растворимые в воде, но не в соляной кислоте) двойных солей с многими солями тяжелых металлов, например с $PbCl^2$, с $CuCl^2$ и опять с $PtCl^4$, с $PtCl^2$ (соли Буктона). Последнее соединение будет представлять состав $PtCl^2 2(NH^3)2(NH^3)PtCl^2$, т. е. такой же, как соль второго основания Рейсета $PtCl^2 2(NH^3)$, но должно быть с ней не одинаково. Такой интересный случай действительно и существует. Первая соль $PtCl^2 4(NH^3)PtCl^2$ есть зеленая, не растворимая ни в воде, ни в HCl **соль Магнуса**, а вторая $PtCl^2 2NH^3$ есть желтая, в воде хотя трудно, но растворимая **соль Рейсета**. Они между собой полимерны, а именно, первая в два раза более заключает элементов, чем вторая, и в то же время они легко друг в друга переходят. Если к солянокислому раствору $PtCl^2$ прибавить при нагревании аммиака, то образуется $PtCl^2 4NH^3$, но с избытком $PtCl^2$ она дает соль Магнуса. При кипячении последней с аммиаком происходит бесцветная растворимая соль первого основания Рейсета $PtCl^2 4NH^3$, а если эту кипятить в воде, то $2NH^3$ отделяются и получается соль 2-го основания Рейсета $PtCl^2 2NH^3$.[1] Этот и некоторые другие случаи образования изомерных соединений в ряду платиновоаммиачных солей разъясняют и могут со временем еще более уяснить природу описываемых тел, подобно тому как изучение изомеров углеродистых соединений служило и ныне служит главнейшим двигателем быстрых успехов этой отрасли химии.

Известны (но еще не полно изучены) также многие изомеры в ряду Гро, например $PtCl^2 4(NH^3)Br^2$ и $PtBr^2 4(NH^3)Cl^2$ и т. п., образование которых понятно уже из сказанного выше об разности реакции в них галоидов. Известен еще класс платиновоаммиачных изомеров Миллона и Томсена. Соли Буктона, например медная соль, получены им из солей первого основания Рейсета $PtCl^2 4NH^3$ при действии на их раствор $CuCl^2$ и т. п., а потому, по нашему способу выражения, медная соль Буктона будет $PtCl^2 4(NH^3)CuCl^2$. Эта соль растворима в воде, но не в HCl. В ней

[1] Изомерность, или различие свойств при одном составе, встречаются здесь не только в этом случае. Пейрон утверждает, что есть несколько солей такого же состава, как и Магнуса, оно и возможно при отходе части NH^3 к новой частице $PtCl^2$, при перемене мест аммиака и т. п.

NH^3 должно считать связанным с платиною. Но если $CuCl^2$ растворить в аммиаке и к такому раствору прибавить раствора двухлористой платины в NH^4Cl, то появляется фиолетовый осадок соли такого же состава, как и соль Буктона, но в воде не растворимый, а с HCl разлагающийся. В этой соли, если не весь, то часть аммиака должно считать связанным с медью, а потому ее должно представить $CuCl^24(NH^3)PtCl^2$. Эта форма равна по составу, но различна по свойствам (изомерна) с предыдущею солью Буктона. Соль Магнуса занимает между ними средину $PtCl^24(NH^3)PtCl^2$, не растворима ни в воде, ни в HCl.

Вот важнейшие общие сведения о платиновоаммиачных соединениях, исключительный интерес которых состоит именно в их прочности и характерных реакциях. Свойство подобных соединений, образуемых другими платиновыми металлами, ничего не представляет особо характерного, а потому мы не описываем их, равно как и не исчисляем всех поныне изученных солей. Сказанное выше заключает уже достаточные данные для знакомства с ними, и мы в выводах только повторим известные уже нам данные и прибавим указание практических путей получения разных солей, чтобы еще более не удлинять этот отдел.

Выводы. Платина, образующая мало прочные соединения типов PtX^2 и PtX^4, дает, особенно PtX^2, сравнительно прочные более сложные соединения PtX^2Z^{2n}, где Z изображает самостоятельную частицу, что можно объяснить, только допустив в платине способность к образованию высших (чем с галоидами) форм соединения (что выражается и в формах окисления спутников платины и в соединении $PtCl^4$ с $8H^2O$, с $2HCl6H^2O$ и т. п.) и существование общей связи между элементами, вступающими в соединение.

Из $PtCl^2$, PtO и вообще из PtX^2 получаются особенно прочные и своеобразные тела $PtX^2(MX)^2$, где M есть металл и где MX есть самостоятельное тело, способное к соединениям, например NH^3, KCN, Na^2SO^3, KNO^3 и т. п.

По типу PtM^2X^4 образованы прочные соли, не имеющие реакций PtX^2 и PtX^4, дающие кислоты PtH^2X^4 и способные к двойным солянным разложениям, особенно, когда $X = CN$ или NO^2 (остаток азотистой кислоты) или SO^3H (остаток сернистой кислоты), но также и тогда, когда X = вполне или отчасти хлору. Так, $PtCl^2$ растворима в HCl, дает раствор PtH^2Cl^4 и т. п.

Особенно характерен ряд платиновосинеродистых солей, отвечающих растворимой в воде и спирте кислоте $PtH^2(CN)^4$. Соли эти получаются двойными разложениями, а соль калия из $PtCl^2$ при действии KCN или при накаливании Pt с $K^4Fe(CN)^6$. Соли K^2, Na^2, $(NH^4)^2$, Mg, Ca, Sr, Ba растворимы в воде и хорошо кристаллизуются с водою, играют разными цветами (полихроизм), соли Ag, Cu, Hg не растворимы в воде.

Соли $PtR^2(CN)^4$ с Cl дают соли типа $PtR^2(CN)^5$, отвечающие неизвестной для платины форме PtX^3, при действии щелочи происходит обратный переход.

SO^2 восстановляет $PtCl^4$ и т. п. и с PtX^2 дает, особенно в присутствии щелочных солей, два рода солей (при избытке сернистой соли) $PtM^2(SO^3M)^4$ и (при избытке посторонней кислоты) $PtM^2(SO^3)^2$, где M может заменяться другими металлами, а SO^3 или SO^3M — хлором.

Азотистокалиевая соль с PtK^2Cl^4 дает весцветную, двойную малорастворимую соль $PtK^2(NO^2)^4$, отвечающую целому ряду солей.

Солянокислый раствор $PtCl^2$ при кипячении с NH^3 дает сперва (от взаимодействия $PtCl^24NH^3$ с $PtCl^2$) осадок нерастворимой в HCl соли Магнуса $PtCl^24(NH^3)PtCl^2$, который от NH^3 переходит мало-помалу в бесцветную растворимую *соль Рейсета* (2-го основания Рейсета) $PtCl^24NH^3$

В этой соли Cl^2 можно заменить (двойными разложениями) всякими кислотными X^2, соль $PtSO^44NH^3$ с $BaOH^2O$ дает растворимую едкую щелочь $Pt(HO)^24NH^3$, насыщающую кислоты, осаждающую $CuCl^2$, и т. п.

Соли PtX^24NH^3 при нагревании и при кипячении растворов дают желтые малорастворимые соли (2-го основания Рейсета) состава PtX^22NH^3. Они не способны вновь соединяться на холоду с $2NH^3$.

Соль $PtCl^22NH^3$ при действии хлором переходит в нерастворимую желтую (соль Жерара) соль $PtCl^42NH^3$, которая при кипячении с раствором $AgNO^3$ дает $(Pt(OH)^2(NO^3)^22NH^3$, а эта последняя с HNO^3 — соль $Pt(NO^3)^42NH^3$, которая с NH^3 образует нерастворимый гидрат $Pt(OH)^42NH^3$.

$PtCl^42NH^3$ при кипячении с раствором NH^3, а $PtCl^24NH^3$ при действии хлора дают (из ряда солей Гро) раствор $PtCl^44NH^3$.

Соли Гро $PtX^24(NH^3)X^2$ получаются из PtX^24NH^3 (и даже из соли Магнуса, причем происходит Pt и HCl) действием азотной кислоты, хлора (даже из Fe^2Cl^6, причем тогда получается $FeCl^2$), брома и тому подобных окислителей, а обратный переход производится восстановителями, например H^2S, отнимающими X^2.

Соли Гро бесцветны или желтоваты. В них одна половина галоида трудно реагирует, например медленно выделяет хлор с $AgNO^3$, или в соли $Pt(SO^4)^24NH^3$ половина SO^4 не реагирует с солями бария, и т. п.

Другие платиновые металлы дают аммиачно-металлические соли тех же типов, как и платина, только для иридия и родия известен тип солей, отвечающих розокобальтиаковым солям и форме окисления RX^3, существующей для этих металлов: RX^35NH^3 (Клаус).

Платиново-аммиачные соли не выделяют аммиака со щелочами, не отдают его кислотам, в них, как в K^4FeCy^6 или PtK^2Cy^4, реакции металла по сравнению с $PtCl^4$ и $PtCl^2$ изменены. При слабом накаливании, однако, все разлагаются, образуя отчасти N.

Палладий образует очень прочную, желтую нерастворимую $PdCl^22NH^3$, которая с Ag^2O дает растворимую щелочь $Pd(OH)^22NH^3$, отвечающую солям PdX^22H^3N, способным с NH^3 легко переходить в бесцветные PdX^24NH^3. Эти последние легко (нагреванием, кислотами) теряют $2NH^3$ и отвечают энергической растворимой щелочи.

Иридий дает соединения не только такие и так, как платина, но еще из IrX^3 розовые прочные соли с $5NH^3$, а родий по этому типу образует очень прочные желтые RhX^35NH^3.

Осмий, кроме таких же соединений, как платина, образует из OsO^4 в присутствии щелочи и аммиака взрывчатые соли османовой кислоты $Os^3N^2O^3(KO)^2$ (получены Фрицше и Струве).

Двадцать первая глава

ЗОЛОТО

Легкие металлы платинового ряда (Ru, Rh, Pd) по величине атомного веса и по своим свойствам приближаются к серебру точно так, как металлы железного ряда (Fe, Co, Ni) приближаются во всех отношениях к меди. Совершенно в таком же положении, в каком медь и серебро находятся к двум предыдущим группам, в таком же положении золото стоит по отношению к тяжелым платиновым металлам. Оно имеет атомный вес, близкий к их атомному весу, и способно образовать, подобно меди и серебру, соединения, отвечающие типу RX, т. е. окиси состава R^2O. Сходство простирается даже до того, что CuCl, AgCl и AuCl представляют вещества, сходные значительно по своим физическим и химическим свойствам. Они нерастворимы в воде, но растворяются в соляной кислоте и аммиаке, в синеродистом калии и серноватистонатровой соли и т. п. Точно так, как медь образует переход от железных металлов к цинку и как серебро от легких платиновых металлов к кадмию, так точно золото представляет переход от тяжелых платиновых металлов к ртути. Но в золоте при всем этом сходстве с медью и серебром есть некоторые и отличительные признаки, не встречающиеся в двух его аналогах. Эти отличия приобретают для нас особый смысл, потому что золото принадлежит к числу элементов, обладающих весьма большим атомным весом, и должно думать, что этот большой атомный вес составляет истинную и главнейшую причину этих особенностей золота, потому что и все элементы с большим атомным весом, к описанию которых мы теперь и переходим, обладают, при всем сходстве с соответственными им другими более легкими элементами, некоторыми характерными особенностями, имеющими много общего в своей совокупности. Различие золота

по его химическому характеру от соединений серебра и меди состоит прежде и главнее всего в том, что оно способно давать высшую степень соединения, чем два предыдущих металла, и в этом отношении способность золота подходит к такой же способности тяжелых платиновых металлов образовать высшие степени соединения сравнительно с элементами железной группы, представляющими многие подобия в своих соединениях. Медь дает постоянные соединения только типов CuX и CuX^2, серебро образует постояннейшие соединения только по типу AgX, а соединений типа AgX^2 известно немного, а солеобразных тел почти вовсе не известно. Но золото, кроме соединений типа AuX (и, повидимому, также типа AuX^2), весьма легко и всего чаще образует соединения типа AuX^3. Так, если золото растворяется в царской водке, то оно образует соединения $AuCl^3$. Соединения этого типа часто переходят в соединения низшего типа, как PtX^4 в PtX^2, и то же заметно в элементах, следующих за золотом. Hg дает HgX^2 и HgX, Tl дает TlX^3 и TlX, Pb дает PbX^4 и PbX^2. С другой стороны, золото представляет в качественном отношении то различие от серебра и меди, что все соединения его, подобно соединениям тяжелых платиновых металлов, весьма легко и многими способами восстановляются до металла. Это производится не только многими раскислителями, но также и действием жара. Так, хлористые и кислородные соединения золота при нагревании теряют заключающийся в них хлор и кислород, и если нагревание будет значительно, то эти элементы совершенно удаляются и остается одно металлическое золото. Соединения его действуют вследствие того как сильные окислители. И в этом отношении высшие формы Hg, Tl, Pb, Bi сходны с PtX^4, AuX^3, и хотя Hg подобно Cd, но восстановляется легче его, окисляется (особенно в высшие предельные солеобразные формы) труднее; то же можно сказать по отношению Tl к Al, Pb к Sn и Si. Тяжелые атомы, при всем сходстве основных признаков, легче уединяются, труднее подвергаются реакциям соединения, подобно тому, как $C^{16}H^{32}$ хотя соединяется с Br^2, как и C^2H^4, хотя и обладает теми же общими свойствами, но реагирует гораздо медленнее, чем C^2H^4. Наконец, заметим еще и ту особенность золота, что в высшей степени своего окисления оно представляет уже столь слабые основные свойства и так ясно развитые кислотные свойства, что окись золота Au^2O^3 скорее можно отнести к разряду слабых кислот, чем к разряду оснований, совершенно подобно тому, как видели это в PtO^2, и чего нет в высших известных

окислах меди и серебра. Но в низшей степени окисления Au^2O золото представляет, как серебро и медь, основные свойства. И в этом отношении оно чрезвычайно близко, по своим свойствам, хотя и не по формам окисления (AuX и AuX^3) к платине (PtX^2 и PtX^4) и ее аналогам. Таким образом, золото должно поместить в одну группу с серебром и медью точно так, как в одну группу с кальцием помещают стронций и барий, и в то же время золото должно быть поставлено близ платины, так как оно представляет с нею близость и физических, и многих химических признаков, подобно тому, как никкель, медь и цинк или как кадмий, индий, олово, сурьма и теллур должны быть поставлены вблизи друг от друга. Это двоякое сходство золота подобно двоякому сходству, замеченному нами и относительно других элементов, прежде рассмотренных. Так, например, мы видели, что V сходен с Ti и Cr и в то же время представляет много сходного с Nb и Ta. Все эти отношения по сходству, как и по атомным весам, и выражены в таблице, приложенной в начале этого тома.

Для общей характеристики золота в его соединениях недостает в настоящее время еще многих фактов, потому отчасти, что исследованиями соединений этого элемента занимались немногие, вследствие малой доступности этого вещества для работ в больших количествах. Так как атомный вес золота высок (Au = 197, вероятно, он немного более этого), то для получения его соединений требуется значительное его количество, что и составляет препятствие для подробного изучения этого элемента. Потому-то факты, относящиеся до истории золота, редко отличаются тою точностью, с какой утверждены многие факты, относящиеся до других, более дешевых и столь же давно известных в практике простых тел.

В природе золото встречается в коренных, преимущественно кварцовых месторождениях, а именно, в кварцовых жилах... Подобные месторождения найдены... в Новой Голландии и Калифорнии; но эти месторождения самородного золота для выработки его должны подвергаться предварительно весьма особой механической обработке раздробления кварцовых горных пород. Поэтому в бедных месторождениях избегают выработки этого самородного золота, тем более, что природа во многих местностях уже произвела подобное раздробление твердых горных пород, содержащих золото. Размытые водой, эти горные породы отложились в осадки, содержащие в себе золото.

Такие осадки называются **золотыми россыпями.** Такие золотоносные земли встречаются иногда на поверхности, а иногда под слоями чернозема, чаще — по берегам и ныне текущих рек. Песок многих рек содержит, однако, столь малое количество золота, что его невыгодно вырабатывать. Богатейшими же месторождениями золота должно считать горные местности Сибири, в особенности южных ее частей, южного Урала, Калифорнии и южных берегов Новой Голландии, затем сравнительно более бедные местности рассеяны во многих странах в мире. Добыча золота из россыпей производится на основании начал отмучивания, т. е. земля промывается при постоянном перемешивании струею текучей воды, и эта вода уносит мелкие и легкие части земли, но оставляет на промывных снарядах более крупные камни и более тяжелые частицы золота и некоторых веществ, его сопровождающих. Добыча такого **промывного** золота требует только механических средств, а потому немудрено, что золото известно было даже дикарям и в самые древние исторические времена. Оно является в россыпях, иногда в кристаллах правильной системы, а в большинстве случаев — слитками или зернами более или менее значительной величины. Оно заключает всегда подмесь серебра (от ничтожно малого количества до 30% — электрум; стр. 225) и некоторых других металлов, и между ними иногда находят Pd, Rh. Кроме того, золото является, хотя реже, в немногих химических соединениях, в особенности в виде теллуристого золота. Из минералов, сопровождающих золото, по которым составляют и суждения о присутствии золота, упомянем о белом кварце, титанистом железняке и магнитном железняке, а также о более редких — цирконах, топазах, гранатах и тому подобных минералах. Шлихом называются тяжелые, промытые части, полученные из россыпей. Шлих подвергают первоначально механической отборке, а затем остающееся нечистое золото обрабатывают различными способами на чистое золото. Если в золоте находится значительная подмесь посторонних металлов, в особенности свинца и меди, то его подвергают иногда, как серебро, капелированию (стр. 222 и 225), причем окисляемые металлы всасываются в состоянии окиси в капель; но во всяком случае и после этого золото получается в смеси с серебром, потому что последнее также не окисляется. Иногда золото извлекают еще ртутью (а потом Hg удаляют испарением), т. е. посредством амальгамации или сплавляя со свинцом (а потом Pb удаляют окислением) — процессами, подобными тем, которые употребляются для

извлечения серебра, потому что Au, как и Ag, не окисляется, растворяется в Pb и Hg, не летуче. **Отделение же серебра** от золота производится обыкновенно с точностью, так как подмесь серебра к золоту не повышает его ценности для обращения и может быть заменена другим, менее ценным металлом; следовательно, есть полный расчет извлекать серебро как ценный металл из сплава с золотом. Отделение это производится различным образом. Иногда для этой цели сплавляют серебристое золото в тиглях с смесью поваренной соли и толченого кирпича. При этом бо́льшая часть серебра переходит в состояние хлористого серебра, которое плавится и поглощается цементом, а оттуда может быть извлечено обыкновенными способами. Остаток серебра или все серебро извлекают также из золота посредством обработки кипящей серной кислотой, не действующей на золото, а растворяющей серебро. Но, однако, если количество серебра в сплаве будет незначительно, то извлечения не будет, и во всяком случае оно тогда не полное, а потому для более полного извлечения к золоту прибавляют (сплавлением) новое количество серебра и притом в таком количестве, чтобы серебра было втрое более, чем золота. Полученный сплав вливают тонкою струею в воду и получают таким образом мелко раздробленный сплав, который и обрабатывают в платиновых и других сосудах крепкою серною кислотою при нагревании, употребляя 3 части серной кислоты на 1 часть сплава; серная кислота тогда извлекает все серебро, не действуя на золото. Впрочем, лучше, если первую порцию кислоты, растворившей серебро, слить и потом обрабатывать остаток еще не совсем чистого золота новым количеством серной кислоты; золото при этом остается в виде раздробленной массы, которую промывают водою до тех пор, пока не останется в ней и следов серебра, и затем золото плавят, серебро же восстановляют из раствора посредством меди, причем получается медный купорос и металлическое серебро. Такое производство и ведут в многих государствах, как и у нас, на монетных дворах. Золото в практике употребляется в большей части случаев в сплаве с медью, потому что чистое золото, как и чистое серебро, мягко и потому скоро стирается. Для испытания пробы или содержания чистого золота в таких сплавах обыкновенно приплавляют к золоту серебра, так, чтобы количество Ag относилось к количеству Au, как 3 : 1. Такое сплавление называют квартованием, потому что золото находится в количестве $^1/_4$ сплава, а полученный сплав обрабатывают азотной кислотой. Если серебро не будет в количественном отноше-

нии преобладать в сплаве над золотом, то не все серебро растворится азотною кислотою, отчего и прибегают к квартованию. Взвешивая количество полученного золота, определяют пробу. Для золотой монеты, так же как и для многих изделий, употребляется сплав, содержащий до 85% золота, но очень часто употребляется для многих изделий золото еще с бóльшим количеством лигатуры. Чтобы получить из сплавов золота, употребляющихся в практике, чистое золото, сплав должно растворить в царской водке и потом к раствору прибавить или железного купороса (стр. 275), или нагреть с раствором щавелевой кислоты. Эти раскислители восстановляют золото, а не другие металлы. Хлор, соединенный с золотом, тогда действует как свободный хлор. При этом восстановленное в металлическом состоянии золото выделяется в виде чрезвычайно мелкого бурого порошка. Его промывают водою и плавят с селитрой или бурой, причем получается химически чистое золото. Чистое золото отражает желтый цвет, а в виде очень тонких листьев, в которые оно способно выковываться и вытягиваться между вальками, оно просвечивает синевато-зеленым цветом. Удельный вес золота близок к 19.5. Оно плавится в горнах, однако выше, чем серебро, вытягивается в весьма тонкие проволоки и листья (листовое золото, употребляющееся для позолоты, т. е. наклеивается на дерево с помощью высыхающих масл, а также и на другие предметы). При своей мягкости и тягучести золото не отличается вязкостью, и его проволока в 2 мм толщиною разрывается от тяжести в 68 кг.

При нагревании, даже в горнах, золото дает пары, отчего пламя, проходящее над ним, и окрашивается в зеленоватый цвет. В химическом отношении золото представляет, как уже видно из общей характеристики его, помещенной выше, примеры так называемых благородных металлов, т. е. не способно окисляться ни в каком жару, и окись его разлагается при накаливании. Только хлор и бром непосредственно с ним соединяются при обыкновенной температуре, а при накаливании соединяются с ним еще и многие другие металлы и металлоиды, например сера, фосфор, мышьяк; ртуть же его растворяет весьма легко. Из реагентов оно растворяется в синеродистом калии в присутствии воздуха (стр. 69), в серной кислоте в смеси с азотной при нагревании, хотя в малом количестве, и в царской водке, также в селеновой кислоте. Серная, соляная, азотная, плавиковая кислота и едкие щелочи не действуют на золото, но при подмеси к соляной кислоте таких веществ, которые развивают хлор, а именно — окислителей,

конечно, растворение будет происходить; так действует и царская водка. Относительно действия реагентов золото, несомненно, еще более сопротивляется, чем платина, их действию.

Что касается до соединений золота, то они относятся, как сказано выше, к двум типам: AuX^3 и AuX. То **хлорное или треххлористое золото**, которое происходит при растворении в царской водке, относится к первому, высшему из этих типов, потому что имеет состав $AuCl^3$. Раствор этого вещества в воде имеет желтый цвет, и оно получается в чистом виде, если раствор в царской водке испарять досуха, но не до начала разложения. Если испарение идет до кристаллизации, то получается соединение хлористого золота с соляною кислотою $AuHCl^4$, подобное такому же соединению платины, но оно теряет легко соляную кислоту и оставляет треххлористое золото, плавящееся в красно-бурую жидкость, застывающую потом в кристаллическую массу. Она при 160° теряет $^2/_3$ своего хлора, образуя AuCl, а выше 200° и эта последняя степень теряет свой хлор, оставляя металлическое золото. Треххлористое золото есть обыкновенная форма, в которой золото находится в растворах, употребляется в практике и для химических исследований. Оно растворимо в воде, спирте и эфире, свет действует на такие растворы восстановительно, и со временем на стенках сосуда, содержащего такой раствор, отлагается металлическое золото. Водород в момент выделения и даже в газообразном состоянии восстанавливает золото из этого раствора в металлическом состоянии, и пример легкого восстановления упомянут уже выше в восстановительном действии солей закиси железа.

Полухлористое олово как восстановитель также действует на треххлористое золото, причем дает красный осадок, называемый **кассиевым пурпуром**. Это вещество содержит, вероятно, соединение закиси золота с окисью олова, употребляется для окраски фарфора и стекла в красный цвет. Щавелевая кислота при нагревании восстановляет металлическое золото, чем можно пользоваться для выделения его из растворов. Реакция такого окисления в присутствии воды может быть выражена следующею формулою: $2AuCl^3 + 3C^2H^2O^4 = 2Au + 6HCl + 6CO^2$. Органические вещества почти все действуют восстановительно на золото, а на коже растворы золота оставляют фиолетовые пятна. Форма AuX^2 для соединений золота исследована поныне весьма мало, и, может быть, что она есть только промежуточная, т. е. $= AuXAuX^3$.

Треххлористое золото, как и четыреххлористая платина, отличается ясно развитою способностью к образованию двойных солей. Эти двойные соли представляют чаще всего тип $AuMCl^4$. Вышеупомянутое соединение хлористого золота с со-

ляною кислотою относится, очевидно, к этому же типу. Соединения $2KAuCl^4 5H^2O$, $NaAuCl^4 2H^2O$, $AuNH^4Cl^4H^2O$, $Mg(AuCl^4)^2 2H^2O$ и этим подобные хорошо кристаллизуются. Бромное золото $AuBr^3$ чрезвычайно сходно с хлорным золотом. Синеродное золото получается легко в виде двойной соли калия $KAu(CN)^4$ при смешении насыщенных и нагретых растворов синеродистого калия и хлорного золота и при охлаждении.

Если к раствору хлорного золота прибавить едкого кали, то сперва образуется осадок, который в избытке щелочей вновь растворяется. При испарении такого раствора под колоколом воздушного насоса выделяются кристаллы желтого цвета, представляющие тот же самый состав, как и вышеупомянутые двойные соли, но с заменою только хлора кислородом, т. е. образуется **золотокалиевая соль** $AuKO^2$ в кристаллах, содержащих $3H^2O$. Раствор их имеет резкую щелочную реакцию. При кипячении такого щелочного раствора с избытком серной кислоты выделяется золотая кислота, или, если угодно, **окись золота** Au^2O^3. Но она в этом случае содержит еще подмесь щелочей, при растворении же в азотной кислоте и разбавлении водою получается в чистом виде и тогда дает бурый порошок, разлагающийся при 250° на золото и кислород. Она нерастворима ни в воде, ни во многих кислотах, но растворяется в щелочах, что и показывает довольно ясным образом кислотный характер окиси золота. Окись золота образует соединения также с многими другими основаниями. Прибавляя к раствору хлорного золота окиси магния и обрабатывая полученный осадок магнезиальнозолотой соли небольшим количеством азотной кислоты, получим гидрат $Au(OH)^3$ в виде бурого порошка, который при 100° теряет воду и дает окись золота. Если к раствору хлорного золота прибавить аммиака, то образуется желтый осадок так называемого гремучего золота, содержащий хлор, водород, азот и кислород, но формула его с достоверностью не известна. Вероятно, это есть род аммиачно-металлических или амидных (как у ртути) солей. Этот осадок взрывает при 140°, а оставаясь в присутствии растворов, содержащих аммиак, он теряет весь свой хлор и делается еще более взрывчатым. В этом состоянии ему приписывают состав $Au^2O^3 2NH^3H^2O$, но с достоверностью он не известен. Серное золото Au^2S^3 получается при действии H^2S на раствор хлорного золота, а также и прямым сплавлением золота с серой. Оно обладает кислотным характером, а потому растворяется в сернистом натрии и аммонии.

Для получения соединения типа AuX исходным соединением служит **однохлористое золото** AuCl, получающееся, как сказано выше, при нагревании $AuCl^3$ до 150°. Хлористое золото образует желтовато-белый порошок, который при нагревании с водою разлагается таким образом, что остается металлическое золото, а треххлористое золото переходит в раствор: $3AuCl = AuCl^3 + 2Au$. При действии света такое разложение ускоряется. Из этого видно, что соединения, отвечающие закиси золота, сравнительно малопостоянны. Но это относится только до простых соединений золота, отвечающих его закиси. Некоторые из двойных представляют, напротив того, наиболее прочные золотые соединения. Такова, например, двойная синеродистая соль золота и калия: $AuK(CN)^2$. Она образуется, например, и тогда, когда золото растворяется в присутствии воздуха в растворе синеродистого калия: $4KCN + 2Au + H^2O + O = 2KAu(CN)^2 + 2KHO$. Это же соединение происходит в растворах при смешении многих соединений золота с синеродистым кали, потому что если взята высшая степень соединения золота, то она с синеродистым калием восстановляется до закиси золота, которая растворяется в синеродистом кали и образует $KAu(CN)^2$. Это вещество растворимо в воде, раствор бесцветен, может сохраняться продолжительное время и служить для гальванического золочения, т. е. для покрытия других металлических изделий слоем золота, которое осаждается, если этот предмет соединить с отрицательным полюсом батареи, а на положительном полюсе поместить золотую пластинку и пропускать гальванический ток. Тогда золото, находящееся на положительном полюсе, будет растворяться, а на отрицательном — из раствора будет осаждаться слой золота, покрывающий металлический предмет. Этим способом в настоящее время очень часто **золотят** бронзовые и другие предметы, чем и заменился в настоящее время в большинстве случаев способ позолоты чрез огонь, состоящий в том, что золото растворяется в ртути, и такой раствор наносят на очищенную поверхность металлического предмета и потом его накаливают в токе воздуха; ртуть испаряется и осаждает слой золота. Этот последний более тесно связан с металлом, и такая позолота держится более долгое время, чем гальваническая, но при этом выделяются ртутные пары, вредно действующие на рабочих. Для того, чтобы придать гальванической позолоте крепость, которая свойственна позолоте чрез огонь, ныне соединяют оба способа, устраняя при этом большую часть вредного влияния ртутных паров и в то же время производят

крепкую позолоту, подобную ртутной. Для этого металлическую поверхность сперва погружают в ртутную ванну, т. е. в ванну, содержащую в растворе ртуть, и тогда, когда отложится на поверхности равномерный слой ртути, вводят предмет в золотую ванну и опять подвергают действию гальванического тока, причем осаждается золото, потом предмет накаливают, и получается таким образом прочная позолота.

Синеродистая соль золота отвечает типу солей $AuKX^2$, подобному PtK^2X^4, знакомому нам по прошлой главе. Вот несколько представителей этого рода соединений: если треххлористое золото $AuCl^3$ смешать с раствором серноватистонатровой соли, то золото переходит в бесцветный раствор, из которого выделяются бесцветные, легко растворимые в воде (но осаждаемые спиртом) кристаллы, содержащие двойную серноватистую соль золота и натрия. Состав этой соли $Na^3Au(S^2O^3)^2 2H^2O$. Если серноватистонатровую соль представить как NaS^2O^3Na, то описываемая соль будет $AuNa(S^2O^3Na)^2 2H^2O$, по типу $AuNaX^2$. Раствор этой бесцветной и хорошо кристаллизующейся соли имеет сладкий вкус и из него золото не выделяется ни железным купоросом, ни щавелевой кислотой. Эта соль, называемая **солью Фодро и Желиса,** употребляется и в медицине, и в фотографии. Вообще в закиси золота видна ясная способность к образованию подобных солей, и даже с сернистою кислотою образуются подобные же соли. Так, если к раствору окиси золота в едком натре $AuNaO^2$ прибавлять понемногу раствора кислой сернистонатровой соли, то образующийся сперва осадок снова переходит в бесцветный раствор, и тогда в нем содержится двойная соль $Na^3Au(SO^3)^2 = AuNa(SO^3Na)^2$. Раствор ее при смешении с хлористым барием образует сперва осадок сернистобаритовой соли, а потом осаждается красная баритовая двойная соль, отвечающая вышеприведенной натровой соли, т. е. имеющая состав $Au^2Ba(S^2O^6Ba)^2$.

Кислородные соединение типа AuX, т. е. **закись золота** Au^2O получается в виде зеленовато-фиолетового порошка при смешении хлористого золота с едким кали. Эта закись с соляною кислотою дает золото и хлорное золото, а при нагревании легко распадается на кислород и металл.

Выводы. Золото встречается в природе почти исключительно в металлическом состоянии или в кварцевых породах, или в россыпях, откуда добывается промыванием, а отделяется от посторонних металлов на основании того, что не растворяется в серной и азотной кислотах, а растворимо (дает сплав) в Pb и Hg. Золото кислородом не окисляется. Из растворителей на него действуют только царская водка, переводя в $AuCl^3$,

синеродистый калий в присутствии воздуха, образуя $KAu(CN)^2$ и немногие другие.

Золото по своему химическому характеру обладает сходством, с одной стороны, с Cu и Ag, а с другой стороны, — с Pt и Hg.

Золото образует соединения типов AuX^3 и AuX. Te и другие при накаливании легко выделяют X, оставляя металлическое золото, а первые очень часто действуют сильно окислительно.

Хлорное золото $AuCl^3$, растворимое в воде, легко дает двойные соли $MAuCl^4$, а при действии щелочей образует золотощелочные соли $MAuO^2$, в которых окись золота является как мало энергическая кислота. Основные свойства этой окиси весьма слабы.

Хлорное золото при слабом накаливании образует хлористое AuCl, также легко дающее двойные соли $AuMX^2$ и соответственную закись золота Au^2O.

Двадцать вторая глава

РТУТЬ

За платиной и золотом по величине атомного веса, а также и по свойствам следует поставить ртуть Hg = 200. Она действительно представляет такое же отношение к золоту и платине, как кадмий к серебру и палладию или как цинк к меди и никкелю, что видно из сопоставления:

Pt = 197;	Au = 197;	Hg = 200
Pd = 106;	Ag = 108;	Cd = 112
Ni = 59;	Cu = 63;	Zn = 65

Отношение по физическим и химическим свойствам здесь действительно поразительно тождественно. Так, мы знаем, что никкель, палладий и платина весьма тугоплавки (еще тугоплавче их стоящие перед ними Fe, Ru, Os). Медь, серебро и золото плавятся в сильном жару и гораздо легче, чем три предыдущих металла, а цинк, кадмий и ртуть плавятся еще легче. Ртуть при обыкновенной температуре представляет даже металл жидкий. Все три — синевато-белого цвета; расплавленный кадмий с ртутью весьма сходные. Никкель, палладий и платина весьма мало летучи, медь, серебро и золото летучее их, а цинк, кадмий и ртуть извлекаются даже из руд после восстановления улетучиванием и представляют одни из наиболее летучих металлов. Притом и порядок в летучести тот же самый, в каком эти три элемента стоят в этой и нашей общей таблице элементов. Кадмий летучее цинка, а ртуть летучее кадмия. Притом получается для кадмия, как и для ртути, возможность определить плотность их паров. Оказывается, как мы видели для кадмия, что в частице его заключается один атом, точно так и в частице паров ртути заключается только атом = 200, т. е. плотность паров ртути

в 100 раз превышает плотность водорода. Из этого следует, что и в химическом характере должно ожидать, что ртуть будет представлять такое же отношение к кадмию и цинку, какое мы видели для золота по отношению к серебру и меди, или какое существует между палладием, платиной, никкелем, и это оправдывается для ртути во множестве отношений. Так, например, по сравнению с легко окисляющимися медью и цинком золото и ртуть представляют трудно окисляемые металлы. Цинк притом легче окисляется, чем медь, и труднее восстановляется из своей окиси, что видно, например, из того, что цинк разлагает воду, а медь ее не разлагает. Так точно и ртуть более склонна к окислению, чем золото, и она действительно, как мы знаем уже ([т. XIII] стр. 70), поглощает при кипячении кислород, что не свойственно совсем золоту. Но, однако, окисленные соединения ртути, как и соединения золота, разлагаются в жару, выделяя кислород и металл, из чего должно с очевидностью заключить, что в одном ряду элементов такое незначительное повышение атомного веса, какое замечается между Cu и Zn или между Au и Hg, ведет к увеличению способности окисляться, а в то же время такое значительное повышение атомного веса, какое существует при переходе от Cu к Au или от Zn к Hg сильно уменьшает склонность к окислению. Эти отношения и приводят к тому, что относительно способности окисляться Hg представляет некоторое сходство с Cu, и если взять исходным пунктом цинк, то по отношению к нему незначительное уменьшение атомного веса при переходе к Cu и значительное возрастание при переходе к Hg сводится на одинаковое уменьшение в способности к окислению и горению. Ртуть не разлагает воды, как и медь, но способна окисляться кислородом воздуха или кислородом, содержащимся в некоторых окисленных соединениях, как и медь. Вследствие этого ртуть, как и медь, действует на серную или азотную кислоту, восстановляя их и переводя в низшие степени окисления. В этом отношении сходство между ртутью и медью простирается даже до того, что оба эти металла образуют и одинаковые степени соединения. Как для меди известны закись и окись и соответственные им соединения, так и для ртути известны закись Hg^2O и окись HgO, равно как и HgCl и $HgCl^2$, и в этих последних очень много сходства с CuCl и с $CuCl^2$. Этими немногими данными определяется уже с ясностью физический и химический характер ртути в ряду других элементов, а ее положение в общей системе элементов ясно обозначается таблицею, приложенной в начале этого тома. Она находится в том столбце

II группы, в котором помещается Mg, Zn, Cd и в том 9-м ряде, в котором можно поместить и золото, как переходный член (оно помещено в 8-м ряде VIII группы и в то же время в 9-м ряде I группы), и следующие за ртутью Tl = 204 и Pb = 207. Из этого сопоставления очевидно, что, судя по аналогии с другими элементами II группы, ртуть образует как высшую степень своего соединения окисел состава RO. В других окислах этого столбца нет способности раскисляться и давать низшую степень, или закись. Для Mg, Zn и Cd не известно окислов состава R^2O, как для ртути, но отношения этого рода мы встречаем и для следующих за ртутью в 9-м ряду Tl и Pb. Они также дают низшие степени окисления, хотя соответствуют по своим высшим степеням окисления металлам, не способным образовать или трудно образующим низшие степени окисления. Здесь мы вновь видим, что порядок элементов по величине атомного веса определяет с ясностью тот порядок, в котором могут быть расположены элементы по их сходству как относительно способности образования соответственных соединений, так и по характеру этих последних. А в этом находим новое подтверждение того, что свойства атомов зависят прежде всего от их веса.

Ртуть встречается в природе почти исключительно с серою в виде так называемой киновари HgS. Гораздо реже встречается она в самородном металлическом состоянии, и эта последняя по всей вероятности произошла из киновари. Ртутные руды находятся в пластах юрской формации, в немногих только местностях, а именно: в Испании (в Альмадене), в Иллирии, в Японии, Перу и Калифорнии. Руды ртути разрабатываются в металлическую ртуть весьма легко, потому что связь ртути с серою очень незначительна. Кислород, железо, известь и многие другие могут легко при накаливании разрушить эту связь. При накаливании киновари с железом получается сернистое железо, при нагревании киновари с известью получается ртуть, сернистый кальций и серноизвестковая соль: $4HgS + 4CaO = 4Hg + 3CaS + CaSO^4$. При нагревании на воздухе сера выгорает, окисляется, образуя сернистый газ, и в обоих случаях получается металлическая ртуть. Эта последняя извлекается из массы подмеси весьма легко по ее летучести. Ртуть перегоняется легче всех других металлов и ее температура кипения лежит при 360° и потому ее выделение из природных смешений, разложенных одним из упомянутых способов, производится при накаливании сравнительно незначительном. Ртуть получается в парах, из которых ее легко сгустить.

В Испании, где добыча ртути производится с давних пор и еще велась греками и римлянами, употребляют для извлечения ртути из киновари способ обжигания. Для этого в призматическом горне делают свод с отверстиями и под ним жгут топливо, а над ним кладут руду. Горн запирается сводом, имеющим ряд отверстий, чрез которые проходят как продукты горения, так и пары ртути. Отсюда пары и газы проходят в ряд длинных глиняных трубок, вставляемых друг в друга, и в этих трубках, охлаждающихся на воздухе, ртуть сгущается и переходит из паров в жидкое состояние. На конце системы таких труоок устроена особая камера, где происходит окончательно сгущение ртути. Чаще, однако, извлечение производят также обжиганием, но пары ртути вместе с продуктами горения проникают прямо в ряд каменных камер, сообщающихся между собою в верхних и нижних частях попеременно, чрез что значительно увеличивается поверхность охлаждения, а потому ртутные пары сгущаются в этих камерах и приходят в жидкое состояние. Таким образом, извлечение ртути совершается гораздо легче, чем многих других металлов, и потому немудрено, что ее узнали очень давно. А химики прозвали ее меркурием, отчего и название — меркуриальные (ртутные) препараты, меркурэтил (ртутное соединение этила), меркуриальное лечение (пользование препаратами ртути) и т. п. Ртуть на заводах закупоривается в железные сосуды и в этом виде отпускается в торговлю. Она обыкновенно не вполне чиста, а именно содержит подмесь многих посторонних металлов. Для очищения ртути от многих подмесей ее прожимают чрез замшу, чрез поры которой может проникать только жидкий металл, а твердые металлические подмеси не способны прожиматься. То же достигается еще проще, наливая нечистую ртуть в воронку с краном и отворяя понемногу кран воронки, причем нечистота сплывает на поверхность ртути, а потому ртуть, вытекающая из крана, обыкновенно уже довольно чиста. Чаще всего это как бы процеживание ртути производится простым запиранием нижнего отверстия воронки пальцем или при посредстве воронки, сделанной из неклеенной бумаги. Но этими способами ртуть очищается только от механических подмесей. Для очищения ртути от металлов, в ней растворенных, заставляют вытекать ртуть из тонкого отверстия воронки в высокий слой кислоты, а именно слабой азотной. Капельки ртути, падающие в азотную кислоту, отдают последней все посторонние металлы, легче окисляющиеся, чем ртуть, и потому легче переходящие в соли при действии азотной кислоты. Для удобства этой операции азотную кислоту наливают в высокую ветвь сифона, короткую ветвь которого наполняют ртутью. Падающие в кислоту капли ртути присоединяются к этой последней и вытекают по степени накопления из короткой ветви сифона. Этим способом ртуть очищается от свинца, меди, железа и некоторых других легко окисляющихся металлов, но серебро, платина и некоторые другие не удаляются этим способом. Олово, нередко находящееся в ртути, может быть удалено, употребляя вместо азотной кислоты соляную. В тех случаях, когда требуется совершенно чистая ртуть, после очищения ее кислотами необходимо подвергнуть ее перегонке. Ни один из прочих металлов не перегоняется при столь низких температурах, при которых ртуть переходит в пары, но, для того чтобы перегонкой ртуть очистить вполне от подмесей, необходимо производить перегонку в стеклянных ретортах и с возможною осторожностью, чтобы не происходило брызг и перебрасывания ртути. Для этого лучше всего перегонять ртуть в безвоздушном пространстве в приборах из тугоплавкого стекла. Обыкновенную же перегонку ртути для устройства физических приборов производят в тех самых железных бутылях, которые служат для перевозки ртути. В отверстие бутыли вправляют железную

трубку, охлаждаемую струей воды, и таким образом ртуть переходит из парообразного состояния в жидкое. Впрочем, значительная масса ртути употребляется в неочищенном состоянии для извлечения серебра и золота из их руд.

Ртуть, как всякому известно, есть металл жидкий при обыкновенной температуре. Своею белизною и блеском она напоминает серебро. При —40° ртуть превращается в ковкий кристаллический металл; при 0° ее удельный вес равен 13.596, а в твердом состоянии 14.39. На воздухе ртуть не изменяется, потому что не способна окисляться при обыкновенной температуре, но она растворяет (?) некоторое количество воздуха и удерживает воду, которые выделяют из нее посредством кипячения. Кипит ртуть при температуре 350° и имеет плотность паров по отношению к воздуху равную 6.97, т. е. по отношению к водороду равную 100. При обыкновенной температуре ртуть уже испаряется, что оказывается уже и по давлению ее паров в барометре. Листок золота, подвешенный в барометрической пустоте, притягивает к себе находящиеся в ней пары ртути и потому белеет. Ртутные пары ядовиты, как и все ртутные препараты, и потому должно стараться избегать распространения их в жилых помещениях. Пары ртути производят слюноистечение, дрожание рук и другие болезненные припадки, особенно часто замечаемые у рабочих, подвергающихся их действию.

Чистая ртуть вовсе не смачивает стекла и многих других тел, оттого-то в стеклянных трубках ртуть принимает выпуклую, а не вогнутую поверхность. Нечистая ртуть пристает отчасти к бумаге, дереву, стеклу, и потому ее капельки, передвигаясь с места на место, оставляют след. Когда в ртути растворены медь, свинец и другие металлы, она приобретает эту способность еще в более значительной мере, и на этом основывается наведение оловянной амальгамы на стекла в обыкновенных зеркалах. Ртуть при малой подмеси многих веществ теряет уже металлический блеск и при взбалтывании размельчается на мелкие шарики, трудно соединяющиеся в общую массу.

При обыкновенной температуре ртуть, повидимому, совершенно не окисляется, но, нагретая до температуры кипения, она окисляется, образуя известную уже нам красную окись ртути, но воды ртуть ни при какой температуре не разлагает. Притом окись ртути при накаливании легко разлагается, а потому прочность окисленных соединений ртути нужно считать незначительною, и во всяком случае меньшею, чем для меди, потому что медь восстановляет ртуть из ее соединений. Азотная кислота, действуя на холоду на избыток ртути, рас-

творяя ее, дает азотную соль закиси ртути $HgNO^3$, сходную по составу с селитрой и азотносеребряной солью. Азотная кислота, действуя при нагревании и притом взятая в избытке, выделяет значительное количество окиси азота и образует соль окиси HgN^2O^6. Эта последняя и по составу, и по свойствам напоминает соли окисей Cu, Zn, Cd, Pb.

Слабая серная кислота не действует на ртуть, но крепкая при нагревании растворяет ее, выделяя сернистый газ и образуя соли закиси и окиси ртути. Без доступа воздуха ртуть не оказывает действия на хлористый водород ни в газообразном состоянии, ни в водяном растворе, но в присутствии воздуха она дает хлористую ртуть. Щелочи не действуют на ртуть, а из металлоидов легче всего с ртутью соединяются хлор, бром, сера и фосфор.

Они, как и кислоты, дают с ртутью два разряда соединений; в обоих этих разрядах различие в составе состоит в том, что в низших степенях находится HgX, а в высших HgX^2, вдвое более галоида.

Это показывает, что **ртуть образует соединения двух типов:** HgX и HgX^2. Кислородное соединение первого рода есть так называемая закись ртути Hg^2O, а второго рода соединение есть окись HgO. Хлористые соединения суть: HgCl — каломель и $HgCl^2$ — сулема. В соединениях типа HgX ртуть весьма сходна с соединениями закиси меди и окиси серебра, а следовательно, и натрия, потому что и все эти представляют такой же тип RX. В соединениях же окиси ртути видно больше сходства ее с соединениями CuO, MgO, CdO и т. п., потому что эти последние образуют соединения типа RX^2. Всякое растворимое соединение, соответствующее типу закиси ртути HgX, с хлористым водородом или с хлористым металлом дает белый осадок каломели HgCl, потому что эта последняя в воде не растворима или растворима очень мало, следовательно, соль закиси ртути относится к соляной кислоте, подобно солям окиси серебра: $HgX + MCl = HgCl + MX$. В отличие от солей серебра, для солей закиси ртути можно привести их летучесть, основанную или на летучести самих солей (каломель), или на разлагаемости с выделением ртути. Соли Ag, хотя часто легко разлагаются, но оставляют нелетучий металл. Заметим еще, что каломель с аммиаком дает черное соединение; она не растворяется в аммиаке, как хлористое серебро. В растворимых соединениях окиси ртути HgX^2 хлористый водород и хлористые металлы осадка не дают, потому что $HgCl^2$ в воде растворима, а едкие щелочи осаждают из раствора желтую окись HgO. Иодистый калий

дает красный осадок HgJ^2, аммиак образует белый осадок. Вот характерные признаки, отличающие соли окиси ртути от солей закиси и характеризующие ртуть в ее соединениях. Все соединения ртути в присутствии кислот восстановляются такими металлами, как цинк и медь, а также и многими восстановителями, например двухлористым оловом. При этом соли окиси сперва переходят в соли закиси ртути, а потом эти последние восстановляются в металлическую ртуть. Эта реакция столь чувствительна, что дает возможность открыть присутствие самых малых следов ртути; так, например, в случае отравления ртуть открывают этим способом, погружая в раствор медную пластинку, на которой и обнаруживается присутствие ртути, потому что при потирании медь от ртути получает серебристо-белый цвет. Пластинка меди, покрытая ртутью, при накаливании выделяет пары ртути и тогда приобретает вновь свой первоначальный красный цвет, если только при этом она не окисляется от присутствия воздуха. Восстановление металлической ртути из ее растворов сопровождается выделением ее в виде чрезвычайно мелкого порошка, который только при нагревании или перегонке скопляется в капли. Эти характерные признаки дают возможность всегда выделить и отличить ртуть от других металлов. Мы перечислим затем важнейшие соединения закиси и окиси ртути, причем не будем отделять этих двух степеней окисления друг от друга, потому что во многих случаях переход из соединения закиси в соединения окиси совершается очень часто; окислители, конечно, переводят соли закиси в соли окиси, а восстановители переводят обратно. Так $SnCl^2$ переводит HgX^2 в HgX и даже в Hg.

С водородом ртуть не соединяется, но с углеродистыми водородами она образует летучие соединения, как и все металлы 9-го ряда (см. таблицу в начале тома), к которому она относится. Из этих соединений особенно замечателен так называемый меркурэтил, т. е. соединение, отвечающее типу HgX^2, где $X = C^2H^5$, т. е. меркурэтил имеет состав $Hg(C^2H^5)^2$. Должно заметить, что все попытки получения соединения, отвечающего типу HgX, были неудачны, и каждый раз, когда могло образоваться подобное соединение, оно распадалось на ртуть и меркурэтил: $2HgX = Hg + HgX^2$. Подобный тип распадения встречается и во всех остальных соединениях типа HgX, равно как и в других соединениях низших типов. Так, например, еще недавно мы видели, что соединения типа AuX, например AuCl, при действии воды распадаются на $2Au + AuCl^3$. Меркурэтил получается при действии жидкой амальгамы натрия на иодистый этил, смешанный с уксусным эфиром. Это есть, хотя и не совершенно объясненный, но самый удобный способ для получения меркурэтила, потому что при простом смешении названных веществ реакция уже совершается. Смысл ее весьма понятен: при этом $HgNa^2 +$

$+ 2C^2H^5J = Hg(C^2H^5)^2 + 2NaJ$. Меркурэтил представляет бесцветную жидкость удельного веса 2.4, кипящую при 159°, плотность паров ее в отношении к водороду = 129, следовательно, формулою $Hg(C^2H^5)^2$ действительно выражается частичный состав меркурэтила. Он не растворим в воде, но растворяется в эфире, а при действии галоидов, например иода, выделяет C^2H^5J, образует кристаллическое солеобразное тело HgC^2H^5J, которое может быть получено прямым соединением Hg с C^2H^5J. Это соединение, действительно, солеобразно и ему отвечает гидрат HgC^2H^5OH, растворимый в воде и обладающий резкими щелочными свойствами. Меркурэтил, как и его соединения, сильно ядовит. Он представляет удобное средство для получения других металло-органических соединений, потому что со многими металлами выделяет ртуть и образует металло-органическое соединение взятого металла, например с цинком образует $Zn(C^2H^5)^2$. Так как меркурэтил не соединяется с иодистыми этилами, то очевидно, что ртуть не дает высших типов соединения, следовательно, предел соединений ртути есть HgX^2. Заметим здесь следующее, чрезвычайно характеристическое обстоятельство: многие элементы весьма легко образуют металло-органические соединения, отвечающие их хлористым соединениям, а другие таких не дают; если металл M образует хлористое соединение MCl, то отвечающее ему этиловое соединение будет того же типа $M(C^2H^5)$. Такие металлы, которые образуют подобные металло-органические соединения, характеризуются тем признаком, что их окисленные соединения — сравнительно менее энергические основания, чем одинаковые соединения тех элементов, которые не образуют металло-органических соединений. Так, например, цинк весьма легко дает металло-органические соединения и образует менее энергическую основную окись ZnO, а кальций не дает металло-органических соединений, сколько до сих пор известно, и образует сравнительно более энергическую окись того же состава CaO. Точно так же кремний дает металло-органическое соединение, а аналогический ему титан не образует, и окисел RO^2 кремния — гораздо более энергическая кислота, чем такой же окисел титана. Вообще металло-органические соединения образуются элементами более кислотными, если можно так выразиться, а элементами более основными не образуются. Притом весьма важно заметить, что металло-органические соединения образуются часто такими элементами, которые не дают водородистых соединений или для которых, по крайней мере, водородистые соединения еще не получены. Все эти элементы, которые дают водородистые соединения, непременно дают и металло-органические соединения. Таблица, приложенная в начале этого тома, дает ясное понятие о том, какие элементы образуют и какие не дают металло-органических соединений. Все элементы четных рядов (начинающиеся с K, Rb, Cs) не образуют металло-органических соединений, тогда как элементы нечетных рядов образуют металло-органические соединения, а для элементов IV, V, VI и VII групп образуются и водородистые соединения. Hg, Tl, Pb, Bi суть элементы нечетного ряда, а потому и относятся к числу таких, которые образуют металло-органические соединения, хотя ни для одного из этих тел водородистые соединения до сих пор не получены. Вероятно, Ta, W, Th, U как элементы четных рядов не образуют металло-органических соединений, хотя и имеют атомные веса столь же близкие, как и четыре вышеназванных элемента.

Из кислородных соединений ртути низшее есть закись Hg^2O, осаждающаяся от действия щелочей из раствора солей

HgX в виде черного осадка, разлагающегося при действии света на желтую окись ртути и металлическую ртуть. Другая степень соединения ртути с кислородом есть известная уже нам **окись ртути** HgO, получается в виде красного кристаллического вещества при окислении ртути на воздухе при кипячении и осаждается в виде желтого порошка при действии едкого кали на растворы солей типа HgX^2. В этом случае она аморфна и более доступна действию разных реагентов, чем тогда, когда находится в кристаллическом состоянии. Впрочем, красная ртутная окись при размельчении дает порошок также желтого цвета. Удельный вес окиси = 11.2. Она немного растворима в воде и образует щелочный раствор, так что составляет основание сравнительно энергическое, выделяющее, например, магнезию из раствора ее солей. С кислотами она дает, конечно, соли типа HgX^2. Сера с ртутью образует такие же соединения, как и кислород, но полусернистая ртуть Hg^2S легко распадается на Hg и HgS. Получается Hg^2S при действии K^2S на HgCl, а также при действии H^2S на растворы солей типа HgX. Сернистая ртуть, отвечающая окиси HgS, есть **киноварь**; получается в виде черного осадка при действии избытка сероводорода на растворы солей окиси ртути. Сернистая ртуть не растворима в кислотах и потому осаждается и в присутствии их. Если к раствору $HgCl^2$ прибавить некоторое количество воды, содержащей сероводород, то образуется первоначально белый осадок состава $Hg^3S^2Cl^2$, т. е. соединение $HgCl^2 + 2HgS$, т. е. сероокись ртути. Но при избытке сероводорода получается черный осадок HgS. В этом состоянии сернистая ртуть некристаллична, но если ее нагреть до того, чтобы она улетучивалась, то в возгоне получается красная, кристаллическая сернистая ртуть, вполне одинаковая с природною киноварью. В этом состоянии она имеет удельный вес 8.0 и дает красный порошок, вследствие чего и употребляется как красная краска для масляных, пастельных и других красок. Она столь мало изменчива, что даже азотная кислота на нее не действует, и желудочные соки также не растворяют ее, а потому киноварь не ядовита. При накаливании на воздухе сера выгорает из нее и получается металлическая ртуть.

В технике для приготовления киновари поступают чаще всего следующим образом: смешивают 300 частей ртути с 115 частями серы так, чтобы образовалась по возможности однородная масса, которую обливают раствором 75 частей едкого кали в 425 частях воды, и смесь нагревают до 50° в течение нескольких часов, причем и выделяется красная, сернистая ртуть. Процесс, при этом происходящий, состоит в том, что первоначально

образуется растворимое в воде соединение K^2HgS^2, способное выделяться в виде бесцветных, шелковистых игл, растворяющихся в едком кали, но водой разлагаемых. Этот раствор при 50°, вероятно, притягивает из воздуха кислород, и сернистый калий тогда превращается в различные окисленные соединения, причем HgS и выделяется медленно и потому в кристаллическом виде. Такая же киноварь получается при нагревании смеси ртути с серой, причем происходит в момент соединения выделение тепла и часть массы возгоняется.

Ртуть непосредственно соединяется с хлором, и первый продукт соединения есть **каломель**, или однохлористая ртуть HgCl. Она же получается, как сказано выше, в виде белого осадка при смешении растворов солей закиси ртути с соляною кислотою или с другим хлористым металлом. Восстановляя сулему $HgCl^2$ в кипящем водяном растворе сернистым газом, также получают осадок каломели. Она происходит также при нагревании сулемы с ртутью. Каломель способна перегоняться, плотность ее паров = 118 по отношению к водороду, т. е. формула HgCl выражает ее частичный состав, в твердом виде она имеет удельный вес 7.0, кристаллизуется в квадратной системе, имеет желтоватый цвет, буреет от действия света и при кипячении с соляною кислотою разлагается на ртуть и сулему. **Сулема**, или двухлористая ртуть $HgCl^2$, многими способами получается из каломели и обратно в нее переходит. Избыток хлора переводит каломель и ртуть в сулему.

Сулема получила свое название от того, что она летуча и в медицине называется Mercurius sublimatus seu carrosivus. Плотность ее паров по отношению к водороду = 135; следовательно, сулема сложнее каломели, как показывает и сама формула. Она образует бесцветные кристаллы ромбической системы, кипит при 300°, растворяется в 12 частях холодной и 3 частях горячей воды и легко растворяется в спирте. Приготовляют ее обыкновенно чрез перегонку смеси сернортутной соли с поваренною солью: $HgSO^4 + 2NaCl = Na^2SO^4 + HgCl^2$. Мы уже видели, что сулема соединяется с сернистою ртутью. Точно так же она соединяется и с окисью ртути, образуя хлорокись или основную соль состава $HgCl^22HgO$. Это соединение получается при смешении раствора сулемы с окисью ртути или с раствором двууглекислой соли. Вообще в солях окиси (и отчасти в закиси) ртути замечается склонность к образованию основных солей. Так, например, соли состава HgX^2 образуют соединения HgX^2HgO или вообще HgX^2nHgO. Это проявляется не только в сулеме, но и во всех солях окиси ртути и может быть объяснено подобно тому, как объясняется

образование многих кремнеземистых солей, т. е. способностью образовать полиртутные соединения, соответствующие полиэтиленовым гликолям (стр. 727). Точно так как гликоль $C^2H^4(OH)^2$ и его эфиры $C^2H^4X^2$ соединяются с разными количествами окиси этилена, образуя $C^2H^4X^2nC^2H^4O$, точно так соли окиси ртути HgX^2 соединяются с различным количеством окиси ртути HgO. При этом замечается даже то общее сходство, что ртуть в соединениях окиси так же двуатомна, как и этилен C^2H^4 в гликоле. Оба радикала способны соединяться с Cl^2, O и т. п., вообще с X^2, и окись этих радикалов присоединяется к подобным соединениям, образуя вообще RX^2nRO. В этом отношении некоторые из соединений окиси ртути чрезвычайно замечательны **по склонности образовать** подобные **основные соединения,** и эта склонность характеризует ртуть, как и другие металлы с большим атомным весом, принадлежащие к 9-му ряду (особенно свинец и висмут, вероятно, это заметят и в таллии).[1] **Двуиодистая ртуть** HgJ^2 получается в виде яркокрасного осадка, употребляющегося потому и для окрашивания при смешении растворов солей окиси ртути с иодистым калием. Но если взять избыток иодистого калия, то образующийся первоначально красный осадок вновь переходит в раствор, из которого при испарении получаются кристаллы двойной соли $HgKJ^3$ в виде желтоватых призм. Иодистая ртуть HgJ^2 кристаллизуется при обыкновенной температуре в квадратных призмах. При нагревании этих красных кристаллов образуются желтые, ромбические кристаллы, изоморфные по кристаллической форме с сулемою. Это желтое видоизменение двуиодистой ртути замечательно тем, что оно очень непостоянно и при охлаждении и растирании переходит легко в красное видоизменение. При сплавлении

---

[1] Эта склонность к соединению с окисью ртути, вероятно, находится в связи с способностью солей окиси ртути соединяться с другими солями и образовать двойные соли. Так, хлористая ртуть соединяется с нашатырем, образуя кристаллическую соль $(NH^4)^2HgCl^4$. С другими хлористыми металлами она образует соли различного состава, общая формула которых будет $HgCl^2nMCl$. Многие из них легко растворимы в воде и кристаллизуются из раствора. В особенности легко получаются соединения с щелочными металлами, но известны также и соединения другого рода, например соединение с серою SHg^2Cl^4, происходящее при нагревании смеси серы с сулемою и представляющее светложелтое, летучее вещество. Соединения этого рода повторяются над другими производными типа HgX^2, так что эта способность сулемы составляет, очевидно, характерную особенность ртути в состоянии ее окиси. Значит, ртуть не только образует соединение типа HgX^2, но еще способна образовать соединения высших типов HgX^2Y^n.

получается желтая жидкость, при растворении осаждаются красные кристаллы. Не растворимая в воде двуиодистая ртуть растворяется не только в KJ, но также и в растворе нашатыря и даже в растворе сулемы, так что избыток этой последней растворяет иодистую ртуть. Эти отношения весьма характерны и показывают способность HgJ^2 соединяться с разнообразными веществами, что и согласуется с общим количеством солей ртути. Полуиодистая ртуть HgJ, или соль закиси, так же в воде не растворима, как и HgJ^2. Происходит при действии KJ на раствор HgCl в виде грязнозеленого осадка, который от избытка KJ дает Hg и HgJ^2, растворяющуюся в KJ.

Синеродистая ртуть $Hg(CN)^2$, т. е. соль окиси ртути, образует известный уже нам один из наиболее постоянных синеродистых металлов. Получается она при растворении окиси ртути в синильной кислоте и при кипячении берлинской лазури с водою и окисью ртути. При этом в осадке получается окись железа. Синеродистая ртуть образует бесцветное кристаллическое вещество, растворимое в воде и отличающееся большою прочностью; кислоты, даже серная, не выделяют из нее синильной кислоты и даже едкое кали не отнимает синерода от синеродистой ртути (тогда происходит вероятно сложная соль), но галоидные кислоты выделяют HCN. Синеродистая ртуть, так же как и хлористая, соединяется с окисью ртути, образуя $Hg^2O(CN)^2$ и особенно легко образует соединения с щелочными синеродистыми металлами состава $R^2Hg(CN)^4$. Соли калия и натрия легко растворимы в воде. Подобные же соединения образуют и хлористые, и иодистые щелочные металлы, например очень хорошо кристаллизуется соль состава $HgKJ(CN)^2$, получающаяся прямым смешением растворов иодистого калия и синеродистой ртути.

Из других солей ртути особенно часто приготовляются и употребляются **соли серной кислоты.** Соль закиси Hg^2SO^4, подобно серносеребряной соли, мало растворима в воде. Она образуется при слабом нагревании крепкой серной кислоты с избытком ртути, иначе от избытка кислоты или от нагревания и крепости кислоты образуется соль окиси. Раствор других солей типа HgX с серною кислотою или с растворимыми ее солями выделяет в осадке Hg^2SO^4. Соль эта, как и многие соли закиси ртути, разлагается светом, чем представляет новое подобие с солями окиси серебра, с которыми соли закиси ртути имеют одинаковый атомный состав. Для соли закиси не известно здесь (и в других случаях редко) двойных солей, а для соли окиси такие соединения известны. Соль **окиси**

ртути, или сернортутная соль $HgSO^4$ происходит при нагревании ртути с кипящею серною кислотою, причем выделяется, как мы уже знаем, сернистый газ, потому что ртуть не способна выделять водорода из серной кислоты. При этом, если желают получить соль окиси ртути, не смешанною с солью закиси, необходимо брать избыток серной кислоты, а не ртути, потому что при избытке последней образуется соль закиси. Соль окиси ртути гигроскопична, бесцветна, при нагревании сперва становится желтою, а потом красною, растворима в воде и очень трудно из нее кристаллизуется, но при охлаждении выделяет кристаллы, содержащие пай воды. Избыток воды превращает эту среднюю соль в основную, состава $HgSO^4HgO$, и так как высшей степени соединения не образуются, то эту последнюю можно рассматривать как соль, отвечающую высшему гидрату серной кислоты, т. е. по типу $S(OH)^6$ составлена соль $S(O^2Hg)^3$, а в средней соли содержится (считая и кристаллизационную воду) $SO(OH)^2(O^2Hg)$. При действии горячей воды на среднюю соль прямо получается эта основная соль в виде желтого, кристаллического порошка, мало растворимого в воде. Процесс образования можно выразить так: $3SO(OH)^2(O^2Hg) + 3H^2O = S(O^2Hg)^3 + 2S(OH)^6$. Избыток серной кислоты, однако, переводит основную соль в среднюю. Смесь средней соли с сернокалиевой солью при растворении в слабой серной кислоте выделяет большие, бесцветные кристаллы двойной соли состава $K^2SO^43HgSO^42H^2O$.

Способность давать так называемые основные соли особенно развита в ртутных солях, отвечающих азотной кислоте. Вообще соединения, заключающие ртуть и азот, замечательны, что видно было уже над синеродистою ртутью, и мы на них остановимся с некоторою подробностью. Если на избыток ртути на холоду действует крепкая азотная кислота, то образуются кристаллы **азотнортутной соли,** отвечающей **закиси** состава $HgNO^3H^2O$. Она растворима в воде, но при нагревании с ее избытком и при продолжительном сохранении в растворе она изменяется, и в растворе остается азотная кислота, а в осадок переходят основные соли. Вообще раствор средней соли $HgNO^3$ очень легко разлагается, и только крепкие растворы, т. е. при малом количестве воды и слабом нагревании, остаются неизменны и выделяют среднюю соль.

Если после образования средней соли ртуть еще остается в прикосновении с нею и азотною кислотою, то образуются большие бесцветные кристаллы, эмпирический состав которых есть $Hg^3H^3N^2O^8$. Так как эта формула не делима и не соответствует составу средней соли, то ее можно рассматривать как основную соль, а именно, можно считать, что она со-

ставлена из $HgHO2HgNO^3H^2O$. Но гидрат закиси ртути HgHO не известен, и потому предполагать его существование довольно мало вероятности, притом соль не выделяет воды без разрушения, и состав ее можно представить как состав соли, отвечающий ортоазотной кислоте. Обыкновенная азотная кислота есть метакислота $NO^2(OH)$. Ортоазотная кислота, соответствующая ортофосфорной кислоте, должна представлять состав $NO(OH)^3$. Можно думать, что описанная основная соль представляет вещество, отвечающее этой ортоазотной кислоте, а именно — имеет состав $NO(OH)^3NO(OHg)^3$. Но такое представление заставляет предполагать способность ортосоли соединяться с кислотою, а нет повода допускать подобных соединений. Потому-то есть возможность предположить, что эта соль отвечает пироазотной кислоте, которая должна иметь состав $N^2O^3(OH)^4$; тогда наша соль представляет состав кислой пироазотной соли $N^2O^3(OH)(OHg)^3H^2O$. Это тем более вероятно, что известна кроме того соль состава $N^2O^3(HgO)^4H^2O$, получающаяся из предыдущей и средней соли при продолжительном кипячении с водою и образу[ющая] желтоватый порошок, не растворимый в воде. Эту последнюю соль в смысле основных солей можно рассматривать как $Hg^2O2HgNO^3H^2O$ или, что гораздо проще, по соответствию с предыдущей солью $HgHOHgNO^3$. Этими солями не ограничивается еще число полученных основных солей, соответствующих закиси ртути. Известны еще соль состава $HgHO^3HgNO^3$ и соль состава $2HgHO3HgNO^3$. Последний вид основной соли получается в виде больших, блестящих и бесцветных призм при продолжительном кипячении большого количества ртути с тем маточным раствором, который получается при действии холодной и крепкой азотной кислоты на избыток ртути. Это разнообразие основных солей согласно с тем разнообразием, какое известно и для двойных солей закиси ртути, отвечающих азотной кислоте. Так, например, при смешении раствора $HgNO^3$ с раствором азотнобаритовой соли получается кристаллический осадок состава $Hg^2O2HgNO^32Ba(NO^3)^2$. При смешении раствора фосфорнонатровой соли с азотнортутною солью закиси происходит двойная соль состава Hg^4NPO^7, т. е. как бы пирофосфорная соль закиси ртути, в которой половина азота замещена фосфором, а в смысле основных солей эту соль должно будет представить как $Hg^2OHgNO^3HgPO^3$. Вот эта-то соль и может служить ясным доказательством того, что представление об основных солях как соединениях, содержащих окисел, не должно быть удерживаемо. Эта соль в действительности есть не что иное, как простая двойная соль состава $Hg^3PO^4HgNO^3$. И действительно, если при смешении предыдущих растворов в избытке будет находиться фосфорнонатровая соль, то образуется прямо белый осадок ортофосфорной соли Hg^3PO^4, который в предыдущем случае соединился с азотнортутною солью. Еще характернее, чем соли закиси ртути, азотные соли, отвечающие ее окиси.

Если ртуть растворяется в избытке и притом кипящей азотной кислоты, то образуется **азотная соль окиси ртути** состава $Hg(NO^3)^2$. Она получена из насыщенного раствора при охлаждении в соединении с $8H^2O$; при нагревании она распадается, оставляя окись ртути. Из кислого раствора при обыкновенной температуре выделяются кристаллы иного состава, а именно, хорошо кристаллизуется при обыкновенной температуре соль, представляющая состав основной соли $Hg(NO^3)^2HgO2H^2O$. Эту соль, если не рассматривать ее как

основную, можно представить как соль, отвечающую пироазотной кислоте, в которой 4 [пая] водорода замещены 2 паями двуатомной ртути, т. е. тогда соль должно представить как $N^2O^3(O^2Hg)^22H^2O$. Такое представление, однако, не согласуется с тем, что эта соль при обработке избытком воды оставляет желтый порошок соли состава $Hg(NO^3)^22HgOH^2O$. Сравнивая состав этой соли с составом предыдущей, можно видеть, что пай кристаллизационной воды заместился здесь паем окиси ртути, т. е., вероятно, та вода, которая входит в состав этих солей, принимает участие в их образовании, т. е. и окись ртути находится в таком же состоянии, как и вода в составе этих солей; следовательно, можно думать, что азотная кислота образует соли еще высшего типа, чем ортофосфорные соли. Действительно, общий тип обеих солей есть $2HNO^33H^2O$. В [т. XIII] на стр. 425, мы видели, что на основании летучести водной азотной кислоты составляется представление о существовании такого определенного типа гидрата азотной кислоты, и основные соли окиси ртути подтверждают этот тип с наибольшею ясностью:

$$2HNO^33H^2O; \quad HgN^2O^6HgO2H^2O; \quad HgN^2O^62HgOH^2O.$$

Гидрат азотной кислоты — Первая основная соль — Вторая основная соль

Таким образом, основные соли оказываются соответствующими тому определенному гидрату азотной кислоты, который она способна образовать, точно так, как соли фосфорной кислоты отвечают тому гидрату ее или ортофосфорной кислоте, который эта последняя способна образовать. В этом должно видеть новое подтверждение того, что в растворах образуются определенные химические соединения, повторяющиеся и в образованиях других типов, и если на основании фактов, добытых для фосфорной кислоты, признают как особые кислоты орто-, мета- и пирофосфорные кислоты, должно признать и гидрат азотной кислоты типа $2HNO^33H^2O$. Этот гидрат должно назвать тетрагидратом, как видно из сличения:

$$R^2O^5; \quad R^2O^4(OH)^2; \quad R^2O^3(OH)^4; \quad R^2O^2(OH)^6; \quad R^2O(OH)^8; \quad R^2(OH)^{10}.$$

Гидрат — Моногидрат метакислоты — Бигидрат пирокислоты — Тригидрат ортокислоты — Тетрагидрат — Пентагидрат нормальной кислоты

Должно заметить, однако, что избыток воды вытесняет окись ртути из этих основных солей, и они при кипячении с водой оставляют ртутную окись.

Если сравнить ртуть в солях закиси и окиси с водородом, то в солях первого рода ртуть замещает 1 пай водорода — действует как металл одноатомный, а в солях второго рода тот же пай замещает 2 атома. В кислотах, однако, такое замещение непосредственно не происходит. Оно до некоторой степени и очевидно; между чрезвычайно легким водородом и весьма тяжелой ртутью существует, повидимому, немного общих признаков, а между тем ртуть с весьма большою легкостью способна во множестве обстоятельств заменять водород в аммиаке и притом последовательно и в обеих тех формах, в которых она входит и в другие свои соединения, т. е. ртуть может заменять или 1, или 2 пая водорода в аммиаке, в аммонии или в аммониакальных солях. Такие аммиачно- или амиднортутные, или меркурамидные соединения происходят, например каждый раз, когда аммиак прибавляется к раствору солей ртути, в особенности к раствору солей окиси ртути. Тогда происходит белый осадок, который есть аммиачная соль с заменою $^1/_2$ водорода в аммонии ртутью. Общий и наиболее обыкновенный тип разложения этого рода есть следующий: $HgCl^2 + 2NH^3 = NH^4Cl + HgNH^2Cl$, т. е. при действии аммиака образуется аммониевая соль, в которой 2 пая водорода заменены 1 паем ртути. Это соединение можно было бы рассматривать как тело типа HgX^2, где на место X находится 1 пай хлора и 1 пай аммиачного остатка NH^2, могущего заменяться и различными другими кислотными остатками. Но это представление, совершенно тождественное с предыдущим по своему существу, не дает, однако, возможности предвидеть существование тел состава NHg^2Cl, т. е. нашатыря, в котором 4 пая водорода заменены 2 паями ртути. Упомянутые выше нами соли окиси ртути все способны образовать подобные аммиачнортутные соли. Если к раствору сулемы прибавить аммиака, то образуется **белый, тяжелый осадок** NH^2HgCl, наиболее известный под названием белого преципитата. Он служил предметом многих исследований, потому что отчасти легко изменяется в составе и представляет особенности, не повторяющиеся в других аммиачно-металлических солях. При нагревании он распадается, образуя каломель, потому что в нем заключается на 1 атом ртути 1 только атом хлора; другой атом как бы заменен аммиачным остатком. Кислоты его растворяют очень легко, при осторожном нагревании выделяется аммиак. Известно подобное же соединение, отвечающее азотнортутной соли состава NH^2HgNO^3. Происходит в виде желтых кристаллов при смешении слабого раствора $Hg(NO^3)^2$ с аммиаком. Этот происшедший осадок растворяют в растворе азотноаммиачной соли и испаряют, причем и образуется осадок написанного выше состава. Известны также и двойные соли, отвечающие ртутноаммониевым солям. Такова, например, двойная сернокислая аммониевая соль и меркураммониевая: $NH^4(NH^2Hg)SO^4H^2O$. Получается при растворении окиси ртути в холодном растворе серноаммиачной соли и образует бесцветные кристаллы, разлагаемые водою. Окисей и гидратов, отвечающих меркураммонию, т. е. соединений $NH^2Hg(OH)$ и $(NH^2Hg)^2O$, не известно, но известны соответственные соединения такого гидрата с окисью ртути. Гидрат, отвечающий меркураммониевым солям (окиси), должен был бы иметь состав NH^2HgOH. Соли, ему отвечающие, NH^2HgX и упомянуты были выше. Этот-то гидрат и эти соли способны, как и обыкновенные соли ртути, соединяться с окисью ее и образовать соединения типа $NH^2HgXnHgO$. Это как бы основные соли и им отвечает гидрат, т. е. вещество состава $NH^2HgOHHgO = NHg^2O^2H^3$, или $Hg^2(NH^2)(OH)O$, т. е. тело типа RXOXR, где $R = Hg$, $X = NH^2 = OH$. Его называют **меркурамидом**. Это название неверно, потому что меркурамид должен иметь состав NH^2Hg, а это тело есть и гидрат, и окись, и амид. Происходит оно при пропускании сухого аммиака при обыкновенной температуре чрез жел-

тую окись ртути и представляет желтый порошок, при нагревании разлагающийся со взрывом, а кислотами растворимый в соответственные соли. Если этот гидрат нагреть до 85° в сухом аммиаке, то получается вода и бурое соединение состава NHg^2OH, т. е. гидрат аммония, в котором весь водород аммония заменен ртутью, а при 100° происходит и безводная окись $(NHg^2)^2O$, разлагающаяся весьма легко со взрывом. Из солей этого рода упомянем хлористое соединение $NH^2HgClHgO$ и $NH^2HgCl2HgO$, образующее белые порошки, происходящие при действии щелочей на соединения типа NH^2HgCl.

В ряду закиси ртути известны подобные же аммиачнортутные соединения, например NH^2Hg^2Cl. Это будет нашатырь, в котором два водорода заменены одноатомною ртутью. Получается при действии аммиака на каломель.

Соединения этого рода, исследованные преимущественно Кэном, представляют во всех отношениях замечательный ряд производных, отвечающих аммониевым соединениям, в которых водород заменен ртутью. Необходимо допустить, что в соединениях этого рода ртуть связана с азотом, как с ним связан водород в аммиаке. Взрывчатость многих соединений этого рода это подтверждает, показывая слабую связь между ртутью и азотом, как и для других азотистых металлических соединений. Известно также, что непосредственным действием аммиака при 50° на свежеосажденную окись ртути происходит и азотистая ртуть Hg^3N^2, т. е. получается аммиак, в котором весь водород заменен ртутью, а именно двуатомною, а потому замещение происходит в 2 паях аммиака: N^2H^6 превращается в N^2Hg^3. Реакция должна быть выражена уравнением $2NH^3 + 3HgO = N^2Hg^3 + 3H^2O$. Азотистая ртуть образует бурый порошок, который взрывает не только от удара и нагревания, но даже от трения, разлагается светом и водою. Эта взрывчатость азотистой ртути показывает ясным образом, что связь, могущая существовать между азотом и ртутью, весьма непрочна, и эти элементы из взаимного соединения легко разделяемы. Этим очень хорошо объясняется то обстоятельство, что так называемая **гремучертутная соль** есть вещество чрезвычайно взрывчатое. Это вещество приготовляется в больших размерах для взрывчатых смесей, оно входит в состав ружейных капсюлей, от удара воспламеняющихся и зажигающих при этом порох. Гремучертутная соль открыта Говардом и с тех пор приготовляется таким образом, что 1 часть ртути растворяют в 12 частях азотной кислоты, имеющей удельный вес 1.36, и когда вся ртуть перейдет в раствор, приливают 5.5 девяностопроцентного спирта и массу взбалтывают. Тогда начинается реакция, сопровождающаяся самонагреванием, происходящим от окисления, совершающегося со спиртом. Действительно, при реакции образуется много таких продуктов, которые происходят при действии азотной кислоты на спирт (гликолевая кислота, эфиры и т. п.). Когда реакция сделается довольно сильною, прибавляют еще некоторое количество спирта, а именно столько же, как и в начале, и тогда выделяется серый осадок гремучей соли. Эта соль имеет состав $C^2Hg(NO^2)N$. От удара и от нагревания соль эта взрывает. Ртуть в ней можно заменить другими металлами, например медью и цинком, а также серебром. Серебряная соль $C^2Ag^2(NO^2)N$ получается совершенно сходно с гремучертутною солью и еще легче взрывает, чем последняя. При действии на серебряную соль хлористых щелочных металлов только половина серебра заменяется щелочным металлом, а если все серебро заменить щелочным металлом, соль изменится в своих свойствах и распадется. Очевидно из этого, что подобного рода соединения происходят на счет образования таких веществ, в которых ртуть и подобные ей металлы связаны непрочным образом с азотом. Калий и другие легкие металлы не

способны вступать в подобного рода связь, и потому замена ртути калием влечет за собой распадение самой группировки. Исследование состава гремучих соединений в особенности производилось Гей-Люссаком и Либихом, но только исследования Шишкова разъяснили вполне состав и отношение этого вещества к другим углеродистым соединениям. Шишков показал, на основании реакций, что гремучертутная соль отвечает нитрокислоте $C^2H^2(NO^2)N$. Взрывчатость зависит отчасти от содержания группы NO^2 единовременно с содержанием углерода, а мы знаем уже, что все такие нитротела взрывчаты. Если мы представим себе, что NO^2 замещено водородом, то получим тело состава C^2H^3N. Это будет ацетонитрил, т. е. уксусная кислота $+ NH^3 - 2H^2O$, или синеродистый метил CH^3CN, как это видно из развития тех понятий, которые даны в т. [XIII], гл. 18. Образование уксусного соединения при действии азотной кислоты на спирт весьма понятно, потому что уксусная кислота и происходит чрез окисление спирта, а происхождение элементов аммиака, необходимого для образования нитрила, также весьма легко понимается, потому что азотная кислота при действии восстановляющих веществ дает в многих случаях аммиак. Итак, при действии спирта на азотную кислоту можно допустить возможность образования ацетонитрила C^2H^3N. С этим ацетонитрилом совершается замещение 1 водорода группою NO^2, а двух остальных — ртутью, т. е. происходит гремучая ртуть $C^2(NO^2)HgN$. Взрывчатость получающегося соединения объясняется не только единовременным присутствием C^2 и NO^2, но также и присутствием Hg и N, так как азотистая ртуть взрывчата. Присутствие группы NO^2 в гремучей ртути доказывается тем, что она при действии хлора образует хлоропикрин $C(NO^2)Cl^3$, подобно тому, как и все другие нитросоединения, а образование ацетонитрила доказывается тем, что гремучая ртуть при действии брома образует бромонитроацетонитрил $C^2(NO^2)Br^2N$. Разлагаемость гремучертутной соли от удара указывает на непрочность или непостоянство всей такой группировки. Взрывчатость этого вещества, быстрота его разложения (порох и даже пироксилин горят медленнее, дают менее сильный взрыв) и сила взрыва таковы, что взрывом некоторого количества этого вещества, (слабо прикрытого) дробятся массивные предметы.[1]

Ртуть как жидкий металл способна растворять другие металлы и образовать металлические растворы. Они носят общее название **сортучек или амальгам.** Такое растворение металлов в ртути совершается нередко с выделением большого количества тепла, как, например, при растворении калия и натрия, а иногда с поглощением тепла, как, например, при растворении свинца. Очевидно, что явления этого рода чрезвычайно сходственны с явлениями растворения солей и других веществ в воде, но здесь с очевидностью доказывается то,

[1] Замечательны наблюдения Эбеля над сообщением взрыва от одного тела к другому. Если пироксилин зажечь в открытом пространстве, то он сгорает спокойно, но если рядом взорвать гремучую ртуть, то разложение пироксилина совершается моментально, и тогда он дробит предметы, на которых лежит — столь быстро разложение. Эбель объясняет это тем, что взрыв гремучей соли приводит частицы пироксилина в особое, как бы гармоническое сотрясение, *споспешествующее быстрому разложению всей массы.*

что над водяными растворами может быть только выведено рядом длинных наблюдений. Мы хотим сказать о том, что такое растворение металлов в ртути основывается на образовании некоторых определенных химических соединений ртути с растворяющимися металлами. Это доказывается тем, что такие растворы при прожимании (лучше всего в замше) оставляют твердые, определенные химические соединения ртути с металлами. Очень трудно, однако, иметь их в чистом виде, потому что отделить последние следы ртути, механически распределяющейся между кристаллическими соединениями, затруднительно. Но, однако, во многих случаях такие соединения получены несомненно, и в особенности ясно видно это из того, что многие амальгамы имеют ясное кристаллическое сложение и особый характерный вид. При растворении в ртути более 3% натрия получается амальгама твердая, кристаллическая, весьма хрупкая и мало изменяющаяся на воздухе. Правда, вода ее разлагает с выделением водорода, но это показывает только, что связь натрия с ртутью слаба точно так, как слаба связь ртути с многими другими элементами, например с азотом, как видно уже из вышеописанных примеров. Ртуть непосредственно растворяет, и притом весьма легко, не только калий и натрий, но также и цинк, кадмий, олово, золото, висмут и свинец, и эти-то вот сплавы большею частью случаев определенны, — так, например, соединение ртути с серебром имеет состав HgAg и Ag^2Hg^3. Медь хотя легко с поверхности соединяется с ртутью, потому что медные предметы, натертые ртутью, покрываются белым слоем этого металла, но, однако, медленно образуют сортучку; таково же серебро, и еще труднее соединяется с ртутью платина. Этот металл дает сортучку особенно легко тогда, когда взят в виде мелкого порошка. Это совершается особенно легко, если амальгаму натрия бросить в раствор солей названных металлов, тогда натрий восстановляет платину, и выделяющаяся платина растворяется тотчас в ртути. Все почти металлы дают сортучку особенно легко, если их растворы разлагаются гальваническим током так, чтобы отрицательным полюсом служила ртуть; металлы, выделяющиеся тогда на отрицательном полюсе, и растворяются в ртути. Так может быть даже получена амальгама железа, хотя железо в сплошном виде не растворяется в ртути. Некоторые из амальгам встречаются даже в природе, — таковы, например, амальгамы серебра.

Амальгамы употребляются в практике в значительных количествах. Так, растворимость серебра в ртути служит для

извлечения этого металла из руд при способе амальгамации и для серебрения чрез огонь. Точно то же должно сказать о золоте. Амальгама олова, не способная кристаллизоваться и получающаяся растворением олова в ртути, составляет ту блестящую подводку обыкновенных зеркал, которая наносится на шлифованную поверхность стекла посредством простого, механического прижимания такого раствора к очищенной поверхности зеркала.

Выводы. Ртуть образует соединения типа HgX и HgX^2 и в этом отношении наиболее сходна с медью. Она относится к ряду очень тяжелых металлов и следует в этом отношении за золотом, с которым представляет сходство по легкой разлагаемости своих соединений и по способности образовать разные степени соединения и находится к нему в том же отношении, в каком Cd : Ag и Zn : Cu.

Ртуть, как цинк и кадмий, летуча и в своей окиси сходна с окисями цинка и кадмия. Ее частица содержит 1 атом, как и кадмия.

В природе она встречается в виде киновари HgS, которая при обжигании дает SO^2 и пары ртути. HgS образуется при действии H^2S на HgX^2 и S на Hg.

Ртуть представляет белый, жидкий металл, имеющий плотность 13.6. Употребляется в металлическом виде для извлечения серебра и золота, для получения амальгам, для физических инструментов и для ртутных препаратов, употребляющихся в медицине, а также для гремучей ртути $C^2(NO^2)HgN$.

Кислоты не выделяют с ртутью водорода, а разлагаются. При этом сперва получаются соли закиси $HgNO^3$, Hg^2SO^4. Также и хлор, действуя на ртуть, дает каломель HgCl, типа HgX. В этом типе ртуть очень сходна с серебром, медью в состоянии закиси.

При большем количестве кислот или окислителей образуется $Hg(NO^3)^2$, $HgSO^4$, $HgCl^2$, т. е. тела типа HgX^2, и в этом состоянии ртуть преимущественно сходна с цинком, кадмием и медью (в CuO).

Соли закиси ртути с щелочами дают легко разлагающуюся закись Hg^2O черного цвета, а соли окиси ртути дают желтую окись HgO, такого же состава, как и красная окись, получающаяся при нагревании ртути на воздухе до кипячения.

Закись ртути, как многие низшие степени окисления, в многих обстоятельствах распадается на ртуть и окись, а окись ртути образует основание, довольно энергическое, слабо растворимое в воде и вытесняющее многие другие основания, например, MgO.

Все соединения ртути или летучи, или разлагаются от действия жара.

Окись ртути дает так называемые основные соли HgX^2nHgO, например соли азотной кислоты, составленные по типу гидрата азотной кислоты $2HNO^33H^2O$, в котором водород азотной кислоты и отчасти воды заменен двуатомною ртутью.

При действии аммиака на соли окиси ртути легко получаются аммиачнортутные соединения типа NH^2HgX, т. е. отвечающие NH^4X, в котором H^2 заменено Hg. Известны также соединения типа NHg^2X, т. е. NH^4X, где H^4 заменено Hg^2. При прямом действии на холоду NH^3 на HgO получается азотистая ртуть.

Двадцать третья глава

ТАЛЛИЙ, СВИНЕЦ И ВИСМУТ

Из всех 63 известных элементов нам остается познакомиться только еще с тремя, обладающими большими и близкими атомными весами, а именно, с таллием, свинцом и висмутом. Их положение в системе чрезвычайно определенно и характерно. Каждый из них дает две степени окисления (как и Pt, Au, Hg), а именно: таллий дает Tl^2O и Tl^2O^3 — обе суть основания, свинец дает PbO и PbO^2 — первая степень есть резкое основание, вторая обладает свойствами слабой кислоты, висмут образует Bi^2O^3 и Bi^2O^5; первая степень его окисления обладает свойствами слабого основания, подобного окиси сурьмы, а вторая — свойствами слабой кислоты, сходной с сурьмяной. Все высшие степени окисления этих элементов обладают свойствами окислительными, т. е. легко отдают во многих условиях, а в особенности в присутствии кислот, многим веществам часть своего кислорода, образуя низшие степени окисления, которые все обладают свойствами оснований. Если рассматривать только низшие степени окисления, то таллий в своей окиси Tl^2O представляет разительное сходство со щелочными металлами. Такое сопоставление таллия оправдывается тем, что низшая форма его окисления обладает не только свойством резкого основания и не только формулою R^2O, но свойством растворяться в воде, словом, представляет во всех отношениях характер щелочных оснований. По этой степени окисления таллий можно было счесть за металл I группы (см. таблицу в начале тома). В этом смысле окись свинца PbO представляет такое же подобие с окисями элементов II группы, как Tl^2O с Na^2O, и даже серносвинцовая соль этой окиси, $PbSO^4$ так же не растворима в воде, как и соли стронция и бария. Подобно тому, как для бария известна перекись BaO^2, так

можно считать, что и свинец образует перекись PbO^2. Впрочем, такое сопоставление не подходит во многих отношениях к действительности. Перекись бария обладает способностью образовывать с кислотами перекись водорода, что вовсе не свойственно перекиси свинца (ч. I, стр. 326). Подобно тому, как таллий по низшей степени окисления можно уподобить Na, свинец — Mg, так точно висмут по низшей степени окисления Bi^2O^3 можно уподобить следующему за натрием и магнием алюминию не только потому, что эта окись висмута обладает одинаковою формулою с глиноземом, но также и потому, что окись висмута, как и глинозем, образует слабое основание, могущее играть в некоторых случаях роль и кислоты. Такое помещение таллия, свинца и висмута в I, II и III группы, судя по низшим их степеням окисления, не может быть, однако, допущено, потому, во-первых, что все эти три элемента дают и высшие формы окисления, а как мы видели уже много раз, определение основных свойств элементов лучше всего производится по высшей, а не по низшей форме окисления. Во-вторых, в особенности потому, что при указанном сходстве каждый из этих элементов обладает и такими качествами, какие вовсе не принадлежат элементам первых трех групп, так, например, с увеличением атомного веса в элементах одной группы (например K, Rb, Cs, или Ca, Sr, Ba, или Ti, Zr, Ce, Th и т. п.) основной характер окислов возрастает, а здесь этого нет, потому что Tl^2O, PbO и Bi^2O^3 суть основания не более, а менее энергические, чем Cs^2O, BaO и Di^2O^3 (стр. 778). Сличить же эти основания Tl^2O, PbO и Bi^2O^3 с Ag^2O, CdO и In^2O^3 (стр. 778) было бы уже совершенно неосновательно, потому что сходство здесь не более того, которое существует между всякими окислами одной формулы. Так, для Cd соли серной и соляной кислот растворимы в воде, а для свинца не растворимы. Руководствуясь тем, что атомный вес таллия, свинца и висмута больше, чем ртути, а также тем, что все эти элементы дают по крайней мере две формы окисления и формы висмута BiX^3 и BiX^5 сходны с такими же формами сурьмы, можно с уверенностью думать, что Tl, Pb, Bi следуют в естественной группировке за ртутью точно так, как за магнием, по мере увеличения атомного веса, встречаем Al, Si, P. И действительно, в высших степенях окисления по атомному составу мы видим аналогию между Al—Tl, Si—Pb, P—Bi. Высшая окись таллия Tl^2O^3 представляет основание такое же, если еще не более ясное, как и глинозем, и это последнее объясняется тем, что атомный вес Tl гораздо более Al, и потому Tl^2O^3 так же пре-

вышает своею энергиею Al^2O^3, как HgO превышает MgO. С другой стороны, так называемая, перекись свинца PbO^2, повидимому, весьма мало аналогична с весьма прочным кремнеземом SiO^2. Но если мы сопоставим SiO^2, SnO^2 и PbO^2, то увидим последовательный переход в свойствах. Действительно, SiO^2 есть окись весьма прочная, трудно восстановляемая в металл и не дающая с кислотами солей. Но эти свойства уже ослабляются в SnO^2. Эта последняя окись легко восстановляется и в металл, и в низшую форму окисления SnO. Эта последняя обладает, однако, еще ясно развитыми восстановительными свойствами, так что олово во множестве обстоятельств легко переходит в высшие формы своего окисления. Не так в свинце. Свинец дает только с трудом свою высшую форму окисления PbO^2, и эта последняя обладает малою способностью к соединениям, правда она есть кислота, но очень слабая (как и следует, потому что с увеличением пая увеличивается основная способность, следовательно кислотная уменьшается). PbO^2 обладает при этом чрезвычайной легкостью восстановления, так что постояннейшая для свинца форма окисления есть PbO. Сравнивая физические свойства этих трех высших форм окисления, замечаем естественность такого сравнения. Действительно, удельный вес $SiO^2 = 2.6$, следовательно объем равен 22. Для SnO^2 он равен 23, для PbO^2 он равен 27, т. е. по мере увеличения атомного веса объем RO^2 почти не изменяется или только мало увеличивается.

Для доказательства того, что форма PbO^2 или PbX^4 есть высшая нормальная форма соединений свинца, важнее всего заметить, что при действии на хлористый свинец $PbCl^2$ цинкэтила $ZnEt^2$ можно было бы ожидать образования хлористого цинка $ZnCl^2$ и этилистого свинца $PbEt^2$, но в действительности реакция идет иначе. Половина свинца при этом выделяется, и образуется четырехэтилистый свинец $PbEt^4$ в виде бесцветной жидкости, кипящей при 200°. Это показывает, что в свинце развита способность давать соединения типа PbX^4 точно так, как она развита и в кремнии, и в олове, потому что оба последние дают также соединение типа REt^4. Существование такого четырехэтилистого свинца показывает ясным образом, так называемую, атомность свинца, а именно, способность его соединяться с 4 паями водорода, хотя для него и не известно такого соединения, и указывает на то обстоятельство, что свинец, в своей высшей форме окисления, т. е. в перекиси PbO^2, обладает именно такой атомностью, какая принадлежит ему в пределе. Судя по этому, должно ожидать, что перекись свинца при дальнейшем исследовании окажется гораздо более аналогичною с окисью олова, чем то выставляется ныне. Ныне перекись свинца рассматривается, как показывает и самое название, как безразличный окисел, содержащий избыток кислорода, легко выделяемого, но уже Фреми получил для перекиси свинца солеобразные соединения с основаниями, отчего и придал этому веществу название свинцовой

кислоты. Для получения свинцовокалиевой соли Фреми поступает таким образом: в серебряный тигель помещается чистая перекись свинца PbO^2 и наливается крепкий раствор чистого едкого кали. Смесь нагревается и из нее по временам отнимается порция для пробы, которая состоит в растворении небольшим количеством воды и разложении полученного раствора азотной кислотой. При нагревании настает момент, когда от прилитой азотной кислоты выделяется значительное количество нерастворимого осадка перекиси свинца, тогда в растворе содержится названная соль, и в то время нужно прекратить нагревание и прилить небольшое количество воды для того, чтобы растворить образующуюся свинцовокалиевую соль. Тогда должно раствор слить, и соль выделится при охлаждении в довольно больших кристаллах, которые имеют состав такой же, как и оловяннокалиевая соль, т. е. $PbO(KO)^2 3H^2O$. Эта аналогия свинцовой перекиси с окисью олова чрезвычайно ясно показывает, что постановка свинца в одну группу с кремнием и оловом отвечает действительным свойствам этого металла. Сличение окиси олова с окисью свинца еще более утверждает выставляемую при этом аналогию. Притом трудно и найти два других, столь аналогичных во многих отношениях металла, как олово и свинец, что видно будет дальше, при описании свинца. В такой же мере, если еще не больше, висмут аналогичен с сурьмою, мышьяком и фосфором. Высшая форма окисления, т. е. фосфорная кислота, для фосфора весьма прочна, для мышьяка она уже действует окислительно, уже легко переходит в низшую форму, т. е. в мышьяковистую кислоту; для сурьмы это свойство также ясно развито, а для висмута оно вполне развито, так что висмутовая кислота получается с трудом и во множестве случаев переходит в окись висмута, т. е. низшую форму окисления, отвечающую таким образом P^2O^3, As^2O^3, Sb^2O^3.

Укажем еще на некоторые свойства, заставляющие окончательно убедиться в правильности того сопоставления, которое выше сделано. Идя (см. таблицу, помещенную в начале тома) от Al к In и Tl, мы замечаем, что пай индия равен 113, занимает почти средину между паями алюминия и таллия. Действительно, $27 + 204 = 231$, половина этой суммы 115, а пай индия равен 113. Точно так же олово занимает середину по своему атомному весу между кремнием и свинцом, а сурьма — между фосфором и висмутом. Притом таллий летучее индия, а индий летучее алюминия. Свинец так же мало летуч, как олово и кремний, висмут менее летуч, чем сурьма и фосфор. Атомный объем таллия, свинца и висмута больше, чем вышеупомянутых аналогов: $Al = 16.3$, $In = 15.5$, $Tl = 17.2$, точно так же $Si = 11.2$, $Sn = 16.2$, $Pb = 18.2$ и в то же время $P = 16.0$, $Sb = 18.1$, $Bi = 21.4$. Нельзя было бы ожидать такого постепенного изменения в свойствах, если бы сопоставление наше было несогласно с природою дела. Это действительно подтверждается тем, что таллий по своим физическим свойствам не входит в ряд элементов группы I, как свинец не входит в ряд элементов группы II и висмут — III группы, хотя и есть некоторое сходство, как указано было выше, могущее требовать помещения этих элементов в первые группы.

Так как из предыдущего сопоставления отчасти уже ясны основные характеры описанных элементов, мы коснемся тех подробностей, которые до них относятся, только по отношению к частностям, характеризующим наиболее замечательные соединения трех элементов, которым посвящена эта глава.

Таллий открыт в начале прошлого десятилетия Круксом и Лами, единовременно, в некоторых колчеданах. Когда колчеданы употребляются для добывания серной кислоты, их сожигают, и они дают, между прочим, кроме сернистого газа, пары различных веществ, сопровождающих серу и способных улетучиваться. Вот в числе этих-то веществ и находится мышьяк, селен и между ними-то и найден таллий. Эти вещества скопляются в более или менее значительном количестве в тех трубах или в тех камерах, чрез которые должны проходить пары, образующиеся при горении серы. Сернистый газ переходит в следующие камеры, а эти вещества сгущаются при охлаждении. В начале прошлого десятилетия были открыты приемы спектрального анализа, тогда множество веществ было подвергнуто исследованию посредством спектральных аппаратов, и тогда было замечено, что в тех отложениях, которые получаются при сожигании некоторых колчеданов, получается вещество, обладающее весьма характерным спектром, а именно, в зеленой части спектра появляется резкая **зеленая черта**, не соответствующая ни одному из известных до тех пор элементов. Исследуя такие вещества, и нашли таллий, потому что именно он и обладает этим спектром. Затем тот же самый элемент нашли в некоторых слюдах и минеральных водах и даже в довольно значительном количестве в особом минерале, называемом крокезитом и заключающем свинец, серебро, селен и таллий. Выделение таллия из разных источников основывается на следующих важнейших его реакциях. Соли высшей степени окисления TlX^3 таллия при нагревании с кислотами и многими другими способами легко превращаются в соли низшей степени окисления TlX. Большинство этих последних растворимы, однако хлористый таллий TlCl и серноталлиевая соль Tl^2SO^4 представляют нерастворимые соли, подобные AgCl и Ag^2SO^4. Это дает возможность выделить таллий, переводя его первоначально в растворимую, например азотную, соль и потом прибавляя серной кислоты. С другой стороны, таллий осаждается сероводородом из раствора своих солей в виде черного осадка Tl^2S, способного, однако, растворяться в избытке кислот с выделением сероводорода, но не растворимого в сернистом аммонии. Этим способом его, значит, можно отделить от многих других металлов, например от Pb, Ag, Cu. Далее, растворы его солей при действии металлического цинка, а тем более при действии гальванического тока, выделяют металлический таллий в виде тяжелого порошка, что не свойственно многим сопровождающим его

элементам. Весьма важно также и свойство хлористого таллия TlCl мало растворяться в воде. Поэтому растворы таллиевых солей с хлористым водородом дают осадок хлористого таллия в виде белого, трудно в воде растворимого, кристаллического порошка, легко плавящегося в жару, и уже это одно свойство дает легкий способ выделения таллия, например из осадков, получающихся в свинцовых камерах. Металлический **таллий**, получаемый легко чрез восстановление солей, обладает серым цветом, подобным олову, мягок, как натрий, блестящ, имеет удельный вес 11.8, плавится при 290° и в сильном жару перегоняется; накаленный немного выше температуры плавления, он образует не растворимую в воде высшую окись Tl^2O^3 в виде темного порошка, который сопровождается, однако, обыкновенно и низшей степенью окисления Tl^2O, которая также имеет черный цвет, но растворима в воде и спирте, и такой раствор обладает резкою щелочною реакцией. Эта **закись таллия** Tl^2O плавится при 300° и легко получается из гидрата TlHO при накаливании его без доступа воздуха (потому что при доступе воздуха накаленная закись отчасти переходит в окись). **Гидрат** закиси TlOH кристаллизуется из растворов, с содержанием 1 пая кристаллизационной воды и образует желтые призмы, весьма легко растворимые в воде. Для получения такого раствора можно брать и самый металлический таллий, потому что он, притягивая кислород воздуха, в присутствии воды, дает такой гидрат. Но металлический таллий не разлагает воды, хотя и дает водную окись, растворимую в воде. Лучший способ для получения такого гидрата таллия состоит в разложении сернокислой соли Tl^2SO^4, которая слабо растворима в воде, смешением с надлежащим количеством едкого барита. При этом, конечно, образуется $BaSO^4$, который осаждается, а в растворе получается TlHO. Эта растворимость гидрата закиси таллия чрезвычайно характерна и составляет важнейшую особенность этого металла. В виде этой закиси таллий образует целый ряд соединений типа TlX, и этой формой окисления он напоминает щелочные металлы. Эти соли закиси таллия бесцветны, не дают осадка со щелочами и аммиаком, но углеаммиачные соли производят в них осадок, потому что углекислая соль Tl^2CO^3 трудно растворима в воде. Подобное же отношение представляют они к фосфорным солям, потому что фосфорнокислые соли, например Tl^3PO^4, трудно растворимы в воде. Иодистый водород так же осаждает соли закиси таллия, как и хлористый водород, а следовательно, как и другие галоидные соли. Даже хлори-

стая платина образует с таллием такой же осадок, как и с солями калия, а именно состава $PtTl^2Cl^6$, и все это, так же как и изоморфизм солей закиси таллия с солями калия, показывает вновь, какое важное значение имеет форма соединения для определения характера данного ряда тел. Хотя таллий и способен образовать высшую солеобразную степень окисления, какой не дает калий, хотя таллий и обладает большим атомным весом и бо́льшею плотностью, чем калий, и хотя имеет меньший, чем он, объем атома, тем не менее, закись таллия сходна с окисью калия во множестве отношений, и это можно объяснить только тем, что оба дают соединения одной формы R^2O, RX. Заметим еще, что TlF легкорастворим в воде, так же как и $SiTl^2F^6$, но TlCN трудно растворим в воде.

Что касается до высшей формы окисления, или **окиси таллия** Ti^2O^3, то в ней таллий, так сказать, трехатомен, т. е. образует соединения по типу TlX^3. Гидрат этой окиси TlO(OH) образуется при действии перекиси водорода на закись и также при действии аммиака на раствор $TlCl^3$, потому что этот гидрат представляет бурый осадок, в воде не растворимый, но легко растворяющийся в кислотах и тогда дающий соли окиси таллия TlX^3. Из многих солей особенно исследован **треххлористый таллий** $TlCl^3$, получающийся при осторожном нагревании металлического таллия или хлористого таллия в струе хлора. Тогда это вещество образует белую, легкоплавкую массу, растворимую в воде и способную при накаливании выделять $^2/_3$ содержащегося в ней хлора. Водяной раствор этой соли может быть получен прямым растворением окиси таллия Tl^2O^3 в соляной кислоте. Такой раствор выделяет бесцветную кристаллическую соль, содержащую 1 пай воды. Понятно уже из предыдущего, что не только этот треххлористый таллий, но и все соли окиси таллия такими восстановителями, как SO^2, Zn и т. д., будут легко переводиться в соли низшей степени окисления, т. е. в соединения закиси таллия. Основной характер окиси таллия проявляется в том, что для нее известны и многие соли, подобные глиноземным. Так, например, известны: $Tl^2(SO^4)^37H^2O$, $Tl(NO^3)^34H^2O$, $TlPO^42H^2O$ и т. д. Эти соли водой разлагаются подобно тому, как и соли многих слабых оснований, например, даже и алюминия. Но, однако, они образуются прямым растворением окиси таллия в кислотах, и эти соли бесцветны, как и соли окиси алюминия. Вообще основной характер в окиси таллия весьма мало развит.

По физическим свойствам металла, по способности осаждаться сероводородом, серной кислотой, хлористым водородом и иодистым водородом, по способности давать две степени окисления и по множеству других физических и химических свойств таллий стоит близко к свинцу, как и многие другие пары элементов, с близкими атомными весами, но дающие разные формы окисления. Так, между As и Se, между Ti и V, между Zr и Nb, между Sn и Sb, между Ta и W, между Mg и Al существует подобное же сходство, хотя элементы эти и не дают одинаковых форм окисления. Многие судят обратно. Замечая сходство свойств, можно было бы думать, что такие аналоги имеют одинаковые формы окисления. Оттого-то и придавали ванадию, ниобию и танталу иные формулы, чем то вытекает из изучения их соединений. Так точно и таллию можно бы приписать такую же форму окисления, как свинцу, т. е. придать его низшей окиси состав такой же, как и окиси свинца. Тогда бы пай таллия должно бы принять вдвое более, т. е. равным 408 и закись таллия получила бы тогда форму TlO, такую же как и PbO, при этом высшая форма окисления таллия представляла бы состав TlO^3. Но такого рода формулы не согласны с действительностью, уже потому, что для таллия известна теплоемкость, определенная Лами и оказавшаяся равною 0.0366, следовательно атомный вес таллия нельзя принимать за 408, а необходимо принять за 204. По той же самой причине, равно как и потому, что плотность паров четырехметилистого свинца $Pb(CH^3)^4$ была определена (Бутлеров), есть уверенность, что атомный вес свинца равен 204, а не есть какой-либо иной, и потому нельзя окиси свинца придавать такой же формулы, какую имеет закись таллия.

Свинец, хотя и редко, но зато значительными массами встречается в природе, и важнейшая его руда есть **свинцовый блеск** PbS, то есть сернистый свинец. Удельный вес 7.58, серого цвета, кристаллы правильной системы, с сильным металлическим блеском, в кислотах ни природный, ни искусственный (черный осадок от H^2S в солях PbX^2) не растворим, плавится в жару, на воздухе и многими окислителями (H^2O^2, KNO^3) может быть вполне или отчасти переведен в нерастворимую белую серносвинцовую соль $PbSO^4$. В этой последней форме свинец редко встречается в природе. Также довольно редка и хромовая, ванадовая, фосфорная и т. п. соли свинца. Только угольная соль встречается иногда большими массами особенно на Алтае.

Главную руду **свинца** составляет, во всяком случае, свинцовый блеск PbS. Это вещество встречается иногда в жилах каменистых пород и также нередко в осадочных породах, откуда легко добывается промыванием вследствие своего значительного удельного веса. Сернистый свинец сопровождается другими сернистыми металлами в свинцовом блеске, и нередко сернистые руды других тяжелых металлов также содержат некоторое количество сернистого свинца. Обработка сернистого свинца ведется нередко для добычи содержащегося в свинце серебра, но, однако, и сам свинец имеет обширное приложение в практике, и потому эта добыча идет в огромных размерах. Для этого употребляются, преимущественно, два способа. Первый способ состоит в разложении сернистого свинца при накаливании в отражательных

или шахтенных печах чугуном, который предварительно плавится и выливается в воду, для того чтобы придать ему форму мелких зерен. При этом железо отнимает серу от свинца и дает легкоплавкое сернистое железо, не смешивающееся с более тяжелым восстановленным свинцом. При этом получается из рудных подмесей шлак, в особенности вследствие прибавления плавней и, между прочим, железной окалины. Но гораздо чаще употребляется другой способ, состоящий в том, что руду свинца (она должна быть чиста, т. е. с малою подмесью горных пород) накаливают в отражательной печи при значительном жаре и доступе воздуха. При этом часть сернистого свинца окисляется и образует серно-свинцовую соль $PbSO^4$ и окись свинца. Когда надлежащее окисление части свинца произошло, необходимо прекратить доступ значительного количества воздуха, и тогда окисленные соединения свинца с оставшимся сернистым свинцом вступают в новую реакцию, результатами которой будут сернистый газ и металлический свинец. Сперва из $PbS + O^3$ происходит $PbO + SO^2$, а также из $PbS + O^4$ образуется $PbSO^4$, а потом PbO и $PbSO^4$ реагируют с остальным PbS, а именно $2PbO + PbS = 3Pb + SO^2$, а также $PbSO^4 + PbS = 2Pb = + 2SO^2$, следовательно, необходимо, чтобы вначале окислилось более половины свинца, а если его окисляется большое количество, то должно будет прибавить новой руды. Полученный металлический свинец почти всегда перерабатывают затем на серебро. При этом поступают так, как описано на стр. 228, причем свинец или весь, или отчасти (когда кристаллизациею обогащается в нем содержание серебра) получается в окисленном состоянии. Из получаемого сплавленного окисла или глета извлекают свинец простым восстановлением посредством угля.

Так как свинец легко восстановляется из своей руды, а самая его руда представляет уже металлический вид, то не мудрено, что его знали еще в древности, и сведения о его свойствах были хорошо известны алхимикам, называвшим его сатурном, откуда перешло это название в медицину. Оттого называют, например, свинцовоуксусную соль, имеющую сладковатый вкус, сахаром-сатурном, оттого металлический свинец, восстановляемый из раствора свинцовых солей цинком и имеющий вид ветвистой массы сросшихся кристалликов, называют сатурновым деревом и т. д. Внешний вид свинца, конечно, известен каждому, удельный вес его равен 11.4, синеватый цвет и значительный металлический блеск свежего разреза свинца быстро исчезают при сохранении его

на воздухе, потому что он покрывается слоем, правда весьма небольшим, окиси и солей, если изменяется при доступе кислот, воздуха и воды. Из расплавленного состояния он кристаллизуется октаэдрами. Его мягкость проявляется в той гибкости, которую имеют свинцовые трубы и листы, в том, что он режется ножом и также в том, что он пишет, оставляя серую черту. Будучи столь мягким, свинец, конечно, не может иметь многих из тех применений, какие свойственны большинству других употребляемых металлов, но зато, представляя металл, трудно изменяющийся от химических деятелей, изменяющих другие металлы, и, будучи способен спаиваться и вытягиваться в листы, трубы и т. п., свинец весьма драгоценен для многих технических применений. Его трубы употребляются для проведения воды и многих других жидкостей, а листы — для обкладки разных сосудов, вмещающих жидкости, действующие на прочие металлы, например многие кислоты. Это особенно касается до серной и соляной кислот, потому что они не действуют при низких температурах на сплошной свинец и если образуют $PbSO^4$ и $PbCl^2$, то эти соли, как не растворимые ни в воде, ни в кислотах, прикрывают остальную массу металла от дальнейшего изменения. Когда вода, содержащая воздух и соли, какова обыкновенная вода, пропускается чрез свежие свинцовые трубы, тогда свинец окисляется и дает соли угольной, соляной и серной кислот, но эти последние не растворимы и прикрывают свинец от дальнейшего изменения. Вот по этой-то причине свинцовые трубы и могут применяться для проведения воды, а иначе их нельзя было бы употреблять для воды, идущей в пищу, потому что все растворимые препараты свинца ядовиты. Свинец плавится при 335°, при белокалильном жаре он отчасти возгоняется, причем пары его окисляются, горят. Окисление свинца производится весьма легко также и при низких температурах. Свинец разлагает воду только при белокалильном жаре, а из кислот не выделяет водорода, за исключением разве одной очень крепкой соляной кислоты и притом кипящей. Серная кислота, разбавленная водою, не действует на него или действует весьма слабо с поверхности, но крепкая, при нагревании, разлагается им с выделением SO^2. Лучшим растворителем для свинца служит азотная кислота, которая притом переводит его в растворимую соль. Хотя кислоты таким образом непосредственно с трудом действуют на свинец, что и составляет важное свойство металла для практического применения, но при доступе воздуха свинец, как медь, чрезвычайно легко окисляется и химически соединяется со мно-

гими кислотами, даже сравнительно мало энергичными. В особенности ясно и часто применяется в практике действие уксусной кислоты на свинец. Если погрузить весь свинец в уксусную кислоту, то он не изменится вовсе и не переходит в раствор, но если часть свинца погрузить в кислоту, а другую оставить в прикосновении с воздухом или просто обливать свинец тонким слоем уксусной кислоты, то свинец образует с кислородом воздуха окись, соединяющуюся с уксусной кислотой и образующую растворимую в воде уксусносвинцовую соль.

При этом образуется в действительности и несомненно, хотя отчасти, и окись свинца. Это можно видеть в особенности из того, что при достаточном доступе воздуха образуется не только средняя уксусносвинцовая соль, но и основные соли, растворимые в воде, и даже те, которые мало растворимы. В свинце эта способность давать основные соли PbX^2nPbO или $PbX^2nPbH^2O^2$ (вернее сказать $Pb''O^{''-m}X^{-m}$) чрезвычайно развита. Мы видели уже такую же способность в меди, в соединениях ее окиси, а также и в ртути, в солях ее окиси. Такие основные соли дает и свинец в своей окиси.

Средняя уксусносвинцовая соль, называемая в практике свинцовым сахаром, вследствие того, что она имеет сладковатый вкус, содержит $Pb(C^2H^3O^2)^23H^2O$. Эта соль получается в кристаллах только из кислых растворов. Она способна растворять еще окись свинца и металлический свинец в присутствии воздуха. При этом образуется растворимая в воде и спирте основная соль состава $Pb(C^2H^3O^2)^2PbH^2O^2$. Так как число паев здесь четное и таково же, как и в гидрате уксусной кислоты $C^2H^3(OH)^3$, то эту соль можно представить себе, как этот гидрат, в котором 2 [пая] водорода заменены свинцом, т. е. как $C^2H^3(OH)(O^2Pb)$. Эта основная соль употребляется в медицине как наружное средство против воспаления, для прикладывания к ранам и т. д., а также и в технике, как средство для получения свинцовых белил. Известны и другие основные уксусносвинцовые соли, содержащие еще бóльшее количество окиси свинца. По тому представлению о составе предыдущей уксусносвинцовой соли, которое выше развито, возможна еще основная соль состава

$$\begin{cases} C^2H^3 \\ C^2H^3(O^2Pb)^3, \end{cases}$$

но, повидимому, известны и более основные соли.

Приписывая образование подобных солей коренному свойству кислоты, желают найти соответствие между кислотой и ее гидратами и солями средними и основными. Должно думать, однако, что свойства солей зависят не от одних свойств той кислоты, которая их образует, но также и от свойств того основания, которое их дает. Свинец образует гидрат состава $HOPbOH$, т. е. заключающий два водяных остатка, потому в нем или один, или два водяных остатка могут заменяться остатками кислоты. Если заменены оба водяные остатка кислотными остатками то получается средняя соль $XPbX$, если же замена произошла только с одним водяным остатком, то получается уже основная соль $XPbOH$, но если мы предста-

вим себе, что металл дает не только такой нормальный гидрат, но еще и, так сказать, полигидраты $Pb(OH)^2nPbO$, и если представим, что в таких полигидратах происходит замена обоих водяных остатков кислотными остатками, то способность образовать основные соли объяснится из свойств того металла, который в них содержится, и так как в действительности основные соли образуются только преимущественно некоторыми металлами, то очевидно, что скорее всего должно искать разрешения вопроса о причине образования основных солей не только в свойствах кислот, но и в свойствах того металла, который в них входит.

Свинец находит применение в практике не только для вытягивания в трубы и листы, служащие для помещения или проведения жидкостей, но также, вследствие своего значительного относительного веса и мягкости, он применяется для отливки, в смешении с небольшим количеством других металлов, пуль и дроби, а особенно значительное количество его употребляется для извлечения серебра и золота из бедных руд (вместо ртути) и для химических препаратов, из него приготовляемых, в особенности часто применимых в красильном деле.

Свинец образует соединения почти исключительно **двух типов**, PbX^2 и PbX^4, как уже сказано в начале этой главы, и притом чаще и обыкновенно первого типа. Немногие соединения известны для низшего типа PbX и еще менее для промежуточного PbX^3. Сюда относится, например, так называемая недокись свинца Pb^2O, получающаяся при прокаливании щавелевосвинцовой соли C^2PbO^4 без доступа воздуха. Это есть черный порошок, легко распадающийся при действии кислот и даже при простом накаливании на металлический свинец и окись свинца. Таков характер всех истинных недокисей. Она не дает определенных солей PbX, а потому ее нельзя считать за солеобразную окись, как и те формы окисления свинца, которые заключают более кислорода, чем окись свинца PbO, и менее, чем перекись PbO^2. Таких соединений, как увидим далее, образуется со свинцом, по крайней мере, два. Так, например, известен окисел свинца состава Pb^2O^3, но он при действии кислот распадается на окись свинца, которая переходит в раствор, и перекись свинца, которая остается. Таков и сурик, а потому должно признать в свинце способность к образованию только двух степеней окисления, или, как говорят нередко, свинец можно считать в солях окиси PbX^2 двуатомным, подобно Ca, Cd и т. д. В перекиси и ее соединениях его можно считать четырехатомным PbX^4, подобно SO^2, CO^2, SnO^2.

Из соединений первого типа PbX^2 чрезвычайно часто применяется в практике и особенно характерна **окись свинца**

PbO. Она известна в практике под именем глета, или зильберглета (такое название происходит оттого, что этот глет получается при добыче серебра из свинцовых руд), массикота и т. д. Окись свинца получается при окислении накаленного свинца на воздухе. Если температура при этом высока, то образующаяся окись плавится и при охлаждении легко получается в сплавленных массах, разбивающихся на чешуйки желтоватого цвета, удельного веса 9.3; в этом сплавленном виде она носит название глета. Глет применяется преимущественно для получения свинцовых солей и для извлечения самого свинца, а также при варке высыхающих масл, например льняного масла, т. е. при изготовлении олифы и, кроме того, для обмыливания, потому что он, как основной окисел, способен производить такое разложение (стр. 35). При осторожном окислении свинец дает порошкообразную окись, известную под названием массикота. Такая же окись лучше всего получается при накаливании азотносвинцовой соли, причем выделяется кислород и NO^2, а остается окись свинца. Такой же массикот получается при накаливании гидрата окиси свинца. Он имеет желтый цвет и характеризуется, в отличие от глета, большею трудностью в образовании солей свинца с кислотами. Так, например, смоченный водою массикот труднее притягивает угольную кислоту воздуха, чем глет. Можно думать, однако, что причина различия зависит только от образования на поверхности окиси свинца части перекиси свинца, на которую кислоты не действуют. Во всяком случае окись свинца сравнительно легко растворяется в азотной и уксусной кислотах. Она в воде мало растворима, но сообщает ей щелочную реакцию, образуя, конечно, первоначально гидрат. Но остальная масса окиси с водою не соединяется. Такой гидрат получается в виде белого осадка при действии небольшого количества щелочей на раствор солей свинца, но избыток щелочи растворяет выделяющийся гидрат, что показывает сравнительно нерезкие основные свойства окиси свинца (сходно с SnO). Нормальный гидрат свинца, который соответствовал бы составу средних солей этого металла $Pb(OH)^2$, в отдельности не известен, а известен полугидрат, т. е. соединение этого гидрата с окисью свинца $Pb(OH)^2 2PbO$ или $Pb^2O^3(OH)^2$. Этот последний получается в виде белых, блестящих октаэдрических кристаллов при смешении основной уксусносвинцовой соли с аммиаком при слабом нагревании. Основные свойства этого гидрата проявляются резко в том, что он притягивает даже угольную кислоту из воздуха, но он растворим также и в едком кали. Однако эти щелочные

растворы при кипячении выделяют кристаллическую окись свинца в виде кристаллического порошка. Должно заметить, что окись свинца образует только немногие растворимые соли. Большинство ее солей не растворимо в воде. Соли ее бесцветны или слабо желтоваты, если кислота бесцветна. С такими окрашенными кислотами, как, например, хромовая кислота, свинцовые соли дают окрашенные осадки. Так, **хромовосвинцовая соль** $PbCrO^4$ отличается резким желтым окрашиванием, вследствие которого она и употребляется в значительном количестве в красильном искусстве, преимущественно для окраски бумажных тканей в желтый цвет. Ее образуют на ткани, заставляя реагировать растворимую соль свинца на хромовокалиевую соль. Такая хромовосвинцовая соль встречается также и в природе под именем красной свинцовой руды. Она не растворима ни в воде, ни в уксусной кислоте, но растворяется в едком кали. Даже и эта хромовая соль легко образует основную соль состава $PbCrO^4PbO$ в виде кристаллического порошка, получающегося при сплавлении средней соли с селитрой и при быстром затем промывании водою. Это же вещество получается, хотя в малом количестве и нечисто, при обработке хромовосвинцовой соли хромовокалиевой солью, в особенности при кипячении, что и дает возможность этим способом достигать при посредстве тех же материалов различных оттенков хромовосвинцовой соли — от желтого до красного, переходя чрез различные оранжевые. Разложение, которое совершается (не вполне) в этом случае, состоит в следующем: $2PbCrO^4 + K^2CrO^4 = PbCrO^4PbO + K^2Cr^2O^7$, т. е. в растворе происходит двухромовокалиевая соль. Понятно, значит, что посредством образования хромовосвинцовой соли можно выделить свинец из растворимых его соединений, а также и хромовую кислоту из ее солей.

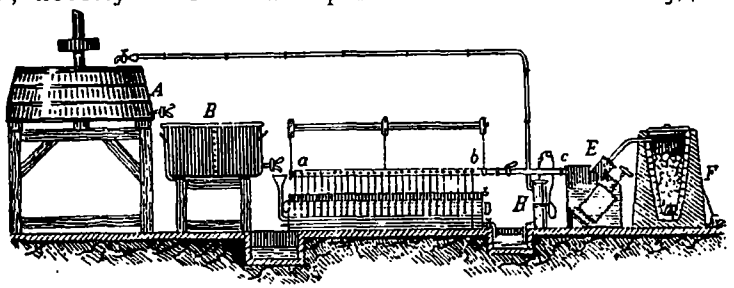
Хлористый свинец $PbCl^2$ получается из растворимых солей свинца при смешении крепкого их раствора с HCl или другим растворимым хлористым металлом, потому что эта соль малорастворима в воде. Впрочем, в нагретой воде она растворяется в довольно значительных количествах, и потому, если растворы слабы или нагреты, осадка хлористого свинца не происходит, но, однако, при охлаждении большинство хлористого свинца отделяется из раствора в виде блестящих призматических кристаллов. Соль эта плавится при нагревании и тогда представляет такой же вид, как роговое серебро, от которого, однако, отличается тем, что аммиак эту соль не растворяет. Редко эта соль встречается в природе и способна

при накаливании на воздухе менять половину хлора с кислородом, чрез что образуется основная соль или хлорокись свинца $PbCl^2PbO$; ее можно получить сплавлением этих веществ между собою. Реакция хлористого свинца с водяным паром ведет к тому же и действительно совершается, что вновь подтверждает слабый основной характер свинца и способность солей вступать в двойные разложения с водою. При пропускании водяных паров чрез хлористый свинец и образуется хлорокись свинца: $2PbCl^2 + H^2O = PbCl^2PbO + 2HCl$. Способность образовывать основные соединения проявляется также в хлористом свинце, как и в других солях свинца, в том действии, которое оказывает на них аммиак. Водяной раствор хлористого свинца от прибавления аммиака дает белый осадок, теряющий при накаливании воду и представляющий состав $Pb(OH)ClPbO$. Это соединение происходит при действии раствора хлористых металлов на другие растворимые основные соли свинца. При смешении раствора основной уксусносвинцовой соли с раствором хлористого свинца также получается подобная основная соль, которая имеет белый цвет, отчего и употребляется на место свинцовых белил. Образование ее: $2PbX(OH)PbO + PbCl^2 = 2Pb(OH)ClPbO + PbX^2$. Даже в природе встречаются подобные основные соединения свинца, например таков мендипид $PbCl^22PbO$, являющийся в виде блестящих желтовато-белых масс. При прокаливании сурика с нашатырем происходят подобные же многоосновные соединения хлористого свинца, образуя употребляемую в практике кассельскую или минеральную желтую краску состава $PbCl^2nPbO$.

Иодистый свинец PbJ^2 еще менее растворим, чем хлористый свинец, а потому он получается легко при смешении KJ с раствором свинцовых солей. Выделяется в виде желтого порошка, который может быть растворен в кипящей воде и при охлаждении выделяется в виде сильно блестящих кристаллических чешуек желтого цвета. Соли $PbBr^2$, PbF^2, $Pb(CN)^2$, $Pb^2Fe(CN)^6$ также не растворимы в воде и образуют белые осадки. Нерастворимостью отличается также и **серносвинцовая соль** $PbSO^4$. Она встречается в природе (англезит) в прозрачных и блестящих кристаллах, изоморфных с $BaSO^4$, удельный вес 6.3. Та же соль образуется при смешении серной кислоты и растворимых ее солей с растворами солей свинца в виде тяжелого белого осадка, не растворимого в воде и кислотах, но растворяющегося в растворе винно-аммиачной соли в присутствии избытка аммиака, а также в едком аммиаке, что позволяет отличать эту соль от подоб-

ных же солей стронция и бария. Соль эта образуется в технике в значительных количествах в том случае, когда уксусносвинцовая соль или свинцовый сахар употребляется, как было упомянуто на стр. 663, для двойного разложения с квасцами для приготовления уксусноглиноземной соли. Хотя она белого цвета и способна, повидимому, заменять **свинцовые белила**, тем не менее, однако, она не имеет драгоценных свойств этой свинцовой соли, потому что последняя отличается так называемою способностью крыть, какая не свойственна или только в малой степени принадлежит серносвинцовой соли. Эта способность крыть состоит в том, что малое количество белого осадка свинцовых белил, смешанное с маслом, распределяется в масле совершенно равномерно и при наложении такой смеси на поверхность, например, дерева или металла, вид этой поверхности скоро закрывается, т. е. чрез тонкий слой наложенных белил не просвечивают прожилки дерева, и получается хорошая, непрозрачная, белого цвета закрышка, столь часто применимая в практике, как известно каждому. Это свойство белил делает эту соль чрезвычайно применимою при окрашивании масляными красками, и замечательно, что между маслом и свинцовыми белилами существует некоторый род особого притяжения, которое видно из следующего опыта, повторяемого нередко при приготовлении свинцовых белил для окрашивания. В воде растирают свинцовые белила. Хотя они и тяжелее воды, но могут некоторое время висеть в воде и размачиваются водою хорошо, так что размельчение производится полное; тогда прибавляют вареного масла и взбалтывают. При этом отстаивается на дне сосуда смесь масла с свинцовыми белилами. Хотя масло гораздо легче, чем вода, оно не всплывает, а удерживается белилами и с ними тонет под водою. При этом, однако, нет никакого более полного соединения и даже нет никакого растворения. Если полученную смесь обливать потом эфиром или какою-либо другою жидкостью, могущею растворить масло, оно переходит в раствор и оставляет неизменные белила. Свинцовые белила составляют **основную углесвинцовую соль.** Они имеют состав при высушивании до 120° $Pb(OH)^2 2PbCO^3$. Их можно, значит, рассматривать, как тип Pb^3X^6, в которой X^4 заменены $(CO^3)^2$ или, если угодно, как соль, отвечающую гидрату угольной кислоты состава $(CO^2)^2(H^2O)^4$, или нормального гидрата угольной кислоты $C(OH)^4$, в котором $^3/_4$ водорода заменены свинцом. Этот способ рассмотрения здесь действительно применим, потому что известна и соль такого состава, где весь водород этого

гидрата угольной кислоты заменен свинцом, т. е. соль, содержащая CO^4Pb^2. Эта последняя соль получается в виде кристаллического белого вещества при действии воды и угольной кислоты на свинец. Средняя же соль, отвечающая обыкновенным формам соединения угольной кислоты, т. е. $PbCO^3$, встречается в природе под названием белой руды (удельный вес 6.47) в кристаллах, изоморфных с аррагонитом, и образуется двойным разложением азотносвинцовой соли с содою в виде белого тяжелого осадка. Эти две последние соли подобны, значит, свинцовым белилам, но в практике употребляется исключительно только первая из названных солей, потому что она приготовляется весьма удобно и



Фиг. 27. Заводский способ приготовления свинцовых белил. $^1/_{100}$.

характеризуется большою кроющею способностью. Она может быть получена прибавлением раствора соды к раствору других основных солей свинца, например основной уксусносвинцовой соли, а также и при действии на раствор этой последней угольной кислоты. Так в настоящее время в большей части случаев и готовят свинцовые белила. Для этого в сосуд *CD* наливается раствор основной уксусносвинцовой соли, приготовляемой при действии окиси свинца на раствор уксусносвинцовой соли. Этот раствор приготовляется в чане *A*, куда кладется глет и накачивается насосом *H* раствор уксусносвинцовой соли, которая остается от действия CO^2 на основную соль. В *A* образуется основная соль состава, близкого к $Pb^4(OH)^6(C^2H^3O^2)^2$, а раствор этой соли с $2CO^2$ дает в осадке $Pb^3(OH)^2(CO^3)^2$, а в растворе остается средняя уксусная соль $Pb(C^2H^3O^2)^2$, которую насосом *H* и накачивают обратно в чан *A*, где лежит PbO и где средняя соль опять дает основную. Она спускается в сосуд *B*, а оттуда в *CD*. В этот последний пропускают угольную кислоту, развивающуюся в генераторе *F*, откуда газ проводится по трубе *ab* в ряд мелких трубок, приводящих газ чрез раствор основной

уксусносвинцовой соли, при действии угольной кислоты на этот раствор и получаются в осадке белила, а в растворе остается средняя уксусносвинцовая соль.

Прежде (редко ныне) белила добывали таким образом, что в муравленные горшки наливали слабую уксусную кислоту и ставили свернутые листы свинца так, чтобы часть находилась на воздухе, а другая была погружена в кислоту. При этом от единовременного действия кислоты и воздуха свинец переходит в раствор и образует основную уксусносвинцовую соль. Ряд таких горшков, поставленных друг над другом, закрывается разлагающимися органическими веществами, например навозом, или помещается в пространство, наполненное угольною кислотою. При гниении навоза также выделяется угольная кислота, которая и нужна в этом случае для образования белил. Таким образом на листах получался слой белил и при сгибании этих листов белила отделяют, их мелют и сушат, но такая фабрикация гораздо опаснее для здоровья рабочих, потому что при этом нельзя избежать некоторой пыли от свинцовых белил, а все свинцовые препараты, принятые внутрь, производят особую болезнь (свинцовая колика), хотя бы и при малом количестве постоянно действующего свинца. Эта опасность для рабочих прежнего (голландского) способа и была устранена вышеописанным новым (французским) способом приготовления свинцовых белил.

Весьма поучительно заметить, что свинец образует легко не только основные соли, но и, так называемые, смешанные соли, т. е. такие, в которых находится несколько кислотных групп. Так, например, углесвинцовая соль встречается в природе и образует искусственные соединения с хлористым свинцом и с серносвинцовою солью. Первое соединение, известное под названием рогового свинца, образует в природе блестящие квадратные призмы и получается искусственно при простом кипячении хлористого свинца с углесвинцовою солью. Она имеет состав $PbCO^3PbCl^2$. Подобное же соединение средних солей $PbSO^4PbCO^3$ встречается в природе под именем ланаркита в одноклиномерных кристаллах. Леадгилит содержит $PbSO^43PbCO^3$ и также находится в желтоватых одноклиномерных таблицах. Обращаем внимание на эти соли свинца, потому что они не составляют какого-либо исключительного для него явления, известны и многие другие подобные смешанные соли свинца, и это, конечно, характеризует солеобразные соединения этого металла. Весьма вероятно, что образование их связано с образованием основных солей, и для объяснения существования тех и других можно руководствоваться следующими соображениями: описывая кремнезем, мы подробно развивали понятие о полимеризации, которую необходимо допустить и в составе многих других окислов. Так, можно думать, что PbO^2 представляет тело такое же полимерное, как и SiO^2, т. е. состав перекиси свинца будет Pb^nO^{2n}, потому что $PbMe^4$, $PbEt^4$ суть тела летучие, а PbO^2 есть тело нелетучее, на кремнезем в этом отношении чрезвычайно похожее и ни-

сколько с CO^2 несходное. Что касается до низшей степени окисления того же элемента, т. е. до окиси свинца, то ей еще скорее должно приписать такое полимерное строение, т. е. ее должно считать за $Pb''O''$, тем больше, что она от перекиси свинца по физическим своим свойствам отличается столь же мало, как CO отличается по физическим от CO^2, и так как PbO есть ненасыщенное соединение, то в нем еще больше можно предполагать способности ко взаимному соединению (полимеризации), чем в PbO^2. Это соображение о сложности состава окиси свинца не имело бы реального значения и не могло бы войти в разряд допустимых представлений, если бы не существовали вышеупомянутые основные и смешанные соли свинца. Окись и ее гидрат, имея состав $Pb''(OH)^{2''}$, отвечают, очевидно, и солям состава $Pb''X^{2''}$ а так как по этому представлению число X-ов в солях свинца значительно, то и понятно, что они могут быть разнообразны. Тогда, когда часть этих X-ов заменена водяным остатком (OH) или кислородом $X^2 = O$, а другая часть заменена кислотным остатком X, тогда получаются основные соли, а когда часть X-ов заменена одними кислотными остатками, а другая часть другими, тогда получаются те смешанные соли, о которых теперь зашла речь. Так, например, можно представить себе для сличения состава большинства свинцовых солей, что $n = 12$, и тогда упомянутые выше соединения представляются в следующем виде: окись свинца $Pb^{12}O^{12}$, ее кристаллический гидрат $Pb^{12}O^8H^8O^8$, хлористый свинец $Pb^{12}Cl^{24}$, хлорокись свинца $Pb^{12}C^{12}O^6$, другая хлорокись $Pb^{12}(OH)^6Cl^6O^6$, мендипид $Pb^{12}Cl^8O^8$, средняя углесвинцовая соль $Pb^{12}(CO^3)^{12}$, кристаллическая основная соль $Pb^{12}(OH)^6(CO^3)^{12}$, свинцовые белила $Pb^{12}(CO^3)^8(HO)^8$, роговая свинцовая руда $Pb^{12}Cl^{12}(CO^3)^6$, ланаркит $Pb^{12}(CO^3)^6(SO^4)^6$, леадгилит $Pb^{12}(CO^3)^9(SO^4)^3$. Конечно, мы избрали здесь число 12, как выражающее полимеризацию свинцовых соединений преимущественно потому, что это число дозволяет в целых, а не дробных количествах выражать пайное содержание кислотных элементов, соединенных со свинцом, и, может быть, более подробные и специальные исследования изменят эту величину, но тем не менее едва ли есть возможность сомневаться в том, что тип многих из упомянутых выше соединений окиси свинца один и тот же. Приписывая хлористому свинцу просто состав $PbCl^2$, а основным солям очень сложный состав с содержанием большого количества свинцовой окиси, мы удаляем эти соединения друг от друга, приписываем им весьма различный частичный состав и вес, что не согласно с тем разительным сходством физических свойств, какое замечается между этими, равно как и между другими солями свинца. Конечно, и для простейших солей свинца полимеризация существует, как и для более сложных форм, известных под именем основных и смешанных солей. Это предположение о составе свинцовых солей дает самое простейшее объяснение существованию основных солей и, конечно, прилагается в такой же мере к объяснению многих фактов, наблюдающихся для других металлов. Мы упомянули его почти в конце сочинения потому, что теперь такое предположение нам уже не покажется мало доказательным, тогда как в начале описания это, здесь в первый раз приводимое представление могло бы показаться гораздо более произвольным, чем в настоящем случае. Здесь идет, значит, речь о частичном весе химических соединений, которые не превращаются в пары. Ныне мы не имеем каких-либо других средств для суждения об этом, кроме чисто химических фактов. Но эти последние, при строгом взгляде на дело, приводят к заключению весьма вероятному, чему доказательство можно видеть из того, что изучение химических реакций приводило прежних исследователей к указанию таких формул химических соединений, которых большинство подтвердилось изучением плотности паров и других свойств.

дающих твердую уверенность в величине частичного веса. Большинство наших понятий в этом отношении ведет свое начало от исследования углеродистых соединений, потому что они гораздо разнообразнее и чаще легко превращаются в пар, подвергаются разнообразным реакциям и, вследствие всего этого, дают гораздо более легкую возможность, чем минеральные соединения, изучить частичные веса, свойственные этим веществам. Понятия, выработанные над изучением углеродистых веществ, перенесенные на минеральные соединения, приводили уже не раз к необходимости увеличения веса частиц минеральных соединений. Достаточно для этого напомнить тот факт, который рассмотрен был в одной из прошлых глав для аммиачноплатиновой соли Магнуса. Изучение этой соли показало, что ее эмпирическая формула должна быть увеличена. Так точно изучение свинцовых соединений, по сравнению их свойств между собою и с углеродистыми соединениями, заставляет допустить существование в них полимеризации. Ныне в большинстве случаев довольствуются для минеральных соединений просто эмпирическими формулами, т. е. формулами, выражающими простейшим образом атомное отношение между вступающими в состав соединения атомами простых тел, но, по мере успехов химии, конечно и над минеральными соединениями будет проведено то начало, которое столь плодотворно действует в органической химии и заставляет искать решения вопроса о весе частицы в изучении физических свойств и реакций, а не одного состава.

К разряду двойных солей относится и пироморфит, сходный и изоморфный с апатитом. Эта соль находится в природе в бесцветных зеленых и бурых шестигранных призмах и представляет состав двойной соли хлористого свинца и фосфорносвинцовой соли. Эмпирический состав ее есть $Pb^5P^3ClO^{12}$. Ее можно получить искусственно, в виде белого осадка при смешении кипящего раствора хлористого свинца с раствором фосфорнонатровой соли. Приливая обратно фосфорную соль к раствору хлористого свинца, получают белый осадок состава $Pb^3P^2Cl^2H^2O^8$.

Из растворимых солей свинца, кроме указанных солей, наиболее известна и чаще всего применяется, в особенности в химической практике, **азотносвинцовая соль**, получающаяся прямым растворением свинца или его окиси в азотной кислоте. Средняя соль имеет состав $Pb(NO^3)^2$, кристаллизуется в октаэдрах, растворяется в воде, имеет удельный вес 4.5. При действии раствора этой соли на свинцовые белила или при кипячении с глетом образуется основная соль состава $Pb(OH)(NO^3)$ в виде кристаллических игл, мало растворимых в холодной воде, а в горячей воде довольно легко растворимых, а потому подобных во многих отношениях с хлористым свинцом. Действуя аммиаком на раствор этой соли, получили в осадке нерастворимый порошок еще более основной соли состава $Pb^3O^2(OH)(NO^3)$. Накаливая азотносвинцовую соль, получают или окись свинца или ее соединения с перекисью, к которым теперь мы и переходим.

Если гидрат окиси свинца растворить в едком кали и к такому щелочному раствору прибавлять хлорноватонатровой соли, то кислород этой последней действует на растворенную

окись свинца и превращает часть ее в перекись, так что получается, так называемая, **полуторная окись свинца**, эмпирический состав ее Pb^2O^3. Вероятно, она есть не что иное, как свинцовая соль, т. е. относится к типу свинцовой перекиси или ее гидрата $PbO(OH)^2$, в которой два водорода заменены свинцом $PbO(O^2Pb)$. Доказательство этому видим в том, что образующееся в осадке бурое соединение, при действии слабых кислот, например азотной, даже при обыкновенной температуре распадается на нерастворимую перекись свинца и раствор соли окиси свинца. При накаливании это соединение, как и следующие за ним, выделяет кислород. Весьма интересно заметить, что это вещество растворяется в соляной кислоте, образуя желтую жидкость, в которой, вероятно, содержатся тела состава $PbCl^2$ и $PbCl^4$, но это соединение даже при обыкновенной температуре в скором времени выделяет избыток хлора, и в нем тогда остается только $PbCl^2$. Подобный состав высшей окиси представляет и употребляемый в практике в значительном количестве **сурик**. Чтобы видеть его отношение к предыдущему соединению, стоит только заметить, что сурик отличается от Pb^2O^3 только лишним количеством окиси свинца, т. е. он есть основная соль предыдущего соединения, и если соединение Pb^2O^3 можно рассматривать как PbO^3Pb, то это соединение должно рассматривать как PbO^3PbPbO, т. е. как основную свинцово-свинцовую соль.[1] Сурик получается в значительном количестве в практике, потому что представляет порошок чрезвычайно яркого красного цвета. Он употребляется для окраски смол (шеллака, канифоли и др.), составляющих сургуч, и образует очень хорошую и дешевую масляную краску, употребляемую в особенности для окраски металлов, преимущественно потому, что высыхающие масла, как, например, льняное и конопляное, с суриком, как и со многими свинцовыми солями, чрезвычайно скоро сохнут. Приготовляется сурик слабым нагреванием массикота, для чего употребляются печи в два этажа. В нижнем этаже свинец превращается в массикот, а в верхнем, имеющем низшую температуру, массикот превращается в сурик. В этой последней части печи температура не должна превышать 300 или 320°, в нижней она

[1] Хотя на первый раз и кажется даже самое название подобного вещества мало согласным с общепринятыми сопоставлениями, но, конечно, вникнувши в характер вышеописанных основных соединений свинца, нельзя видеть в таком представлении об этом веществе чего-либо не согласного с природою свинца, потому что перекись есть кислота, а окись свинца есть основание, легко дающее, так называемые, основные соли.

также не должна быть велика, а именно массикот не должен плавиться, потому что сплавленная окись свинца уже не представляет такой большой поверхности, как массикот, и потому не притягивает так удобно кислорода. Конечно, ту же самую операцию можно вести и в одной печи, сперва превратив свинец в массикот, а потом уменьшив жар и превратив его в сурик. Для фабрикации лучших сортов сурика употребляется свинец, не содержащий меди, а потому нарочно для того испытываемый. Это важно в особенности для того сурика, который применяется к фабрикации хрусталя, потому что, если в сурике будет некоторое количество меди, хрусталь получится не бесцветный, а окрашенный в зеленый цвет, свойственный окиси меди.[1] Относительно состава сурика много было в прежнее время исследований. Они (преимущественно Фреми) доказали непостоянство состава сурика при разных способах приготовления и разлагаемость его кислотами с образованием перекиси свинца, не растворимой в кислотах, и раствора солей окиси свинца. Особенно важно было искусственное получение (синтез) сурика чрез двойное разложение. Для этого Фреми смешал щелочные растворы той свинцово-калиевой соли, о приготовлении которой было упомянуто в начале главы, с щелочным раствором окиси свинца. При этом получается желтый осадок гидрата сурика, который при слабом прокаливании теряет воду и превращается в ярко-красный безводный сурик. Употребляя для получения сурика тот массикот, который получается при прокаливании свинцовых белил, можно получить столь же яркое окрашивание сурика.

Сурик доставляет первое и самое обыкновенное средство для получения **перекиси свинца** или свинцового ангидрида PbO^2, потому что сурик, будучи обработан слабою азотною кислотою, отдает ей окись свинца; получается перекись, на которую слабая азотная кислота не действует. Эмпирический состав сурика есть Pb^3O^4, а потому действие на него азотной кислоты выражается уравнением $Pb^3O^4 + 4HNO^3 = PbO^2 + 2Pb(NO^3)^2 + 2H^2O$. Ту же самую перекись получают, обрабатывая струей хлора гидрат окиси свинца или просто

[1] Для хрусталя употребляют сурик, а не глет, в особенности потому, что в обыкновенном глете находятся другие металлы, придающие стеклу свое окрашивание, а сурик приготовляется нарочно из избранного чистого свинца. Притом, так как в состав хрусталя входит только окись свинца, то та перекись, которая находится в сурике, выделяет, превращаясь в хрусталь, кислород, и этот последний служит для окисления веществ, входящих в состав стекла. Это содействует его чистоте.

какую-либо основную соль свинца, например свинцовые белила, разболтанные в воде. При этом хлор отнимает от воды водород, а кислород переходит к окиси свинца. Разлагая крепкий раствор азотносвинцовой соли гальваническим током, давно уже заметили появление на положительном полюсе кристаллической перекиси свинца: ее нашли даже в природе в виде черного кристаллического вещества, имеющего удельный вес 9.4. Полученная искусственно, она представляет темнобурый мелкий порошок, сопротивляющийся действию энергических кислот, но, однако, с крепкой серной кислотой выделяющий кислород и образующий серносвинцовую соль, а с соляной кислотой развивающий хлор. Окислительная способность перекиси свинца зависит, конечно, от той легкости в переходе в более постоянную окись свинца, которая понятна из всей истории свинцовых соединений. В особенности в присутствии щелочей окислительное свойство перекиси свинца наиболее резко. Так, она в этих условиях переводит окись хрома в хромовую кислоту, причем образуется, конечно, хромовосвинцовая соль, остающаяся, однако, в растворе вследствие того, что $PbCrO^4$ растворяется в едких щелочах. В особенности резко окислительное действие перекиси свинца на сернистый газ SO^2. Он поглощается перекисью свинца тотчас с образованием сернистосвинцовой соли. Это сопровождается переменою в цвете и нагреванием. В смеси с серою перекись свинца при растирании дает вспышку — сера горит. Хотя из опыта Фреми, приведенного выше, и следует, что перекись свинца способна давать соли, как кислота, и хотя сурик и полуторная окись представляют подобные соли, но во всяком случае кислотная способность перекиси свинца развита чрезвычайно мало. Это согласно с тем фактом, что во всех группах элементов, по мере увеличения атомного веса, при равных формах окисления, окислы все более и более теряют кислотный характер, как то видно из сравнения соединений: CrO^3, MoO^3, WO^3, UO^3 или даже P^2O^5, As^2O^5, Sb^2O^5 и Bi^2O^5. Действительно, **висмутовая кислота,** отвечающая висмутовому ангидриду, есть уже кислота чрезвычайно слабая, так же мало постоянная, как и перекись свинца, которую она напоминает во всех отношениях. Ее нельзя сравнивать даже с сурьмяной кислотой по энергии и по способности образования солей. Таковы же и низшие формы окисления висмута, которые, хотя и подобны таким же формам окисления фосфора, мышьяка и сурьмы, не имеют уже кислотных свойств, а имеют ясные свойства оснований, хотя и мало развитые. P^2O^3, даже As^2O^3 суть вещества явственно кислотные,

но уже в мышьяковистом ангидриде замечается ослабление кислотного характера. В Sb^2O^3 кислотные свойства уже почти исчезли, $SbCl^3$ есть уже тело почти солеобразное. Не мудрено после этого, что Bi^2O^3 есть основание, а $BiCl^3$ есть тело вполне солеобразное.

В сказанном видна вся почти история важнейших соединений висмута, потому что **висмут,** к описанию которого мы переходим, и образует соединения двух типов, BiX^3 и BiX^5, вполне напоминающие те две формы, которые мы видели уже для соединений свинца. Как для свинца форма PbX^2 есть форма основная, постоянная, обыкновенно легко образующаяся и трудно переходящая в высшую и низшую формы, которые не постоянны, так точно и для висмута форма соединений BiX^3 есть обыкновенная, основная форма соединений. К этой постоянной форме BiX^3 высшая форма соединений BiX^5 относится действительно вполне, как перекись свинца к его окиси. И свойствами, и видом висмутовая кислота напоминает свинцовую, как $Nb^2O^5SnO^2$ или как $CrO^3V^2O^5$ и т. п. И получается то висмутовая кислота совершенно точно так же, действием хлора на взболтанную в воде окись висмута, как перекись свинца получается из его окиси. Она есть такой же окислитель, как и PbO^2 и даже кислотный характер в висмутовой кислоте немногим более развит, чем в перекиси свинца. Здесь так же, как для свинца, часто образуются промежуточные соединения, отвечающие полуторной окиси свинца или сурику, в котором висмут низшей степени окисления занимает роль основания, соединенного с кислотою, которую образует высшая форма окисления висмута. Так велико качественное сходство PbO^2 и Bi^2O^5, хотя состав и не одинаков. Висмутовая кислота в своем гидрате должна представлять (по количественной аналогии с P, As, Sb) состав BiH^3O^4, но в этой форме ее соединения не известны, а известны только в состоянии, отвечающем пирофосфорной кислоте. **Пировисмутовая кислота** $Bi^2H^4O^7$ образует бурый порошок, теряющий уже часть воды при 150°, разлагающийся при дальнейшем нагревании с выделением воды и кислорода и получающийся при действии избытка синеродистого калия на раствор азотновисмутовой соли.[1] При действии же хлора на смесь щелочи, воды и окиси висмута получается солеобразное соединение, отвечающее этой кислоте, в которой часть водорода заменена щелочными металлами, а другая часть тем

[1] Эта реакция, описанная Бедекером, заслуживает подробного изучения.

радикалом окиси (BiO) висмута Bi^2O^3, о соединениях которого далее мы будем говорить подробнее. Слабая азотная кислота извлекает из полученного порошка щелочь и оставляет желтое или красное вещество, совершенно подобное сурику, и, как он, представляющее соединение двух, основной и кислотной, степеней окисления. Желтое соединение имеет химический состав $Bi^2H^4O^6$, т. е. представляет соединение висмутового ангидрида, воды и окиси висмута, потому что $2Bi^2H^4O^6 = Bi^2O^5 + Bi^2O^3 + 4H^2O$. Красное соединение имеет эмпирический состав $Bi^4H^6O^{12}$, т. е. представляет соединение $3Bi^2O^5 + Bi^2O^3 + 6H^2O$. Это последнее вещество называют **перекисью висмута**, а следует его, в параллель с суриком, назвать висмутовисмутовою солью.

Кислоты уже не разлагают с такой легкостью этого соединения висмута, как они разлагают соответственные соединения свинца, по той причине, что окись висмута Bi^2O^3 есть основание несравненно более слабое, чем окись свинца. Это последнее зависит от того, что во всех других случаях, когда элементы имеют близкий атомный вес, то, при большем содержании кислорода, окись представляет более ясные кислотные свойства и менее развитые основные свойства. Так, RO^3 суть более ясные кислоты, чем R^2O^5. Эта последняя форма окислов дает более резкие кислоты, чем TiO^2 и т. п. Точно так же TeO^3 есть ангидрид более резкой кислоты, чем Sb^2O^5, и еще их слабее SnO^2, точно так же In^2O^3 есть основание менее энергическое, чем CdO (см. таблицу). Так, и PbO есть основание менее энергическое, чем Tl^2O. Форма окисления, как видно уже из всего знакомого нам, определяет первые существенные свойства, а особенно основное и кислотное. Вторая причина, влияющая на это, есть свойство самого элемента. Свойство же элемента, как видно из множества знакомых уже нам фактов, определяется и проявляется, так сказать, в его атомном весе. Следовательно, смотря на знакомые уже нам факты, мы можем сказать, что кислотный и основной характер соединений зависит от свойств элементов, находящихся в них и определяемых тою группою, к которой они относятся, а также от той атомной формы окисления, с какою мы имеем дело. Нет ни одной очень резкой и постоянной кислоты, ангидрид которой имел бы состав R^2O^3. Этой форме окисления свойственны и основной, и кислотный характер, как это видно из сличения Fe^2O^3, Al^2O^3, As^2O^3, Sb^2O^3. Настоящие энергические кислоты имеют бо́льшее содержание кислорода. Из этого уже ясно, что **висмутовая окись** Bi^2O^3 будет представлять и кислоту, и основание слабое, мало энерги-

ческое, что и видно во всем характере соединений этой окиси. Близость ее в этом отношении к окиси свинца выражается, между прочим, и тем, что она, как и свинец, легко образует основные соли. Нормальный гидрат окисла R^2O^3 есть $Bi(OH)^3$, с потерею воды он образует метагидрат $BiO(OH)$, и обоим этим гидратам отвечают солеобразные тела состава BiX^3 и $BiOX$. Очевидно, значит, что во второй форме соединений мы имеем нечто подобное основным солям, т. е. при этом способность образовать высшие, более богатые металлическою окисью соединения объясняется основным характером окисла, даже без допущения возможности полимеризоваться. Форма же соединений $BiOX$ есть не что иное, как форма основной соли, потому что $3ROX = RX^3 + R^2O^3$. В форме BiX^3 висмут, как говорят, трехатомен, т. е. заменяет 3 пая водорода, так, например, в фосфорной кислоте висмут может заменить сразу 3 пая водорода, в ней заключающиеся. Растворы солей окиси висмута и дают прямо с фосфорной кислотой осадок состава $BiPO^4$.

С другой стороны, в форме соединений $BiOX^2$ или $Bi(OH)^2X$ с X-ом соединена одноатомная, следовательно эквивалентная с водородом группа (BiO) или (BiH^2O^2). Она составляет, как говорят обыкновенно, одноатомный радикал. Следовательно, этот одноатомный радикал может заменять пай за пай водорода, если сам Bi заменяет H^3. По типу $BiOX$ составлены многие соли висмута. Таковы, например, углевисмутовая соль $(BiO)^2CO^3$, соответствующая другим солям угольной кислоты M^2CO^3. Она образует белый осадок, выделяющийся при смешении раствора соды с раствором висмутовых солей. Сложный остаток BiO не есть, конечно, какая-нибудь особая специальная группировка, как то представляли в прежнее время, говоря о сложных радикалах, это есть прежде всего просто только форма представления состава данного окисла по его отношению к соединениям других окислов.

Соответственно окиси висмута известны три **соли азотной кислоты.** Если металлический висмут или его окись растворить в азотной кислоте, то образуется бесцветный и прозрачный раствор, содержащий соль, которую одни называют среднею солью (тип BiX^3 — средняя соль), а другие кислою, потому что считают только соединения $BiOX$ за средние, а относительно их соединения формы BiX^3 называют уже кислыми. Конечно, не в названии дело, а в форме соединения, и в том, чтобы ясно видеть соотношение разных форм соединения данного металла. Образующаяся азотновисмутовая соль относится к типу BiX^3. она легко выделяется в больших про-

зрачных кристаллах, содержащих $Bi(NO^3)^3.5H^2O$. При нагревании до 80° эти кристаллы плавятся в своей кристаллизационной воде и при этом теряют уже и часть азотной кислоты вместе с водою, переходя в соль эмпирического состава $Bi^2N^2H^2O^9$. Если мы предыдущую форму окисления относили к типу BiX^3, то эту форму окисления по справедливости должны отнести к форме BiOX, потому что в ней на 1 пай висмута находится пай остатка азотной кислоты NO^3. Сообразно предыдущему, состав этой соли есть $2(BiONO^3)H^2O$. Но едва ли здесь вода находится в том содержании кристаллизационной воды, как выражается этою формулою. Вероятно, вода удерживается в форме гидрата, и если только верны анализы, то должно думать, что эта соль представляет состав $Bi(OH)^2NO^3$ в соединении с $BiONO^3$. Эту соль можно нагревать до 150°, и она не изменится. Если первую бесцветную кристаллическую соль растворять в воде, то она водою разлагается, и вот что здесь замечательно, — когда к воде прибавлен избыток кислоты, то разложения нет, т. е. в кислом растворе соль может держаться, не разлагаясь, не выделяя так называемой основной соли, но в среднем растворе она не удерживается — вода разлагает эту соль, действует на нее, как щелочь, значит, основные свойства висмутовой окиси столь слабы, что даже вода с ее щелочными, во всяком случае мало развитыми свойствами, действует, отнимая часть кислоты. Здесь мы видим новый, один из самых разительных и давно уже наблюденных фактов, подтверждающих то действие воды на соли, о которых мы говорили несколько раз. Это действие воды ведет свое начало не только от общих свойств воды, но от слабости висмутовой окиси как основания и от легкой возможности образования из солей типа BiX^3 солей типа $Bi(OH)^2X$. Это составляет даже характеристику солей окиси висмута, ее соли удерживаются только в кислом и крепком растворе. Действие воды может быть при этом выражено следующим общим уравнением: $BiX^3 + 2H^2O = Bi(OH)^2X + 2XH$. Соль типа BiX^3 избытком воды разлагается, и соль типа $Bi(OH)^2X$ получается в осадке. Но если увеличить количество кислоты HX, то вновь образуется соль BiX^3 и переходит в раствор. Оттого-то избыток кислоты переводит, так называемые, основные соли висмута в раствор, т. е. в так называемые, средние растворимые соли типа BiX^3. То количество соли висмута BiOX, которое переходит в раствор при данном количестве прибавленной кислоты, зависит несомненно от относительного содержания воды. При большой массе воды нужно огромное количество кислоты, чтобы произвести этот

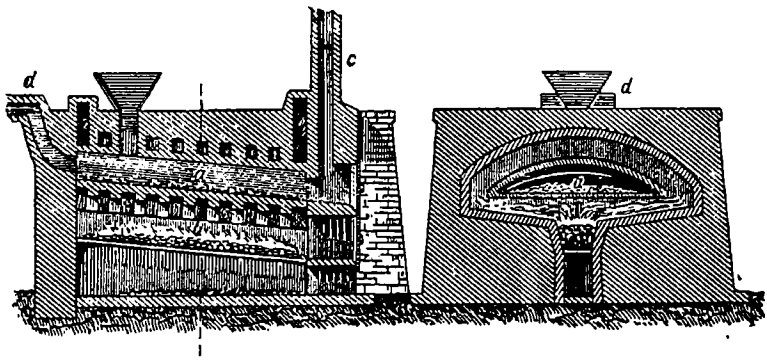
перевод, при малом количестве воды это превращение совершается и, сравнительно, малым количеством кислоты. Тот раствор, который еще совершенно прозрачен при малом содержании воды, при разбавлении водою мутится, выделяя соль типа BiOX. Вышеупомянутая средняя соль $Bi(NO^3)^3$ при смешении с 5 частями воды или при смешении вообще с небольшим количеством воды, выделяет белый осадок, употребляемый в медицине под именем magisterium bismuthi. Это вещество содержит $Bi(HO)^2NO^3$ и представляет белый творожистый осадок, который при избытке воды отделяет еще новое количество кислоты и переходит тогда еще в более основные соли. Окончательным продуктом изменения, на который вода в избытке вовсе не действует, служит вещество состава $BiO(NO^3)BiO(OH)$. В этой последней соли мы видим уже предел изменения, и этот предел, повидимому, показывает, что форма солеобразных соединений висмутовой окиси представляет состав Bi^2X^6, а не BiX^3, и очень вероятно, основываясь на примере, рассмотренном выше для свинца, что эту форму нужно еще более полимеризовать, чтобы получить понятие о форме соединений окиси висмута. Относя к этой форме Bi^2X^6 все соединения окиси висмута, мы получим следующее выражение состава азотновисмутовых солей; средняя соль $Bi^2(NO^3)^6$, первая основная соль $Bi^2O(OH)^2(NO^3)^2$, magisterium bismuthi $Bi^2(OH)^4(NO^3)^2$, предельная форма $Bi^2O^2(OH)(NO^3)$.

В примере азотновисмутовой соли ясно определяется характер окиси висмута в ее соединениях, потому что, например, **хлористый висмут** $BiCl^3$, получающийся при нагревании висмута в хлоре, при растворении его в царской водке и при перегонке потом без доступа воздуха точно так же разлагается водою и дает так же основные соединения, например первоначально BiOCl, как и описанная соль азотной кислоты.

Хлористый висмут есть тело летучее, и может быть, что ему принадлежит формула $BiCl^3$, а не Bi^2Cl^6. Полимеризация может наступать для одних соединений, тогда как для других ее нет. Известно также и летучее соединение состава $Bi(C^2H^5)^3$ в виде жидкости, в воде не растворимой и способной при нагревании до 130° разлагаться со взрывом. Этому веществу, вероятно, свойственна эта, а не полимерная формула. Это тем более вероятно, что хлористый висмут представляет много подобия, даже по физическим свойствам с хлористою сурьмою и хлористым мышьяком. По внешнему виду хлористый висмут есть белое, непрозрачное, легкоплавкое вещество, расплывающееся на воздухе и разлагаемое водою, так что в нем проявляется до некоторой степени хлорангидридный характер, принадлежащий PCl^3. Образованное из $BiCl^3$ соединение BiOCl есть не что иное, как особая форма перехода от истинных кислотных хлорангидридных, вполне разлагаемых водою, к истинным металли-

ческим солям, видимо, не разлагаемым водою. Хлористый висмут поглощает аммиак и образует соединения с другими хлористыми металлами, подобно немногим другим солям и кислотным хлорангидридам. Бромистый и иодистый висмут BiJ^3 весьма похожи на хлористый, и последний происходит, как иодистый свинец, при действии солей висмута на иодистый калий, а также и прямым соединением иода с висмутом. Он образует блестящие, как бы металлические пластинки, напоминающие видом самый иод. Вода медленно его разлагает, но кипящая превращает в красный порошок иодоокиси BiOJ.

В природе висмут встречается в немногих местностях и в немногих формах, чаще в самородном состоянии, реже в виде окиси и в виде сернистого соединения висмута с другими сернистыми металлами. Извлекается он из руд простым



Фиг. 28. Печь для выплавки из руд висмута.

выплавливанием в печах, изображенных на фиг. 28. Для этого в печь вмазывают наклонную железную реторту, в верхний конец которой вводят руду, а из нижнего вытекает расплавившийся металл. Для очищения его переплавляют, а для получения чистого достаточно растворить его в азотной кислоте и полученную соль разложить водою, а осадок раскислить накаливанием с углем. Висмут представляет металл, отлично-хорошо кристаллизующийся из расплавленного состояния. Он плавится при 264°, и если его расплавить в тигле и дать ему медленно охладиться, а потом пробить кору и вылить оставшийся металл, то на стенках получатся отличные ромбоэдрические кристаллы висмута. Он хрупок, в изломке серого цвета с красноватым отливом, твердость его незначительна, тягучести и ковкости он не имеет, при белокалильном жаре он улетучивается и легко окисляется. В остальных своих свойствах он так напоминает сурьму и свинец, что нет нужды описывать других его реакций. При

окислении на воздухе металла, а также и при прокаливании азотных солей висмут дает **окись** Bi^2O^3 в виде желтого порошка, плавящегося в жару и напоминающего весьма значительно массикот. Прибавляя к раствору соли окиси висмута едкого кали в избытке, получают белый осадок гидрата BiO(OH), который при кипячении с раствором едкого кали теряет воду и дает безводную окись. Как гидрат, так и сама окись легко растворяются в кислотах, образуя соли окиси висмута. Эти соли характеризованы уже нами выше и достаточно прибавить еще сверх того, что сернистый водород производит в их растворе черный осадок, не растворимый в сернистом аммонии. Состав этого осадка Bi^2S^3. Он не растворяется и в слабых кислотах, находится иногда в природе под названием висмутового блеска и образуется легко сплавлением висмута с серою. Крепкие соляная и азотная кислоты разлагают его, как и сернистую сурьму, с выделением сернистого водорода.

При восстановлении соединений окиси висмута сильными восстановителями получается весьма легко металлический висмут, а при действии более легких восстановителей, например соли закиси олова, получается недокись висмута, соединение типа BiX^2, состава BiO в виде черного кристаллического порошка, разлагаемого кислотами на металл и окись, переходящую в раствор.

Из висмутовых соединений в практике употребляется сам металл, преимущественно для припоев и для получения легкоплавких металлических сплавов. Прибавка висмута придает многим металлам значительную твердость, и температура плавления часто от того весьма значительно понижается. Так, сплав, содержащий 1 часть кадмия, 1 часть цинка, 2 части свинца и 4 части висмута, плавится уже около 70°. Многие сплавы, содержащие менее висмута, плавятся раньше температуры кипения воды. Употребляется еще в виде белил углевисмутовая соль, которая представляет против свинцовых белил ту выгоду, что висмутовые препараты не ядовиты.

Выводы. За Pt, Au и Hg следуют Tl, Pb и Bi, к ним близкие по величине атомного веса, по способности давать две степени окисления, по значительной плотности и многим другим свойствам.

По низшим основным формам окисления: Tl^2O, PbO и Bi^2O^3 эти металлы отчасти сходны с K, Ca, Al, но по высшим (более кислотным) вполне отвечают группам Al, Si и P, потому что образуют Tl^2O^3, PbO^2 и Bi^2O^5.

Таллий сопровождает в колчеданах серу, дает спектр с зеленою чертою, образует мало растворимые TlCl, Tl^2SO^4, Tl^2S, Tl^2CO^3, а зато его окись Tl^2O и TlOH растворимы в воде, щелочны.

Соединения TlX сходны с KX, но восстановляются цинком из раствора в тяжелый, окисляющийся на воздухе и мягкий металл, способный при окислении давать кроме Tl^2O высшую окись Tl^2O^3, которой отвечает и высшее хлорное соединение $TlCl^3$.

Соединения TlX^3 мало прочны, легко дают TlX.

Свинец встречается в природе в виде блеска PbS, который при накаливании с Fe или на воздухе дает металл. Свинец мягок, тягуч, тяжел, легкоплавок, кислоты H^2SO^4 и HCl не действуют, а в присутствии воздуха и многих кислот, особенно уксусной, образуется соль окиси свинца.

Свинец дает две формы окисления, основание — окись PbO (массикот, глет) и слабый кислотный окисел, называемый перекисью PbO^2.

Окисляясь, он образует сперва массикот PbO, потом сурик $(PbO)^2PbO^2$, а этот последний с азотною кислотою дает PbO^2.

Из солей окиси свинца PbX^2 мало растворимы $PbCO^3$, $PbSO^4$, PbF^2, PbJ^2, $PbCl^2$ и многие другие, растворимы соли азотной и уксусной кислот, они с KHO дают осадок гидрата, растворимый в кислотах и щелочи.

Свинец дает легко основные (и смешанные) соли по типу $Pb'O''X''-''$. К числу их относятся и свинцовые белила $Pb^3(OH)^2(CO^3)^2$, получаемые при действии CO^2 на основную уксусносвинцовую соль.

Соединения свинца ядовиты, с H^2S дают черный, не растворимый в воде и кислотах PbS.

Висмут в природе редок, преимущественно встречается в виде металла, легкоплавок, с розовым отливом, сходен с Pb и Sb.

Окисляясь, Bi дает желтую, плавкую окись Bi^2O^3, которая есть основание, отвечающее солям BiX^3, разлагаемым водой и тогда дающим BiOX или даже $Bi^2O^2(OH)X$.

Так, при растворении в азотной кислоте висмут дает $Bi(NO^3)^3$, а она с водою $BiO(NO^3)$ и даже $Bi^2O^2(NO^3)(OH)$.

Действуя щелочью и хлором на Bi^2O^3 или KCN на $Bi(NO^3)^3$, получили бурую $Bi^2H^4O^7$, отвечающую Bi^2O^5 или типу BiX^5 и сходную по окислительным реакциям с PbO^2.

Химия, как и всякая наука, есть в одно время и средство и цель. Она есть средство для достижения тех или других практических, в общем смысле этого слова, стремлений. Так, при содействии ее облегчается обладание веществом в разных его видах, она дает новую возможность пользоваться силами природы, указывает способы получения и свойства множества веществ и т. п. В этом смысле химия не отличается от простого описания виденного и узнанного, даже мало отличается и от ремесла, дела заводчика и мастера; роль ее при этом служебная, она есть средство для достижения блага. К этому, уже почтенному призванию, присоединяется, однако, другое; в химии, как и в каждой выработанной науке, есть ряд стремлений высших, не ограничиваемых временными и частными целыми (хотя и приводящих к ним и нисколько им не противоречащих), и знакомство с нею в этом отношении, воодушевляющее ее приверженцев и деятелей, выражается прежде всего известным миросозерцанием на предмет ее исследований. Это миросозерцание составляется не только из

одного знания главных данных науки, не только из совокупности общепринятых, более точных выводов, но и из ряда гипотез, объясняющих или выражающих еще не точно известные отношения и явления. В этом последнем отношении научное миросозерцание сильно меняется не только со временем, но и с лицами, и все усилия научных деятелей направляются именно к тому, чтобы миросозерцание свое или той школы, к которой они принадлежат, перевести в ряд неоспоримых начал науки. Это стремление составляет ближайшую причину (стимул) лучших работ деятелей науки. Эпохи и школы науки характеризуются миросозерцанием, руководящим работами, а в том разноречии, которое в этом отношении существует между разными деятелями, должно видеть единственный прочный залог дальнейших успехов. История наук показывает, что этим путем наука двигалась, узнавались некоторые истины, принимаемые всеми, а вместе с тем достигались попутно и чисто практические цели. Одно собрание фактов, даже и очень обширное, одно накопление их, даже и бескорыстное, даже и знание общепринятых начал не дадут еще метода обладания наукою, и они не дают еще ни ручательства за дальнейшие успехи, ни даже права на имя науки, в высшем смысле этого слова. Здание науки требует не только материала, но и плана, и оно воздвигается трудом, необходимым как для заготовки материала, так и для кладки его и для выработки самого плана. Научное миросозерцание и составляет план — тип научного здания. Притом, пока нет плана, — нет и возможности узнать многое, и из того, что уже было кому-либо известно, что уже сложено. Многие факты химии, не нанесенные на ее план, часто открывались не раз, а два, три и более раза. В лабиринте известных фактов легко потеряться без плана, и самый план уже известного иногда стоит такого труда изучения, доли какого не стоит изучение многих отдельных фактов. Без материала — план есть или воздушный замок, или только возможность, материал без плана есть или груда, сложенная, может быть, так далеко от места стройки, что ее перевозить не будет стоить труда, или опять только одна возможность; вся суть — в совокупности материала с планом и выполнением. В научной деятельности очень часто рабочий и архитектор совпадают, но нередко есть и здесь, как в жизни, разница между ними, иногда план предупреждает, иногда следует за постройкою, за изготовлением и скоплением сырого материала. В сооруженных же частях научного здания одинаково привольно жить не только тем, кто составлял план, готовил материал или вел кладку,

но и всякому, кто захочет ознакомиться с планом, чтобы не попасть в недостроенные части, в подвалы и чердаки, где свален ненужный хлам.

Наука слагается, таким образом, не только из установившихся законов, отвлечений и обобщений, позволяющих не потеряться в частностях, разобраться в материале, но также из гипотетических построений, допускающих проверку путем опыта и наблюдения и освещающих ряды наблюдений. Знакомство с этой областью знания в изложении науки достигается двумя способами: одни предпочитают положить в основу всего изложения с самого начала те гипотезы, которые они считают вполне вероятными. Это и пригодно не только для краткости изложения, но и для его впечатлительной цельности, но зато такой способ изложения закрывает целые области явлений, не угадываемых принятою гипотезою, и, что всего важнее, при таком способе изложения не возбуждается или только редко возбуждается столь плодотворное, критическое отношение к предмету, и потому, если при этом поколеблется вера в основное начало, все здание, построенное на недосказанном, рушится; этим путем вырабатываются ученики, адепты, а не самостоятельные, свободные деятели. Этот способ передачи научного миросозерцания мне кажется малонадежным, полезным только в особых, частных случаях, а потому я держался другого приема, состоящего в изложении частностей на основании уже прочно установившихся понятий, таковы, например, в химии понятия о частице, о замещениях, об атомных весах, об элементах и т. п.; развитие же тех понятий, которые определяют миросозерцание науки, при этом излагается по поводу тех или других частностей. Этим объясняется план моего изложения. Кончаю его с желанием, чтобы химическое миросозерцание, какое я старался передать читателям, побудило их к дальнейшему изучению науки и стало развиваться в них и посредством их, по мере более полного знакомства не только с тем немногим, что было изложено мною, но и с тем многим, что им предстоит еще усвоить, чтобы сделаться обладателями нашей науки и участниками ее дальнейших успехов. А усвоить необходимо для этого не только практику, т. е. мастерство предмета, но еще и три важных отрасли химии аналитическую, органическую и теоретическую химии. Часть химии, составляющая предмет этого сочинения,[1] есть только фундамент здания, учение об

[1] Ее чаще всего называют неорганическою химиею, но это противоположение с органической химией неестественно и предполагается как будто изучение минерального, неорганического мира, а потому и неверно.

элементах и их первых важнейших основных свойствах. В химическом анализе эти свойства применяются к отделению тел, в органической химии получается знакомство с наиболее выработанными, наиболее подвижными и удобнее всего изучаемыми углеродистыми соединениями, а в теоретической химии обобщаются как сведения о составе (стехиометрия) и реакциях (химическая статика и динамика) тел, так и соотношения между их свойствами и составом (физическая химия). Каждый из этих отделов обширен, каждый вводит в новые области и расширяет кругозор, дает новые средства для решения рождающихся теоретических вопросов, и без знакомства с этими частями химии нельзя и составить такого самостоятельного химического миросозерцания, которое было бы удовлетворительно для современного состояния химических знаний.

При всем разнообразии возможных ныне гипотетических представлений в химии всякие обобщения сводятся в наше время на два приема: свойства тел (простых и сложных) изучаются в зависимости от элементов,[1] содержание которых в них признается, а затем (индуктивным путем) изучаются, определяются или отыскиваются коренные свойства самих элементов и на основании их угадываются (путем дедукции) свойства простых и сложных тел, в которые входят элементы. Вся сущность теоретического учения в химии и лежит в отвлеченном понятии об элементах. Найти их коренные свойства (способность давать те или другие формы соединения, соединяться с теми или другими элементами, образовать кислотные или основные соединения и т. п.), определить причину их различия и сходства, а потом на основании этого предугадать свойства образуемых ими тел — вот путь, по которому наша наука твердо пошла со времен Лавуазье, и еще не мало остается сделать здесь и еще много поводов к разноречию в миросозерцании, построенном на основании этого представления. Главный интерес химии — в изучении основных качеств элементов, а так как их природа нам еще вовсе не известна и так как для них мы поныне твердо знаем только два [2] измеряемые свойства: способность давать известные **формы соеди-**

---

[1] Нередко смешивают, а должно резко отличать, понятия: простое тело — элемент или вес частицы — вес атома и т. п.

[2] Прочие, например, способность давать кислоты и основания, не представляют резкости, измеряемости, изменяются последовательно, другие свойства, например физические, еще мало изучены.

нения [1] и то их свойство, которое называется **весом атома**, то остается только один путь к основательному с ними ознакомлению — это путь сравнительного изучения элементов на основании этих двух свойств. Мы видели много раз, и это выражено в таблице, приложенной в начале этого тома, что способность давать те или другие формы соединения находится в согласии с атомным весом элементов, что она определяет и качество образуемых соединений, а потому вся сущность, вся природа элементов выражается в их весе, т. е. в массе вещества, вступающего во взаимнодействие. Это можно формулировать следующим образом: **физические и химические свойства элементов**, проявляющиеся в свойствах простых и сложных тел, ими образуемых, **стоят в периодической зависимости** (образуют периодическую функцию, как говорят в математике) **от их атомного веса.** Изучение и сравнение атомных весов должно лечь в основание всех дальнейших построений о свойствах элементов, как я это и старался воспроизвести во всем этом сочинении, и я думаю, что все сближения и сравнения элементов будут ныне очень шатки, если они не основаны на соотношениях, замечаемых между атомными весами элементов. Это легко уясняется тем общим соображением, согласным с духом физико-механических учений, что от веса атомов должны зависеть прежде всего их свойства. Но затем рождаются невольно вопросы о том, что же такое выражает самый вес атомов, какая ближайшая причина зависимости свойств от веса, почему малое изменение в весе атомов производит известное периодическое изменение в свойствах, и целый ряд тому подобных вопросов, которых решение даже гипотетическое, по моему мнению, не под силу еще современной науке. В будущем, когда настанет черед решения и этих вопросов, можно ожидать и теоретического определения самих простых тел, подобно тому, как мы теоретически определяем уже сложные тела, но поныне кругозор химиков ограничивается понятием об элементах, как о последних гранях научного анализа, и **химию** в современном ее состоянии **можно** поэтому **назвать учением об элементах**, если механику называют учением о силах, а физику учением о методах исследования природы. Если читатели этого сочинения, кроме

---

[1] Это называют также атомностью элементов, но так как с этим понятием соединяется ряд иных представлений (постоянство форм, разделение соединений на атомные и частичные, связь элементов определенным числом сродств и т. п.), которые мы считаем неудовлетворительными, то мы и употребляем, для избежания двусмыслия, слова «атомность».

ознакомления с законами и фактами, характеризующими элементы, успели уже получить интерес к дальнейшему изучению их свойств и природы, то цель моя уже отчасти достигнута, а если миросозерцание, руководившее моим изложением, раскроет им некоторые новые отношения, ускользающие от внимания при других способах воззрения, и если это подаст повод к дальнейшей разработке сведений об элементах, то я буду считать цель этого сочинения совершенно достигнутою, хотя бы мне и пришлось при этом отказаться от некоторых мнений. Дальнейшему развитию, проверке и обработке некоторых выводов и гипотез, изложенных мною в этом сочинении,[1] я предполагаю посвятить свою и будущую деятельность, но гораздо более, чем на нее, надеюсь на беспристрастную оценку этих гипотез критикою и исследованиями других научных деятелей, которых желал бы особенно видеть в числе молодых русских читателей этого сочинения, для ознакомления которых с основными истинами и задачами в учении об элементах оно преимущественно и назначается. Для дальнейшей их подготовки к обладанию этой частью естествознания укажу на следующие русские оригинальные произведения по органической химии: мое сочинение 1861 и 1863 гг. «Органическая химия», А. М. Бутлерова (1864—1866) «Введение к полному изучению органической химии» и В. Ю. Рихтера (1870) «Учебник органической химии». В них читатели познакомятся с богатым запасом сведений и развитием понятий по отношению к углеродистым веществам. Главную же помощь для самостоятельного, а потому наиболее верного и полного химического развития пусть ищут начинающие: *во-первых*, в изучении и в практических работах по аналитической химии,[2] *во-вторых*, в практическом и теоретическом знакомстве с одним каким-либо специальным вопросом химии по оригинальным сочинениям исследователей предмета и по собственным лабораторным трудам (конечно, сперва, если возможно, под руководством опытных наставников), потому что над обработкою частностей изощряется способность суждения и критическое отношение к предмету, а *в-третьих*, в знакомстве с текущими вопросами

---

[1] Особенно же полезным считаю разработку вопросов о периодической зависимости свойств элементов от их атомного веса, о непрерывности связи между, так называемыми, атомными, молекулярными и неопределенными соединениями и о зависимости некоторых физических свойств от состава и о полимеризации.

[2] Сочинение Н. А. Меншуткина вскоре обещает покрыть существующий у нас недостаток в оригинальных руководствах по аналитической химии.

науки при посредстве общения с другими химиками и специальных химических журналов и газет. В этом последнем отношении мы, русские, обладаем пока немногим. Первое здесь место занимают: Русское химическое общество,* учрежденное при С.-Петербургском университете, и периодически (при разных университетах) повторяющиеся съезды русских естествоиспытателей. Членами этих и других собраний могут быть все лица, специально занимающиеся химиею, а в их заседаниях и изданиях [1] заявляются труды их членов и посторонних лиц, сообщающих свои наблюдения и выводы. Наступающему поколению русских научных деятелей уже будет легче в сообщении их первых химических трудов, чем то было еще недавно, и будем надеяться, что это поколение укрепит упомянутые выше, еще новые у нас научные кружки своими трудами, а теоретическою подготовкою, талантом в дальнейшем развитии науки и усидчивостью в выработке новых фактов пусть оно на деле продолжает доказывать свою склонность и способность к изучению природы.

К научному успеху должна направиться прежде всего гордость тех, кому под силу научная деятельность, ведущая общество хотя и медленно, но зато верно к благосостоянию. По отношению к химии это видят, кажется, даже и те, которые ищут в науке — этом свободном и мировом поприще творчества и труда — одну только тотчас и прямо осязаемую пользу, не посмеют отрицать это даже и те, которые ищут своих идеалов во временах прошедших. Не далеко время, когда знание физики и химии будет таким же признаком и средством образования, как за сто-двести лет тому назад считалось знание греческих классиков, потому что тогда их изучение было задатком возрождения, было средством против укоренившихся суеверий, как в новое время изучение физики и химии определило возможность развития естествознания, стало неизбежно для дальнейшей борьбы с иными суевериями, определило множество успехов цивилизации. Как тогда философские системы, весь строй наук опирался на греческих классиков, так ныне другие науки или опираются, или стараются опереться на естествознание, а оно берет свои методы от физики и химии. Народы, успевшие в те времена в изучении классиков, опередили другие, так опередят со временем те, которые успеют в естествознании, потому что оно состав-

* Ныне Всесоюзное Химическое общество имени Д. И. Менделеева. [*Прим. ред.*].

[1] Журнал Русского химического общества под редакцией Меншуткина (с 1869 г. Цена в год 3 рубля с пересылкою).

ляет силу и признак нашего времени, без него уже не мыслимы ни философские системы, ни изучение истории и правоведения, ни дальнейшее развитие государственной силы, ни накопление богатств. Содействовать по мере сил успехам его обязан всякий, кто дорожит настоящим и будущим.

Изучение и разработка химии получили уже [...] обширное развитие, и [...] мы должны доказать это не только распространением химического образования, но и нашими трудами в области этой науки. Она составляет и в наше время одно из средств успеха во всех отраслях знаний и их применений, школу для изучения и обладания природой, силами, присущими элементам, а та быстрая разработка, которая ныне совершается в ее области, ручается за то, что ее значение день ото дня будет увеличиваться. В учреждении, в средствах и в занятиях химических лабораторий — одна из особенностей нового времени, и там, где нет богатых и деятельных лабораторий, — нет одного из сильных рычагов современной цивилизации.

Цель этих заключительных слов состоит в том, чтобы возродилось в тех из моих читателей, которые имеют досуг, усидчивость в труде и любовь к наукам, желание содействовать своими работами развитию химии, а тем из них, которые могут помочь ему другими способами, я желал бы внушить уверенность, что их содействие поведет к благим последствиям. Те и другие этим путем послужат как на пользу человечеству, так и для блага своей родины [...] Расширяя понемногу те пяди научной земли, которые удалось уже завоевать русским химикам, выступающее поколение вернее всего может надеяться на успех дальнейших завоеваний в области химии, а от такого расширения научной территории ничьи интересы не пострадают, только уменьшится область суеверия и мрака, а выиграет и все человечество, и интересы близких нам.

ПОМЕТКИ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

На белой странице впереди текста:
Нерастворим[ы] = $BaSO^4$, $SrSO^4$, $CaCO^3$.
Весьма мало раствор[им] = $CaSO^4$.
Мало раствор[има] = селитр[а] на холоду.
Растворим = NaCl, Na^2S.
Много растворимы = селитр[ы] при 50°.
Весьма раствор[имы] = сел[итры] при 100°.
Чрезвыч[айно] раствор[им] = $CaCl^2$.

[Перед стр. 13]

F Cl Br J
Na K Rb Cs Cu Ag
Mg Ca Sr Ba Zn Cd

[Перед стр. 35]

Алекс. Алекс. Щербачеву

Насыщ[енный] р[аствор] NaCl + $^1/_2$ содер[жание] соли, которую прибав[ляют] постепенно при помешивании. Провод[ят] NH^3 + CO^2 в раствор под атмосфер[ным] давлением при обы[кновенной] темпер[атуре]. Доводится с 40° постепенно [температура] повышается от 60 до 65° Ц. Когда прореаг[ирует] полов[ина] газа, то приб[авляют] $^1/_2$ NaCl. От образов[ания] NH^4Cl — NaCl перех[одит] вновь в раств[ор]. Все основано на том, что близ темп[ературы] диссоци[ации] — луч[ше] [идет] реакция.

Выделение начинается при нагревании, тотчас с пропуск[анием] NH^3 + CO^2 выделяется не студенистая, а зернистая. Нагревание помогает осажд[ению] дву[углекислой] соли и перех[оду] в NH^4Cl и NaCl.

Около $^2/_3$ NaCl переходит [в] $NaHCO^3$.

Сливают маточ[ный] раст[вор].

1) Кристалл[изуют] на холоду, NH^4Cl выделяется и рас[сол] годен дальше.

2) Или горячий раствор $Ca(HO)^2$ и выдел[яется] NH^3. Это, где натуральные рассолы.

[Перед стр. 162]

Для получ[ения] металл[ического] Ba берут теплый раствор $BaCl^2$ и амальг[аму] натрия с 2% Na, взбалт[ывают], суш[ат] бумагой и отгоня[ют] в железной реторте. CaJ^2 лег[ко] разлаг[ается] Na, а BaJ^2 трудно.

[Перед стр. 204]

Относительно цвета металлов Жамен сделал в 1848 [г.] замеч[ательное] исследование, показ[авшее], что между металлами: медь, бронза, латунь и серебро живет то общее свойство, что для них угол поляризации уменьшается от красного к фиолетовому, а потому после многих отражений белый цвет, отражающийся от них, отчасти пропад[ает] и появляется все более и более красного цвета. У меди это есть уже и при одном отражен[ии], а после нескольких отраж[ений] цвет блестящий красный. Серебро из белого после не[скольких] отраж[ений] становится уже желтым. Сталь и после многих отражений остается белой, хотя с фиолет[овым] отлив[ом]. Цинк после многих отраж[ений] станов[ится] индиговосиний.....

[Перед стр. 268]

Сагоп о химич[еском] строении стали — премия бель[гийской] академии 1865 [г.] Мемуары иностр[анных] уч[еных]. Mémoires couronnés publiés par l'Académie de Belgique. T. XXXII.

Цементация состоит в образовании циан[овых] соединений из N возд[уха], C угля и щелоч[ных] металлов золы, что и док[азано] опытом, устраняя или N, или щелочи — тогда нет цементации.

Подумали (Фреми), что N входит в состав, но его колич[ество] в действительности не прибывает. Оттого уголь, раз служивший, уже плох — нет щелочей, улетели. CaO не дает $CaCy^2$ — оттого и не цементует, а BaO цементует. RCy и RCy^2 — летучи, оттого проникают в массу. NH^4Cy оч[ень] летуч и оттого легко и скоро цементует. Углеводороды цементуют, ибо летучи также. N не нужно само после. Цементация:

не увеличивает колич[ество] N в железе или чугуне, кот[орые] так же содержат N, как и сталь, около 0.01%. Азот в железе вероятно от содержания в нем Ti (Маршан), выделяет TiCy. Какой бы ни была t°, углерода соединяется с Fe не более 6%, и при этом часть выдел[яется], а с Si и B более и с послед[ним] не отпускается, а остается всегда твердо, однородно, нет выделения Si и B, как графит[а]. Если есть много Si, то C выделяется, и это есть причина, почему железо, содержащее много Si, не дает хоро[шей] стали. Железо с много Si, S и P не цементуется. Соединения Fe с S, As разнообразны по составу, — тверды и не отпускаются, они изгоняют C из соед[инений] с Fe, как Si, S_g, Zn, Al хотя соед[иняются] с Fe, но не с C, а потому — вредные подмеси, соединения хрупки, нековки.

Mn, W соединяются с Fe и с C, а потому не мешают.

[Перед стр. 272]

Если к серому чугуну прибавить Mn, то всегда по сплавлении получится белый чуг[ун], то есть Mn препятствует отделению C.

Кроме того, тогда при окислении выделяются S, Si в шлаки.

Но P этим путем не удаляется.

Сталь есть металл, твердеющий от закалки и отпуска получ[ает] упругость и тягучесть, не теряя в твердости.

Изменения свойств стали происх[одят] от: жары, ковки, закалки и отпуска. Если взять закаленную сталь, быстро нагреть до красна и закалить в холод[ной] воде, то она вполне раств[орится] в крепк[ой] HCl, если ее медленно охлаждать, отпу[скать], то она растворяется быстрее, но даст уголь[ный] остаток, который растворяется в кислоте при нагреве (след[овательно] FeC), если же нагрев был долог, то сталь растворяется в HCl еще легче, но дает остаток, уже не растворимый в нагретой HCl, = C, следователь[но], жар и медленное охлаждение разъединяют Fe от C,[1] а в закаленной стали от соединений.

Часто повторять отпуск — разъединять, сталь становится хуже. Молот, ковка опять восстановляют. Если сталь отпущена после быстрого нагрева, то стоит вновь закалить, она закалится, а если греть долго, то не закаливается — C не успел соед[ини́ться] с Fe.

---

[1] Если FeC раствор[яется] в HCl, то часть C остается в жидкости. Это жидкие углеводороды?

Ковка горячей стали приводит C в такое сост[ояние], что он при закалке — соедин[яется] совершенно с Fe. Сильный жар так же разъединяет C и Fe, как и долгое нагревание — сталь портится, ее тогда надо улучшить кованием, но долго повторять нельзя.

[Перед стр. 276]

Если в стали Si, то она при осторож[ной] быстр[ой] закалке сохраня[ет] C и имеет годные свойства, но раз подверженная долгому нагреву она портится и не возобновляется. Это есть худая сталь, которая ковкою не исправляется. Сталь с P и S хрупка и на холоду, и в нагреве.

Итак, самая лучшая сталь способна возобновляться, выдерживать много закалок, мало Si, S, P, содержит обыкновенно Mn, который противовесит худому влиянию Si, S, P. Оттого при плавке стали примешивают MnO^2 к C.

[Перед стр. 291]

Roussin 1858	$Fe^2S^32(NO)H^2S$
Porezinsky 1860	$Fe^3S^44(NO)2H^2O$
Rosenberg 1866	$Fe^6S^510(NO) \cdot 4H^2O$
Этот же	KNO^3, NH^4HS, $FeSO^4$

Ber. 1870—312

Этот же при дей[ствии] щелочей выд[еляет] NH^3 и обр[атно].

[Перед стр. 397]

Lollemond 1870 C. r. выставл[ял] на свет, пред фоку[сом] раств[ор] S в CS^2 — получ[ается] нераств[оримая] сер[а].

[Перед стр. 422]

Бешон Ann. Ch. et Phys. 1870—210, пользуясь нитропрусс[идом] натрия, доказал: 1) что вода разлагается K^2S, образуя KHO и H^2S; 2) что разлож[ение] это при изб[ытке] воды идет далеко. Это доказ[ывается] тем, что реаг[ирует] до 0.01% K^2S, и раств[ор] K^2S дает пурпур[овое] окращ[ивание] и тотчас, в раз[бавленном] фиолет[овое] и спустя некоторое время (до 0.0007) и еще больш[ее] разб[авление] не дает окр[ашивания], но не от нечувств[ительности] реагента, а от того, что нет K^2S, ибо прибавок щелочи дает окрашив[ание]. Когда фиолет[овое] — тогда $2Na(PrN) + 2KHO + H^2S$ даст соед[инение] $Na^2(PrN)K^2S$.

То же с изв[естью].

[Перед стр. 424]

CaS для раствор[ения] требует 500 ч. воды, а CaO — 730, раств[ор] содержит только $Ca(HS)^2$ и $Ca(HO)^2$, H^2S по способу Бешона 422.

[Перед стр. 436]

По Веберу натр[ий] металл[ический] (сод[ержит] N^2O^3 доказыв. KJ) $N^2O^3H^2O2SO^3 = 2NSHO^5$, а пропу[скание] SO^3 в HNO^3 [дает] кристалл[ическое] со[единение].

$N^2O^53H^2O4SO^3$ (они не изме[няют] KJ).

Я сопоставляю оба:

1. $4SO^3$ } $2N^2O^3$ / $2H^2O$

2. $4SO^3$ } $3H^2O$ / N^2O^5

[Перед стр. 530]

WCl^6 металл[ический], оч[ень] чистый. Чернофиолетовые кристаллы постоян[ны] на воздухе, если нет оксихлор[ида]. Вода при 60° дает HCl. Оч[ень] хор[ошо] раств[оряется] в CS^2. Плав[ится] 275°, ∾ 346°.7. Плот[ность] пара 169, Rosen и Деброй, а для $WCl^6 = 198.5$. Это в сере (440°), а в ртутных парах 190.

Чер[ные] криста[ллы] WCl^5 мало раств[оримы] в CS^2, дают голуб[ой] раств[ор], плав[ятся] 248°, кип[ят] при 275.6, уд. вес пар[ов] = 180, в сере 106, а [в] форм[алине] $WCl^5 = 180$. WCl^4 не летуч, остаток гигрос[количен], бур[ый], с вод[ой] бур[ый] и голуб[ой].

[Перед стр. 538]

WCl^4 не плавится и не летуч без доступа воздуха, разлагается на Cl^2 и WCl^2.

WCl^2 при возд[ействии] водор[ода] при выс[окой] темп[ературе] в виде серых легких корок (?) (....).

WCl^4 в струе CO^2 калить в бане [из ра]сплавл[енного] Zn. Бурая жидк[ость].

[Перед стр. 591]

Для азотной это амиды $NH^4NO^3 - H^2O = NH^2NO^2$

$(NH^4O)^3NO - 3H^2O = (NH^2)^3(NO)$

Этому ответит нитрил N^3H^4N, а он есть соль аммиачная (подобно NH^4CNO) особ. кислоты N^3H. Но это уже очень крайне, искать надо между соед[инениями] фосфора, будет подобие с HCN.

[Перед стр. 802]

Если при 300—400° пропускать чрез губч[атую] Pt смесь сух[их] и CO и Cl^2, то образу[ется] много $COCl^2$ и желтый возгон. Если при 240° чрез платину [пропускать] Cl, то только $PtCl^2$, тогда пропускают смесь CO и CO^2 = возгон. При влажности черн(еет?), вода разлаг[ает] — со взрывом, образуя CO^2. В продукте сое[динение] $PtCl^2 + CO$. Растворяется в CCl^4 [при] кипе[нии] и выде[ляется] в крист[аллическом] виде. Первое — что кристалл[ы], содерж[ащие] $2PtCl^2 \cdot 3CO$, а нерастворимое остается $PtCl^2 \cdot 2CO$.

Если смесь нагреть в трубк[е], то плавится и возгоняется жел[тое], игол[очки] $PtCl^2 \cdot CO$, если охлажд[ать] в струе (без) CO, а если в CO, то $PtCl^2 \cdot 2CO$!

Одно превращ[ается] в другое легко нагрев[анием] и CO $PtCl^2 \cdot CO$ = желт[ая], плав[ится при] 195°, при 240° в CO^2 возг[оняется], желт[ые] иглы водой разлаг[аются]. $CO^2 + Pt + 2Cl$, а при накал[ивании] = $COCl^2 + PtCl^4$. $PtCl^2 \cdot 2CO$ возгон[яется] бесцв[етная], плав[ится] 142°, при 150° в труб[ке] CO возгон.

При 210° теря[ет] $^1/_4$ CO.

[Перед стр. 847]

Проба золота в монетах. Новая монета (германская) 90%.
Англ[ийские] фунты стер[лингов] 91.6%.
Франц. 20 ф[ранков] 89.9%.
Япония ольд — (кабанг) 57%.
Россия 91.6%.

[Перед стр. 854]

Амаль[гама] Al из листочка нагрев[ается] с Hg в CO^2. Очень скоро окисляется, разл[агает] воду, $HgCl^2$ в парах разлагается Al.

[Перед стр. 904]

Продолжение фразы печатного текста к стр. 904 (1-я строка сверху): «Это миросозерцание составляется не только.... из совокупности общепринятых более точных выводов, но и из ряда гипотез, объясняющих или выражающих еще не точно известные отношения и явления», из ряда последоват[ельных] мнений и выводов, слагающихся под влиянием родившегося умственного направления. Это миросозерцание расширяет кругозор, но, отрываясь от частного и стремясь к общему, оно одно и есть верный плод и успех научных занятий.

УКАЗАТЕЛЬ ЭЛЕМЕНТОВ

		Том	Стр.
Азот	N	XIII	351
Алюминий	Al	XIV	648
Антимоний = сурьма			
Арсеник = мышьяк			
Барий	Ba	XIV	157
Бериллий	Be	XIV	165
Бор	B	XIV	630
Бром	Br	XIII	752
Ванадий	V	XIV	619
Висмут	Bi	XIV	895
Водород	H	XIII	101
Волчец = вольфрам			
Вольфрам	W	XIV	519
Глиний = алюминий			
Глиций = бериллий			
Дидим	Di	XIV	187
Ербий	Er	XIV	187
Золото	Au	XIV	842
Железо	Fe	XIV	253
Иод	J	XIII	752
Индий	In	XIV	184, 186, 778
Иридий	Ir	XIV	781
Иттрий	It	XIV	187
Кадмий	Cd	XIV	184
Калий	K	XIV	52
Кальций	Ca	XIV	122
Кислород	O	XIII	226
Кобальт	Co	XIV	302
Кремний	Si	XIV	683
Лантан	La	XIV	187
Литий	Li	XIV	89
Магний	Mg	XIV	122
Марганец	Mn	XIV	318
Медь	Cu	XIV	201
Меркурий = ртуть			
Молибден	Mo	XIV	519
Мышьяк	As	XIV	596
Натрий	Na	XIV	7
Никкель	Ni	XIV	301
Ниобий	Nb	XIV	619
Олово	Sn	XIV	750
Осмий	Os	XIV	781, 808
Палладий	Pd	XIV	781
Платина	Pt	XIV	781
Потасий = калий			
Родий	Rh	XIV,	781, 801
Ртуть	Hg	XIV	853
Рубидий	Rb	XIV	92
Рутений	Ru	XIV	781, 808
Сатурн = свинец			
Свинец	Pb	XIV	880
Селен	Se	XIV	513
Сера	S	XIV	384
Серебро	Ag	XIV	222
Силиций = кремний			
Содий = натрий			
Стронций	Sr	XIV	157
Сурьма	Sb	XIV	614
Таллий	Tl	XIV	873, **877**
Тантал	Ta	XIV	619
Теллур	Te	XIV	513, 518
Титан	Ti	XIV	765
Торий	Th	XIV	775
Тунгстен = вольфрам			
Углерод	C	XIII	488
Уран	U	XIV	372
Фосфор	P	XIV	536
Фтор	F	XIII	742
Хлор	Cl	XIII	653
Хром	Cr	XIV	339
Цезий	Cs	XIV	93
Церий	Ce	XIV	187, 777
Цинк	Zn	XIV	168, 174
Циркон	Zr	XIV	773

АЗБУЧНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ*

Абсолютный нуль *XIII* 45
Абсорбциометр *XIII* 145
Абсорбция газов = растворимость
Авгит *XIV* 740
Агат *XIV* 713, 716
Азбест *XIII* 25; *XIV* 739
Азотистая кислота *XIII* 445
— медь *XIV* 220
— ртуть *XIV* 869
— сера *XIV* 511
Азотистоаммиачная соль *XIII* 360
— платиновые соли *XIV* 824
Азотистые вещества в воде *XIII* 105
Азотистые органические вещества = = белковые вещества
Азотистый ангидрид *XIII* 445
— бор *XIV* 642
— хром *XIV* 359
Азотная кислота *XIII* 419 и сл., 436, 438 и сл.
— окись = окись азота
Азотноватый ангидрид *XIII* 440
Азотно-висмутовые соли *XIV* 898 и сл.
— калиевая соль *XIV* 69 и сл.
— медная соль *XIV* 217
— натровая соль *XIV* 40
— ртутные соли *XIV* 865 и сл.
— свинцовая соль *XIV* 892
— серебряная соль *XIV* 232
— урановая соль *XIV* 375
Азот *XIII* 351, 386, 418
Азотные соединения серы *XIV* 508
Азотный ангидрид *XIII* 440
Аквамарин *XIV* 165
Аланин *XIV* 188
Алдегиды *XIII* 592
Алебастр *XIV* 153
Алкалоиды *XIII* 619; *XIV* 552
Аллотропия *XIII* 314, 497
Алмаз *XIII* 497, 500
Алхимия *XIII* 67
Альбит *XIV* 741
Альбумин *XIII* 29
Алькоголь = спирт
Алюминий *XIV* 648, металлич. *XIV* 678
Алюминат натрия *XIV* 664
Алюминаты *XIV* 675
Алюминит *XIV* 673
Алюминиевая бронза *XIV* 680
Амальгама *XIV* 870
Амальгамация *XIV* 226
Аметист *XIV* 710
Амигдалин *XIII* 607, 608
Амидные соединения фосфора *XIV* 591
Амидо-ртутные = меркур-амидные соединения
Амид натрия *XIV* 50
Амиды *XIII* 404, 418, 595
Амиды серной кислоты *XIV* 510
Амилен *XIII* 550
Амины *XIII* 618 и сл.
Аммиак *XIII* 386
Аммиачно-кобальтовые соли *XIV* 309
— металлические соли *XIV* 830, 837, 838
Аммиачные соединения меди *XIV* 219
Аммиачные соли *XIII* 403, 428, 594, 690; *XIV* 831 и сл.
Аммиачный способ (сода) *XIV* 23
Аммоний *XIII* 400
Аморфные тела *XIII* 22
Амосовская сталь *XIV* 267
Амфибол *XIV* 739

* Указатель составлен на основе указателя, данного Д. И. Менделеевым к III изданию Основ химии. [*Прим. ред.*].

Анализ *XIII* 294, 407
— воздуха *XIII* 365
— почв *XIV* 652
— химический *XIV* 416
Анатаз *XIV* 767
Ангидрид *XIII* 179
Ангидрит (минер.) *XIV* 153
Ангидриды кислот *XIII* 265
Англезит *XIV* 887
Английская соль *XIV* 139
Анилин *XIII* 619
Анортит *XIV* 741
Антимоний *XIV* 611, 405; см. также сурьма = сернистая сурьма
Антихлор *XIV* 442
Антрацит *XIII* 517 и сл.
Апатит *XIV* 538
Аргентан *XIV* 318
Ареометр *XIII* 33
Арагонит *XIV* 151, 889
Арретирование *XIII* 18
Артиллерийский металл *XIV* 755
Асбест *XIV* 739
Аспиратор *XIII* 205, 206
Ассимиляция азота *XIII* 362
Атмолиз *XIII* 229
Атмосфера = воздух
Атмосфера светил *XIII* 338
— солнца *XIV* 86
Атмосферная вода *XIII* 103, 108
Атомическая гипотеза *XIII* 333
Атомная теплоемкость *XIV* 106, 115
Атомность *XIII* 545, 546, 698; *XIV* 36, 105, 811, 834
Атомные веса *XIII* 333, 463, 488
— соединения *XIV* 810
Атомный состав *XIV* 173
Атомы *XIII* 335 и сл.
Ацетилен *XIII* 551 и сл.
Ацетонитрил *XIV* 870
Ацетон *XIII* 592
Аурипигмент *XIV* 608
Аэролиты *XIV* 25

Барда *XIV* 654
Баритовые белила *XIV* 163
Барит *XIV* 162
Барий *XIV* 122, 157
Башня коксовая *XIII* 677
Безразличные окислы *XIII* 260
Беление *XIII* 328, 728; *XIV* 20
Белила *XIV* 889
Белильная известь *XIII* 723 и сл., 728
Белковые вещества *XIII* 353
Белок *XIII* 29
Белый мышьяк = мышьяковый ангидрид
Бензин *XIII* 430, 525, 553
Бензойная кислота *XIII* 430, 525, 574
Бензойная кислота *XIII* 430, 525, 574
Берилл *XIV* 165
Бериллий *XIV* 166
Берлинская лазурь *XIII* 609; *XIV* 294 и сл.
Бертолетова соль = хлорноватокалиевая соль
Бессемерование *XIV* 268
Благородные металлы *XIV* 222
Блеклая руда *XIV* 225
Блеск *XIV* 391
Бобовая руда *XIV* 256
Болотная руда *XIV* 256
Болотный газ *XIII* 526, 531, 538
Боксит *XIV* 660
Боме (ареом.) *XIII* 33, 663
Борная кислота *XIV* 637
Борофтористоводородная кислота *XIV* 648
Бор *XIV* 630 и сл.
Браунит *XIV* 319
Брожение *XIII* 379, 538
Бром *XIII* 742, 752
Бромистая сурьма *XIV* 617
Бромистое серебро *XIV* 236 и сл.
Бромистый алюминий *XIV* 677
— водород *XIII* 760, 761
— кремний *XIV* 699
— мышьяк *XIV* 607
— фосфор *XIV* 590 и сл.
— этилен *XIII* 770
Бромноватая кислота *XIII* 765 и сл.
Бронза *XIV* 755
Бронзит *XIV* 733
Брукит *XIV* 767
Бруцит *XIV* 134
Бура *XIV* 633, 635
Бурые пары = окислы азота
Бурый железняк *XIV* 256
— уголь *XIII* 513
Бутилен *XIII* 550

Ванадий XIV 619
Варек = водоросли
Вельтеровская воронка *XIII* 209
Венская зелень = швейнфуртская зелень
Вентиляция *XIII* 381 и сл.
Вертит *XIV* 690
Вес атома = пай
Вес частицы кадмия *XIV* 186

Весы *XIII* 16, 17
Вещество 13, 64 и сл.
Взвешивание *XIII* 17, 18, 19, 20
Взрыв *XIII* 248, 526 и сл., 628, 703, 736, 748, 771
Вивианит *XIV* 539
Винная кислота *XIII* 29
Вино *XIII* 538 и сл.
Висмут *XIV* 896
Витерит *XIV* 161
Вишь *XIV* 28
Влажность *XIII* 128 и сл., 373
Внутренняя работа *XIII* 125; *XIV* 109
Вода *XIII* 101, 133, 188
— морей *XIII* 658, 752; *XIV* 56
— конституцион[ная] = конст[итуционная] вода
— кристаллизац[ионная] = кристаллизационная вода
Водород *XIII* 101, 188
Водородистая медь *XIV* 215
Водородистосернистая кислота *XIV* 384
Водородистый палладий *XIV* 800
Водородная теория кислот *XIII* 279
Водородное огниво *XIII* 220
Водородосернистая кислота *XIV* 433, 434
Водоросли *XIII* 754; *XIV* 23
Водяной газ *XIII* 203, 584
Водяной остаток *XIII* 328
Возгонка *XIII* 22, 24
Воздух *XIII* 351, 362
Волластонит *XIV* 740
Волосность = капиллярность
Волчец *XIV* 520
Вольфрамовые кислоты *XIV* 525, 529
Вольфрам *XIV* 513, 519
Воск минеральный *XIII* 535
Воспламенение *XIII* 264
Восстановление *XIII* 323; *XIV* 432
Время реагирования = скорость реакций
Вульфова стклянка *XIII* 201, 211
Вуц = амосовская сталь
Выветривание *XIII* 172
Выделение *XIII* 221—222
Высушивание *XIII* 137
Выщелачивание *XIV* 20

Гадолинит *XIV* 168, 187
Газгольдер *XIII* 529
Газовая лампа *XIII* 634
Газометр *XIII* 136
Газопроводная трубка *XIII* 57
Газы *XIII* 41
— в воде *XIII* 11
— теплоемкость *XIV* 108 и сл.
Галмей *XIV* 174
Галонды *XIII* 687, 742, 752
Гальванический ток XIII 90, 275, 685
Гальванопластика *XIV* 219
Гаусманит *XIV* 319
Гашение извести *XIV* 148
Гемиедрия *XIII* 25
Герметические приборы *XIII* 206
Генератор *XIII* 583
Гетит *XIV* 256
Гиацинт *XIV* 773
Гигроскопические тела *XIII* 134
Гидравлическая известка *XIV* 746
Гидраргиллит *XIV* 660
Гидрат аммония = едкий аммиак
— серной кислоты *XIV* 452, 457
Гидраты *XIII* 178, 243
— глинозема *XIV* 660
— кремнезема *XIV* 714
— кремния *XIV* 706
— окиси железа *XIV* 256, 283
— окиси хрома *XIV* 354, 355
Гидрирование *XIV* 568, 570
Гидрогель глинозема *XIV* 661 и сл., 664, 667
— кремнезема *XIV* 720, 724
Гидрозоль глинозема *XIV* 661, 664
— кремнезема *XIV* 720, 724
Гидроксиламин *XIII* 415 и сл.
Гидроксил = водяной остаток
Гиперстен *XIV* 740
Гипотеза *XIII* 383 и сл.
— единства материи *XIV* 245
Гипс *XIV* 128, 153, 429
Глазурь *XIV* 657
Глауберит *XIV* 14
Глауберова соль = сернонатровая соль
Глет *XIV* 885
Гликоли *XIII* 538
Глина *XIV* 678
Глинистый сланец *XIV* 649
Глиний = алюминий
Глинозем = окись алюминия
Глицерин *XIII* 539
Глиций = бериллий
Гловерова башня (колонна) *XIII* 456
Глюкоза *XIII* 538, 550
Гмелина соль = железно-синеродистый калий
Гниение *XIII* 254, 374

Говардова ртуть *XIV* 869
Гомология *XIII* 525
Горение *XIII* 241, 394, 621
Горелка *XIII* 249, 633
Горн *XIII* 583
Горный лен *XIII* 25
Горный хрусталь *XIV* 709
Горчичное масло *XIV* 494
Горькая соль *XIV* 139
Горькозем *XIV* 135
Горько-миндальное масло *XIII* 608
Градирня *XIII* 657
Гравирование *XIII* 438, 740
Грамм *XIII* 18
Гранат *XIV* 742
Гранатоедр *XIII* 27
Гранит *XIV* 742
Графит *XIII* 498
Графитовая кислота *XIII* 500
Гремучее золото *XIV* 849
Гремучий газ *XIII* 191, 227, 229
Гремучертутная соль *XIV* 869
Гро, соединения *XIV* 833
Гроссулар = гранат
Гуано *XIII* 362
Губчатая платина *XIII* 216; *XIV* 789
Гумус = перегной
Гюинетова зелень *XIV* 355

Давление *XIII* 37
— пара *XIII* 393
Движение, превращение *XIII* 92 и сл., 94
Двойные разложения *XIII* 60, 287
— соли *XIII* 742, 810 и сл.
Двухлористая сера *XIV* 502
— угленатровая соль *XIV* 21
— горлая стклянка = вульфова стклянка
— иодистая ртуть *XIV* 863
— хлористая ртуть *XIV* 862
— хромовокалиевая соль *XIV* 340, 342
Девиева лампа *XIII* 527
Деготь *XIII* 506, 519
Дезинфекция *XIII* 383
Дерево *XIII* 504
— окаменелое *XIV* 719
Дестилляция = перегонка
Дестиллированная вода *XIII* 112, 119
Дииновая кислота *XIV* 625
Диализ *XIII* 30; *XIV* 721
Диаллаг *XIV* 740
Дидимий *XIV* 187, 189
Диморфизм *XIV* 151
Диплатиноаминовые соединения = = Гро, соединения
Диплатозаминовые соединения *XIV* 831
Дитионовая кислота *XIV* 427
Диффузия *XIII* 159
— растворов *XIII* 159, 161
Дихроизм *XIV* 816
Дождь, вода *XIII* 102 и сл.
Доломит *XIV* 127
Доменная печь *XIV* 261 и сл.
Древесная кислота *XIII* 537
Древесный спирт *XIII* 537
Дробная перегонка *XIII* 38 и сл.
Дрожжи *XIII* 538
Друза *XIII* 22
Друммондов свет *XIII* 280
Дуализм *XIII* 178
Дым *XIII* 630
Дымящая серная кислота = нордгаузенская кислота
— азотная кислота *XIII* 426 и сл.
Дыхание *XIII* 559 и сл.

Единица теплоты *XIII* 119
Едкая известь *XIV* 148
Едкие щелочи *XIII* 266
Едкий аммиак *XIII* 399, 401
— барит *XIV* 158
— натр *XIV* 29
— стронциан *XIV* 158
Едкое кали *XIV* 75
Ейксенит *XIII* 375

Жадность соединения *XIV* 12
Желтая хромовая соль = хромовокалиевая соль
— соль = железисто-синеродистый калий
Железисто-синеродистый калий *XIII* 605; *XIV* 289, 292
Железная кислота *XIV* 288
Железно-синеродистый калий *XIV* 288, 289
Железные квасцы *XIV* 286
Железный блеск = окись железа
Железный колчедан = серный колчедан
— купорос *XIV* 275
Железо *XIV* 179, 253, 270 и сл.
Жесткая вода *XIII* 111; *XIV* 128
Жесть *XIV* 753
Живица *XIII* 553

Животные *XIII* 226, 239, 351, 352, 380, 382, 559; *XIV* 130
Жидкости *XIII* 32
Жировик = стеатит
Жиры *XIII* 540; *XIV* 35

Заводы химические *XIII* 455, 674; *XIV* 23
Закись *XIII* 262
— азота *XIII* 52, 458
— железа *XIV* 274
— золота *XIV* 851
— марганца *XIV* 320 и сл., 323, 325
— меди *XIV* 210
— олова *XIV* 758 и сл.
— серебра *XIV* 293
— хрома *XIV* 359
— урана *XIV* 379, 380
Закон вечности вещества *XIII* 65
— сил *XIII* 85
— газов *XIII* 487
— Генри Дальтона *XIII* 151, 177
— Гей-Люссака *XIII* 131, 465 и сл., 472
— Дальтона *XIII* 177, 336
— Дюлонга и Пти *XIV* 106
— Жерара *XIII* 475, 476, 478
— замещений = двойные разложения
— кратных отношений *XIII* 177, 336
— Лавуазье *XIII* 65 и сл.
— Мариотта *XIII* 44, 216
— паев *XIII* 345
— парциального давления *XIII* 151
— постоянства состава *XIII* 174
— симметрии *XIII* 546
— теплоемкостей *XIV* 106
Законы *XIII* 233
— Бертоле = двойные разложения
— двойных разложений = двойные разложения
— объемных соединений газов *XIII* 463
— простых тел *XIII* 71 и сл.
— тепла *XIII* 124, 125
— химии *XIII* 64, 333, 463; *XIV* 104
Замерзание растворов *XIII* 163
Замещение *XIII* 444, 473, 716
Зелень Шеле *XIV* 605
Земли *XIV* 125
Землистые вещества = почва
Зильберглет *XIV* 885
Змеевик = серпентин
Зола *XIII* 503, 754; *XIV* 57, 59, 553
Золото *XIV* 842 и сл.
Золочение *XIV* 850
Зона *XIII* 24

Избойня *XIV* 486
Известка *XIV* 149
Известковая вода *XIV* 149
Известковое молоко *XIV* 149
Известковый шпат *XIV* 151
Известняк = углеизвестковая соль
Известь = окись кальция
Изомерия *XIII* 314, 497
Изоморфизм *XIV* 161, 169, 173
— титана *XIV* 767
Изоморфные смеси *XIV* 171
Изумруд *XIV* 165
Ильменит = титанистый железняк
Ильменовая кислота *XIV* 625
Имиды *XIII* 404
Индий *XIV* 186
Иод XIII 752, 754
Иодистая сурьма *XIV* 617
Иодистое серебро *XIV* 236 и сл.
Иодистые соединения фосфора *XIV* 520, 521
Иодистый азот *XIII* 768
— алюминий *XIV* 677
— водород *XIII* 760 и сл.
— калий *XIII* 761; *XIV* 64
— палладий *XIII* 761
— свинец *XIV* 887
— фосфоний *XIV* 550
— этил *XIII* 770
Иодная кислота *XIII* 767 и сл.
Иодноватая кислота и ангидрид *XIII* 766, 767
Иридий *XIV* 781
Источники= минеральная вода
Иттрий *XIV* 187

Кадмий *XIV* 168, 184 и сл.
Какодил = метилистый мышьяк
Кали = окись калия
Кали-аппарат *XIII* 370
Калибрирование *XIII* 35
Калий *XIV* 52 и сл.
Каломель = однохлористая ртуть
Калориметр *XIII* 622
Калориметрия = тепло
Калориферы *XIII* 640
Калория = единица теплоты
Кальций *XIV*, 122, 144
Каменная соль = хлористый натрий
Каменное масло = нефть
Каменный уголь *XIII* 514 и сл.

Камерная кислота = серная кислота
Камерные кристаллы *XIV* 437
Камеры свинцовые *XIII* 455, 457, 458; *XIV* 447
Кампания *XIV* 261
Канифоль *XIV* 553
Каолин = фарфоровая глина
Капелирование *XIV* 223
Капель *XIV* 223
Капиллярность = сцепление жидкостей
Карбамид = мочевина
Карбаминовая кислота *XIII* 602, ее соли *XIII* 596, 602
Карбоксил *XIII* 574
Карболовая кислота = фенол
Карбол = фенол
Карналлит *XIV* 55
Карре, холодильная машина *XIII* 409
Кассиев пурпур *XIV* 848
Каталитические явления *XIII* 324, 458
Каучук *XIII* 523
Квадрантная окись серебра *XIV* 229
Квадрантные окислы *XIV* 50, 229
Квасцы *XIII* 27; *XIV* 657, 673—677
Квасцовый камень *XIV* 673
Квасцы железные *XIV* 286
— хромовые *XIV* 351
Кельп = водоросли
Керосин *XIII* 534
Кизерит *XIV* 139
Кило *XIII* 18
Киноварь *XIV* 861
Кипелка *XIV* 148
Кипение (температуры) *XIII* 38, 49, 50, 156
Кисличная соль *XIII* 563
Кислые соли *XIII* 271; *XIV* 14, 26, 36, 460
Кислород *XIII* 70, 226
Кислоты *XIII* 264, 274
Клей *XIII* 29
— столярный *XIV* 540
Клетчатка *XIII* 430, 504, 551
Кобальт *XIV* 299, 302 и сл.
Кобальтиаковые соли *XIV* 309
Кобальтовый блеск *XIV* 302
Коксовая башня *XIII* 677
Кокс *XIII* 519
Колба 39
Коллодиум *XIII* 430
Коллоиды *XIII* 29, 30
Колумбит *XIV* 625
Колькотар *XIV* 282
Комбинация кристаллов *XIII* 25
Комовая сера = сера
Конституционная вода *XIII* 179
Королек *XIII* 654
Корунд *XIV* 660
Кость *XIV* 539
Костяной уголь *XIII* 509
Коэффициент растворимости = растворимость
— расширения: жидкостей *XIII* 36, 118; газов *XIII* 45
Красильное дело *XIV* 662
Красная медная руда *XIV* 202
— ртутная окись *XIII* 57
— серебряная руда *XIV* 225
— соль = железно-синеродистый калий
Красная хромовая руда = хромово-свинцовая соль
— — соль = двухромовокалиевая соль
Красный железняк = окись железа
Крахмал *XIII* 538, 550
Кремень *XIV* 716
Кремневодород *XIV* 695, 697
Кремневый эфир *XIV* 698
Кремнеглиноземные соединения *XIII* 740
Кремнезем *XIV* 687
— растворимый *XIV* 723
Кремнеземистые соединения *XIV* 54, 739, 740, 746
Кремнефтористоводородная кислота *XIV* 701 и сл.
Кремнехлороформ *XIV* 696
Кремний *XIV* 683 и сл., 687
Кремортартар *XIV* 58
Креозот = фенол
Криолит *XIV* 664, 678
Кристаллизационная вода *XIII* 171, 172
Кристаллизация *XIII* 22, 23
Кристаллы *XIII* 22
Кричный способ *XIV* 267
Кровещелочная соль = желтая соль
Крокезит *XIV* 877
Круговорот азота *XIII* 413
— кислорода *XIII* 560
— углерода *XIII* 560
Крепкая водка = азотная кислота
Ксенолит *XIV* 690
Кубическая селитра = азотнонатровая соль
Кубические квасцы = квасцы
Кубовая краска = индиго
Куб *XIII* 25

Культурная почва *XIV* 651
Купорос белый = серноцинковая соль
Купоросное масло = серная кислота
Купферниккель = мышьяковистый никкель

Лабрадор *XIV* 741
Лавровишневая вода *XIII* 607
Лавуазье *XIII* 95 и сл.
Лазорь *XIV* 316
Лакмус *XIII* 264
Лак *XIV* 662
Лампа Дави *XIII* 527
Лампы *XIII* 634
Ланаркит *XIV* 890
Лантан *XIV* 187
Латунь *XIV* 22
Леадгилит *XIV* 890, 891
Леблана способ *XIV* 23
Легкие металлы *XIV* 122
Леденец *XIII* 24
Ленуара машина *XIII* 248
Летучесть *XIII* 36
Лейкон *XIV* 706, 707
Лейцит *XIV* 741
Лигнит *XIII* 741
Липидолит *XIV* 89
Листопрохождение *XIII* 22
Литий *XIV* 89
Литин = окись лития
Литинистый сподумен *XIV* 734
Литографический камень *XIII* 562
Литрованная сера = сера
Лужение *XIV* 753
Луна *XIII* 339
Ляпис = азотносеребряная соль

Магнезит *XIV* 136
Магнезия = окись магния
Магний *XIV*, 122, 130
Магнитный железняк *XIV* 256 и сл.
Магнуса соль *XIV* 832 и сл., 839
Малахит = медная зелень XIV 202, 218
Манганит *XIV* 319
Маннит *XIII* 540 и сл.
Марганец *XIV* 318 и сл.
Марганцовая кислота *XIV* 333 и сл., 338
Марганцовистая кислота *XIV* 327, 331
Марганцовистокалиевая соль *XIV* 332
Марганцовокалиевая соль *XIV* 333
Маргерита способ *XIV* 337
Марказит *XIV* 255
Марча прибор *XIV* 600
Масло *XIV* 35, 486
Масла жирные = жиры
— летучие = эфирные масла
Маслородный газ *XIII* 546
Массикот *XIV* 885, 893
Материя *XIII* 64
Маточный раствор *XIII* 663
Медная зелень = малахит
— кислота *XIV* 209
— лазурь *XIV* 202, 203
— синь *XIV* 202
Медный блеск *XIV* 203
— колчедан *XIV* 203
— купорос = серномедная соль *XIV* 218 и сл.
Медь *XIV* 193, 201 и сл.
Мел = углезвестковая соль
Мельхиор = аргентан
Мергель *XIV* 129
Меркаптан *XIV* 490, 491
Меркурамидные соединения
Металепсия *XIII* 716 и сл., 720
Металло-органические соединения *XIII* 524; *XIV* 868
Металлы *XIII* 75, 76
Метакислоты *XIII* 767; *XIV* 525
Метамерия *XIII* 541
Метаморфизованная глина *XIV* 649
Метан = болотный газ
Метаоловянная кислота *XIV* 761
Метастирол *XIII* 523
Метасурьмяная кислота *XIV* 615
— фосфорная — *XIV* 554, 573
Метеорное железо *XIV* 254
Метил *XIII* 526, 540, 542
Метилен *XIII* 544
Метиллирование *XIII* 543
Метилистый мышьяк *XIV* 609
Метиловый = древесный спирт
Методическое выщелачивание *XIV* 21
Метр *XIII* 18
Микроскопическая соль = фосфорная соль
Минеральные воды *XIII* 106
Минеральный хамелеон = марганцовисто-калиевая соль
Мироновая кислота *XIII* 494
Миазмы *XIII* 384, 715
Молибден *XIV* 513, 519
Молибденовые кислоты *XIV* 526, 527
Молибденовый ангидрид *XIV* 522
— блеск *XIV* 520
Молочная кислота *XIII* 574, 576
Монацит *XIV* 188
Морская вода *XIII* 108
Морская пенка = сепиолит

Мочевина *XIII* 612
Мрамор = углекислая известь
Муфель *XIV* 223
Муфельные печи *XIII* 675
Мумия = колькотар
Муравьиная кислота *XIII* 590
Мыло *XIV* 32, 35
Мышьяк *XIV* 596 и сл.
Мышьяковая кислота *XIV* 609 и сл.
Мышьяковистая кислота *XIV* 606
Мышьяковистомедная соль *XIV* 605
Мышьяковистый водород *XIV* 599 и сл.
— кобальт *XIV* 302
— колчедан *XIV* 602
— никкель *XIV* 302
Мышьяковый ангидрид *XIV* 609

Навоз *XIII* 414
Нагревательная способность *XIII* 625
Насыщение *XIII* 267
Натристая известь *XIII* 375
Натрий *XIV* 7 и сл.
— металлический *XIV* 40 и сл.
— окислы *XIV* 48
— этил *XIV* 47
Натр = окись натрия
Нафталин *XIII* 431, 555
Нашатырная платина *XIII* 406, 791; *XIV* 781
Нашатырный спирт = едкий аммиак
Нашатырь *XIII* 398, 690
Недокись = квадрантная окись
Неопределенные соединения *XIV* 172
Непостоянные газы = CO^2, NH^3, SO^2 и т. п.
Нефть *XIII* 534
Нейтральность *XIII* 267
Ниобий *XIV* 619
Никкелевый блеск *XIV* 302
— цвет *XIV* 302
Никкель *XIV* 301 и сл.
Никотин *XIII* 619
Нитрилы *XIII* 404, 594, 601
Нитрилы серной кислоты *XIV* 510
Нитробензол *XIII* 554
Нитроглицерин *XIII* 431, 438
Нитрожелезистосинеродистые соли *XIV* 296
Нитрозосоединения *XIII* 453
Нитропруссидные соли = нитрожелезистосинеродистые соли
Нитросоединения *XIII* 429 и сл.
Нитросерные соли *XIV* 434
Номенклатура *XIII* 280
Нордгаузенская кислота *XIV* 445
Нормальные кислоты серы *XIV* 427

Обжигание *XIV* 428
Обманка цинковая *XIV* 180
Обмыливание *XIV* 35
Обратная тяга *XIV* 639
Обратные реакции *XIII* 350
Обугливание *XIII* 491, 501, 505, 506; *XIV* 459
Объем газов *XIII* 46
Объемы *XIII* 463
Огнепостоянные тела *XIII* 30
Однородность *XIII* 16
Однохлористая ртуть *XIV* 862
Озокерит *XIII* 535
Озонометрическая бумажка *XIII* 377
Озон *XII* 309 и сл., 377
Оживление красок *XIII* 327
Озерная руда *XIV* 256
Окалина железная *XIV* 272
Океан, вода *XIII* 102, 108
Окисление *XIII* 68, 253; *XIV* 351, 352
Окисленная вода *XIII* 320
Окислители = Cl^2, HNO^3, O^3, $KMnO^4$, NaClO, $Cl^2 + H^2O$, HClO *XIII* 714, 728, 729
Окислы *XIII* 239, 259
— азота *XIII* 418 и сл.
— марганца *XIV* 325, 327
— натрия *XIV* 49
— серы *XIV* 426
— углерода *XIII* 556
— хлора *XIII* 693, 728
Окись *XIII* 262
— азота *XIII* 449
— алюминия *XIV* 27, 658, 659 и сл.
— висмута *XIV* 897, 902
— железа *XIV* 255
— золота *XIV* 849
— калия *XIV* 79
— кальция *XIV* 145
— кобальта *XIV* 315
— кремния = кремнезем
— лития *XIV* 90
— магния *XIV* 134
— марганца *XIV* 325
— молибдена *XIV* 523
— меди *XIV* 215
— натрия *XIV* 29
— олова *XIV* 761 и сл.
— платины *XIV* 795
— серебра *XIV* 229
— свинца *XIV* 884
— сурьмы *XIV* 612

Окись фосфора *XIV* 582
— хлора *XIII* 731
— хрома *XIV* 356, 347 и сл., 353, 355
— углерода *XIII* 582 и сл.
— урана *XIV* 376, 378
Окклюзия *XIV* 87
Оксамид *XIII* 600
Октаэдр *XIII* 25, 28
Оливин *XIV* 739
Олигоклаз *XIV* 742
Олово *XIV* 750
Оловянная кислота *XIV* 761
Оловяннонатровая соль *XIV* 765
Оловянный камень *XIV* 751
Опал *XIV* 713, 717
Определение хлора *XIV* 240
Определенные соединения *XIII* 177
Оранжит *XIV* 776
Организм *XIV* 258
Органические вещества *XIII* 490
— кислоты *XIII* 562
Органический анализ = сожигание
Орлец *XIV* 319
Ортофосфористая кислота *XIV* 553
— фосфорноаммиачномагнезиальная соль *XIV* 562
— — железная соль *XIV* 564
— — известковая *XIV* 562
— — натровая *XIV* 559 и сл., 561
— — серебряная *XIV* 557
— — урановая соль *XIV* 565
Осмий *XIV* 781, 808
Осмистый иридий *XIV* 807
Осмовый ангидрид *XIV* 803
Основания *XIII* 261
Основные соли *XIII* 271; *XIV* 362
— — свинца *XIV* 883
— — урана *XIV* 377
Остатки *XIII* 525
Остатки содовые *XIV* 22
Остаток азотной кислоты *XIII* 431
— углекислоты = карбоксил
Остеолит *XIV* 539
Отбросная соль *XIII* 654
Отмучивание *XIV* 650
Отопление газом *XIII* 584
Отопление жилищ *XIII* 639
Отражательная печь *XIII* 638
Охладительная смесь *XIII* 667; *XIV* 457
Охра *XIV* 256
Очищение серной кислоты *XIV* 454

Пан *XIII* 333, 342 и сл., 463
— определения *XIV* 247
Палладий *XIV* 781, 799 и сл.
Парасульфамин *XIV* 510
Парафин *XIII* 535
Парацианн *XIII* 617
Пары *XIII* 41, 49
Парциальное давление XIII *151*
Пассивность железа *XIV* 273
Патиссона способ *XIV* 225
Патока = глюкоза
Паяльная трубка *XIII* 643 и сл.
Паяльный стол *XIII* 646
Пелиго соль *XIV* 349
Пелопиева кислота *XIV* 624
Пелопий *XIV* 624
Пенка *XIV* 739
Пепел = зола
Пергамент (растительный) *XIII* 29
Перегной *XIII* 511
Перегонка *XIII* 39 и сл., 58, 112
— сухая = сухая перегонка
— серной кислоты *XIV* 450
— цинка *XIV* 176
Перекиси *XIII* 133
Перекись бария *XIV* 159
— висмута *XIV* 897
— водорода *XIII* 320
— кальция *XIV* 149
— марганца *XIV* 319
— меди *XIV* 239
— серебра *XIV* 229
— хрома *XIV* 347
Перелог *XIV* 653
Перепонка *XIII* 29
Пересыщенные растворы *XIII* 168 и сл.
Перидот *XIV* 739
Периклаз *XIV* 134
Периодическая система = система элементов
Перовскит *XIV* 767
Песок *XIV* 650, 711
Пестрая медная руда *XIV* 203
Песчаники *XIV* 712
Петроль = нефть
Печи *XIII* 635 и сл.
Печь отражательная *XIII* 638
— шахтенная = доменная печь
Пикриновая кислота = тринитрофенол
Пинакоид *XIII* 25, 28
Пипетка *XIII* 141
Пирамида *XIII* 28
Пировисмутовая кислота *XIV* 896
Пироксен = авгит
Пироксилин *XIII* 430

Пиролюзит *XIV* 319
Пиро-фосфорная кислота *XIV* 572
Письменная руда *XIV* 518
Питье, вода *XIII* 109
Пища *XIII* 659, 666
Плавень = флюс
Плавиковая кислота = фтористый водород
Плавиковый шпат = фтористый кальций
Пламя *XIII* 251, 626; *XIV* 80
Платина *XIV* 781 и сл.
Платиноаминовые соединения *XIV* 831
Платиновая чернь *XIV* 794
Платиновоаммиачные соли *XIV* 826 и сл.
Платиновые металлы *XIV* 783 и сл.
Платино-роданистые соединения *XIV* 821
— синеродистая кислота *XIV* 817
— синеродистый аммиак *XIV* 817
— — калий *XIV* 816
— — магний *XIV* 818
Платозаминовые соединения *XIV* 831
Пластичность глины *XIV* 656
Плита = углеизвестковая соль
Плотность *XIII* 31, 34
— паров и газов *XIII* 477 и сл.; *XIV* 545, 589, 621, 626
Поваренная соль = хлористый натрий
Поглотительная способность *XIV* 652
Поглощение водорода *XIV* 806
— газов *XIII* 508
— света *XIV* 85
Подводка *XIV* 872
Полевой шпат *XIV* 741
Полевошпатовые минералы *XIV* 741
Полибазит *XIV* 225
Полигидраты *XIV* 728
Полигликоли *XIV* 728
Поликремневые кислоты *XIV* 728
Поллукс *XIV* 93
Полимерия *XIII* 487, 550; *XIV* 532
Полуиодистая медь *XIV* 214
Полуторная окись свинца *XIV* 893
Полухлористая медь *XIV* 212
Порох *XIII* 55; *XIV* 73 и сл.
Порядок *XIII* 525
Постоянные газы = H^2, O^2, N^2, CO и т. п.
Поташ *XIV* 652 и сл.
Почва *XIV* 54, 59, 70, 125, 129, 257, 538, 650, 651, 653
Пояс кристалла *XIII* 24
Предохранительная лампа *XIII* 527
Предохранительные трубки *XIII* 208 и сл.
Предельные углеводороды *XIII* 524
Призма *XIII* 25
Припой *XIV* 182
Проба серебра *XIV* 222
Промежуточные окислы *XIII* 266
Промывка золота *XIV* 845
Пропилен *XIII* 550
Простые тела *XIII* 71, 485, 490
Противогнилостные вещества *XIII* 384
Протуберанции *XIV* 86
Процеживание *XIII* 60
Прочность химических соединений *XIV* 237
Прут, гипотеза *XIV* 245
Пыль воздуха *XIII* 378
— цинковая *XIV* 179
Пудлингование *XIV* 266, 267

Работа внутренняя *XIII* 125; *XIV* 109
— пара *XIII* 124
Равенства = уравнения
Радикал *XIII* 74
Разложение *XIII* 56, 57
— воды *XIII* 193
Разновес XIII 19; *XIV* 710
Раковины *XIV* 130
Расплывание *XIII* 172
Рассол = соль
Растворение *XIII* 138
Растворимое стекло *XIV* 738
Растворимость *XIII* 140, 146, 147, 158
Растворимость газов *XIII* 142
— NH^3 *XIII* 143, 147, 149
— HCl *XIII* 143, 147
— N^2 *XIII* 141
— CO *XIII* 141, 147
— O^2 *XIII* 141, 149
— воздуха *XIII* 142, 151
— извести *XIV* 149
— H^2 *XIII* 146
— N^2O *XIII* 146
— CO^2 *XIII* 146, 150
— CH^4 *XIII* 146
— H^2S *XIII* 146
— SO^2 *XIII* 146
— HJ *XIII* 147
— $MgSO^4$ *XIII* 168
— $CuSO^4$ *XIII* 168
— CuCl *XIV* 213
— серы *XIV* 394, 395
— Cr^2Cl^6 *XIV* 361

Растворимость гипса *XIII* 153
— $BaSO^4$ *XIII* 153
— Na^2SO^4 *XIII* 168
— KCl *XIII* 167
— KNO^3 *XIII* 167
Растворы *XIII* 133 и сл.
Растения *XIII* 227, 352, 504, 560, 578; *XIV* 129, 130, 538
Расширение = коэффициент расширения
Рвотный камень *XIV* 612
Реагент = реакция
Реагентная бумага *XIII* 264, 312
Реактив = реакция
Реакция химическая *XIII* 88
Реальгар *XIV* 608
Рейсета соли *XIV* 833 и сл., 838, 839
Реки, вода *XIII* 102, 104
Реторта *XIII* 40, 58, 529; *XIV* 175
Ржавчина *XIII* 55; *XIV* 271
Роговая обманка *XIV* 125, 740
Роговое серебро *XIV* 236
Роговой свинец *XIV* 890
Роданистый аллил *XIV* 494
— калий *XIV* 282, 493
Родановая кислота *XIV* 493
Родий *XIV* 781, 801
Родонит = орлец
Роза пинзальт *XIV* 760
Ромбоедр *XIII* 22, 26
Россыпи *XIV* 845
Ротштейн *XIV* 205
Рубидий *XIV* 92 и сл.
Рубин *XIV* 660
Руды *XIV* 174, 202, 203, 225, 789 и сл., 855, 889
Рутений *XIV* 781, 808
Рутеновосинеродистая кислота *XIV* 819
Рутеновый ангидрид *XIV* 803
Рутил *XIV* 767
Ртуть *XIV* 853 и сл.

Сажа *XIII* 492 и сл.
Самарскит *XIV* 625
Сафир *XIV* 660
Саффлер *XIV* 303
Светильный газ *XIII* 528
Свинец *XIV* 873, 880 и сл.
Свинцовая кислота *XIV* 875, 876
Свинцово-калиевая соль *XIV* 894
Свинцовые камеры *XIII* 445, 458; *XIV* 447
Свинцовый блеск *XIV* 880
Свободные сродства *XIII* 545, 546
Свет *XIII* 91, 702, 703
Сгущение газов в жидкость *XIII* 50, 51, 392, 568; *XIV* 407
— серной кислоты *XIV* 448, 449
Селенит *XIV* 153
Селен *XIV*, 513, 517, 519
Селитры *XIII* 419, 428; *XIV* 69 и сл.
Селитряница *XIV* 70
Сепиолит *XIV* 739
Сера *XIV* 384, 393, 426, 482, 739
Серебрение *XIV* 249
Серебро *XIV* 222 и сл.
— новое *XIV* 318
Серебряный блеск *XIV* 225
Серная кислота *XIII* 453 и сл., 458; *XIV* 428, 429, 445 и сл., 447, 455, 460
— печень *XIV* 423
Сернистая кислота *XIV* 430 и сл.
— сурьма *XIV* 611, 617, 618
Сернистое олово *XIV* 760
Сернистоплатиновые соли *XIV* 822—824
Сернистонатровые соли *XIV* 430
Сернистые металлы *XIV* 463, 384
— соединения фосфора *XIV* 582
Сернистый аммоний *XIV* 419 и сл.
— ангидрид *XIV* 428
— бор *XIV* 634
— водород = сероводород
— газ = сернистый ангидрид
Сернистый калий *XIV* 421 и сл.
— кальций *XIV* 423
— углерод *XIV* 482
Серноаммиачная соль *XIV* 509
Серноватая кислота = дитионовая кислота
Серноватистая кислота *XIV* 427, 439
Серноватистонатровая соль *XIV* 439
— свинцовая соль *XIV* 449
— глиноземная соль *XIV* 671, 675
Серное олово *XIV* 764
Серноизвестковая соль *XIV* 152
— калиевая соль *XIV* 62
— кислоты *XIV* 465
— кобальтовая соль *XIV* 306
— магнезиальная соль *XIV* 139
— марганцовистая соль *XIV* 322
— медная соль *XIV* 218
— натровая соль *XIV* 9—19
Сернониккелевая соль *XIII* 29; *XIV* 306
— ртутные соли *XIV* 864, 865
— свинцовая соль *XIV* 887
— цинковая соль *XIV* 183, 184

Серный ангидрид *XIV* 444 и сл.
— колчедан *XIV* 255
— цвет *XIV* 393
Сероводород *XIV* 384, 403 и сл., 417
Сероокись углерода *XIV* 495
— угольные соли *XIV* 488
Серпентин *XIV* 340, 739
Сжатие *XIII* 473
— при растворении *XIII* 155, 160; *XIV* 456
Сидерит = шпатовый железняк
Силикаты = кремнеземистые соединения
Силикон *XIV* 706, 707
Силиций = кремний
Симметрия *XIII* 546
Синерод *XIII* 594, 616
Синеродистая кислота *XIII* 611 и сл.
— ртуть *XIV* 864
Синеродистое серебро *XIV* 248
Синеродисто-калиевая соль *XIII* 610
— кобальтовая соль *XIV* 314
Синеродистые соединения железа *XIV* 289
Синеродистый водород = синильная кислота
— калий *XIII* 605; *XIV* 66
Синильная кислота *XIII* 606 и сл.
Синтез *XIII* 294
— хлористого серебра *XIV* 245
Синькали = желтая соль *XIV* 292
Системы кристаллов *XIII* 24
Скипидар = терпентинное масло
Скорость химических реакций *XIII* 94
Скрытое тепло *XIII* 120
Слюда *XIV* 742
Смарагд *XIV* 165
Смоляная руда *XIV* 375
Собольщикова калорифер *XIII* 641
Сода *XIV* 23—29
Содий = натрий
Содовая печь *XIV* 21
Содовые остатки *XIV* 22
Соединение *XIII* 56, 473
Сожигание органическое *XIII* 567
Солероды = галоиды
Солод *XIII* 538, 551
Соляная кислота = хлористый водород
Соляные озера *XIII* 658
— разложения = двойные разложения
Соль *XIII* 269, 274
Соль = хлористый натрий
Соль Пелиго *XIV* 349
— Рейсета = Рейсета соли
Сортировальный снаряд *XIV* 258
Сортучка = амальгама
— аммония *XIII* 400
Состав глины *XIV* 655
— воды *XIII* 267
Спайность *XIII* 22
Спектральные исследования *XIV* 88
Спектроскоп *XIV* 81, 82
Спектр обращенный *XIV* 84, 85
— поглощения *XIV* 85
— — дидимия *XIV* 189
Спектры *XIV* 80 и сл.
Спирт *XIII* 538
Спирты *XIII* 537 и сл.
Спички *XIV* 548
Сплавы *XIV* 729, 765
— висмута *XIV* 902
— золота *XIV* 846
— кремнезема *XIV* 731
— меди *XIV* 221
— никкеля *XIV* 318
— платины со свинцом *XIV* 790
— сурьмы *XIV* 618
Сподумен *XIV* 89
Средние соли *XIII* 267, 271, 573
Сродства свободные = свободные сродства
Сродство *XIII* 84, 533; *XIV* 829
Ставролит *XIV* 740
Сталагмиты *XIII* 570
Сталактиты *XIII* 570
Сталь *XIV* 268
Стальная руда *XIV* 257
Стассфуртская соль *XIII* 655; *XIV* 139, 140
Стас, исследования *XIV* 241 и сл
Стеарин *XIV* 35
Стеатит *XIV* 740
Стекло *XIV* 743 и сл.
Стекловидная фосфорная кислота = метафосфорная кислота
Стекло растворимое = растворимое стекло
Степени окисления *XIV* 119
Стихии *XIII* 67
Стразы *XIV* 637, 745
Строение вещества *XIII* 333 и сл
Стронций *XIV* 122, 157
Стронцианит *XIV* 161
Струвит *XIV* 562
Сулема = двухлористая ртуть
Сульфамид *XIV* 510
Сульфаммон *XIV* 509, 510

Сульфоазотистые соли *XIV* 434
Сульфокислоты *XIV* 465 и сл.
Сульфоксил *XIV* 466
Суперфосфат = орто-фосфорнокислая известковая соль
Сурик *XIV* 893
Сурьма *XIV* 596, 611
Сурьмянистый водород *XIV* 615
Сурьмяной блеск *XIV* 405; см. также сернистая сурьма
Суффиония *XIV* 635
Сухая перегонка *XIII* 58—59, 387, 491, 518
Сушение *XIII* 135
Сфен = титанит
Сцепление *XIII* 21, 33, 41, 116
— жидкостей *XIII* 33

Тагилит *XIV* 539
Таллий XIV 873, 877
Тальк = стеатит
Танталит *XIV* 625
Тантал *XIV* 619, 625
Твердость *XIII* 21
Теллур *XIV* 513, 518
Теллуристый калий *XIV* 518
Температура абсолютного кипения *XIII* 53
— горения *XIII* 629
Теория *XIII* 334
Тепло, отделяющееся при химических реакциях *XIII* 90
— при горении *XIII* 624, 625
— — образовании водорода *XIII* 623
— — — — воды *XIII* 139
— — — — гидратов *XIII* 180
— — — — сернистого газа *XIII* 250
— — — — сероуглерода *XIV* 482
— — — — соединений хлора XIII 702
— — — — углеводородов *XIII* 623
Тепло (отделение и поглощение) при растворении газов *XIII* 149
— (— — —) — — твердых *XIII* 160
— (— — —) при поглощении газов *XIII* 508—510
Теплоемкость *XIV* 104 и сл.
Теплота измерения = единица тепла
— растворения серной кислоты *XIV* 455, 456
Термические паи *XIV* 114
Термохимия = тепло
Терпентинное масло *XIII* 553
Терпентин = живица
Тинкал = бура
Тионил *XIV* 505
Тионовые кислоты *XIV* 468, 470 и сл.
Тиосоединения *XIV* 387, 490 и сл.
— сурьмянонатровая соль *XIV* 618
— угольные соли = сероугольные соли
— уксусная кислота *XIV* 490
Тип *XIII* 280, 712; *XIV* 819, 829
Титанистый железняк *XIV* 767
Титанит *XIV* 767
Титан *XIV* 750, 765 и сл., 767
Титрование иода *XIV* 442
Тихий разряд *XIII* 311
Тление *XIII* 254
Толуол *XIII* 437
Топаз дымчатый *XIV* 710
Топливо жидкое *XIII* 648
Торий *XIV* 750, 775 и сл.
Торит *XIV* 776
Торф *XIII* 511, 512
Трепел *XIV* 713, 714
Тридимит *XIV* 712
Тринитрофенол *XIII* 431
Триэтилсульфин *XIV* 491
Трубы печей *XIII* 635
Тубулатная реторта *XIII* 41
Тугоплавкие тела *XIII* 31
Туки = удобрение
Тунгстен = вольфрам
Турнбульская лазорь *XIV* 295
Туф = углеизвестковая соль
Тяга воздуха *XIII* 635

Угар *XIII* 383, 591
Углеазотистые соединения *XIII* 594 и сл.
— баритовая соль *XIV* 355
— водороды *XIII* 523 и сл.
— известковая соль *XIV* 151 и сл.
— калиевая соль = поташ
— кислота = углекислый газ
— кислый газ *XIII* 557; *XIV* 429, 430
— магнезиальная соль *XIV* 137
— медная соль *XIV* 217
— натровая соль = сода
Углерод *XIII* 488, 523, 556, 594, 621
Уголь *XIII* 488 и сл.
— древесный *XIII* 493, 503, 505
— животный *XIII* 509
— каменный *XIII* 514
Угольный ангидрид = углекислый газ
Удобрение *XIII* 414, 439
Удельный вес *XIII* 31, 33, 34; *XIV* 712, 713

Удельные объемы газов *XIII* 463 и сл.
Ультрамарин *XIV* 680
Уксусная кислота *XIII* 563, 575
Уксусно-иодная кислота *XIV* 100
Унитарное учение *XIII* 279
Упругость пара *XIII* 37, 122, 162
Уравнения в химии *XIII* 346, 434
Уранил *XIV* 378 и сл.
Урановая слюда *XIV* 375
Уран *XIV* 299, 375 и сл.
Урожаи *XIII* 414

Фарфоровая глина *XIV* 648
Фарфор *XIV* 650
Фенол *XIII* 384, 573
Фергузонит *XIV* 625
Феррольменит *XIV* 625
Физические свойства *XIII* 13, 101, 133, 333, 463; *XIV* 52, 104
Фильтры *XIV* 59, 60, 112
Фиорит *XIV* 717
Флейтмана и Геннеберга соли *XIV* 575
Флогистон *XIII* 68 и сл.
Флюс *XIV* 259
Фордо и Желиса соли *XIV* 851
Формы соединений *XIV* 478, 479, 669 и сл.
Фосген *XIII* 709, 710
Фосфамиды *XIV* 591
Фосфам *XIV* 592
Фосфамидная кислота = фосфонитриловая кислота
Фосфонитриловые кислоты *XIV* 593
Фосфоресценция *XIV* 424
Фосфористая кислота *XIV* 577
Фосфористые водороды *XIV* 549, 551
— металлы *XIV* 549
Фосфористый ангидрид *XIV* 578
Фосфорит = остеолит
Фосфорная соль *XIV* 561
Фосфорно-аммиачно-натровая соль = фосфорная соль
Фосфорноватистая кислота *XIV* 580
Фосфорномолибденовые кислоты *XIV* 566
Фосфорный ангидрид *XIV* 553
Фосфор *XIV* 536 и сл.
Фотоген = керосин
Фотонафтил = керосин
Фотохимия *XIII* 704
Фракционированная перегонка *XIII* 40
Фраунгоферовы линии *XIV* 83, 84
Фталевая кислота *XIII* 437, 574
Фтор *XIII* 742
Фтористое олово *XIV* 763
— серебро *XIII* 748
Фтористый алюминий *XIV* 677
— бор *XIV* 643
— водород *XIII* 745
— калий *XIII* 748; *XIV* 66
— кальций *XIII* 743, 746
— кремний *XIII* 745
— марганец *XIII* 748
— мышьяк *XIV* 607
— фосфор *XIV* 591
— хром *XIV* 345
Фтороборная кислота *XIV* 644
Фумарола *XIV* 634

Халцедон *XIV* 713, 716
Хлопчатобумажный порох = пироксилин
Хлор *XIII* 653, 693
Хлорангидрид азотистой кислоты *XIII* 706
— борной кислоты *XIV* 647
— кремневой кислоты *XIV* 697
— нордгаузенской кислоты *XIV* 507
— сернистой кислоты *XIV* 504
— серной кислоты *XIV* 505 и сл.
— сурьмяной кислоты *XIV* 617
— угольной кислоты *XIII* 709
— уксусной кислоты *XIII* 711
— фосфористой кислоты *XIV* 583
— фосфорной кислоты *XIV* 583
— хромовой кислоты *XIV* 349
Хлорангидриды *XIV* 583
Хлористая известь *XIII* 723
— кислота *XIII* 734
— медь *XIV* 212
— платина *XIV* 796, 832 и сл.
— сурьма *XIV* 616
Хлористоводородная кислота = хлористый водород
Хлористое золото *XIV* 850
— олово *XIV* 759
— серебро XIV 235
Хлористые металлы *XIV* 159
— соединения фосфора *XIV* 583 и сл.
Хлористый азот *XIV* 722
Хлористый алюминий *XIV* 676
— аммоний = нашатырь
— ангидрид *XIII* 735
— бор *XIV* 646
— висмут *XIV* 900
— водород *XIII* 653
— иод *XIII* 711
— калий *XIV* 63

Хлористый кальций *XIV* 154
— кобальт *XIV* 306
— кремний *XIV* 697 и сл.
— магний *XIV* 141
— марганец *XIV* 323
— мышьяк *XIV* 607
— натрий *XIII* 653, 665; *XIV* 241
— нитрозил *XIII* 706
— свинец *XIV* 886
— синерод *XIII* 713
— сульфурил *XIV* 434, 506
— тионил *XIV* 505
— уран *XIV* 380
— хром *XIV* 359
— хромил = хлорангидрид хромовой кислоты
— цинк *XIV* 182
— этилен *XIII* 713
— углерод *XIII* 718
Хлорит *XIV* 742
Хлорная известь = белильная известь
— кислота *XIII* 739
Хлорноватая кислота и соли *XIII* 735 и сл.
— окись *XIII* 738
Хлорноватистая кислота и соли *XIII* 729 и сл.
Хлорноватистый ангидрид = окись хлора
Хлорноватокалиевая соль *XIII* 736
Хлорное железо *XIV* 286
— золото *XIV* 848
— олово *XIV* 762 и сл.
Хлорный хром *XIV* 357
Хлорокись мышьяка *XIV* 607
— углерода = фосген
— фосфора *XIV* 584
— цинка *XIV* 83
Хлоросернистый фосфор *XIV* 585
Хлороформ *XIII* 717
Хлорофосфамид *XIV* 593
Хлоро = хлорангидриды *XIV* 585
Холод = холодильные смеси
Холодильник *XIII* 39
Холодильные приборы *XIII* 409
Хризоберилл *XIV* 676
Хром *XIV* 339 и сл.
Хромистый железняк *XIV* 340
Хромпик = двухромокалиевая соль
Хромовоаммиачные соли *XIV* 344
— калиевая соль *XIV* 341, 344
— свинцовая соль *XIV* 345, 886
Хромовые соли *XIV* 344
— квасцы *XIV* 351
Хромовый ангидрид *XIV* 346
Хрусталь *XIV* 743

Царская водка *XIII* 705
Цвет растворов *XIII* 164
Цедилка *XIII* 60, 112
Цезий *XIV* 52, 93
Целестин *XIV* 163
Цемент *XIV* 150, 745
Цементование *XIV* 268
Цемянка = известка
Церит *XIV* 188
Цериты XIV 187 и сл.
Церий *XIV* 168, 189
Циановая кислота = синеродистая кислота
Циан = синерод
Циануровая кислота *XIII* 163
Цинк *XIV* 168, 174 и сл.
Цинковый купорос = серноцинковая соль
Цирконий *XIV* 750, 773
Циркон *XIV* 299, 773

Частичные объемы *XIV* 507
— явления *XIII* 54
Частичный вес серы *XIV* 400
Частица *XIII* 333, 341, 464
Чевкинит *XIV* 188
Черенковая сера *XIV* 393
Черная медная руда *XIV* 202
Черный марганец = перекись марганца
— плавень *XIV* 60
Чернозем = почва, перегной
Чилийская селитра = азотнонатровая соль
Чугун *XIV* 264, 266

Шахтенная печь *XIII* 583; *XIV* 605
Швейнфуртская зелень *XIV* 605
Шеелит *XIV* 520
Шипучие напитки = углекислый газ
Шифер = глинистый сланец
Шлак *XIV* 259
Шлезинга прибор *XIII* 647
Шлих *XIV* 845
Шмальта = лазорь
Шмергель *XIV* 660
Шпаковского лампа *XIII* 648
Шпатовый железняк *XIV* 257
— исландский *XIV* 151
Шпейсовый кобальт = мышьяковистый кобальт
Шпейс *XIV* 304

Шпиаутер = цинк
Шпинель *XIV* 676
Штольна *XIV* 655

Щавелевая кислота *XIII* 576, 586, 604
Щелок *XIV* 61
Щелочные металлы *XIV* 52, 95
Щелочи *XIII* 265, *XIV* 33

Эвдиометр *XIII* 275
Эвклаз *XIV* 165
Экаалюминий = галлий
Эквиваленты *XIII* 277
Эксгаустор *XIII* 530
Электрохимия *XIII* 278; *XIV* 96
— химическая гипотеза *XIV* 497
Электрум *XIV* 845
Элементы *XIII* 333, 463
Эмаль *XIV* 745
Энергия химическая *XIII* 83
Энстатит = бронзит
Эпидот марганцовый *XIV* 690
Эрбий *XIV* 168, 187
Этиламин *XIII* 540, 618
Этилат натрия *XIV* 47
Этилен = маслородный газ
Этиловый спирт = спирт
Этилсульфиновые соединения *XIV* 492
Эфирные масла *XIII* 553
Эфиры *XIII* 537
— серной кислоты = сернокислоты
Эшинит *XIV* 625, 627, 767

Янтарная кислота *XIII* 574
Яркость пламени *XIII* 253
Яшма *XIV* 716

ОГЛАВЛЕНИЕ ВТОРОЙ ЧАСТИ[1]

Глава Стр..

Таблица элементов в естественной системе, в начале тома

I. Натрий или содий 7

Сернонатровая соль, *двойные соляные разложения* (7, 16), получение, кислая соль. Сода, приготовление, реакции, кислая соль. Едкий натр (29), реакции. *Кислые соли* (36). Отличие солей натрия (37). Азотная его соль (40). Металлический натрий (40), получение и свойства. Натрий-этил. Недокись, окись и перекись натрия, амид натрия. *Выводы* (стр. 51).

II. Калий или потасий и другие щелочные металлы 52

Группа щелочных металлов. Соединения калия в природе. Поташ. Сернокалиевая соль. Хлористый калий. Иодистый калий. Синеродистый калий (66). Азотнокалиевая соль. Порох. Едкое кали (75). Металлический калий и его окислы. Различие соединений калия и натрия. *Спектральные исследования* (88). Спектр поглощения, состав солнечной атмосферы. *Литий* (89) и его соединения, *рубидий и цезий* и их соединения. *Характер* щелочных металлов по отношению к галоидным. *Выводы* (стр. 103).

III. О теплоемкости 104

Одно- и двуатомные металлы. Закон Дюлонга и Пти. *О теплоемкости* газов и твердых тел (107). Зависимость теплоемкости от числа атомов. Термические паи. Объяснение отступлений от закона Дюлонга и Пти (115). Другие способы, кроме теплоемкости, для определения веса атома для элементов, не дающих летучих соединений; соли, степени окисления, изоморфизм. *Выводы* (стр. 121).

IV. Щелочноземельные металлы и их соединения 122

Магний и кальций (122). Состав и общие свойства соединений. Нахождение в природе. Известняки и доломиты. Металлический магний (130). Окись его или магнезия (133),

[1] Общие понятия, которые развиваются в этом томе и те, на которые желательно обратить особое внимание читателя, обозначены курсивом. с указанием страниц, где они развиваются.

Глава Стр.

отличие от извести. Углемагнезиальная соль. Серномагнезиальная соль. Хлористый магний (141). Металлический кальций. Известь (145). Углеизвестковая соль. Сернонзвестковая соль. Хлористый кальций. Азотнонзвестковая соль. *Стронций* и *барий* (157), их окислы и хлористые соединения. Соли азотной, угольной и серной кислот. *Бериллий* или глиций (165) и его соединения. *Выводы* (стр. 167).

V. Цинк и кадмий (индий, цериты и гадолиниты) 168

Тяжелые или рудные металлы. *Изоморфизм* (169). Нахождение *цинка* в природе. Извлечение. Свойства металла (177). Окись цинка. Хлористый цинк, серноцинковая соль, угольная соль. *Кадмий* (184), получение и свойства, иодистый кадмий. *Индий* (186). Цернтовые металлы: *церий, лантан* и *дидим* и гадолинитовые: *иттрий, эрбий* и *тербий* (187). Свойства и соотношения.[1] *Выводы* (стр. 192).

VI. Медь и серебро 193

Отношение их к металлам щелочным и щелочно-земельным. Причина различия в качестве соединений при количественном сходстве соединений. *Удельные объемы* (197) и *расстояния атомов*. Медь в природе (201). Извлечение из руд и свойства. Закись меди и ее соединения. Отношение к окиси. Полухлористая медь. Водородистая медь. Окись меди. Соли азотной, угольной и серной кислот. Аммиачномедные соединения (219). *Серебро.* Общие свойства (222). Проба. Нахождение в природе и извлечение. Свойства металла серебра. Недокись или *квадрантная окись* серебра. Окись его. Азотносеребряная соль (232). Хлористое серебро. *Причина разности реакций* хлористого и иодистого серебра (237). Применение хлористого серебра в фотографии и к определению веса паев. *Исследования Стаса о паях элементов и о законе Прута* (241). Синеродистое серебро (248). Серебрение. *Выводы* (стр. 250).

VII. Железо 253

Отношение его соединений к соединениям предшествующих металлов. Нахождение в природе. Обработка руд в чугун (258). Домна. Чугун (264). Переделка в железо и сталь. Их свойства (269). Чистое железо и его свойства. Соединения окиси и закиси железа. Железный купорос. Переход от закиси в окись и обратно (279). Окись железа. *Гидраты* (283). *Основные соли окиси.* Хлорное железо. Железная кислота. Железистосинеродистые соединения (289): желтая соль и соль Гмелина, берлинская лазурь и кислоты. Реакции окиси и закиси железа. *Выводы* (стр. 297).

VIII. Аналоги железа: кобальт, никкель, марганец, хром (и уран) 299

Общие свойства *элементов железной группы. Кобальт* и *никкель* в природе. Извлечение и свойства металлов. Соединения

[1] О весе атома индия и церия см. стр. 777.

Глава Стр.

закисей. Диморфизм купоросов (307). *Кобальтово-аммиачные* соединения, кобальтовосинеродистые соединения. Высшие окислы кобальта и никкеля, их применение. *Марганец* в природе (318). Отношение его соединений к кислороду, щелочам и кислотам. Соединения закиси. Металлический марганец (326). Высшие окислы марганца. *Атомность* (329). Перекись, марганцовисто-щелочные соли и марганцово-щелочные соли Реакции хамелеона. Марганцовая кислота. *Хром* (339) в природе. Получение двухромокалиевой соли. Хромовая кислота, ее *хлорангидрид* (348). Раскисление хромовой кислоты в окись. Хромовые квасцы. *Два рода солей окиси хрома.* Хлорный и хлористый хром. *Основные соли* окиси хрома. Металлический хром. *Стадия окисления* (366). Так называемые частичные соединения отвечают стадиям соединений. Замещаемость между водой и аммиаком, в подобных соединениях. Уран (372). Его атомный вес следует изменить.[1] Уран в природе. Соли окиси урана. Уранил. Закись урана. *Выводы* (стр. 381).

IX. **Сера и соединения ее с металлами** 384

Соотношение между серой, металлами и кислородом. Сера в природе. Извлечение (391), свойства, изменения серы. *Диморфизм и аллотропия серы.* Вес ее частицы. Сероводород (403), образование, получение, свойства, реакции с металлическими солями. Свойства сернистых металлов (415). Многосернистый водород. Сернистый аммоний. Соединения серы с калием и кальцием. *Выводы* (стр. 424).

X. **Окисленные соединения серы** 426

Отношение между составом водородных соединений и кислот. Сернистый газ, образование и получение, *сходство и различие* с угольным газом; соли и реакции сернистой кислоты. Водородосернистая кислота (434). Сульфоазотистые соли. Камерные кристаллы. Серноватистые соли (439). Их образование и свойства. Серный ангидрид (444). Нордгаузенская кислота. Серная кислота. Сгущение и перегонка серной кислоты. *Явление диссоциации, здесь наблюдаемое* (452—456). Растворы ее и разные гидраты. Реакции серной кислоты. *Отделение тепла при образовании солей* (459). Серно- и сульфо-кислоты. Разложение и применение серной кислоты (467). Тионовые кислоты (469). *Гомологи сероводорода* или многосернистые водороды составляют тип тионовых кислот, если сероводород есть тип серной, сернистой и серноватистой кислот (ср. стр. 477 и сл.). Ди-, три-, тетра- и пентатионовые кислоты. Общий характер кислородных соединений серы. *Выводы* (стр. 480).

XI. **Сернистые соединения углерода, хлора и азота** 482

Поглощение тепла при образовании (483—485). Получение и свойства, кислотный характер. Тиосоединения. *Этилсульфиновые соединения* (491), их стадия. Родановая кислота. Сероокись углерода (495). *В соединениях хлора с серой*

[1] О положении его в системе элементов, см. стр. 779.

Глава Стр.

(496) *видна несправедливость суждений о постоянной полярности и атомности элементов* (497—502). Одно- и двухлористая сера, хлористый тионил и хлористый сульфурил. Азотистые соединения серы имеют амидный и *нитриловый* характер. *Выводы* (стр. 512).

XII. Аналоги серы: селен и теллур, молибден и вольфрам . . . 513

Отношение в всех атома аналогов.[1] Соединения селена и теллура в природе и их отношение к соединениям серы. Селен (516) и теллур (518) в отдельности. Металлические свойства теллура. Степень аналогии молибдена и вольфрама с серою, их атомные веса и сравнение объемов. Вольфрамовый ангидрид и низшие окислы вольфрама и молибдена. Их хлористые соединения. *Два гидрата* вольфрамовой кислоты (525). *Многовольфрамовые, многомолибденовые соли* (526). *Коллоидные формы кислот. Выводы* (534).

XIII. Фосфор 536

Отношение к другим элементам. Фосфор в природе. Восстановление. Желтый, красный и металлический фосфор. Частица фосфора. Фосфористые металлы. Фосфористые водороды. Орто-кислоты фосфора. Фосфорный ангидрид. Ортофосфорная кислота и ее соли. Отделение тепла при их образовании (558). Соли натрия, аммония, магния, кальция, железа, урана, молибдена — представляют *последовательное изменение* в свойствах. Об *ортокислотах как гидратных производных* (568) и о *различии нормальных орто-, мета и пара-кислот* (571). Пирофосфорная и метафосфорная кислоты. Фосфористая и фосфорноватистые кислоты (577). Окись фосфора и его соединения с серою. Треххлористый и пятихлористый фосфор и его хлорокись суть *типы кислотных хлорангидридов* (583). Соединения с бромом и иодом. Азотистые соединения фосфора преимущественно нитрилы. *Выводы* (стр. 594).

XIV. Аналоги фосфора: мышьяк и сурьма, ванадий, ниобий и тантал 596

Аналогия мышьяка с фосфором в высших стадиях, изоморфизм фосфора и серы в низшей стадии (597). Мышьяк в природе и в металлическом виде. Мышьяковистые водороды, ангидрид, соли, галоидные соединения и аурипигмент суть тела низшего типа AsX^3, а мышьяковая кислота — высшего типа AsX^5. Сурьма в природе (611), в свободном виде и в соединениях с кислородом, хлором, водородом, серою и т. п. сходна с мышьяком. Ванадий (619). Исследование его *соединений*, особенно хлористых. Ванадиевая кислота и металлический ванадий. Ниобий и тантал (625), их общие свойства и отличительные качества. *Выводы* (стр. 628).

XV. Бор 630

Отношение его к другим элементам. Свойства борного ангидрида. Бор в природе. Борная кислота. Кристаллический и

[1] О том же предмете, стр. 537, 621, 630, 684, 766 и др.

Глава Стр.

аморфный бор. Азотистый, фтористый и хлористый бор. *Выводы* (стр. 647).

XVI. Алюминий или глиний 648

Происхождение глины в природе. Отмучивание; культурные почвы. Состав, свойства и применение глины. Глинозем в природе. Его гидраты, применение для окрашивания. Растворимый гидрат. *Тип соединений алюминия* (668). Серноглиноземная соль. Квасцы. Щелочноглиноземные соединения. Хлористый, фтористый и металлический алюминий. Бронза алюминия. *Выводы* (стр. 681).

XVII. Кремний или силиций 683

Аналогия с углеродом (см. также стр. 708) *и отношение кремния к другим элементам. Полимерность кремнезема* (687, а также 715, 717, 725, 735). Состав кремнезема и вес атома кремния (690). Металлический кремний. Кремневодород (695). Кремнехлороформ, хлористый кремний, кремневый эфир и кремнийэтил. Фтористый кремний. Кремнефтористый водород. *Типичность этого соединения* (701). Низшие гидраты кремния: силикон, лейкон и др. (706). Кремнезем в природе. *Изменения его.* Гидраты кремнезема (714). *Растворимый гидрат* (718). *Диализ. Коллоидные формы* (724). Солеобразные соединения кремнезема. Отношение к гидратам. *Поликремневые соединения* (727), *сличение со сплавами* (729), *изоморфизм в кремнеземистых солях* (733). Щелочные, щелочноземельные и глиноземные соединения кремнезема. Стекло (743). Гидравлическая известь. Свойства соединений кремнезема. *Выводы* (стр. 748).

XVIII. Олово, титан, циркон и торий 750

Олово в природе, извлечение и свойства. Типы соединений. Соединения типа закиси (758) и окиси (761) олова. Виды гидрата окиси. Соли ее. Титан, его отношение к другим элементам (765). В природе. Хлористый титан, его окись, ее изменения. Азотистые соединения титана. Циркон (773) в природе и соединениях. Торий (775). *Изменение в весе атома индия и церия* (777). *Выводы* (стр. 779).

XIX. Платина и ее спутники: палладий, родий, рутений, иридий и осмий 781

Отношение между платиновыми и железными металлами. Большой и малый периоды элементов. Руды платины и ее обработка. Свойства платины. Типы солеобразных соединений платины. Соединения типа окиси и закиси. Общие свойства спутников платины, *типы их соединений* (796). Палладий и его соединения (799), родий и его соединения (801). Иридий и его соединения (802), рутений и осмий и их соединения. *Тип осмового и рутенового ангидридов* (803). *Выводы* (стр. 808).

XX. Двойные соли и аммиачные соед[инения] платины 810

Способность платины к дальнейшим, после-соляным *соединениям.* Двойные соли особенно прочны для *типа закиси* пла-

Глава Стр.

тины и для солей таких кислот, которые способны к дальнейшему соединению. Платиновосинеродистые соли и кислота (816). Отношение к другим двойным синеродистым солям (819). *Постоянство типа* двойных солей, подобно постоянству типа кислородных солей (820). Двойные платиновые соли, образованные кислотами: соляною, *сернистою* и азотистою (824). О строении *аммиачно-платиновых* соединений (826). *Типы этих соединений* (831). Реакции их и взаимное отношение по составу и превращениям. Прочность. *Изо-* и *полимерность*. *Выводы* (стр. 840).

XXI. Золото 842

Отношение к другим элементам. В природе. Извлечение, очищение и свойства. Формы соединений. Трех- и однохлористое золото и другие соответственные соединения. *Выводы* (стр. 851).

XXII. Ртуть 853

Место в системе элементов. Нахождение, извлечение и свойство ртути. *Типы соединений* (858). Кислородные, хлористые, серу содержащие и *азотистые* соединения ртути. Гремучертутная соль. Амальгамы. *Выводы* (стр. 872).

XXIII. Таллий, свинец и висмут 873

Место их в естественной системе элементов. Таллий, две формы соединений, открытие, соли, металл, вес атома. Свинец (880), свойства и извлечение, *две формы соединений*. Окись свинца, хлористый свинец, белила. *Основные соли свинца* (892). Сурик. Перекись свинца или свинцовый ангидрид. Висмутовая кислота. Две формы соединений висмута. Соединения окиси. Азотновисмутовые соли. Металлический висмут. *Выводы* (стр. 902).

Вместо заключения 903

Пометки Д. И. Менделеева 913

Указатель элементов 920

Азбучный указатель 921

ИСПРАВЛЕНИЯ И ОПЕЧАТКИ

Страница	*Строка*	*Напечатано*	*Должно быть*
75	9 сверху	$K^2C^2O^3$	$K^2S^2O^3$
165	12 сверху	Gi	Ge
184	18 снизу	был	было
196	1 „	$\frac{P}{d} : \frac{P^1}{d^1}$	$\frac{P}{d} : \frac{P_1}{d_1}$
289	14 „	что	часто
293	21 „	вес	весь
294	2 „	Fe^6Cy^{12}	Fe^5Cy^{12}
313	22 сверху	$CoCl(NH^2)^2(NH^4Cl)^2$	$CoCl(NH)^2(NH^4Cl)^2$
353	24 снизу	разовом	розовом
427	3 „	$+2H^2O$	$+H^2O$
467	23 сверху	сильфометиловый	сульфометиловый
477	14 снизу, знак сноски	1	2
477	4 то же	1	2
552	19 сверху	$S\ H^2$	S^nH^2
598	6 „	и двуатомную	в двуатомную
651	9 сверху	изменить	измерить
670	8 снизу	$^{2n}O^{3n}$	$Al^{2n}O^{3n}$
713	13 „	опал трепел	опал, трепел
743	11 „	частых	чистых
756	18 „	воздуха,	воздуха, в
791	17 „	лучшие	лучше
831	18 сверху	$PtC^{44}NH^3$	$PtCl^{44}NH^3$

Печатается по постановлению
Редакционно-издательского совета
Академии Наук СССР

*

Технический редактор *Р. С. Певзнер*
Корректор *Н. П. Ракова*

*

РИСО АН СССР № 3533. Подписано к печати 7/XII 1949 г. Печ. л. 59 + 2 вклейки. Уч.-изд. л. 65,29. М-30041. Тираж 3000. Зак. № 1423.

1-я тип. Издательства Академии Наук СССР
Ленинград, В. О., 9 л., 12.